

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

Escola de Engenharia de São Carlos

Transporte e retenção de fósforo e nitrogênio em cursos de água receptores de efluentes: o caso da Estação de Tratamento de Esgoto Monjolinho em São Carlos (SP)

Ana Paula Bragion

Orientador: Prof. Dr. Davi Gasparini

Fernandes Cunha

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

ANA PAULA BRAGION

**Transporte e retenção de fósforo e nitrogênio em cursos de água
receptores de efluentes: o caso da Estação de Tratamento de
Esgoto Monjolinho em São Carlos (SP)**

São Carlos (SP)

2023

ANA PAULA BRAGION

**Transporte e retenção de fósforo e nitrogênio em cursos de água
receptores de efluentes: o caso da Estação de Tratamento de
Esgoto Monjolinho em São Carlos (SP)**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Hidráulica e Saneamento do Departamento de Hidráulica e Saneamento, Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, como requisito para obtenção do título de Mestre em Ciências.

Orientador: Prof. Dr. Davi Gasparini Fernandes
Cunha

VERSÃO CORRIGIDA

São Carlos (SP)

2023

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

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

B813t Bragion, Ana Paula
 Transporte e retenção de fósforo e nitrogênio
em cursos de água receptores de efluentes: o caso da
Estação de Tratamento de Esgoto Monjolinho em São
Carlos. / Ana Paula Bragion; orientador Davi Gasparini
Fernandes Cunha. São Carlos, 2023.

 Dissertação (Mestrado) - Programa de
Pós-Graduação em Engenharia Hidráulica e Saneamento e
Área de Concentração em Hidráulica e Saneamento --
Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de
São Paulo, 2023.

 1. espiral de nutrientes. 2. retenção de
fósforo. 3. retenção de nitrogênio. 4. impactos dos
efluentes tratados. 5. ETE Monjolinho. 6. rio
Monjolinho. I. Título.

Eduardo Graziosi Silva - CRB - 8/8907

FOLHA DE JULGAMENTO

Candidata: **ANA PAULA BRAGION**

Título da dissertação: "Transporte e retenção de fósforo e nitrogênio em cursos de água receptores de efluentes: o caso da Estação de Tratamento de Esgoto Monjolinho em São Carlos (SP)"

Data da defesa: 04/07/2023

Comissão Julgadora

Resultado

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

APROVADA

Dr^o. **Leila Jorge Patrizzi**
(Serviço Autônomo de Água e Esgoto/SAAE – São Carlos)

Aprovada

Prof. Dr. **Gabriel Dibbern Sacchi**
(Universidade Federal de São Carlos/UFSCar)

Aprovado

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

Prof. Associado **Juliano Jose Corbi**

Presidente da Comissão de Pós-Graduação:
Prof. Titular **Carlos De Marqui Junior**

*Aos meus pais, que representam
minha maior fonte de inspiração.
Ao meu esposo, pelo
companheirismo. Aos três, por
me incentivarem continuamente.*

AGRADECIMENTOS

No âmbito coletivo, este trabalho representa uma pequena parcela na construção do conhecimento acerca do tema abordado. No âmbito individual, representa uma vitória sequer imaginável há cerca de 15 anos. Como todas as conquistas, esta também recebeu o apoio direto e indireto de inúmeras pessoas, às quais expresso minha imensa gratidão.

Aos meus pais, Elizabete e Eduardo, pela dedicação e bondade incansáveis, pelo apoio desde criança a qualquer curso que eu inventasse fazer. As minhas avós, Maria Inêz e Maria de Lourdes, e ao meu avô, Silvio, porque cada um me ensinou, ao seu modo, que lutar é necessário. Ao meu esposo, Fernando, pessoa mais próxima durante a elaboração deste estudo e que, por consequência e amor, compartilhou cada momento de ansiedade, tristeza, recompensa e alegria.

Ao professor Davi Gasparini Fernandes Cunha, pelos ensinamentos, pela paciência e compreensão, e pela preocupação em impactar de modo positivo o trabalho e a vida de seus orientados.

Aos funcionários do Departamento de Hidráulica e Saneamento, da área administrativa (Sá, Rose, Fernanda, Nivaldo, André, dentre outros que por eventualidade não conheci), e de outras áreas, como manutenção e limpeza, por sustentarem toda a infraestrutura necessária ao desenvolvimento das pesquisas.

À responsável técnica pelo Laboratório de Biotoxicologia em Águas Continentais e Efluentes, Adriana Poli Miwa, pelo ambiente de trabalho acolhedor e auxílio no planejamento e execução dos experimentos. Aos funcionários da Escola de Engenharia de São Carlos, Waldomiro Antonio Filho e Benedito Patracon, pelo suporte e descontração durante as campanhas de campo.

À Vera Campos, que mensalmente providenciou a liberação do acesso à Fazenda Santa Maria do Monjolinho para realização das coletas. Ao Luiz Fernando, que também mensalmente liberou o acesso ao sítio onde se localizava ponto de amostragem no rio Monjolinho.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES - Processo 88887.626559/2021-00) pela imprescindível bolsa de pesquisa e à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (Processo 2018/21412-9) pelo auxílio financeiro.

Aos companheiros de laboratório, Bianca Homrich e João Bega, pela ajuda nas coletas e experimentos, e por todas as conversas e passeios, que tornaram a vida acadêmica bem menos solitária. Aos também colegas de laboratório Nícolas, Murilo e Karen, por todo auxílio em minha ambientação ao mestrado.

Aos amigos em Capivari, São Carlos, São Paulo e espalhados em diversas outras cidades do Brasil e no exterior, como também aos meus sogros, Katia e Marcus, e minha irmã, Beatriz, por toda a alegria dos reencontros, que revigoraram minhas energias para dar continuidade à execução deste trabalho.

Por fim, a todos que contribuíram à realização da presente pesquisa e que porventura não foram citados, sou imensamente grata.

“Saiu e tomou a direção do cais. Queria ver o Vltava. Queria sentar-se em sua margem e olhar a água, pois a visão de água fluindo acalma e cura. O rio corre de século em século, e as histórias dos homens se desenrolam na margem. Acontecem para ser esquecidas amanhã e para que o rio não pare de correr.”

– A insustentável leveza do ser
Kundera (2008)

RESUMO

BRAGION, A. P. **Transporte e retenção de fósforo e nitrogênio em cursos de água receptores de efluentes: o caso da Estação de Tratamento de Esgoto Monjolinho em São Carlos (SP)**. 2023. Dissertação (Mestrado) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2023.

O aporte excessivo de fósforo e nitrogênio aos ambientes aquáticos pela ação antropogênica, como por meio de efluentes tratados em sistemas que não contemplam remoção de nutrientes, pode afetar a ciclagem desses elementos. Ao longo do curso de rios e riachos, os nutrientes são retidos e transportados, configurando o conceito da espiral de nutrientes, cujas métricas (S_{w-net} e U_{f-net}) possibilitam analisar a eficiência de retenção de fósforo e nitrogênio. A presente pesquisa teve como objetivo caracterizar a influência dos efluentes da Estação de Tratamento de Esgoto (ETE) Monjolinho (São Carlos, SP) sobre o transporte e a retenção dos nutrientes no respectivo corpo receptor, o rio Monjolinho. Foram realizadas oito campanhas de campo no período de março a novembro de 2022, sendo que para cada uma foi avaliada, de forma geral e qualitativa, as condições de operação da ETE. Na maior parte das ocasiões, o tratamento físico-químico operou parcialmente, com um dos dois flutuadores em funcionamento. Para fins de comparação dos resultados desta pesquisa com os de período em que a ETE esteve em pleno funcionamento, foi utilizado estudo anterior do mesmo trecho do rio a jusante da ETE que o do presente estudo. Os efluentes tratados na ETE Monjolinho atenderam aos critérios de outorga de lançamento (Decreto Estadual 8468), que não estabelecem concentrações máximas de fósforo e nitrogênio no caso do corpo receptor estudado. A retenção de fósforo solúvel reativo (SRP) potencialmente sofreu maior influência dos efluentes tratados do que as retenções das formas nitrogenadas, nitrato (NO_3-N) e amônio (NH_4-N), também influenciadas pelas condições a montante da ETE e em tributário do rio Monjolinho. As métricas de retenção de SRP, NO_3-N e NH_4-N indicaram maior transporte dos nutrientes no trecho estudado em comparação a corpos hídricos pouco impactados pela ação antropogênica. Na presente pesquisa, o modo de operação do sistema de tratamento aparentemente resultou em maior aporte de SRP pelos efluentes tratados comparado ao da pesquisa de referência. As médias das concentrações de SRP no primeiro ponto de amostragem no rio Monjolinho a jusante da ETE foram de $498,49 \mu g L^{-1}$ no presente estudo e de $51,62$

$\mu\text{g L}^{-1}$ no de referência. A maior disponibilidade deste nutriente na coluna d'água estimulou a ocorrência de episódios de retenção de SRP, porém com eficiência reduzida ($U_{f\text{-net SRP}}$ média de $1,79 \text{ mm min}^{-1}$) em relação à do estudo de referência ($U_{f\text{-net SRP}}$ média de $10,20 \text{ mm min}^{-1}$). O aporte de $\text{NO}_3\text{-N}$ pelos efluentes tratados foi aparentemente baixo e o de $\text{NH}_4\text{-N}$ elevado, sem variação significativa conforme as condições de operação da ETE. O contínuo lançamento elevado de $\text{NH}_4\text{-N}$ pode ter resultado no aumento observado de 81% na média das $S_{w\text{-net NH}_4\text{-N}}$ em relação à registrada na pesquisa de referência. Concluiu-se que os efluentes da ETE estudada podem influenciar a retenção dos nutrientes no rio Monjolinho e que o modo de operação do sistema de tratamento pode resultar em variações no aporte e retenção principalmente de SRP. O presente estudo permitiu o melhor entendimento dessa interação entre o funcionamento da ETE e as concentrações e retenções dos nutrientes no corpo receptor. Pesquisas futuras são necessárias para aprimorar esse conhecimento e dar suporte para a tomada de decisões relacionadas à gestão dos recursos hídricos e dos sistemas de tratamento de esgotos.

Palavras-chave: espiral de nutrientes; retenção de fósforo; retenção de nitrogênio; impactos dos efluentes tratados; ETE Monjolinho; rio Monjolinho.

ABSTRACT

BRAGION, A. P. **Transport and retention of phosphorus and nitrogen in watercourses receiving treated wastewater: the case of the Monjolinho Wastewater Treatment Plant in São Carlos (SP)**. 2023. Dissertation (Master of Science) - São Carlos School of Engineering, University of São Paulo, São Carlos, 2023.

The excessive input of phosphorus and nitrogen into aquatic environments through anthropogenic activities, such as the discharge of effluents treated by systems without nutrients removal, can affect the cycling of these elements. Nutrients are retained and transported along the course of rivers and streams, which represents the concept of the nutrient spiral, whose metrics (S_{w-net} and U_{f-net}) contribute to analysis of phosphorus and nitrogen retention efficiency. This research aimed to characterize the influence of the effluents from the Monjolinho Wastewater Treatment Plant (WWTP) (São Carlos, SP) on the transport and retention of nutrients in the respective receiving water body, the Monjolinho River. Eight field campaigns were conducted from March to November 2022, and the operational condition of the WWTP was evaluated for each campaign, in a general and qualitative way. In most occasions, the physicochemical treatment operated partially, with one of the two flotation units in operation. For comparison with the results of a period when the WWTP was fully operating, it was considered as reference a research from the same reach of the river than the one of this research. The treated effluents from Monjolinho WWTP met the discharge permit criteria (State Decree 8468), which do not establish maximum concentrations of phosphorus and nitrogen for the studied receiving water body. The retention of soluble reactive phosphorus (SRP) potentially experienced greater influence from the treated effluents compared to the retention of nitrogen forms, nitrate (NO_3-N) and ammonium (NH_4-N), which were also influenced by conditions upstream of the WWTP and in a tributary of the Monjolinho River. The metrics for SRP, NO_3-N , and NH_4-N retention indicated greater nutrient transport in the studied reach compared to water bodies with low anthropogenic impact. The operation condition of the treatment system in this research apparently resulted in a higher input of SRP through the treated effluents compared to reference study. The average concentrations of SRP at the first sampling point in the Monjolinho River downstream of the WWTP were $498.49 \mu g L^{-1}$ in this study and $51.62 \mu g L^{-1}$ in reference one. The increased availability of this nutrient in

the water column stimulated the occurrence of SRP retention episodes but with reduced efficiency (mean u_{f-net} SRP of 1.79 mm min⁻¹) compared to the reference one (mean u_{f-net} SRP of 10.20 mm min⁻¹). The input of NO₃-N through the treated effluents was apparently low and of NH₄-N was high, with no significant variation according to the WWTP operation condition. The continuous high release of NH₄-N may have resulted in the observed 81% increase in the average S_{w-net} NH₄-N compared to the one from the reference study. It was concluded that the effluents from the studied WWTP can influence nutrient retention in the Monjolinho River, and the operation mode of the treatment system can lead to variations mainly in SRP input and retention. This study allowed a better understanding of the interaction between the WWTP operation and the concentrations and retention of nutrients in the receiving water body. Future research is needed to further enhance this knowledge and provide support for decision-making related to water resource management and wastewater treatment systems.

Keywords: nutrient spiraling; phosphorus retention; nitrogen retention; impacts of treated wastewater; Monjolinho Wastewater Treatment Plant; Monjolinho River.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Representação esquemática do ciclo do fósforo em ambientes aquáticos com os principais processos e conversões das formas fosfatadas tipicamente observadas em tais ecossistemas.....	29
Figura 2 - Representação esquemática do ciclo do nitrogênio em ambientes aquáticos com os principais processos e conversões das formas nitrogenadas tipicamente observadas em tais ecossistemas.....	31
Figura 3 - Representação da ação antropogênica nos cursos d'água. Fontes pontuais e difusas de poluição são originárias tanto de zonas urbanas quanto rurais, de áreas industrializadas ou de ocupação doméstica.	33
Figura 4 - Representação esquemática da espiral de nutrientes. S_w e S_B (m) são as distâncias de retenção e de remineralização, respectivamente. F_w e F_B ($g\ s^{-1}$) são os fluxos dos nutrientes nos compartimentos água e sedimento, respectivamente. U ($g\ m^{-2}\ s^{-1}$) indica a taxa de retenção por unidade de área e R ($g\ m^{-2}\ s^{-1}$) a taxa de remineralização também por unidade de área.	35
Figura 5 - Mapa das localizações de São Carlos, da bacia hidrográfica do Rio Monjolinho, e dos pontos de amostragem.....	52
Figura 6 - Fotos representativas dos pontos de amostragem no Rio Monjolinho. MJ0 representa o ponto a montante da ETE e MJ1 a MJ4 os pontos a jusante.	53
Figura 7 - Operação da ETE Monjolinho com todas as unidades ativas (A) e nas campanhas de campo do presente estudo (B, C e D). $\frac{1}{2} Q_{afluente}$ representa metade da vazão afluente total à ETE.	54
Figura 8 - Representação do método da meia seção para cálculo da vazão e da velocidade de uma seção transversal de corpo hídrico.....	56
Figura 9 - Representação esquemática do procedimento de determinação da distância de retenção líquida (S_{w-net}) de nutrientes no rio Monjolinho. As campanhas de campo foram sucedidas por análises laboratoriais, as quais foram seguidas por determinação matemática das métricas da retenção de nutrientes.	60
Figura 10 - Vazões (Q , $m^3\ s^{-1}$) determinadas ao longo do trecho analisado no rio Monjolinho (São Carlos, SP) nas diferentes campanhas de campo (mês/ano). Na legenda, as distâncias em relação ao ponto MJ1 são indicadas entre parênteses em quilômetros.....	63

Figura 11 - Concentrações de carbono orgânico dissolvido (DOC) ao longo do trecho analisado no rio Monjolinho (São Carlos, SP) nas diferentes campanhas de campo (mês/ano). Na legenda, as distâncias em relação ao ponto MJ1 são indicadas entre parênteses em quilômetros.	66
Figura 12 - Concentrações de fósforo solúvel reativo (SRP), corrigidas por balanço de massas e diluição do íon cloreto, ao longo do trecho analisado no rio Monjolinho (São Carlos, SP) nas diferentes campanhas de campo (mês/ano). Na legenda, as distâncias em relação ao ponto MJ1 são indicadas entre parênteses em quilômetros.	67
Figura 13 - Concentrações de nitrato (NO ₃ -N), corrigidas por balanço de massas e diluição do íon cloreto, ao longo do trecho analisado no rio Monjolinho (São Carlos, SP) nas diferentes campanhas de campo (mês/ano). Na legenda, as distâncias em relação ao ponto MJ1 são indicadas entre parênteses em quilômetros.	68
Figura 14 - Concentrações de amônio (NH ₄ -N), corrigidas por balanço de massas e diluição do íon cloreto, ao longo do trecho analisado no rio Monjolinho (São Carlos, SP) nas diferentes campanhas de campo (mês/ano). Na legenda, as distâncias em relação ao ponto MJ1 são indicadas entre parênteses em quilômetros.	69
Figura 15 - Regressões lineares de $\ln(C_x/C_0)$ do fósforo solúvel reativo (SRP) pela distância ao longo do trecho analisado no rio Monjolinho (São Carlos, SP) nas diferentes campanhas de campo (mês/ano). C _x e C ₀ representam, respectivamente, as concentrações corrigidas do nutriente no ponto x e no primeiro ponto a jusante da ETE (MJ1). Não foi registrada retenção do nutriente nas coletas de mar/22 e out/22, portanto tais regressões não são apresentadas.	74
Figura 16 - Regressões lineares de $\ln(C_x/C_0)$ do nitrato (NO ₃ -N) pela distância ao longo do trecho analisado no rio Monjolinho (São Carlos, SP) nas diferentes campanhas de campo (mês/ano). C _x e C ₀ representam, respectivamente, as concentrações corrigidas do nutriente no ponto x e no primeiro ponto a jusante da ETE (MJ1). Não foi registrada retenção do nutriente na coleta de abr/22, portanto tal regressão não é apresentada.	75
Figura 17 - Regressões lineares de $\ln(C_x/C_0)$ do amônio (NH ₄ -N) pela distância ao longo do trecho analisado no rio Monjolinho (São Carlos, SP) nas diferentes campanhas de campo (mês/ano). C _x e C ₀ representam, respectivamente, as concentrações corrigidas do nutriente no ponto x e no primeiro ponto a jusante da ETE (MJ1).	76

Figura 18 - Distâncias de retenção líquidas (S_{w-net}) para fósforo solúvel reativo (SRP), nitrato (NO_3-N) e amônio (NH_4-N) nas diferentes campanhas de campo ao longo do trecho analisado no rio Monjolinho (São Carlos, SP). Em mar/22 e out/22 não foi registrada retenção de SRP e em abr/22 não foi registrada retenção de NO_3-N	77
Figura 19 - Velocidades de retenção líquidas (v_{f-net}) para fósforo solúvel reativo (SRP), nitrato (NO_3-N) e amônio (NH_4-N) nas diferentes campanhas de campo ao longo do trecho analisado no rio Monjolinho (São Carlos, SP). Em mar/22 e out/22 não foi registrada retenção de SRP e em abr/22 não foi registrada retenção de NO_3-N	77
Figura 20 - Regressões lineares significativas ($p < 0,05$) entre as métricas de retenção (S_{w-net} e v_{f-net}) do fósforo solúvel reativo (SRP) e os parâmetros hidráulicos e de qualidade da água a montante (MJ0) ou a jusante (MJ1) da ETE Monjolinho (São Carlos, SP). Para cada reta, são apresentados a equação que a representa, o coeficiente de determinação (R^2) e o valor p.....	78
Figura 21 - Regressões lineares significativas ($p < 0,05$) entre as métricas de retenção (S_{w-net} e v_{f-net}) do nitrato (NO_3-N) e os parâmetros hidráulicos e de qualidade da água a montante (MJ0) ou a jusante (MJ1) da ETE Monjolinho (São Carlos, SP). Para cada reta, são apresentados a equação que a representa, o coeficiente de determinação (R^2) e o valor p.	79
Figura 22 - Regressões lineares significativas ($p < 0,05$) entre as métricas de retenção (S_{w-net} e v_{f-net}) do amônio (NH_4-N) e os parâmetros hidráulicos e de qualidade da água a montante (MJ0) ou a jusante (MJ1) da ETE Monjolinho (São Carlos, SP). Para cada reta, são apresentados a equação que a representa, o coeficiente de determinação (R^2) e o valor p.	81
Figura 23 - Regressões lineares significativas ($p < 0,05$) entre as métricas de retenção (S_{w-net} e v_{f-net}) dos nutrientes (SRP, NO_3-N e NH_4-N) e as concentrações destes no tributário Água Quente (AQ). Para cada reta, são apresentados a equação que a representa, o coeficiente de determinação (R^2) e o valor p.....	82
Figura 24 - Representação esquemática do comparativo entre o presente estudo e o de Finkler (2022). São apresentados <i>boxplots</i> dos valores de S_{w-net} , v_{f-net} e das concentrações no primeiro ponto a jusante da ETE (MJ1) (A, B e C, respectivamente), para o fósforo solúvel reativo (SRP), em ambos os estudos. O estudo de Finkler (2022) apresentou apenas um valor de S_{w-net} SRP e de v_{f-net} SRP. São apresentados também os valores de t e p do teste t aplicado aos dados de S_{w-net} SRP, v_{f-net} SRP e às concentrações de SRP no MJ1 de ambos os estudos (D).	85

Figura 25 - Representação esquemática do comparativo entre o presente estudo e o de Finkler (2022). São apresentados *boxplots* dos valores de S_{w-net} , U_{f-net} e das concentrações no primeiro ponto a jusante da ETE (MJ1) (A, B e C, respectivamente), para o amônio (NH_4-N), em ambos os estudos. São apresentados também os valores de t e p do teste t aplicado aos dados de S_{w-net} NH_4-N , U_{f-net} NH_4-N e às concentrações de NH_4-N no MJ1 de ambos os estudos (D). Para o teste t da S_{w-net} NH_4-N , foi desconsiderado o *outlier* do presente estudo. No caso da U_{f-net} NH_4-N , o teste t foi realizado de dois modos: com e sem *outlier*.86

Figura 26 - Síntese dos modos de operação da ETE Monjolinho (São Carlos, SP) no estudo de Finkler (2022) (A) e no presente estudo (B, C e D) e comparativo entre estudos dos resultados para o fósforo solúvel reativo (SRP) (E). São apresentados, para ambos os estudos, o declínio ou aumento das concentrações corrigidas de SRP no primeiro ponto a jusante da ETE (MJ1) em relação ao ponto a montante (MJ0) e o registro ou não de retenção líquida do nutriente no trecho do rio Monjolinho a jusante do lançamento dos efluentes tratados..... 102

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Precipitações totais nos sete dias e 30 dias anteriores às campanhas de campo.	55
Tabela 2 - Variáveis da qualidade da água, com suas unidades, métodos de análise, equipamentos e referências.	57
Tabela 3 - Variáveis de qualidade da água ao longo do trecho analisado no rio Monjolinho (São Carlos, SP). Valores apresentados no formato “média de todas as campanhas de campo ± desvio padrão”. As distâncias em relação ao ponto MJ1 são indicadas entre parênteses em quilômetros.	64
Tabela 4 - Média dos logaritmos das razões de resposta [log (RR)] das diferentes variáveis analisadas nas campanhas de campo, incluindo os respectivos valores t e p do teste t de Student bicaudal para uma amostra. Em negrito, foram destacados os casos em que houve diferenças significativas ($p < 0,05$).	70
Tabela 5 - Variáveis de qualidade da água nos tributários do rio Monjolinho (São Carlos, SP) ao longo do trecho analisado. Água Quente (AQ), Água Fria (AF) e Santa Maria do Monjolinho (SM) são os afluentes. Valores apresentados no formato “média de todas as campanhas de campo ± desvio padrão”.	71
Tabela 6 - Distâncias de retenção líquidas (S_{w-net}) e velocidades de retenção líquidas (v_{f-net}) para fósforo solúvel reativo (SRP), nitrato (NO_3-N) e amônio (NH_4-N) nas diferentes campanhas de campo ao longo do trecho analisado no rio Monjolinho (São Carlos, SP). São apresentados os respectivos coeficientes de determinação (R^2) e valores de p das regressões lineares utilizadas para determinação das métricas de retenção em cada caso.	73
Tabela 7 - Síntese das correlações lineares significativas ($p < 0,05$) entre as métricas de retenção de nutrientes (fósforo solúvel reativo, SRP; nitrato, NO_3-N ; e amônio, NH_4-N) e os parâmetros hidráulicos e de qualidade da água. A segunda coluna representa a variável independente que influenciou a métrica de retenção e a terceira coluna representa o tipo de influência: no sentido de elevar (\uparrow) ou de diminuir (\downarrow) a retenção do nutriente. “Jusante” e “montante” indicam as condições a jusante e a montante da ETE Monjolinho, respectivamente.	82

Tabela 8 - Velocidades de retenção líquida (v_{f-net}) do fósforo solúvel reativo (SRP), do nitrato ($\text{NO}_3\text{-N}$) e do amônio ($\text{NH}_4\text{-N}$) para diferentes estudos em corpos receptores de efluentes tratados. “S” ou “T” denotam níveis de tratamento secundário ou terciário na ETE, respectivamente.99

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	25
2. OBJETIVOS	27
3. REVISÃO DA LITERATURA	27
3.1 Fósforo e nitrogênio em ambientes aquáticos.....	27
3.2 Espiral de nutrientes em rios e riachos: transporte e retenção de fósforo e nitrogênio.....	34
3.3 Estações de Tratamento de Esgoto e seus impactos aos corpos de água receptores	40
3.3.1 Definições gerais, níveis de tratamento e impactos dos efluentes tratados aos cursos d'água.....	40
3.3.2 Influência do lançamento dos efluentes das ETEs sobre a espiral de nutrientes	46
4. MATERIAL E MÉTODOS	50
4.1 Caracterização da área de estudo, do plano de amostragem e da operação da ETE	50
4.2 Determinação das variáveis climatológicas, hidráulicas e de qualidade da água.....	54
4.3 Estimativa da retenção de nutrientes: atividades de campo, laboratório e modelagem matemática	58
4.4 Análises estatísticas.....	61
5. RESULTADOS	63
5.1 Características hidráulicas e de qualidade da água a montante e a jusante do lançamento dos efluentes da ETE Monjolinho	63
5.2 Caracterização da retenção de nutrientes no corpo receptor dos efluentes da ETE Monjolinho	71
5.3 Possíveis efeitos da operação da ETE Monjolinho sobre a retenção de nutrientes no corpo receptor	83
6. DISCUSSÃO	87
6.1 Influência do lançamento dos efluentes tratados sobre as características hidráulicas e de qualidade da água do rio Monjolinho.....	87
6.2 Fatores intervenientes na retenção de fósforo e nitrogênio no corpo receptor dos efluentes tratados pela ETE Monjolinho	93

6.3 Efeitos da operação do sistema de tratamento dos efluentes na retenção de nutrientes no corpo receptor: o caso da ETE e do rio Monjolinho	100
7. CONCLUSÕES	105
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	109

1. INTRODUÇÃO

Os serviços ecossistêmicos são considerados benefícios que as pessoas obtêm dos ecossistemas (MILLENNIUM ECOSYSTEM ASSESSMENT, 2005). A água está relacionada a diversos desses serviços, pois é essencial à manutenção da vida humana e compreende diferentes usos, entre eles: fonte indireta de renda, por exemplo pela pesca e agricultura; geração de energia por meio das hidrelétricas; componente de processos industriais; e opção de lazer. O serviço ecossistêmico de autodepuração dos corpos hídricos regula a qualidade da água por meio de processos físicos, químicos e biológicos de decomposição e assimilação de cargas poluentes e apresenta como componente fundamental a ciclagem de nutrientes.

A manutenção da qualidade das águas para os usos humanos e o equilíbrio ecológico tem sido ameaçada pela ação antropogênica, que promove, por exemplo, o aporte excessivo de nutrientes aos corpos hídricos. As elevadas concentrações de fósforo e nitrogênio podem diminuir ou saturar a capacidade assimilativa dos sistemas fluviais, de modo que os nutrientes são transportados em excesso para jusante (MARTÍ *et al.*, 2004; HAGGARD; STANLEY; STORM, 2005; CUNHA *et al.*, 2020; LI *et al.*, 2020). As comunidades aquáticas, como fitoplâncton, perifíton e macrófitas, beneficiam-se da elevada disponibilidade de nutrientes, o que pode resultar na eutrofização artificial dos sistemas fluviais (MCDOWELL *et al.*, 2020). Neste processo, a qualidade das águas pode ser deteriorada pela presença de cianobactérias tóxicas (HUISMAN *et al.*, 2018), pelas concentrações elevadas de nitrato e nitrito prejudiciais à saúde humana (BRENDER, 2020) e pelo comprometimento da biodiversidade aquática (ALEXANDER; VONLANTHEN; SEEHAUSEN, 2017). Como agravante desse quadro, a reversão dos episódios de eutrofização ou o tratamento da água eutrofizada para abastecimento apresentam elevados custos e requerem técnicas e pessoal especializados (PRETTY *et al.*, 2003; DODDS *et al.*, 2009; ZHANG *et al.*, 2020).

As principais atividades antropogênicas responsáveis pelo aporte de fósforo e nitrogênio aos ambientes aquáticos são a agropecuária e o lançamento de efluentes brutos e tratados. Em relação aos últimos, as Estações de Tratamento de Esgoto (ETEs) desempenham papel fundamental na minimização da poluição, pois removem parcialmente as cargas de poluentes antes que os efluentes sejam lançados nos cursos d'água. No entanto, a remoção de nutrientes exige sistemas de tratamento

específicos, de nível terciário, que são economicamente custosos e muitas vezes não implantados (VON SPERLING, 2007; AWAD; ALALM; ETRIBY, 2019; OZGUN *et al.*, 2021). Em países em desenvolvimento, o atendimento da população por coleta e tratamento de esgotos domésticos é geralmente deficitário. Desse modo, a universalização destes serviços é prioritária e a remoção de nutrientes em ETEs é muitas vezes considerada necessidade futura. No Brasil, em 2021, 55,8% da população total eram atendidos por redes coletoras de esgoto e 51,2% dos esgotos gerados eram tratados (SNIS, 2022). A maioria das ETEs brasileiras são constituídas por tratamento preliminar, primário e secundário (ANA, 2020), sendo o último focado na remoção de matéria orgânica e, portanto, não voltado especificamente para a remoção de nutrientes (VON SPERLING; CHERNICHARO, 2002; OLIVEIRA; VON SPERLING, 2005). Assim, embora as ETEs sejam sempre desejáveis e peças-chave para a promoção da saúde pública e do equilíbrio ambiental, o efluente tratado ainda pode representar riscos à qualidade da água, por exemplo em função das elevadas concentrações de fósforo e nitrogênio.

Os nutrientes em ambientes aquáticos podem ser retidos por meio de processos físico-químicos ou biológicos. A precipitação de compostos fosfatados na presença de oxigênio, por exemplo, configura processo físico-químico de retenção de fósforo (KALFF, 2002). Já a transformação de formas nitrogenadas de modo a gerar energia para as células de microrganismos é exemplo de retenção biológica de nitrogênio (DODDS; WHILES, 2010). Em rios e riachos, além da retenção, o transporte de nutrientes é uma característica intrínseca em função do regime lótico, que promove contínuo arraste de materiais e microrganismos pelo fluxo da água. A alteração das concentrações ambientais de nutrientes em rios e riachos pode refletir na dinâmica de transporte e retenção. Estudos sobre os impactos do aporte crônico de nutrientes por efluentes tratados nos corpos d'água receptores têm sido desenvolvidos principalmente nas duas últimas décadas (POLLOCK; MEYER, 2001; HAGGARD; STORM; STANLEY, 2001; MARTÍ *et al.*, 2004; HAGGARD; STANLEY; STORM, 2005; MERSEBURGER *et al.*, 2011; LEDFORD; KURZ; TORAN, 2021), sendo ainda escassos no território brasileiro.

A presente pesquisa buscou agregar conhecimento nesse sentido, ao analisar os impactos do lançamento dos efluentes de uma ETE de um município de médio porte sobre o transporte e a retenção de nutrientes em seu corpo receptor. Adicionalmente, objetivou estabelecer uma relação entre o modo de operação dessa

ETE e os reflexos na retenção de nutrientes no corpo receptor dos seus efluentes tratados. O entendimento dessa interação pode orientar a tomada de decisão quanto aos critérios de outorga do lançamento de efluentes tratados (PREISNER; NEVEROVA-DZIOPAK; KOWALEWSKI, 2020). Permite, também, direcionar o aprimoramento das tecnologias de remoção de fósforo e nitrogênio nos sistemas de tratamento, com vistas a minimizar os impactos negativos dos efluentes tratados às comunidades aquáticas (MERBT *et al.*, 2014; HUANG *et al.*, 2019). Por fim, a melhor compreensão da relação entre a ETE e o respectivo corpo receptor pode guiar o aporte financeiro no sentido da implantação de sistemas de tratamento mais eficazes, que maximizem a manutenção da qualidade da água dos corpos hídricos (LOUZADA; REIS; MENDONÇA, 2013).

2. OBJETIVOS

A presente pesquisa teve como objetivo principal a avaliação da capacidade de transporte e retenção de nutrientes no corpo receptor do efluente tratado da Estação de Tratamento de Esgoto Monjolinho (São Carlos, SP). Para isso, foram definidos os seguintes objetivos específicos:

- i) determinar as métricas da espiral de nutrientes em trecho representativo do rio Monjolinho a jusante da ETE e caracterizar o transporte e a retenção de diferentes formas de nutrientes (fósforo solúvel reativo, nitrato e amônio);
- ii) identificar as variáveis hidráulicas e de qualidade da água que possivelmente influenciaram a retenção de nutrientes, oferecendo subsídios para o melhor entendimento da dinâmica do fósforo e do nitrogênio no rio Monjolinho;
- iii) analisar, de forma qualitativa e preliminar, a correlação entre alguns aspectos da operação da ETE e os seus potenciais efeitos sobre a retenção de nutrientes no corpo receptor.

3. REVISÃO DA LITERATURA

3.1 Fósforo e nitrogênio em ambientes aquáticos

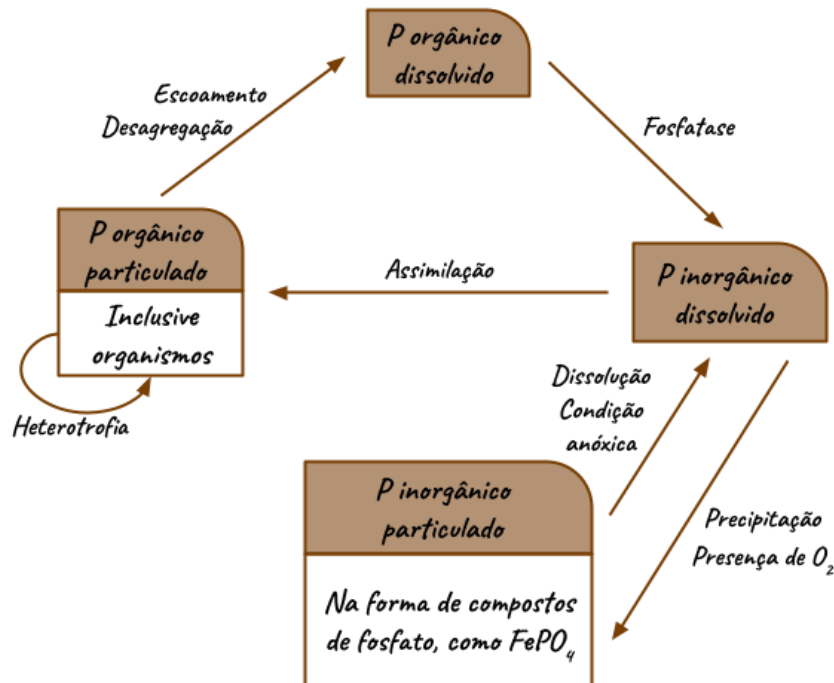
As rochas constituem a principal fonte de fósforo para os ecossistemas aquáticos: sofrem intemperismos e têm seus compostos transportados via

escoamento superficial ou percolação. Outras fontes, caracterizadas por maior influência antrópica, são a deposição atmosférica seca ou úmida, a lixiviação de fertilizantes e outros compostos ricos em fósforo, além do lançamento de esgotos domésticos e industriais (ESTEVES; PANOSSO, 2011). Diferentemente do nitrogênio, que apresenta uma variedade de formas inorgânicas nos cursos d'água, o fósforo apresenta a forma principal de ortofosfato, também chamado de fósforo solúvel reativo (SRP). O nutriente também pode apresentar forma orgânica, particulada ou dissolvida, e também inorgânica particulada (Figura 1).

O fósforo é tradicionalmente apontado na literatura como limitante da produção primária em águas continentais, principalmente devido a sua geralmente menor disponibilidade relativa aos demais nutrientes. No entanto, há crescente evidência no sentido de apontar para uma limitação simultânea do fósforo e do nitrogênio (ELSER *et al.*, 2007; PIPER; CROSS; MCGLYNN, 2017; JARVIE *et al.*, 2018; ZHOU *et al.*, 2021). Para que o fósforo adquira uma forma assimilável pelos organismos, compostos orgânicos dissolvidos são hidrolisados por meio do conjunto de enzimas fosfatase para liberação de ortofosfato. A fosfatase pode ser excretada no meio ou estar associada à parede celular e tende a ser produzida intensamente em condições de limitação de fósforo, a fim de evitar a escassez de ortofosfato para as células dos microrganismos (DODDS; WHILES, 2010).

Além da assimilação por organismos, o ortofosfato pode precipitar ao se combinar com alguns metais, como o ferro e o cálcio. O modelo clássico da ciclagem do fósforo em ambientes aquáticos caracteriza a presença ou ausência de oxigênio como principal fator de controle da precipitação ou dissolução dos compostos fosfatados. Na presença de oxigênio, oxi-hidróxidos de ferro, por exemplo, precipitam e formam uma camada que impede a dissolução e promove a adsorção de ortofosfato liberado pela atividade microbiana (KALFF, 2002). Já em condições anóxicas, os oxi-hidróxidos de ferro se dissolvem e o ortofosfato é disponibilizado para a coluna d'água. No entanto, esse modelo tem sido refinado, reconhecendo a também relevante participação dos microrganismos nesse processo de precipitação/dissolução (GÄCHTER; MEYER; MARES, 1988; HUPFER; LEWANDOWSKI, 2008; QIAN *et al.*, 2011).

Figura 1 - Representação esquemática do ciclo do fósforo em ambientes aquáticos com os principais processos e conversões das formas fosfatadas tipicamente observadas em tais ecossistemas.



Fonte: adaptado de Dodds & Whiles (2010).

O aporte de nitrogênio aos ambientes aquáticos pode ocorrer via diferentes processos naturais (e.g., fixação biológica ou geração por descargas atmosféricas) ou induzidos pelas atividades humanas (e.g., escoamento superficial e lixiviação de formas nitrogenadas de ecossistemas adjacentes e lançamento de efluentes domésticos e industriais) (ESTEVES; AMADO, 2011). Nos cursos d'água, o nitrogênio pode ser encontrado dissolvido ou particulado, orgânico ou inorgânico. O nitrogênio inorgânico dissolvido se apresenta principalmente nas formas de amônio, nitrito e nitrato (DODDS; WHILES, 2010).

O nitrogênio molecular (N_2) está amplamente disponível na atmosfera (cerca de 78%). A estabilidade da molécula, que apresenta ligação tripla, resulta em requerimento energético elevado para que possa ser convertida em forma utilizável pelos microrganismos. Essa energia é obtida pela fotossíntese em organismos autotróficos ou pela metabolização de compostos orgânicos em organismos heterotróficos. A fixação do gás nitrogênio (Figura 2) apresenta como primeiro produto a amônia (NH_3) e é catalisada por um sistema de enzimas chamado nitrogenase

(ESTEVEES; AMADO, 2011). O sistema é inativado na presença de oxigênio, que reage com o ferro, essencial ao processo. Desse modo, organismos fixadores que apresentam metabolismo aeróbio necessitam de mecanismo comportamental ou estrutural para proteção da nitrogenase contra a ação do oxigênio. Algumas espécies de cianobactérias, por exemplo, apresentam células chamadas heterocistos, especializadas na fixação.

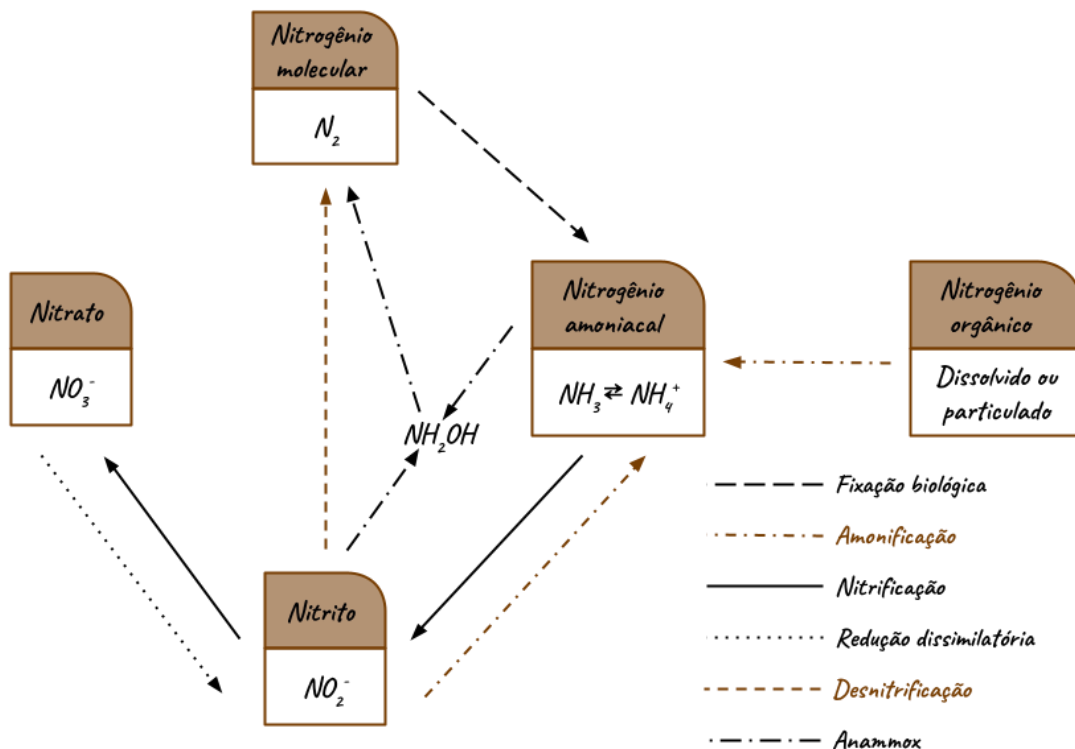
A amônia também é produto da amonificação, pela qual o nitrogênio orgânico é mineralizado por organismos heterotróficos, aeróbios ou anaeróbios. Em águas com características neutras a ácidas, a amônia formada é convertida ao íon amônio (NH_4^+). A mineralização do nitrogênio é caracterizada por uma série de reações bioquímicas, como a hidrólise da ureia, excretada por alguns organismos aquáticos. Geralmente, as taxas de amonificação em sedimentos anaeróbios estão diretamente relacionadas às taxas de liberação de CO_2 , ambas dependentes da qualidade da matéria orgânica utilizada nos processos (ESTEVEES; AMADO, 2011).

O íon amônio é a principal forma de nitrogênio assimilável pelos produtores primários, devido principalmente ao seu menor requerimento energético comparado a outras formas, como o nitrito e o nitrato. Além da assimilação por organismos, o amônio, quando em presença de oxigênio, pode passar pelo processo de nitrificação. Este é caracterizado pela oxidação de compostos nitrogenados inorgânicos, pela qual há geração de energia, utilizada para síntese de biomoléculas. A nitrificação engloba duas transformações: amônio a nitrito (NO_2^-) e nitrito a nitrato (NO_3^-) (Figura 2). O processo tem importantes implicações para o ciclo do nitrogênio em ecossistemas aquáticos. Primeiro, pois é a principal via de obtenção de nitrato, sendo outras vias o intemperismo de rochas e os relâmpagos. As descargas elétricas apresentam energia suficiente para dissociar moléculas de oxigênio e nitrogênio da atmosfera, de modo que os átomos resultantes podem compor novas moléculas. Segundo, pois o nitrito pode ser tóxico aos organismos aquáticos, por exemplo, ao afetar o transporte de oxigênio pelo sangue. Por fim, pois as bactérias nitrificantes competem satisfatoriamente por amônio com os produtores primários, mesmo em ambientes com baixa concentração do nutriente (DODDS; WHILES, 2010).

O nitrato pode ser assimilado por organismos ou reduzido a nitrito. Este, por sua vez, pode seguir os processos de amonificação, desnitrificação ou anammox. Os dois últimos produzem nitrogênio molecular e todos são considerados dissimilatórios, pois os compostos nitrogenados são utilizados para geração de energia sem que

sejam assimilados pelos organismos. A desnitrificação é comumente comparada com a respiração aeróbia, já que também faz uso de carbono orgânico e libera CO_2 . Apesar da analogia entre a desnitrificação e a respiração aeróbia, a geração de energia por este último processo é superior. Desse modo, bactérias facultativas na presença de oxigênio realizam respiração aeróbia em detrimento da desnitrificação, a qual então ocorre na ausência de oxigênio. A amonificação do nitrito é concorrente à desnitrificação e pode ser desempenhada por vários microrganismos, como bactérias fermentativas. A atividade anammox consiste na redução do íon amônio pelo nitrito e ocorre geralmente em camada anóxica do sedimento. Seu estudo é relativamente recente (MULDER *et al.*, 1995; VAN DE GRAAF *et al.*, 1995) se comparado aos demais processos dissimilatórios citados.

Figura 2 - Representação esquemática do ciclo do nitrogênio em ambientes aquáticos com os principais processos e conversões das formas nitrogenadas tipicamente observadas em tais ecossistemas.



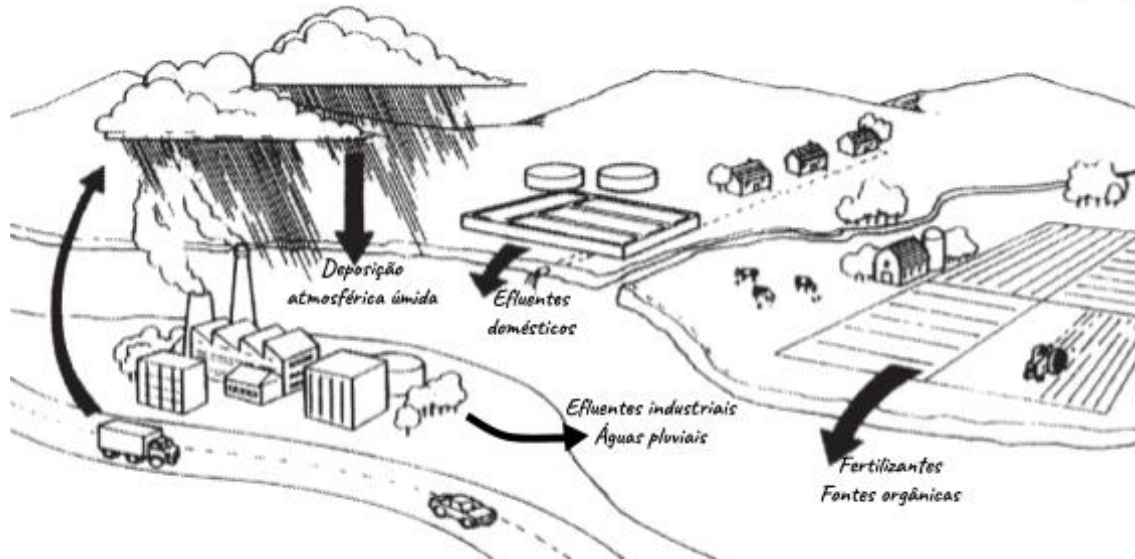
Fonte: adaptado de Esteves e Amado (2011).

As atividades humanas, como a produção de alimentos e de energia, são capazes de gerar nitrogênio reativo, definido como todos os compostos nitrogenados, exceto o N_2 (GALLOWAY; COWLING; KESSLER, 2002). Galloway e Cowling (2021)

estimaram que 240 milhões de toneladas de nitrogênio reativo foram gerados pela ação humana em 2020, um aumento de 70% em relação a 1990. Parte desse nitrogênio atinge os corpos hídricos (Figura 3), de modo que a ação antropogênica pode influenciar de modo mais significativo o aporte de nutrientes aos sistemas fluviais do que fatores naturais, como o clima e a geomorfologia da bacia hidrográfica (TURNER *et al.*, 2003).

Puijenbroek, Beusen e Bouwman (2019) projetaram que, entre os anos de 2010 e 2050, as massas de nutrientes a serem lançadas em corpos hídricos por meio dos esgotos domésticos urbanos brutos e tratados aumentará de 10 a 70%. Cole *et al.* (1993) indicaram, em estudo dos 42 maiores rios do mundo afluentes aos oceanos, que 76% das variações nas concentrações de nitrato nos corpos hídricos foram associadas à densidade populacional humana ao longo das respectivas áreas de drenagem. O rio Elba, na Europa Central, apresentou 88% de nitrato provindo de ação antropogênica entre os anos de 1892 e 1976 (PACES *et al.*, 1982). Em estudo conduzido na bacia hidrográfica do rio Mississippi, a maior dos Estados Unidos, a comparação de dados de dois períodos, 1960 a 1962 e 1981 a 1987, indicou aumento de 300% nas concentrações de nitrogênio e de 200% nas concentrações de fósforo (RABALAIS *et al.*, 1996). Todos esses estudos enfatizam a necessidade do controle dos aportes de nutrientes no meio ambiente, por exemplo, pelo manejo de atividades agrícolas, diminuição no uso de combustíveis fósseis, planejamento da expansão urbana e aprimoramento das ETEs.

Figura 3 - Representação da ação antropogênica nos cursos d'água. Fontes pontuais e difusas de poluição são originárias tanto de zonas urbanas quanto rurais, de áreas industrializadas ou de ocupação doméstica.



Fonte: adaptado de Cole *et al.* (1993).

Dentre as consequências do elevado aporte de nutrientes nos cursos d'água, o incremento do estado trófico e o crescimento exacerbado de comunidades aquáticas, como fitoplâncton, perifíton e macrófitas, são comumente reportados. Estudo em nível global analisou as concentrações de fósforo e nitrogênio dissolvidos e totais em 1.406 rios de grande porte (ordem igual ou superior a 6), entre 1990 e 2016, a fim de prever o crescimento de perifíton (MCDOWELL *et al.*, 2020). Os crescimentos foram classificados entre aceitáveis ou indesejáveis, limitados por fósforo ou nitrogênio, de acordo com a relação de Redfield e de concentrações máximas para fósforo e nitrogênio totais. Os resultados apontaram para crescimento indesejado de perifíton para bacias hidrográficas com rios de grande porte em 31% da superfície terrestre, dos quais 74% foram causados por enriquecimento de nitrogênio e 26% por enriquecimento de fósforo.

No Brasil, análise conduzida em quatro afluentes da Baía de Guanabara (RJ), entre os anos de 2007 e 2009, constatou concentrações elevadas de ortofosfato, com variação entre 0,41 e 12,42 mg L⁻¹ (AGUIAR; NETO; RANGEL, 2011). Os tributários foram caracterizados como hipereutróficos, segundo classificação proposta por Carlson (1977) e modificada por Toledo *et al.* (1983) para ecossistemas tropicais. No estado de São Paulo, entre 2005 e 2009, 319 medições em cursos d'água de 22 UGRHIs (Unidades de Gerenciamento de Recursos Hídricos) indicaram concentração

média de fósforo total de $0,4 \text{ mg L}^{-1}$, valor que caracterizou os sistemas fluviais como supereutróficos, de acordo com classificação de Lamparelli (2004) (CUNHA; DODDS; CALIJURI, 2011).

3.2 Espiral de nutrientes em rios e riachos: transporte e retenção de fósforo e nitrogênio

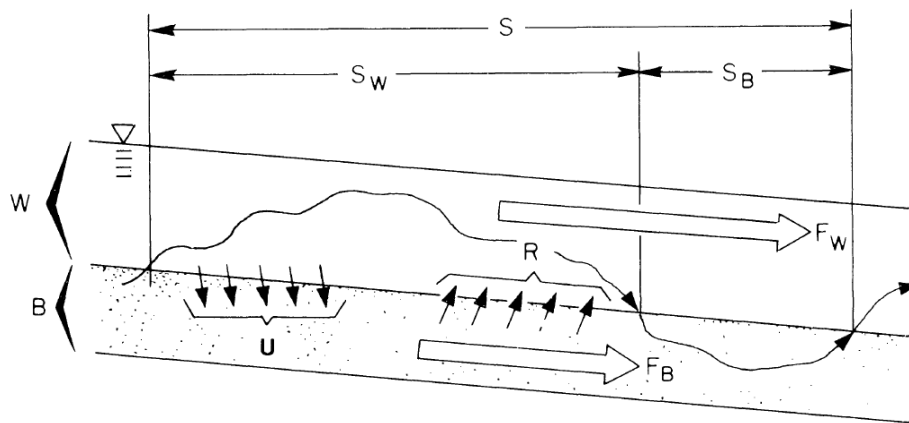
O conceito de espiral de nutrientes foi inicialmente apresentado por Webster (1975) e parte do pressuposto de que os ciclos dos nutrientes nos sistemas lóticos ocorrem simultaneamente ao seu transporte a jusante. Assim, as transformações dos nutrientes não se desenvolvem em um ponto específico do corpo d'água, mas sim continuamente ao longo de seu eixo longitudinal. Desse modo, os círculos são abertos e adquirem a forma de espiral. Para Webster (1975), espirais mais curtas indicam maior capacidade de retenção e reutilização dos nutrientes.

As bases matemáticas para aplicação do conceito foram apresentadas por Newbold *et al.* (1981), que introduziram a ideia de comprimento da espiral ou distância para que um átomo de nutriente complete um ciclo. O ciclo completo consiste na retenção de um átomo de nutriente disponível em sua forma dissolvida, subsequente passagem pelos organismos, e posterior retorno à coluna da água, portanto novamente disponível para utilização (NEWBOLD *et al.*, 1982). O comprimento da espiral (S) é a soma da distância de retenção (S_w) com a distância de remineralização (S_B), as quais são percorridas nos compartimentos água (W) e sedimento (B), respectivamente. Uma vez em um compartimento, o átomo de nutriente se desloca por determinado intervalo de tempo até ser transferido para o outro compartimento, o que resulta em fluxos para jusante do nutriente na água e no sedimento (F_w e F_B , respectivamente). A taxa de retenção do átomo de nutriente por unidade de área é denominada U , enquanto a taxa de remineralização, também por unidade de área, é denominada R .

Os parâmetros apresentados por Newbold *et al.* (1982) (Figura 4) possibilitam a análise da influência de diversos fatores (hidráulicos, hidrológicos, geomorfológicos, físico-químicos e biológicos) no transporte e na utilização de nutrientes. Desse modo, promove-se um enfoque dinâmico no estudo do fósforo e do nitrogênio nos sistemas fluviais, contrapondo-se ao modelo tradicional de estudo estático, que considera apenas suas concentrações. A análise integrada de regime de fluxo no corpo d'água,

biota e processos ecossistêmicos por meio de métricas pertinentes (PALMER; RUHI, 2019) tem sido apontada como ferramenta eficaz para o gerenciamento e a restauração dos corpos hídricos (BEECHIE et al., 2010; POFF; ZIMMERMAN, 2010; COSGROVE; LOUCKS, 2015).

Figura 4 - Representação esquemática da espiral de nutrientes. S_w e S_B (m) são as distâncias de retenção e de remineralização, respectivamente. F_w e F_B ($g\ s^{-1}$) são os fluxos dos nutrientes nos compartimentos água e sedimento, respectivamente. U ($g\ m^{-2}\ s^{-1}$) indica a taxa de retenção por unidade de área e R ($g\ m^{-2}\ s^{-1}$) a taxa de remineralização também por unidade de área.



Fonte: Newbold *et al.* (1982).

As métricas da espiral de nutrientes relacionadas à coluna d'água (S_w , F_w e U) são comumente determinadas experimentalmente pela adição de nutrientes, pulsada ou constante. A metodologia adquiriu maior notoriedade a partir da publicação do Stream Solute Workshop (1990), revisão da teoria e dos métodos empíricos relacionados ao transporte e à retenção de solutos em sistemas lóticos. O estudo cita três condições para que a S_w possa ser determinada diretamente a partir de adições de soluto em curto prazo: uniformidade do canal e da vazão; proporcionalidade entre retenção pelos constituintes dos sedimentos e concentrações do soluto na coluna d'água; e baixa variação das concentrações de nutrientes na coluna d'água devido à sua liberação pelos sedimentos.

Na metodologia da adição de nutrientes, solutos reativos, isto é, que integram processos assimilatórios ou dissimilatórios, são adicionados simultaneamente a solutos conservativos. Estes possibilitam a correção de variações nas concentrações dos nutrientes proporcionadas por entradas laterais ou subterrâneas de águas. O

plateau atingido pelo soluto reativo é simultâneo ao *plateau* atingido pelo soluto conservativo quando as três condições pontuadas anteriormente são respeitadas. O Stream Solute Workshop (1990) também disseminou o uso da métrica da velocidade de retenção (u_r), que representa a velocidade vertical com que o nutriente se desloca na interface água/sedimento e permite a comparação entre cursos d'água de diferentes portes (e.g., com profundidades e larguras contrastantes).

A técnica da adição de nutrientes possibilita a análise de diversos corpos hídricos em um curto período de tempo e apresenta baixo custo financeiro, fatores que resultam na sua frequente utilização (TANK; BERNOT; ROSI-MARSHALL, 2007). No entanto, Ensign & Doyle (2006) indicam suas três principais limitações. Primeiro, ao focar nas métricas relacionadas ao compartimento água, não possibilita o entendimento de mecanismos de retenção e transferência entre a biota dos rios e riachos. Segundo, ao considerar um intervalo de tempo e uma vazão específicos, ignora a importância da variabilidade hidrológica, como a influência das vazões nas eficiências de retenção. E por fim, a análise de um trecho específico de um rio ou riacho, agregada à dificuldade em extrapolar os dados para a análise da rede fluvial, desafia o entendimento da retenção na bacia hidrográfica como um todo. Atualmente, estudos consideram essas limitações e buscam cautela na interpretação dos resultados, sobretudo em face à variabilidade das características hidrológicas (DOYLE, 2005; DENT *et al.*, 2007; COVINO, 2017) e espaciais (GARDNER; MCGLYNN; MARSHALL, 2011; YE *et al.*, 2012; MARCÉ *et al.*, 2018) dos cursos de água.

Rios e riachos impactados pelo aporte de efluentes tratados geralmente apresentam concentrações de nutrientes superiores às de saturação, o que desrespeita as condições para determinação de S_w por adição de solutos (HAGGARD; STANLEY; STORM, 2005; GIBSON; MEYER, 2007). Neste caso, alternativamente, as métricas de retenção podem ser determinadas a partir do padrão longitudinal de declínio das concentrações ambientais de nutrientes a jusante do ponto de lançamento das ETEs (MARTÍ; GRIMM; FISHER, 1997). A metodologia foi validada por diferentes estudos (HAGGARD; STORM; STANLEY, 2001; POLLOCK; MEYER, 2001; HAGGARD; STANLEY; STORM, 2005; MARTÍ *et al.* 2004; GIBSON; MEYER, 2007) e permite o cálculo de métrica denominada S_{w-net} , distância líquida de retenção de nutrientes. As determinações de S_w e S_{w-net} seguem o mesmo raciocínio matemático, no entanto sua definição difere devido ao caráter contínuo do aporte de

nutrientes pelas ETEs. Enquanto S_w representa de fato a distância que o átomo de nutriente percorre na água até ser assimilado ou transformado pelos diferentes agentes, S_{w-net} representa o balanço entre átomos de nutrientes assimilados ou transformados e átomos liberados para a coluna d'água (MARTÍ; GRIMM; FISHER, 1997).

Os valores da distância e da velocidade de retenção (S_w e U_f ou S_{w-net} e U_{f-net}) oferecem uma medida da eficiência de utilização do nutriente, em que menores distâncias e maiores velocidades são indicativos de maior capacidade de retenção. Os diversos fatores que influenciam essa eficiência podem ser agrupados em duas principais categorias: bioquímica (processos mediados por bactérias, fungos, algas e macrófitas) e geomorfológica (e.g., propriedades físicas do canal do rio) (ENSIGN; DOYLE, 2006). A primeira se correlaciona diretamente com a retenção, visto que engloba todos os processos bioquímicos pelos quais ela ocorre, como a produção primária e a respiração, autotrófica e heterotrófica (VALLET; CRENSHAW; WAGNER, 2002; HALL; TANK, 2003; WEBSTER *et al.*, 2003; RODRÍGUEZ-CARDONA; WYMORE; MCDOWELL, 2016; BALESTRINI *et al.*, 2018). A segunda caracteriza o transporte de nutrientes, e, portanto, sua disponibilidade para que a retenção ocorra. As dimensões do canal (e.g., profundidade e largura) e as zonas de armazenamento temporário são componentes da categoria geomorfológica comumente empregados para caracterizar a eficiência de retenção (PETERSON *et al.*, 2001; GRIMM *et al.*, 2005; WEIGELHOFER; WELTI; HEIN, 2013; CUNHA *et al.*, 2018).

As dimensões do canal do corpo hídrico fornecem a razão entre o volume de água e a área superficial do sedimento por unidade de comprimento. Quanto maior esta relação, menor é a superfície de interação entre água e sedimento. As dimensões influenciam também a velocidade da água, de modo que maiores razões entre volume de água e área superficial do sedimento propiciam maiores velocidades e, conseqüentemente, menor tempo de interação entre água e sedimento. As zonas de armazenamento temporário, por sua vez, são caracterizadas por maior tempo de residência da água, provocado, por exemplo, pela existência de macrófitas ou piscinas naturais nas laterais do curso principal do riacho ou rio. Desse modo, a existência de zonas de armazenamento temporário pode favorecer a interação entre água e os sítios reativos, propícios à retenção de nutrientes.

Martí e Sabater (1996) utilizaram da adição de SRP e amônio em diferentes trechos de dois riachos em Barcelona (Espanha). Os autores identificaram diferenças

nas retenções de SRP majoritariamente entre riachos e nas de amônio principalmente entre trechos de um mesmo riacho. As variações entre riachos provavelmente resultaram de diferentes disponibilidades de SRP, de modo que o corpo hídrico com menores concentrações ambientais do nutriente apresentou maiores eficiências de sua retenção. As variações entre trechos do mesmo riacho indicaram influência dos substratos distintos: um rochoso e outro arenoso, o que pode ter influenciado a distribuição das comunidades biológicas responsáveis pela retenção, por exemplo. Balestrini *et al.* (2018) também relacionaram a eficiência de retenção a características bioquímicas e geomorfológicas de riachos de Milão (Itália). Os autores determinaram valores da u_f de amônio e SRP, respectivamente, 9,8 e 4,4 vezes maiores para riacho dominado por macrófitas aquáticas em comparação a outro riacho sem vegetação. As macrófitas desempenham papel bioquímico e estrutural/morfológico na retenção de nutrientes, pois atuam na assimilação de fósforo e nitrogênio tanto na coluna d'água quanto no sedimento, representam suporte para outras comunidades biológicas, promovem o acúmulo de matéria orgânica na camada bentônica, e aumentam o tempo de residência da água.

Hall e Tank (2003) analisaram a retenção de amônio e nitrato em 11 riachos de Wyoming (EUA) e reportaram correlação significativa com o metabolismo aquático. A produção primária bruta e a respiração ecossistêmica explicaram 82% da variação da u_f do amônio, enquanto a produção primária bruta explicou 75% da variação da u_f do nitrato. Valett, Crenshaw e Wagner (2002) conduziram adições de SRP em cursos d'água da Carolina do Norte (EUA) localizados em bacias com cobertura de vegetação antiga (idade > 400 anos) e mais recente (idade entre 75 e 100 anos). A u_f média de SRP nos riachos de vegetação de maior idade foi de $0,18 \pm 0,05 \text{ mm s}^{-1}$, enquanto para riachos de menor idade foi de $0,04 \pm 0,02 \text{ mm s}^{-1}$. A maior eficiência de retenção do nutriente em corpos hídricos de bacias de vegetação antiga foi explicada pela maior presença de madeira (i.e., galhos e material lenhoso) em seus cursos. Esta possivelmente favoreceu a atividade de microrganismos heterotróficos tanto pela provisão de matéria orgânica quanto pelo fornecimento de superfície de aderência para os sedimentos finos e para os próprios microrganismos. Rodríguez-Cardona, Wymore e McDowell (2016) também relacionaram a eficiência de retenção à atividade de microrganismos heterotróficos em cursos d'água de New Hampshire (EUA). Neste caso, as u_f de nitrato se correlacionaram positivamente com as concentrações de

carbono orgânico dissolvido ($r^2 = 0,56$ e $p = 0,001$) e com as razões entre concentrações de carbono orgânico dissolvido e de nitrato ($r^2 = 0,54$ e $p = 0,001$).

Em estudo de 12 riachos de diferentes biomas norte-americanos, Peterson *et al.* (2001) apontaram correlação positiva significativa entre as S_w de amônio e as vazões ($r^2 = 0,71$ e $p < 0,01$). Desse modo, os fatores hidrológicos que controlavam a profundidade e a velocidade do curso d'água foram considerados determinantes para a eficiência de retenção do nutriente. Cunha *et al.* (2018) estudaram os efeitos do aumento do tempo de detenção hidráulica na retenção de amônio e SRP em riacho tropical canalizado. A instalação de barramento foi responsável por aumento da lâmina da água e diminuição de sua velocidade a montante. Os autores determinaram que acréscimo de 41% do tempo de detenção conduziu à diminuição de 28% na S_w de amônio e de 45% na S_w de SRP, ou seja, houve incremento da eficiência de retenção. Os resultados indicaram para a possível efetividade de medidas de gerenciamento e restauração de sistemas fluviais baseadas no aumento do tempo de detenção hidráulica quando se objetiva potencializar a retenção de formas nitrogenadas e fosfatadas.

Além de propiciarem a identificação dos agentes do transporte e da retenção de nutrientes em sistemas fluviais, as métricas da espiral também possibilitam a avaliação da ação humana sobre esses processos (GRIMM *et al.*, 2005; MULHOLLAND *et al.*, 2008; WEIGELHOFER; WELTIA; HEINB, 2013; SHEIBLEY; DUFF; TESORIERO, 2014; LI *et al.* 2020; CUNHA *et al.*, 2020). Grimm *et al.* (2005) conduziram adições de nitrato em cursos d'água de bacias urbanizadas e preservadas na região sudoeste dos EUA. As S_w para os rios urbanos variaram de 294 a 1.245 m, superiores às S_w de 67 e 90 m determinadas para os dois rios de referência. Weigelhofer, Weltia e Heinb (2013) compararam cursos d'água preservados, restaurados e canalizados, os dois últimos em bacia predominantemente agrícola, todos no nordeste da Áustria. Rios preservados e restaurados apresentaram valores da S_w de amônio estatisticamente semelhantes, assim como da v_f , com média de 330 m e $2,7 \times 10^{-5} \text{ m s}^{-1}$, respectivamente. Os rios canalizados, afetados pelo aporte crônico de nutrientes da atividade agrícola, apresentaram menor eficiência de retenção, com S_w e v_f médias de amônio de 2.500 m e $1,1 \times 10^{-5} \text{ m s}^{-1}$, respectivamente.

Li *et al.* (2020) conduziram cinco medições em riacho de bacia dominada pela atividade agrícola e por florestas plantadas na cidade de Hefei (China). Os valores da

S_w de amônio e SRP indicaram que o curso d'água atuou como fonte e não sumidouro dos nutrientes. Cunha *et al.* (2020) conduziram adições de amônio e SRP em 12 riachos tropicais no Brasil e na Argentina, em bacias de diferentes porcentagens de ocupação por agricultura. Os autores constataram que os valores médios das S_w de amônio e SRP em riachos de bacias dominadas pela agricultura foram cerca de três vezes maiores que os observados em bacias pouco impactadas pela atividade. O lançamento de efluentes tratados também apresenta implicações para o transporte e a retenção de nutrientes, exemplos que são apresentados em destaque no item seguinte, por se tratar do tema central do presente estudo.

3.3 Estações de Tratamento de Esgoto e seus impactos aos corpos de água receptores

3.3.1 Definições gerais, níveis de tratamento e impactos dos efluentes tratados aos cursos d'água

A constituição do esgoto bruto varia a depender de sua origem, que pode ser doméstica, comercial ou industrial. Os esgotos domésticos são em maior parte constituídos de água. Demais constituintes, nas formas dissolvida ou suspensa, orgânica ou inorgânica, e biológica, representam cerca de 0,1% de sua composição. Esta parcela pode provocar a poluição dos corpos hídricos e, portanto, deve ser tratada antes do lançamento (VON SPERLING, 2007). Os alvos prioritários no contexto do tratamento dos esgotos são os sólidos suspensos, a matéria orgânica biodegradável, os patógenos, os nutrientes, a matéria orgânica refratária, os metais pesados e os sólidos inorgânicos dissolvidos (TCHOBANOGLIOUS; BURTON; STENSEL, 2003).

O tratamento dos esgotos inclui processos físicos, químicos e biológicos, que visam à separação de fases (sólida, líquida e gasosa) e à transformação dos poluentes em formas inócuas ou que possam ser segregadas da massa líquida (FORESTI, 2013). Os processos físicos apresentam como premissa a separação de constituintes de características semelhantes, de modo a melhorar o desempenho de operações de tratamento subsequentes. Por exemplo, têm-se a sedimentação e a flotação, que possibilitam a separação de sólidos suspensos, a serem tratados e dispostos adequadamente. Os processos químicos visam alterar características dos poluentes,

de modo a facilitar sua remoção. São exemplos a precipitação química, que promove a transformação de sólidos dissolvidos em precipitados, e a desinfecção química, que inativa organismos patogênicos.

Os processos biológicos de tratamento dos esgotos podem ocorrer em condições aeróbias, anaeróbias ou anóxicas e são caracterizados pelo crescimento da biomassa a partir de reações bioquímicas que liberam energia. Em ambiente aeróbio, a matéria orgânica é convertida em dióxido de carbono e água, o nitrogênio amoniacal é convertido em nitrito e nitrato, e o sulfeto em sulfato. Em ambiente anaeróbio, a matéria orgânica é convertida em metano e dióxido de carbono, e o sulfato é convertido em sulfeto de hidrogênio ou no íon HS^- . Em ambiente anóxico, nitrito e nitrato são convertidos principalmente em gás nitrogênio a partir da sintetização de compostos orgânicos e inorgânicos.

Os esgotos podem ser tratados em níveis preliminar, primário, secundário e terciário. O tratamento preliminar objetiva a remoção de partículas grosseiras em suspensão e areia e está presente em todos os sistemas de tratamento (FORESTI, 2013). Suas estruturas geralmente são grades, peneiras estáticas ou rotativas, caixas de areia e depósitos de óleos e graxas. O tratamento primário visa a remoção de partículas naturalmente sedimentáveis ou flotáveis, as quais formam o lodo primário, que deve ser digerido e desaguado anteriormente a sua adequada disposição.

O tratamento secundário dos esgotos apresenta como principal característica a estabilização da matéria orgânica, suspensa ou dissolvida, por processos bioquímicos. Há uma diversidade de configurações para seus sistemas: podem apresentar reatores aeróbios, anaeróbios e/ou anóxicos; ser alimentados continuamente, intermitentemente ou em bateladas; possibilitar o crescimento da biomassa em suspensão, leito fixo ou móvel; e apresentar regime de escoamento de mistura ou pistonado. O lodo proveniente deste nível de tratamento pode ser estabilizado no próprio reator ou necessitar de digestão posterior, também pode ser recirculado para elevar as eficiências de remoção de matéria orgânica. Dentre os diversos exemplos de sistemas de tratamento secundário, têm-se os lodos ativados, os reatores UASB e as lagoas de estabilização.

O nível terciário de tratamento, por sua vez, promove a remoção de macronutrientes, além de poluentes específicos, remanescentes do tratamento secundário, como pesticidas e fármacos. A desinfecção, responsável pela remoção de patógenos, é classificada como tratamento terciário (TCHOBANOGLIOUS;

BURTON; STENSEL, 2003) e pode ocorrer por meio de cloração, ozonização, radiação ultravioleta ou ultrassom, por exemplo.

A remoção de fósforo via processo físico-químico pode ser obtida a partir da adição de sais de metais, como cálcio, alumínio e ferro, que precipitam ao formarem compostos fosfatados. O uso de sais de ferro é comum devido ao seu baixo custo e à geração de lodos com condições satisfatórias para o posterior desaguamento (YEOMAN *et al.*, 1988; PARSONS; SMITH, 2008). Sais de alumínio são precipitadores eficazes, pois permitem que o fósforo não seja liberado durante a recirculação ou o tratamento do lodo, geram menor volume de lodos comparado ao uso de outros produtos químicos e exigem menor atenção ao ajuste de pH (YEOMAN *et al.*, 1988). Os sais de cálcio geram elevado volume de lodo e requerem investimentos elevados em equipamentos, operação e manutenção, fatores que os fizeram cair em desuso (DAIGGER; SIGMUND, 1991; TCHOBANOGLOUS; BURTON; STENSEL, 2003).

A adição dos produtos químicos e a remoção do fósforo precipitado podem ocorrer por três diferentes métodos (TCHOBANOGLOUS; BURTON; STENSEL, 2003): pré-precipitação, coprecipitação e pós-precipitação. No primeiro, os produtos químicos são adicionados ao esgoto bruto e o fósforo precipita e sedimenta junto ao lodo primário. No segundo, os sais de metais são adicionados na entrada ou durante o tratamento secundário, de modo que o fósforo precipitado é eliminado junto ao lodo biológico. No terceiro método, o produto químico é adicionado ao efluente do tratamento secundário e o fósforo é removido em decantador ou filtro. O método da pós-precipitação é considerado mais eficaz devido à transformação de fósforo orgânico e polifosfatos em ortofosfatos no tratamento biológico, sendo os últimos mais facilmente removíveis por precipitação química (TCHOBANOGLOUS; BURTON; STENSEL, 2003).

A remoção biológica de fósforo pode ocorrer por meio de sistemas que favorecem a assimilação do nutriente pela biota aquática, como as lagoas de maturação e os alagados construídos, ou ainda pela implantação de reatores controlados. Nestes, geralmente os organismos acumuladores de fósforo (OAFs) são expostos a condições anaeróbias seguidas de condições aeróbias. Em ambiente anaeróbio, os OAFs assimilam ácidos graxos voláteis por meio da utilização de energia armazenada em polifosfatos intracelulares e de matéria orgânica biodegradável disponível no meio (DANESHGAR *et al.*, 2018). Este processo biológico resulta no armazenamento celular de polihidroxialcanoatos (PHAs) e na

liberação de ortofosfatos no efluente, o qual é encaminhado ao reator aeróbio ou anóxico. Na presença de oxigênio ou nitrito, os OAFs metabolizam os PHAs e geram energia para crescimento bacteriano e para assimilação de ortofosfatos do ambiente.

Os OAFs se aproveitam do substrato rico em ortofosfato no reator aeróbio para armazenar o nutriente em quantidade excedente à necessária, mecanismo conhecido como *luxury uptake* (DANESHGAR *et al.*, 2018). Desse modo, há maior armazenamento de ortofosfatos pelos OAFs em reator aeróbio ou anóxico do que sua liberação em reator anaeróbio. Os OAFs em parte são recirculados para o ambiente ausente de oxigênio e a parte excedente é removida junto ao lodo. O mecanismo de *luxury uptake* representa vantagem competitiva dos OAFs em relação a outros organismos heterotróficos (BUNCE *et al.*, 2018), com exceção principalmente dos organismos acumuladores de glicose (OAGs). A coexistência de OAFs e OAGs em reatores aeróbios ou anóxicos geralmente resulta em baixa eficiência de remoção de fósforo (OEHMEN *et al.*, 2007). As vantagens da remoção biológica de fósforo em relação à remoção físico-química são a não utilização de produtos químicos, a menor produção de lodo e a geração de biosólidos mais facilmente reutilizáveis, no entanto seus efluentes geralmente apresentam maiores concentrações de fósforo total (DANESHGAR *et al.*, 2018).

O sistema mais usual para remoção de nitrogênio dos esgotos combina os processos de nitrificação e desnitrificação, de modo a promover a geração de gás nitrogênio (MCCARTY, 2018). A nitrificação pode ocorrer juntamente ao tratamento biológico da matéria orgânica, sendo necessário que o sistema seja projetado para tanto, com fornecimento adequado de oxigênio (VON SPERLING, 2007) e tempo de detenção hidráulica ampliado (TCHOBANOGLIOUS; BURTON; STENSEL, 2003). Também podem ser previstos flutuadores pós tratamento biológico, de modo que promovam a nitrificação. Caso essas etapas não sejam seguidas de processo de desnitrificação, tem-se somente a transformação do nitrogênio amoniacal, sendo nitrito e nitrato lançados ao corpo receptor juntamente ao efluente final. Para ocorrência da desnitrificação, é necessária a existência de reator anóxico, que pode ser posicionado antes ou após reator aeróbio. No primeiro caso, o substrato orgânico do afluente doa o elétron necessário para a oxirredução do nitrato, já no segundo caso o elétron provém de decaimento endógeno (TCHOBANOGLIOUS; BURTON; STENSEL, 2003). A temperatura e a idade do lodo são fatores relevantes para o funcionamento adequado do sistema de nitrificação e desnitrificação (KAUFMAN;

MAJCHEREK; KLACZYNSKI, 2006). Temperaturas abaixo de 15°C tendem a diminuir a eficiência de remoção de nitrogênio, efeito que pode ser minimizado com idades do lodo acima de 20 dias (KAUFMAN; MAJCHEREK; KLACZYNSKI, 2006).

Os processos de nitrificação e denitrificação também podem ser utilizados para a remoção biológica de nitrogênio. Em reator aeróbio, o crescimento de bactérias oxidadoras de amônio em nitrito é favorecido em relação ao das bactérias oxidadoras de nitrito em nitrato, de modo que o nitrito gerado seja desnitrificado em reator anóxico subsequente. A transformação de amônio em nitrito requer menor gasto energético em aeração do que a de amônio em nitrato (MCCARTY, 2018; WINKLER; STRAKA, 2019). Além disso, a desnitrificação a partir do nitrito, e não do nitrato, é mais rápida e consome menor quantidade de matéria orgânica (MCCARTY, 2018; WINKLER; STRAKA, 2019). No entanto, o controle operacional biológico deste tipo de sistema é o principal fator que dificulta sua escolha para a remoção de nitrogênio (WINKLER; STRAKA, 2019).

O uso de bactérias anammox expostas, respectivamente, a ambientes aeróbio e anóxico, também representa alternativa para a remoção de nitrogênio. Na presença de oxigênio, parte do amônio é convertido em nitrito; na ausência, o nitrito gerado e o amônio remanescente são transformados pelas bactérias anammox em gás nitrogênio. Atualmente, este processo é utilizado em escala real como auxiliar de outros processos de remoção de nutrientes. Suas principais vantagens em relação ao método usual de nitrificação e desnitrificação são a não utilização de carbono orgânico, menor consumo de energia com aeração, menor produção de lodo e menores emissões de CO₂ e N₂O (WINKLER; STRAKA, 2019). No entanto, sua principal desvantagem é a geração de efluente com concentrações ainda elevadas de nitrogênio amoniacal, o que, em conjunto com outros fatores, limita seu uso como via principal de remoção de nitrogênio.

Países em desenvolvimento buscam a universalização da coleta e do tratamento dos esgotos, de modo que a remoção de nutrientes, em muitos casos, ainda é considerada não prioritária (VON SPERLING, 2007; AWAD; ALALM; ETRIBY, 2019). As ETEs brasileiras, quando existentes, comumente atingem o nível secundário de tratamento (ANA, 2020), que não contempla unidades projetadas especificamente para a remoção de nutrientes (VON SPERLING; CHERNICHARO, 2002; OLIVEIRA; VON SPERLING, 2005). Países desenvolvidos comumente apresentam elevadas porcentagens de população atendida por coleta e tratamento

dos esgotos (JONES *et al.*, 2021), o que possibilita maior enfoque na remoção de nutrientes. Na União Europeia, por exemplo, concentrações máximas de lançamento de nutrientes foram estabelecidas em 1991, o que incentivou a implantação de sistemas de remoção biológica de fósforo e nitrogênio (OLESZKIEWICZ; BARNARD, 2006). Nos Estados Unidos, a Agência de Proteção Ambiental (EPA) mapeou, entre os anos de 2019 e 2021, as tecnologias e ajustes operacionais que propiciaram a remoção eficaz e economicamente viável dos nutrientes em estações públicas de tratamento de esgoto (EPA, 2023). A maior parte das estações que alcançaram conjuntamente concentrações de nitrogênio total menores que 8 mg L^{-1} e de fósforo total menores que 1 mg L^{-1} em seus efluentes tratados otimizaram o sistema convencional de lodos ativados para remoção dos nutrientes.

A implantação de ETEs permite a melhoria ou a estabilização da qualidade da água de corpos hídricos antes em contínuo processo de degradação gerado pelo aporte do esgoto bruto. Mas-Ponce *et al.* (2021) apontaram que a implantação de 13 ETEs na bacia hidrográfica do rio Besòs (Espanha), entre os anos de 2000 e 2018, resultou na diminuição das concentrações de amônio no corpo hídrico e gerou melhoria do IMBWP (*Iberian Biomonitoring Working Party*), índice biológico de qualidade da água. Em análise ao longo de 20 anos do rio Oria (Espanha), Arroita, Elosgi e Hall Jr. (2019) apontaram que, após implantação de sistema de tratamento, episódios de hipoxia passaram a ser raros, o que possibilitou a recolonização do corpo receptor por invertebrados e peixes.

No Brasil, Saad *et al.* (2015) analisaram o rio Baquirivu-Guaçu de 1983 a 2012 e constataram que a implantação da ETE Arujá em 2004 possibilitou a desaceleração da degradação do corpo hídrico. O índice de estado trófico, por exemplo, apresentou crescimento de 1998 a 2005 e a partir de 2006 se manteve estável. A bem sucedida recuperação do rio urbano Tamisa (Reino Unido) foi caracterizada pela universalização da coleta e do tratamento dos efluentes em sua bacia, com a implantação de 357 ETEs de maior porte (SHARMA; JOSHI; BOWES, 2021). Outro caso de sucesso, do riacho urbano Cheonggycheon em Seul (Coréia do Sul), envolveu a ampliação da capacidade da ETE cujos efluentes são lançados no corpo hídrico (VISWANATHAN; SCHIRMER, 2015). Entre 2002 e 2011, as concentrações de oxigênio dissolvido em suas águas variaram de menores que 4 mg L^{-1} para maiores que 6 mg L^{-1} e da demanda bioquímica de oxigênio variaram de maiores que 12 mg L^{-1} para menores que 5 mg L^{-1} .

Os benefícios da interrupção do lançamento dos esgotos brutos aos corpos hídricos são inquestionáveis. No entanto, mesmo os efluentes tratados ainda podem representar problemática ao funcionamento ecossistêmico do corpo receptor, por exemplo pelo aporte de nutrientes e de outros poluentes não removidos (ANDERSEN; LEWIS; SARGENT, 2004; EKKA *et al.*, 2006; POPOVA *et al.*, 2006; HICKS *et al.*, 2017; COOPER *et al.*, 2022; WANG *et al.*, 2022). Haggard e Stoner (2009) avaliaram dois períodos de operação da ETE Decatur (EUA), anteriormente e posteriormente a melhorias no sistema de remoção de fósforo. De 2003 a 2005, as concentrações de fósforo total lançadas apresentaram ampla variação (0,30 a 4,80 mg L⁻¹), enquanto de 2006 a 2007 o intervalo de variação foi reduzido (0,28 a 0,95 mg L⁻¹). O rio Tonghui (China) apresentou decréscimo da abundância de bactérias nitrificantes após melhorias no sistema de remoção de nitrogênio dos efluentes lançados em seu curso (WANG *et al.*, 2020). O uso de biologia molecular também indicou incremento na abundância de bactérias desnitrificantes e de amonificação do nitrito no corpo hídrico após redução do aporte de nitrogênio total nos efluentes tratados.

3.3.2 Influência do lançamento dos efluentes das ETEs sobre a espiral de nutrientes

O aporte excessivo de fósforo e nitrogênio por efluentes tratados pode afetar a dinâmica de retenção desses nutrientes no corpo d'água receptor. Em alguns casos, longas distâncias de retenção são reportadas, em outros os sistemas lóticos são apontados como fontes e não sumidouros de nutrientes (POLLOCK; MEYER, 2001; HAGGARD; STORM; STANLEY, 2001; MARTÍ *et al.*, 2004; HAGGARD; STANLEY; STORM, 2005; MERSEBURGER *et al.*, 2011; LEDFORD; KURZ; TORAN, 2021).

Estudos da retenção das formas nitrogenadas em corpos receptores de efluentes tratados apontam para uma geralmente maior eficiência de utilização do amônio em relação ao nitrato, com significativa ocorrência de nitrificação (MARTÍ *et al.*, 2004; HAGGARD; STANLEY; STORM, 2005). Já o processo de desnitrificação não é comumente reportado como relevante para a ciclagem do nitrogênio em trechos de corpos hídricos a jusante de ETEs (MARTÍ *et al.*, 2004; HAGGARD; STANLEY; STORM, 2005; ARNON; AVNI; GAFNY, 2015; BERNAL *et al.*, 2020). No entanto, a retenção de nitrato pode ser estimulada em corpos receptores de efluentes de sistema de tratamento com unidade de desnitrificação (GÜCKER; BRAUNS; PUSH, 2006).

Os efeitos do elevado aporte de SRP pelos efluentes tratados sobre a retenção do nutriente nos corpos receptores podem ser observados mesmo após melhorias nos sistemas de tratamento. Há indícios de que essas melhorias, com conseqüente declínio das concentrações do nutriente no efluente tratado e na coluna d'água do corpo receptor, podem resultar em liberação de SRP anteriormente armazenado pelos sedimentos (HAGGARD; STANLEY; STORM, 2005; GIBSON; MEYER, 2007; LEDFORD; KURZ; TORAN, 2021). Os estudos de casos a seguir detalham esta situação e as demais anteriormente citadas.

Haggard, Stanley e Storm (2005) avaliaram a retenção de nutrientes no riacho Columbia Hollow (EUA) a jusante do lançamento de efluentes tratados. As S_{w-net} SRP no corpo receptor variaram entre 6,8 e 13,4 km, enquanto em riachos da mesma bacia hidrográfica, não impactados pelo aporte crônico de nutrientes, as S_w SRP variaram entre 0,2 e 0,9 km. De oito campanhas de campo realizadas, duas apontaram para liberação de SRP, ao invés de retenção. As duas ocasiões também foram as que registraram menores concentrações de SRP no efluente tratado. As concentrações de amônio diminuíram ao longo do trecho a jusante da ETE, indicativo da retenção do nutriente, enquanto as concentrações de nitrato aumentaram ao longo do mesmo trecho. Tal resultado apontou para a possível ocorrência significativa de nitrificação, que de fato foi comprovada pelos autores por modelagem específica. A ausência de episódios de retenção líquida de nitrato apontou para elevado aporte do nutriente aos corpos hídricos a jusante do estudado. No riacho Spavinaw, por exemplo, cujo único tributário é o Columbia Hollow, foi observada baixa eficiência de retenção de nitrato, com variação das S_{w-net} entre 3,1 e 12,0 km (HAGGARD; STORM; STANLEY, 2001).

Pollock e Meyer (2001) analisaram a retenção de SRP no riacho Big (EUA), que recebia efluentes industriais tratados. As S_{w-net} estiveram entre 15 e 138 km, valores centenas de vezes superiores aos de riachos não afetados por fontes pontuais de poluição, na mesma região geográfica do corpo hídrico estudado. As S_{w-net} se correlacionaram diretamente às concentrações de SRP no riacho, indicativo da saturação da capacidade de assimilação e transformação do nutriente e do seu conseqüente transporte para corpos d'água a jusante.

Gibson e Meyer (2007) avaliaram a retenção de nutrientes no rio Chattahoochee (EUA) a jusante do lançamento do efluente da ETE Camp Creek. Os intervalos de variação das S_{w-net} de SRP, amônio e nitrato foram de 11 a 85 km, 6,8 a 20,0 km e 13 a 60 km, respectivamente. As v_{f-net} de SRP e amônio foram menores que

as de riachos de referência e semelhantes às de rios de menor porte que o estudado, também receptores dos efluentes de ETEs. Já as U_{f-net} de nitrato não apresentaram diferenças significativas em relação aos corpos hídricos de referência e aos com aporte crônico de nutrientes.

Martí *et al.* (2004) analisaram as retenções de nutrientes em 15 riachos que recebiam efluentes tratados na Catalunha (Espanha). Os resultados apontaram que os trechos a jusante do lançamento das ETEs se comportaram como fontes de nutrientes em 27% dos casos para amônio, em 35% para nitrato e em 29% para SRP. Quando retenções dos nutrientes foram observadas, as S_{w-net} variaram de 0,08 a 26,92 km para amônio, de 0,14 a 31,90 km para nitrato e de 0,14 a 14,25 km para SRP. De modo geral, as S_{w-net} foram cerca de 10 vezes superiores às de riachos de referência de vazões semelhantes às estudadas. Em 40% dos casos, declínio nas concentrações de amônio ao longo dos trechos a jusante das ETEs foi acompanhado de aumento nas concentrações de nitrato, indicativo de nitrificação. As elevadas S_{w-net} de nitrato, agregadas ao fato de os corpos receptores terem se comportado como fontes de nitrogênio inorgânico dissolvido em 31% dos casos, apontaram para a não ocorrência de desnitrificação de modo significativo.

Merseburger *et al.* (2011) avaliaram o riacho La Tordera (Espanha), de bacia florestada e impactado por efluentes tratados. As eficiências de retenção de amônio e SRP em trecho a jusante do lançamento da ETE foram menores que as de trecho a montante. Para o amônio, a média das S_w a montante foi de 670 m, enquanto a média das S_{w-net} a jusante foi de 2.585 m. Para o SRP, a média das S_w a montante foi de 980 m, já a jusante a média das S_{w-net} foi de 4.614 m. No caso do nitrato, o riacho não apresentou alterações significativas na retenção ao se compararem os trechos a montante e a jusante do lançamento.

Bernal *et al.* (2020) também estudaram o riacho La Tordera em trechos a montante e a jusante do lançamento dos efluentes tratados. No estudo, as U_f de nitrogênio inorgânico dissolvido e SRP a montante foram majoritariamente nulas, indicativo de equilíbrio entre liberação e retenção dos nutrientes. A jusante da ETE, para nitrogênio inorgânico dissolvido, 25% dos casos demonstraram retenção, 17% liberação e 58% equilíbrio entre retenção e liberação. Já para SRP, 12% dos casos demonstraram retenção e os demais indicaram equilíbrio. Os autores também analisaram a dinâmica de transporte e utilização dos nutrientes em diferentes períodos do dia. Episódios de retenção de nitrogênio inorgânico dissolvido no trecho a jusante

da ETE foram observados somente em período noturno, provavelmente relacionados a menores concentrações de OD e valores do potencial de redução (ORP) em relação ao período diurno. O resultado indicou a possibilidade de o processo de desnitrificação ser o principal responsável pela retenção do nitrogênio inorgânico dissolvido. No entanto, como esta foi observada em apenas 37% das medições noturnas, a relevância do processo para o ciclo do nitrogênio no corpo receptor foi considerada limitada.

Gücker, Brauns e Push (2006) avaliaram dois riachos na Alemanha, Erpe e Demmitzer Mill Brook (DMB). O primeiro recebia efluentes de tratamento terciário e o segundo de tratamento secundário. Nos trechos a jusante das ETEs, as U_{f-net} do amônio, nitrato e SRP foram em maioria superiores no riacho Erpe em relação ao DMB, com apenas uma exceção, quando as U_{f-net} do amônio foram relativamente semelhantes entre riachos. No riacho Erpe em relação ao DMB, as U_{f-net} foram superiores em cerca de 0,5 a 5,5 mm s^{-1} para o amônio, de 0,50 a 2,75 mm s^{-1} para o nitrato, e de 0,5 a 2,5 mm s^{-1} para o SRP. Desse modo, as eficiências de retenção dos nutrientes foram aparentemente superiores no trecho do riacho que recebia efluentes tratados em nível terciário. A capacidade de assimilação e transformação do nitrato também foi considerada superior em trecho a jusante do lançamento dos efluentes tratados no rio Erpe do que em trecho a montante. As S_{w-net} do nitrato, por exemplo, diminuíram cerca de 25 a 65% no trecho a jusante em relação às S_w no trecho a montante. Esse estímulo à utilização do nutriente provavelmente resultou da presença de matéria orgânica lábil e de bactérias desnitrificantes nos efluentes do tratamento terciário, que possuía unidade de desnitrificação.

Arnon, Avni e Gafny (2015) compararam as métricas da espiral de nutrientes no riacho Yarqon (Israel) para dois períodos distintos: 2002 a 2003 e 2010 a 2012. No primeiro, os efluentes lançados ao corpo hídrico eram tratados em nível secundário. No período mais recente, o nível de tratamento passou a ser terciário. Anteriormente à melhoria, a média das U_{f-net} de amônio era de 0,0027 mm s^{-1} em trecho a jusante do lançamento, passando a 0,135 mm s^{-1} após a melhoria. Para o SRP, o aumento da média das U_{f-net} foi de 0,024 para 0,153 mm s^{-1} , e para o nitrato foi de 0,014 para 0,145 mm s^{-1} . Apesar da melhora na qualidade da água do riacho, os autores apontaram para o aporte ainda excessivo de fósforo e nitrogênio ao corpo hídrico. As S_{w-net} dos nutrientes observadas no período mais recente, por exemplo, ainda eram superiores a jusante do lançamento em relação à montante.

Ledford, Kurz e Toran (2021) analisaram a retenção de nutrientes no riacho Wissahickon (EUA) em dois trechos. O primeiro, mais a montante, recebia efluentes da ETE Upper Gwynedd. O segundo recebia efluentes da ETE Ambler, que lançava menores vazões e concentrações de nutrientes em relação à anterior. As S_{w-net} de nitrato para o primeiro trecho foram maiores que para o segundo, com variações entre 7,9 e 16,9 km e 6,7 e 9,0 km, respectivamente. As U_{f-net} de nitrato foram estatisticamente maiores no segundo trecho em relação ao primeiro, com consequente confirmação da maior eficiência de retenção do nutriente no trecho que recebia menores concentrações deste. Para o SRP, o primeiro trecho apresentou retenção em três de cinco amostragens, enquanto o segundo apresentou em apenas uma de seis amostragens. Apesar dos dados não possibilitarem comprovação estatística, houve indício de funcionamento do corpo receptor como fonte de SRP principalmente no trecho que recebia menores concentrações deste nutriente.

4. MATERIAL E MÉTODOS

4.1 Caracterização da área de estudo, do plano de amostragem e da operação da ETE

São Carlos é uma cidade do interior do estado de São Paulo, com população estimada de 256.915 habitantes (2021), Índice de Desenvolvimento Humano Municipal (2010) de 0,805, PIB per capita (2020) de R\$ 47.701,04 e 98,4% (2010) dos domicílios com esgotamento sanitário adequado (IBGE, 2023). O município está inserido na bacia hidrográfica do rio Tietê, na sub-bacia hidrográfica do rio Jacaré-Guaçu e na microbacia hidrográfica do rio Monjolinho. No âmbito das Unidades Geográficas de Gerenciamento de Recursos Hídricos (UGRHs) do estado de São Paulo, São Carlos se localiza nas UGRHs Mogi-Guaçu e Tietê/Jacaré. A primeira engloba os distritos de Santa Eudóxia e Água Vermelha, com uso e ocupação do solo principalmente por atividade agropecuária. A segunda engloba a área urbana do município.

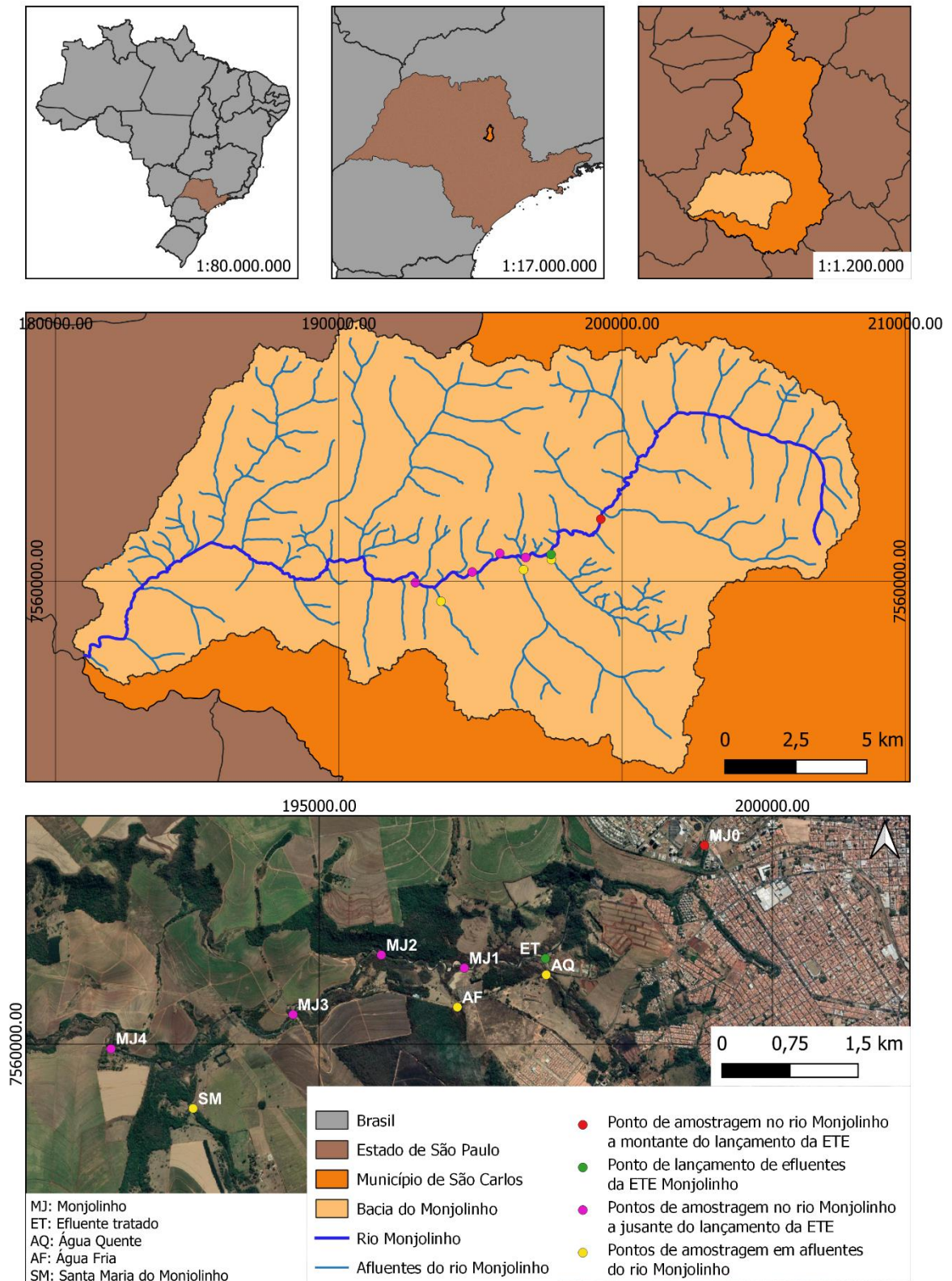
O rio Monjolinho, foco da pesquisa, tem sua nascente na Fazenda Santa Terezinha, percorre a área urbana do município e deságua no rio Jacaré-Guaçu. Por todo seu trajeto recebe vários afluentes, desempenha as funções de manancial superficial de captação, de gerador de energia por meio da Micro Central Hidrelétrica

do Monjolinho, e de corpo receptor dos efluentes tratados na ETE Monjolinho. Ao longo do desenvolvimento da cidade de São Carlos, o rio Monjolinho foi impactado por diversas atividades, como a produção de couro a partir da década de 1930, cujos efluentes não tratados eram lançados ao rio (NETO *et al.*, 2020). Além disso, o lançamento de efluentes domésticos não tratados, coletados na área urbana, também impactou o corpo hídrico por longo período de tempo. Os curtumes foram extintos devido a sua falta de rentabilidade econômica e a maior parte dos efluentes domésticos passou a ser tratada a partir de 2009, com a inauguração da ETE Monjolinho.

Para o presente estudo, foram estabelecidos cinco pontos de amostragem no Rio Monjolinho (Figuras 5 e 6), um a montante do lançamento dos efluentes tratados (MJ0), e quatro a jusante (MJ1, MJ2, MJ3 e MJ4). O MJ0 foi estabelecido priorizando a possibilidade de acesso ao longo do ano de amostragem e o MJ1 ao MJ4 foram os mesmos já monitorados em projetos anteriores do grupo de pesquisa. As distâncias entre os pontos MJ1, MJ2, MJ3 e MJ4 e o ponto de lançamento dos efluentes tratados (ET) foram de 1,2 km, 2,3 km, 4,1 km e 6,9 km, respectivamente. Daqui em diante, no entanto, o ponto de referência foi o MJ1, visto que a partir dele foi determinada a retenção dos nutrientes, conforme metodologia apresentada no item 4.3. Desse modo, as chamadas dos pontos a jusante da ETE em figuras e tabelas geralmente foram seguidas pela distância em relação ao MJ1 entre parênteses: MJ1 (0 km), MJ2 (1,1 km), MJ3 (2,9 km) e MJ4 (5,7 km). Ademais, foram estabelecidos pontos de amostragem em três tributários do rio Monjolinho: Água Quente (AQ), localizado entre a ETE e o MJ1; Água Fria (AF), entre MJ1 e MJ2; e Santa Maria do Monjolinho (SM), localizado entre MJ3 e MJ4.

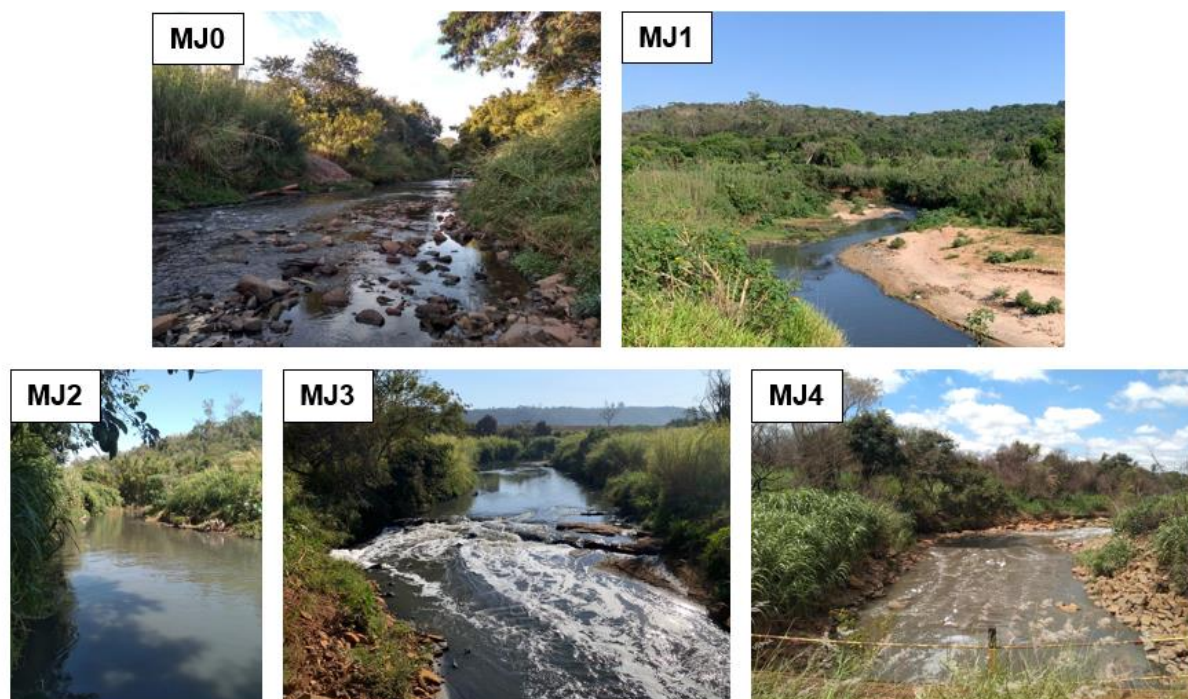
As oito campanhas de campo desta pesquisa, também chamadas de coletas ao longo do texto, ocorreram entre 07h e 12h e em condições meteorológicas favoráveis, isto é, sem a ocorrência de chuva. Todas foram realizadas em 2022, nos dias 31/03, 27/04, 07/06, 12/07, 02/08, 05/09, 05/10 e 09/11. Daqui em diante, são referidas, respectivamente, como mar/22, abr/22, jun/22, jul/22, ago/22, set/22, out/22 e nov/22.

Figura 5 - Mapa das localizações de São Carlos, da bacia hidrográfica do Rio Monjolinho, e dos pontos de amostragem.



Fonte: autora (2023).

Figura 6 - Fotos representativas dos pontos de amostragem no Rio Monjolinho. MJ0 representa o ponto a montante da ETE e MJ1 a MJ4 os pontos a jusante.



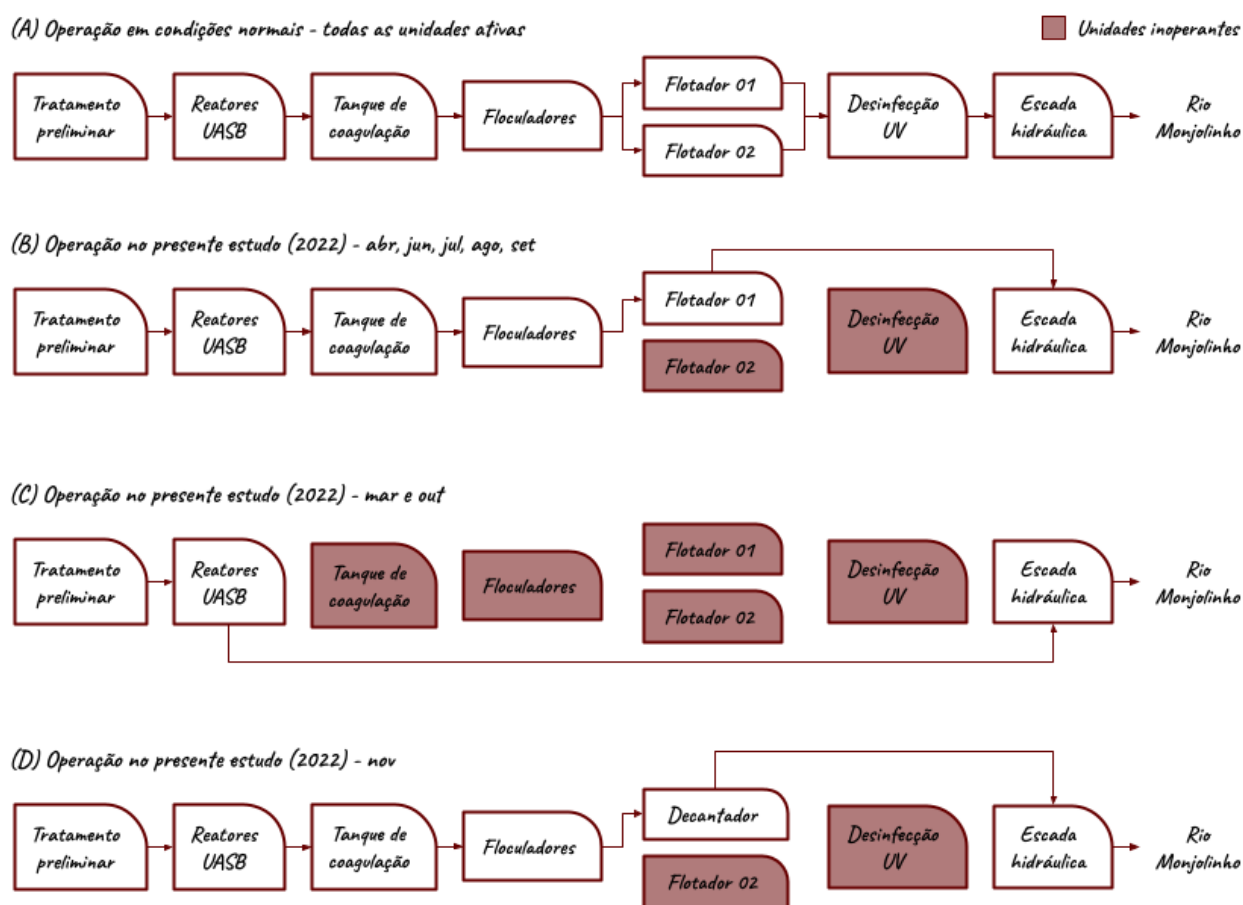
Fonte: autora (2023).

O esgoto gerado no município é encaminhado em sua maioria para três ETEs (SAAE SÃO CARLOS, 2023): Monjolinho, que atende à área urbana da cidade de São Carlos; Santa Eudóxia e Água Vermelha, responsáveis pelo esgoto gerado nos distritos de mesmos nomes. A ETE Monjolinho é composta por grades mecanizadas e desarenadores, que promovem o tratamento preliminar; dois reatores UASB para tratamento biológico; tanque de mistura rápida, dois módulos em paralelo de três floculadores cada, e dois flotadores por ar dissolvido, que promovem tratamento físico-químico; unidade de desinfecção por radiação ultravioleta; e por fim escada hidráulica. A operação da ETE em condições normais ocorre com todas essas unidades em funcionamento (Figura 7A). No entanto, durante o período de amostragem do presente estudo, a operação foi modificada, provavelmente devido a danos e processos de manutenção ocorridos nas unidades.

O modo de operação nos respectivos dias de coleta desta pesquisa foi obtido, de forma qualitativa, por meio de comunicação com a gerência da ETE. Em todas as ocasiões, a unidade de desinfecção estava desativada. Na maior parte das coletas, após tratamento biológico, o efluente seguiu para as etapas de coagulação, floculação e clarificação, sendo que nesta, apenas um dos dois flotadores estava ativo (Figura

7B). Em duas ocasiões (mar e out/22), o tratamento físico-químico estava inativo, de modo que o efluente seguiu dos reatores biológicos para o lançamento (Figura 7C). Em uma campanha de campo (nov/22), um flotorador estava inativo e o remanescente funcionou na verdade como estrutura de decantação (Figura 7D).

Figura 7 - Operação da ETE Monjolinho com todas as unidades ativas (A) e nas campanhas de campo do presente estudo (B, C e D).



Fonte: autora (2023).

4.2 Determinação das variáveis climatológicas, hidráulicas e de qualidade da água

A partir de dados da estação meteorológica do INMET (Instituto Nacional de Meteorologia) em São Carlos (OMM: 83726, latitude $-21,98$ ou $21^{\circ} 58' 48''$ S, longitude $-47,88$ ou $47^{\circ} 52' 48''$ O, e 859,77 m de altitude), foram compiladas as precipitações totais nos sete e 30 dias antecedentes às datas de cada coleta (Tabela 1). A maior

parte das campanhas de campo foram imediatamente antecedidas por pouca ou nenhuma precipitação, com exceção de jun/22, quando foram registrados 28 mm acumulados nos sete dias anteriores à coleta. As campanhas de jul/22 e ago/22 ocorreram em período característico de estiagem, com precipitação total, respectivamente, de 5,9 mm e nula, nos 30 dias antecedentes às coletas.

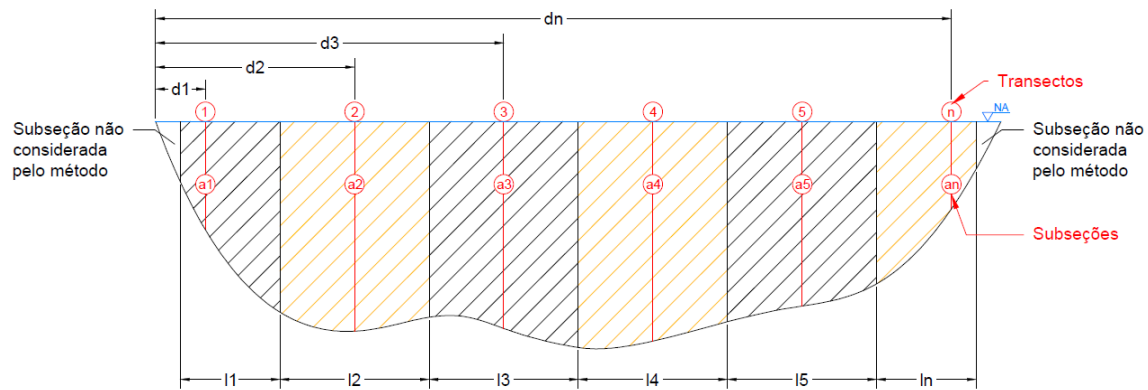
Tabela 1 - Precipitações totais nos sete dias e 30 dias anteriores às campanhas de campo.

Campanhas de campo	Precipitação total (mm) Sete dias anteriores	Precipitação total (mm) 30 dias anteriores
mar/22	0,5	57,2
abr/22	0,0	54,4
jun/22	28,0	34,1
jul/22	0,0	5,9
ago/22	0,0	0,0
set/22	0,0	28,1
out/22	6,3	85,4
nov/22	0,0	44,2

As vazões nos pontos MJ0 e MJ4 no rio Monjolinho e nos tributários AQ, AF e SM foram determinadas por meio de molinete hidrométrico (SANTOS *et al.*, 2001). Nos demais pontos do rio Monjolinho, as vazões foram determinadas indiretamente: em MJ2 e MJ3, pela subtração das vazões medidas em MJ4 e SM; e em MJ1, pela subtração das vazões em MJ2 e AF.

Para a medição de vazão pelo molinete hidrométrico, em diversos transectos da seção transversal de interesse no corpo hídrico (Figura 8), foram obtidas a profundidade, a distância em relação ao ponto de referência na margem e a velocidade média da água. O método da meia seção (Equações 1 a 5) foi utilizado para cálculo da vazão e da velocidade nos pontos de interesse.

Figura 8 - Representação do método da meia seção para cálculo da vazão e da velocidade de uma seção transversal de corpo hídrico.



Fonte: adaptado de Santos *et al.* (2001).

$$l_i = (d_{i+1} - d_{i-1}) / 2 \quad (1)$$

$$a_i = l_i \cdot p_i \quad (2)$$

$$q_{a_i} = \bar{v}_{a_i} \cdot a_i \quad (3)$$

$$Q = \sum_1^n q_{a_i} \quad (4)$$

$$v = Q / \sum_1^n a_i \quad (5)$$

[i] = identificação dos transectos e das subseções, de 1 a n;

[l_i] = largura da subseção (m);

[d_i] = distância do transecto ao ponto de referência na margem (m);

[a_i] = área da subseção (m²);

[p_i] = profundidade do transecto (m);

[q_{a_i}] = vazão na subseção (m³ s⁻¹);

[\bar{v}_{a_i}] = velocidade média no transecto (m s⁻¹);

[Q] = vazão na seção transversal (m³ s⁻¹);

[v] = velocidade na seção transversal (m s⁻¹).

Os parâmetros físico-químicos pH, oxigênio dissolvido (OD), condutividade elétrica, sólidos dissolvidos totais (SDT), turbidez, temperatura e ORP foram medidos *in situ* por meio de sonda multiparâmetros nos pontos do rio Monjolinho e em seus tributários. Foram coletadas, em frascos de polietileno, amostras de água em cada um dos pontos de interesse, sempre em duplicata. As amostras foram filtradas a vácuo em membranas GF/C de 0,45 μm e refrigeradas a 4°C até uma hora anterior às

análises. A concentração de carbono orgânico dissolvido (DOC) de cada amostra foi obtida pelo método da combustão após filtração e as análises de nutrientes dissolvidos foram realizadas conforme detalhes da Tabela 2. Todas as análises ocorreram no Laboratório de Biotoxicologia em Águas Continentais e Efluentes (BIOTACE), da EESC/USP.

Tabela 2 - Variáveis da qualidade da água, com suas unidades, métodos de análise, equipamentos e referências.

Parâmetro	Unidade	Método	Equipamento/ Referência
pH	-	Potenciometria	
Oxigênio dissolvido	% e mg L ⁻¹	Potenciometria	
Condutividade elétrica	mS cm ⁻¹	Condutimetria	Sonda multiparâmetros (Modelo HI 9829, HANNA Instruments, Woonsocket, RI, EUA)
Sólidos Dissolvidos Totais	mg L ⁻¹	Potenciometria	
Turbidez	UNT	Nefelometria	
Temperatura	°C	Potenciometria	
ORP	mV	Potenciometria	
Carbono Orgânico Dissolvido (DOC)	mg L ⁻¹	Combustão	TOC Shimadzu [®] / APHA (2017)
Nitrato (NO ₃ -N)	mg L ⁻¹	Ácido cromotrópico com conjunto de reagentes NitraVer [®] X Nitrate	Kit da Hach [®]
Amônio (NH ₄ -N)	µg L ⁻¹	Colorimetria	Espectrofotômetro Hach [®] / APHA (2017)
Fósforo Solúvel Reativo (SRP)	µg L ⁻¹	Digestão e Espectrofotometria 4.500 - P E	

4.3 Estimativa da retenção de nutrientes: atividades de campo, laboratório e modelagem matemática

O transporte e a retenção de nutrientes no rio Monjolinho foram estimados com base no conceito da espiral de nutrientes (NEWBOLD *et al.*, 1982; STREAM SOLUTE WORKSHOP, 1990). O lançamento dos efluentes da ETE foi considerado, para fins de modelagem, como ponto de adição de nutrientes e do íon cloreto (Cl⁻).

Após a determinação das concentrações dos nutrientes em laboratório, estas foram corrigidas por balanço de massas e pelo decaimento da condutividade elétrica a jusante da ETE. A primeira correção objetivou minimizar a influência dos tributários sobre as concentrações de nutrientes do rio Monjolinho. A segunda correção buscou eliminar o efeito de entradas laterais e subterrâneas de água. O parâmetro condutividade foi utilizado nesta correção, pois é diretamente proporcional às concentrações do íon cloreto. Este, por sua vez, é conservativo, de modo que o declínio de suas concentrações pode indicar diluição. Desse modo, as concentrações corrigidas dos nutrientes foram determinadas a partir das equações 6 e 7.

O tributário Santa Maria do Monjolinho estava inacessível na coleta de abr/22, de modo que suas concentrações de nutrientes e vazões na ocasião foram tomadas como a média desses parâmetros nas sete demais coletas.

$$C_{x'} = \frac{C_{Jx} \cdot Q_{Jx} - C_{Tx} \cdot Q_{Tx}}{Q_{Jx} - Q_{Tx}} \quad (6)$$

$$C_x = \frac{Cond_x}{Cond_0} \cdot C_{x'} \quad (7)$$

[x] = distância em relação ao primeiro ponto a jusante da ETE;

[C_{x'}] = concentração de nutriente em x, corrigida por balanço de massas;

[C_{Jx}] = concentração de nutriente em x, sem correção;

[C_{Tx}] = concentração de nutriente no tributário localizado imediatamente anterior a x;

[Q_{Jx}] = vazão em x;

[Q_{Tx}] = vazão no tributário imediatamente anterior a x;

[C_x] = concentração de nutriente em x, corrigida por balanço de massas e por diluição;

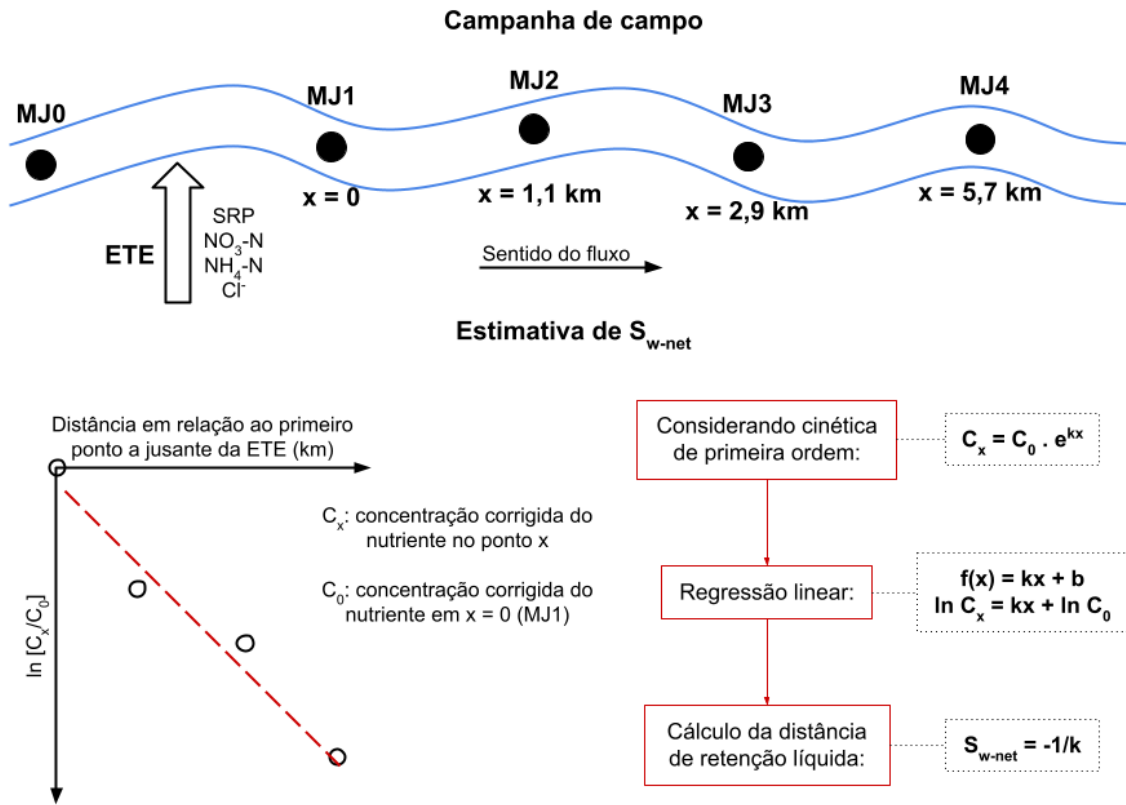
[Cond_x] = condutividade elétrica em x;

[Condo] = condutividade elétrica em $x = 0$.

A concentração corrigida de determinado nutriente (SRP, $\text{NO}_3\text{-N}$ ou $\text{NH}_4\text{-N}$) no ponto x a jusante do lançamento dos efluentes tratados (C_x) foi então dividida pela concentração corrigida deste nutriente no primeiro ponto a jusante da ETE (C_0). Os logaritmos naturais das razões encontradas foram plotados pela distância percorrida a partir do primeiro ponto a jusante da ETE (Figura 9). Em seguida, regressão linear foi obtida a partir desse conjunto de dados e o negativo do inverso de sua inclinação representou o valor de $S_{w\text{-net}}$ (Equações de 8 a 10). Essa metodologia foi inicialmente proposta por Martí, Grimm e Fisher (1997), e posteriormente validada por diferentes estudos (POLLOCK; MEYER, 2001; MARTÍ *et al.*, 2004; HAGGARD; STANLEY; STORM, 2005; BERNAL *et al.*, 2020). A $u_{f\text{-net}}$ foi determinada a partir da $S_{w\text{-net}}$ e da vazão e largura médias no trecho de interesse (Equação 11). Foram consideradas as regressões lineares com padrão de declínio de C_x/C_0 e desconsideradas as com padrão de aumento ou estabilidade.

A largura média a jusante da ETE, necessária ao cálculo de $u_{f\text{-net}}$, foi obtida pela média das larguras nos quatro pontos do trecho. Estas, por sua vez, foram determinadas por meio de aplicativo de smartphone para os pontos MJ1 a MJ3 e por medição com trena para MJ4. Para as quatro primeiras campanhas de campo, as medições por aplicativo não ocorreram, de modo que as larguras dos pontos de interesse foram determinadas pela média das larguras medidas nas quatro últimas campanhas de campo.

Figura 9 - Representação esquemática do procedimento de determinação da distância de retenção líquida (S_{w-net}) de nutrientes no rio Monjolinho. As campanhas de campo foram sucedidas por análises laboratoriais, as quais foram seguidas por determinação matemática das métricas da retenção de nutrientes.



Fonte: autora (2023).

$$C_x = C_0 \cdot e^{k \cdot x} \quad (8)$$

$$\ln \left(\frac{C_x}{C_0} \right) = k \cdot x \quad (9)$$

$$S_{w-net} = -1 / k \quad (10)$$

$$v_{f-net} = h \cdot u / S_{w-net} = Q / (S_{w-net} \cdot w) \quad (11)$$

$[C_x]$ = concentração corrigida de nutrientes (mg L^{-1} ou $\mu\text{g L}^{-1}$) na distância x (km) a partir do primeiro ponto a jusante da ETE;

$[C_0]$ = concentração de nutrientes (mg L^{-1} ou $\mu\text{g L}^{-1}$) no primeiro ponto a jusante da ETE;

$[k]$ = coeficiente de decaimento da concentração de nutrientes (km^{-1});

$[h]$ = profundidade média do trecho (m);

$[u]$ = velocidade média da água (m s^{-1});

[Q] = vazão média do trecho ($\text{m}^3 \text{s}^{-1}$);

[w] = largura média do trecho (m).

4.4 Análises estatísticas

A influência do efluente tratado nos parâmetros hidráulicos e de qualidade da água do rio Monjolinho foi investigada por meio do log da razão de resposta (RR), procedimento também realizado em estudos similares (FIGUEROA-NIEVES *et al.*, 2014; FINKLER, 2022). O valor de determinado parâmetro no primeiro ponto a jusante da ETE foi dividido pelo valor a montante, de modo a constituir a RR. Portanto, cada parâmetro de interesse apresentou oito razões de resposta, uma para cada campanha de campo. Os logaritmos dessas razões foram determinados e testados por teste t de Student bicaudal para uma amostra. O efeito do efluente tratado no parâmetro foi considerado significativo em caso de recusa da hipótese nula ($p < 0,05$), isto é, caso em que a média dos logs (RR) do parâmetro foi significativamente diferente de zero. Teste de Shapiro-Wilk foi aplicado às amostras anteriormente ao teste t, para verificar a condição de normalidade da distribuição. Foi constatado que amostras que não obedeciam a este critério apresentavam *outliers*. Desse modo, estes foram desconsiderados dessas amostras, que passaram a ser distribuídas normalmente e tiveram o teste t a elas aplicado.

Regressões lineares entre métricas da retenção de nutrientes (S_{w-net} e U_{f-net}) e parâmetros hidráulicos e de qualidade da água foram primeiramente testadas por meio do valor de significância p. Todas as funções matemáticas na forma $y = ax + b$, sendo y a métrica de retenção e x o parâmetro independente, foram determinadas, além de seus valores p. Em seguida, foram selecionadas e plotadas as funções com $p < 0,05$. Estas, por sua vez, foram testadas quanto às premissas da regressão linear, por meio da função *glm* no software R. Por fim, foram apresentadas apenas regressões que satisfizeram tanto ao critério de significância quanto ao das premissas. Foram testadas como variáveis independentes os parâmetros em MJ0 e também em MJ1.

A influência do tributário mais afetado por ação antrópica (Água Quente) sobre a retenção de nutrientes no rio Monjolinho foi verificada por procedimento semelhante ao descrito acima. Foram testadas as regressões lineares entre as métricas da retenção (variáveis dependentes) e as concentrações dos nutrientes no tributário

(variáveis independentes) e apresentadas as que satisfizeram tanto ao critério de significância quanto ao das premissas.

A possível influência da operação da ETE Monjolinho na variação da retenção de nutrientes no corpo receptor foi verificada por comparação entre o presente estudo e o de Finkler (2022). O pesquisador analisou, no período de mar/19 a jun/21, a retenção de nutrientes no mesmo trecho do rio Monjolinho a jusante da ETE. Na ocasião, a ETE Monjolinho encontrava-se com todas suas unidades de tratamento em funcionamento (Figura 7A), diferentemente da condição observada no presente estudo (Figuras 7B, 7C e 7D).

Boxplots com os dados de ambas as pesquisas foram confeccionados para S_{w-net} SRP e NH_4-N , U_{f-net} SRP e NH_4-N e concentrações não corrigidas destes nutrientes no primeiro ponto a jusante da ETE. Os *boxplots* foram construídos a partir da metodologia da mediana exclusiva e não foram comparados os dados de NO_3-N pois a metodologia de análise laboratorial do nutriente foi distinta entre os estudos.

Os dados de S_{w-net} , U_{f-net} e concentrações dos nutrientes em MJ1 do presente estudo e do estudo de Finkler (2022) foram verificados quanto ao critério de normalidade da distribuição pelo teste de Shapiro-Wilk. Amostras de distribuição não-normal possuíam *outliers*, que foram então desconsiderados, de modo que os dados passaram a ser distribuídos normalmente. Em seguida, para as métricas de retenção de SRP, foi aplicado teste t de Student bicaudal para uma amostra. O teste permitiu comparar as médias de S_{w-net} SRP e de U_{f-net} SRP do presente estudo com o único valor de cada uma dessas métricas apresentado em Finkler (2022). Para as demais comparações entre os dois estudos, foi aplicado o teste t de Welch bicaudal para amostras não pareadas. No caso, foi testada a diferença estatística ($p < 0,05$) entre o presente estudo e o de Finkler (2022) quanto às médias de S_{w-net} NH_4-N , U_{f-net} NH_4-N e concentrações de NH_4-N e de SRP no MJ1. A amostra de U_{f-net} NH_4-N do presente estudo apresentou distribuição normal mesmo com *outlier*. Desse modo, o teste t foi aplicado à amostra de dois modos: com e sem o *outlier*. Os testes de comparação entre estudos foram conduzidos sem a aplicação de filtros, como períodos hidrológicos.

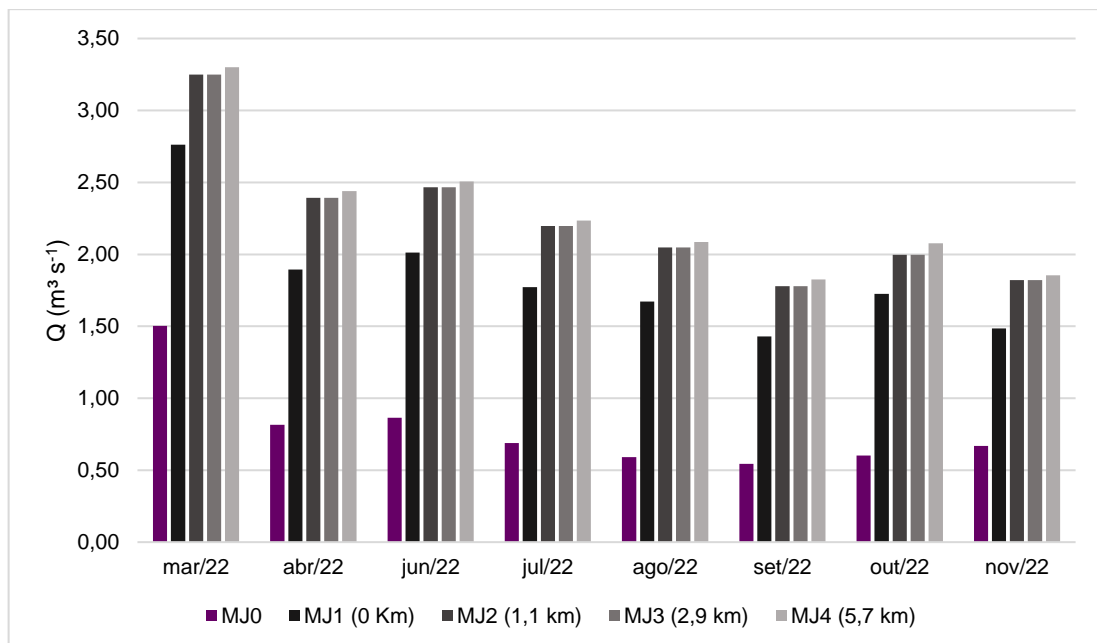
Gráficos e tabelas foram construídos por meio da ferramenta Excel e as análises estatísticas foram realizadas com uso do software R.

5. RESULTADOS

5.1 Características hidráulicas e de qualidade da água a montante e a jusante do lançamento dos efluentes da ETE Monjolinho

As vazões no rio Monjolinho a montante do lançamento dos efluentes tratados variaram entre 0,54 e 1,50 $\text{m}^3 \text{s}^{-1}$ ao longo das coletas (Figura 10). No primeiro ponto a jusante da ETE, as vazões variaram entre 1,43 e 2,76 $\text{m}^3 \text{s}^{-1}$. Desse modo, considerando individualmente as oito coletas efetuadas, as entradas dos efluentes e do tributário Água Quente geraram um incremento das vazões entre 84 e 187% no MJ1 em relação ao MJ0. Considerando o trecho a jusante da ETE, as vazões se alteraram principalmente entre os pontos MJ1 e MJ2, devido ao tributário Água Fria. No trecho entre MJ2 e MJ4 as vazões apresentaram menor variação.

Figura 10 - Vazões (Q , $\text{m}^3 \text{s}^{-1}$) determinadas ao longo do trecho analisado no rio Monjolinho (São Carlos, SP) nas diferentes campanhas de campo (mês/ano). Na legenda, as distâncias em relação ao ponto MJ1 são indicadas entre parênteses em quilômetros.



As variáveis de qualidade da água apresentaram, em sua maioria, alterações entre MJ0 e MJ1 (Tabela 3). Os valores a seguir apresentados foram padronizados no formato “média de todas as campanhas de campo \pm desvio padrão”. O OD a montante da ETE foi de $4,3 \pm 2,1 \text{ mg L}^{-1}$ e diminuiu para $1,8 \pm 1,2 \text{ mg L}^{-1}$ no primeiro

ponto a jusante. Ao final do trecho estudado, a concentração de OD foi de $3,6 \pm 1,6$ mg L⁻¹, portanto mais próxima à condição registrada a montante do lançamento. O pH e a temperatura apresentaram menor amplitude de variação entre os pontos a montante e a jusante da ETE quando comparados aos demais parâmetros. Para o pH, registraram-se valores de $6,86 \pm 0,22$ no MJ0 e $7,15 \pm 0,18$ no MJ4. A temperatura, por sua vez, foi de $20,0 \pm 2,2$ °C no MJ0 e de $20,7 \pm 2,7$ °C no MJ4.

A condutividade elétrica no primeiro ponto a jusante da ETE ($470,9 \pm 144,4$ µS cm⁻¹) foi cerca de três vezes superior à condutividade observada no ponto a montante ($143,9 \pm 26,3$ µS cm⁻¹). Os registros para esta mesma variável nos pontos MJ2, MJ3 e MJ4 foram menores que no MJ1, fornecendo indícios de autodepuração e diluição por entradas laterais e subterrâneas de água. O mesmo padrão foi observado para os SDT, com valores de $71,9 \pm 13,1$ mg L⁻¹ e $233,7 \pm 67,5$ mg L⁻¹ nos pontos MJ0 e MJ1, respectivamente. A turbidez aumentou cerca de seis vezes no primeiro ponto a jusante da ETE em relação ao ponto a montante. Apesar da tendência de diminuição ao longo do trecho a jusante da ETE, a turbidez em MJ4 ($41,9 \pm 14,1$ UNT) ainda foi cerca de cinco vezes superior à observada em MJ0 ($8,2 \pm 5,3$ UNT). Os valores de ORP também registraram contraste entre montante e jusante, sendo de $10,9 \pm 2,2$ mV em MJ0, $-5,6 \pm 9,6$ mV em MJ1 e $-6,7 \pm 5,0$ mV em MJ4.

Tabela 3 - Variáveis de qualidade da água ao longo do trecho analisado no rio Monjolinho (São Carlos, SP). Valores apresentados no formato “média de todas as campanhas de campo ± desvio padrão”. As distâncias em relação ao ponto MJ1 são indicadas entre parênteses em quilômetros.

(continua)

	MJ0	MJ1 (0 km)	MJ2 (1,1 km)	MJ3 (2,9 km)	MJ4 (5,7 km)
OD (mg L⁻¹)	4,3 ± 2,1	1,8 ± 1,2	1,3 ± 1,2	1,0 ± 1,2	3,6 ± 1,6
pH	6,86 ± 0,22	7,02 ± 0,24	6,84 ± 0,11	6,88 ± 0,19	7,15 ± 0,18
Condutividade elétrica (µS cm⁻¹)	143,9 ± 26,3	470,9 ± 144,4	424,4 ± 224,2	390,5 ± 181,2	411,0 ± 242,5
SDT (mg L⁻¹)	71,9 ± 13,1	233,7 ± 67,5	206,7 ± 97,4	195,9 ± 88,5	207,5 ± 125,8
Turbidez (UNT)	8,2 ± 5,3	52,8 ± 17,0	46,9 ± 15,2	46,3 ± 14,5	41,9 ± 14,1
Temperatura (°C)	20,0 ± 2,2	20,6 ± 1,9	20,6 ± 2,1	20,7 ± 2,2	20,7 ± 2,7
ORP (mV)*	10,9 ± 2,2	-5,6 ± 9,6	-13,3 ± 6,3	-7,8 ± 6,4	-6,7 ± 5,0

Tabela 3 - Variáveis de qualidade da água ao longo do trecho analisado no rio Monjolinho (São Carlos, SP). Valores apresentados no formato “média de todas as campanhas de campo \pm desvio padrão”. As distâncias em relação ao ponto MJ1 são indicadas entre parênteses em quilômetros.

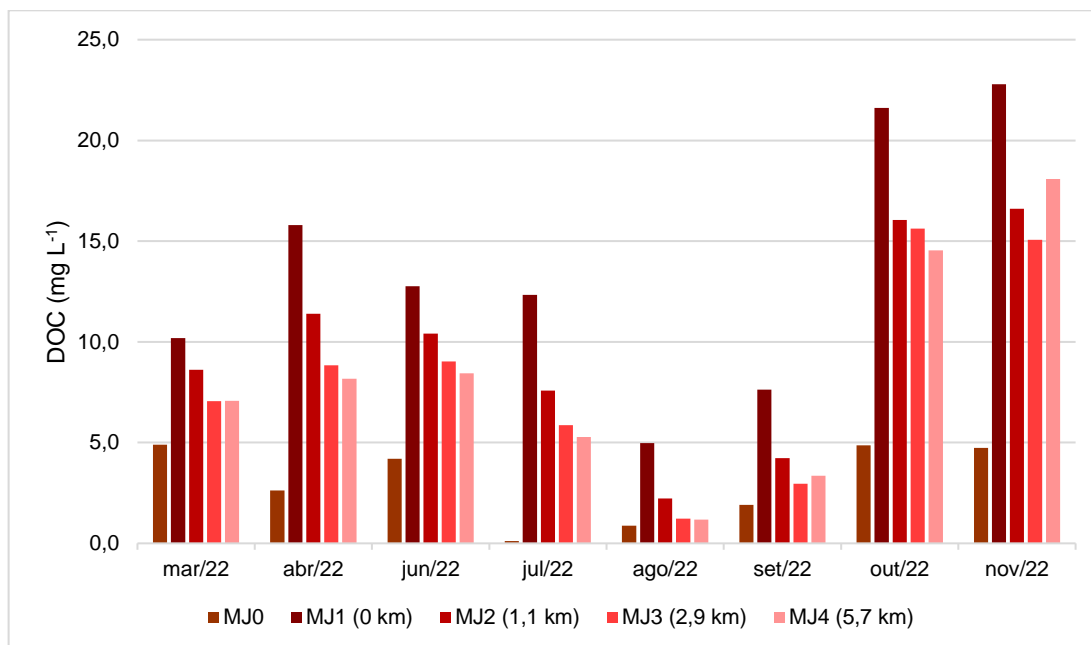
(conclusão)

	MJ0	MJ1 (0 km)	MJ2 (1,1 km)	MJ3 (2,9 km)	MJ4 (5,7 km)
DOC (mg L⁻¹)	3,0 \pm 1,9	13,5 \pm 6,0	9,6 \pm 4,8	8,2 \pm 4,8	8,3 \pm 5,3
SRP (μg L⁻¹)	141,4 \pm 67,0	500,3 \pm 370,5	392,4 \pm 252,4	216,3 \pm 132,8	230,6 \pm 120,4
NO₃-N (mg L⁻¹)	2,1 \pm 0,4	0,9 \pm 0,2	0,7 \pm 0,3	0,5 \pm 0,2	0,4 \pm 0,1
NH₄-N (mg L⁻¹)	2,0 \pm 1,5	9,5 \pm 3,6	8,5 \pm 2,9	5,1 \pm 1,5	5,4 \pm 1,7

*Devido à inconsistência dos dados, as medições para ORP da coleta de ago/22 foram desconsideradas para determinação da média e desvio padrão.

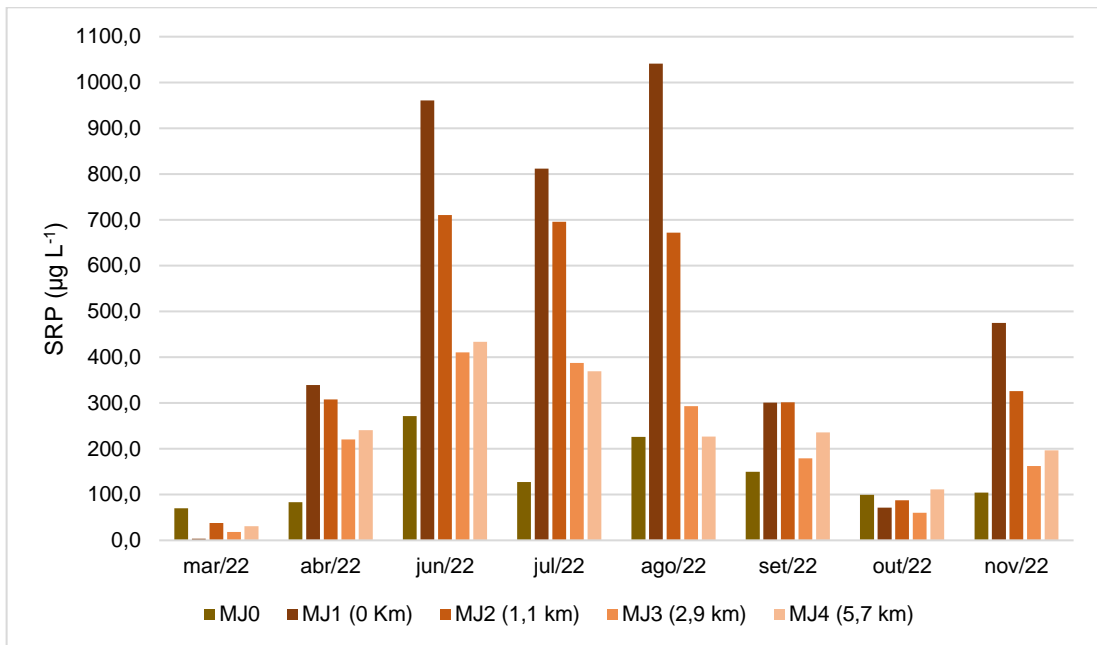
Para o DOC, registrou-se aumento de 3,0 \pm 1,9 mg L⁻¹ em MJ0 para 13,5 \pm 6,0 mg L⁻¹ em MJ1. Todas as campanhas de campo apresentaram elevação deste parâmetro de jusante em relação a montante (Figura 11). Ao longo do trecho a jusante da ETE, em geral, os valores de DOC tenderam a diminuir. No entanto, para todas as coletas e a despeito dessa diminuição, no último ponto de amostragem a jusante, o DOC ainda foi superior que o registrado a montante. As concentrações de DOC no MJ4 foram cerca de 1,3 (ago/22) a 43,6 (jul/22) vezes superiores às observadas em MJ0.

Figura 11 - Concentrações de carbono orgânico dissolvido (DOC) ao longo do trecho analisado no rio Monjolinho (São Carlos, SP) nas diferentes campanhas de campo (mês/ano). Na legenda, as distâncias em relação ao ponto MJ1 são indicadas entre parênteses em quilômetros.



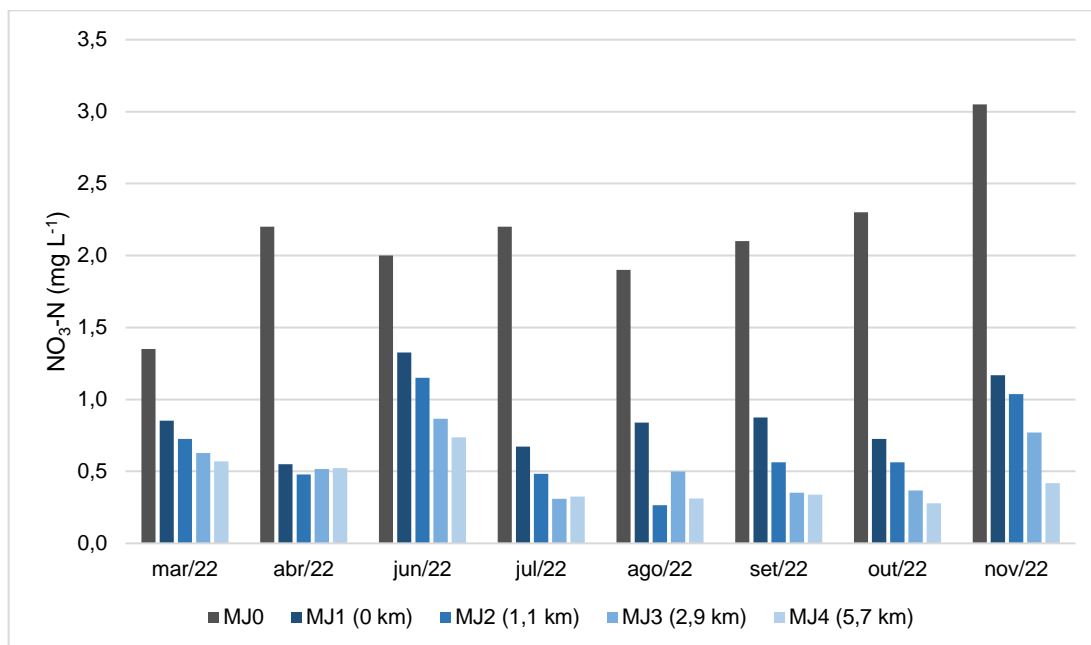
Para o SRP, as concentrações foram superiores no primeiro ponto a jusante em relação a montante em seis das oito campanhas de campo (Figura 12). Nessas seis coletas, as concentrações do nutriente estiveram no intervalo de 83,0 a 271,2 $\mu\text{g L}^{-1}$ no MJ0 e no intervalo de 300,6 a 1.041,2 $\mu\text{g L}^{-1}$ no MJ1. As exceções ocorreram em mar/22 e out/22, quando os valores de SRP diminuíram, respectivamente, 95% e 28% de MJ0 a MJ1. Na maior parte das demais campanhas de campo, as concentrações de SRP se mantiveram, no último ponto a jusante, superiores às observadas a montante. No MJ4, o SRP foi cerca de 1,6 (set/22) a 2,9 (abr e jul/22) vezes superior ao observado no MJ0.

Figura 12 - Concentrações de fósforo solúvel reativo (SRP), corrigidas por balanço de massas e diluição do íon cloreto, ao longo do trecho analisado no rio Monjolinho (São Carlos, SP) nas diferentes campanhas de campo (mês/ano). Na legenda, as distâncias em relação ao ponto MJ1 são indicadas entre parênteses em quilômetros.



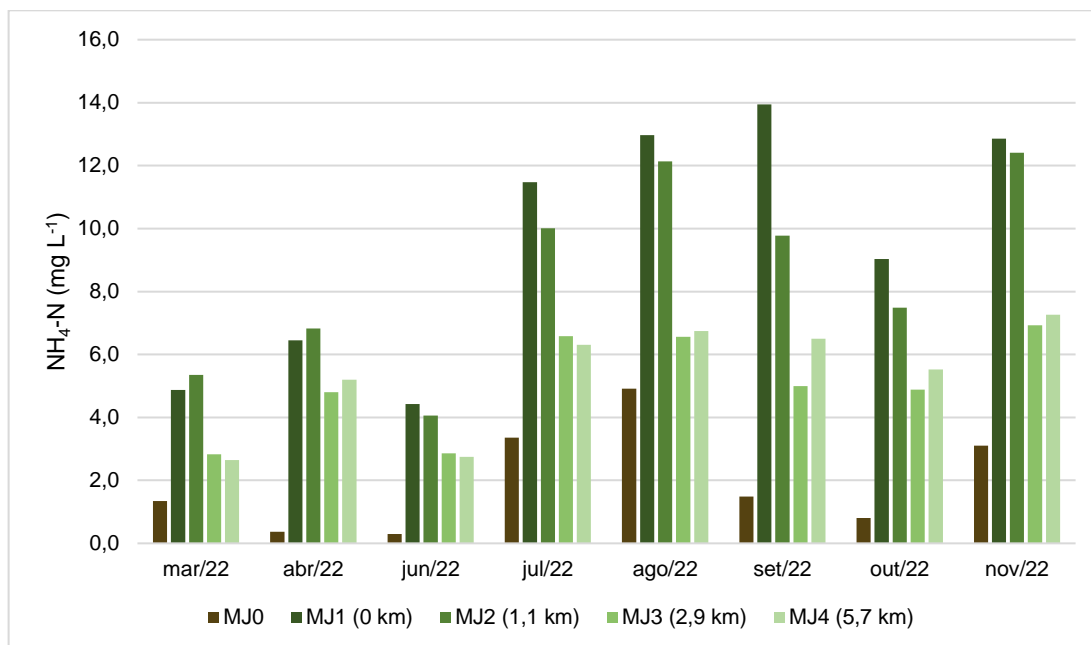
As concentrações de $\text{NO}_3\text{-N}$ diminuíram no primeiro ponto a jusante em relação a montante em todas as campanhas de campo (Figura 13). No MJ0, o nutriente apresentou concentrações que variaram entre 1,3 e 3,0 mg L^{-1} . No MJ1, as concentrações estiveram no intervalo de 0,5 a 1,3 mg L^{-1} . Ao longo do trecho a jusante da ETE, as concentrações de $\text{NO}_3\text{-N}$ tenderam a diminuir na maior parte das campanhas de campo. No último ponto a jusante, o nutriente apresentou concentrações que variaram entre 0,3 e 0,7 mg L^{-1} . Todas as concentrações de $\text{NO}_3\text{-N}$ no MJ4 representaram menos que a metade das observadas no MJ0.

Figura 13 - Concentrações de nitrato ($\text{NO}_3\text{-N}$), corrigidas por balanço de massas e diluição do íon cloreto, ao longo do trecho analisado no rio Monjolinho (São Carlos, SP) nas diferentes campanhas de campo (mês/ano). Na legenda, as distâncias em relação ao ponto MJ1 são indicadas entre parênteses em quilômetros.



Diferentemente do $\text{NO}_3\text{-N}$, o $\text{NH}_4\text{-N}$ apresentou aumento de concentrações no MJ1 em relação ao MJ0 em todas as campanhas (Figura 14). No MJ0, as concentrações do nutriente estiveram entre 0,3 e 4,9 mg L^{-1} . No MJ1, o intervalo foi de 4,4 a 13,9 mg L^{-1} . Desse modo, em MJ1 os valores de $\text{NH}_4\text{-N}$ foram cerca de 2,6 a 17,6 vezes superiores aos observados em MJ0. As concentrações de $\text{NH}_4\text{-N}$ no último ponto a jusante, entre 2,6 e 7,3 mg L^{-1} , também foram superiores às observadas a montante em todas as ocasiões.

Figura 14 - Concentrações de amônio ($\text{NH}_4\text{-N}$), corrigidas por balanço de massas e diluição do íon cloreto, ao longo do trecho analisado no rio Monjolinho (São Carlos, SP) nas diferentes campanhas de campo (mês/ano). Na legenda, as distâncias em relação ao ponto MJ1 são indicadas entre parênteses em quilômetros.



A variação entre MJ0 e MJ1 das condições de vazão e qualidade da água anteriormente descritas, analisada pelo log (RR) em cada caso, foi significativa ($p < 0,05$), exceto para temperatura e ORP (Tabela 4). Na maior parte das coletas, o ORP apresentou valor positivo em MJ0 e negativo em MJ1, com conseqüente RR negativa, o que impossibilitou a determinação de log (RR). A temperatura, por sua vez, apresentou valor t de 1,64 e p de 0,145, de modo que a variação de suas medidas entre montante e jusante não foi considerada significativa. Os três nutrientes de interesse apresentaram variações significativas de suas concentrações entre montante e jusante. A tendência geral para o SRP foi de aumento de MJ0 para MJ1, indicada pelo valor de t positivo (4,72, $p = 0,002$), em comportamento análogo ao apresentado pelo $\text{NH}_4\text{-N}$ ($t = 7,19$, $p < 0,001$). Já o $\text{NO}_3\text{-N}$ apresentou tendência geral de decaimento de montante para jusante, com valor t negativo de -7,46 ($p < 0,001$).

Tabela 4 - Média dos logaritmos das razões de resposta [log (RR)] das diferentes variáveis analisadas nas campanhas de campo, incluindo os respectivos valores t e p do teste t de Student bicaudal para uma amostra. Em negrito, foram destacados os casos em que houve diferenças significativas ($p < 0,05$).

	Média log (RR)	t	p
Vazão	0,49	17,08	< 0,001
OD	0,68	-3,08	0,022
pH	0,28	3,22	0,015
Condutividade elétrica	0,50	16,27	< 0,001
SDT	0,62	17,10	< 0,001
Turbidez	0,40	10,27	< 0,001
Temperatura	0,78	1,64	0,145
DOC	0,23	11,01	< 0,001
SRP	0,09	4,72	0,002
NO₃-N	0,66	-7,46	< 0,001
NH₄-N	0,23	7,19	< 0,001

Nas oito campanhas de campo realizadas, o riacho Água Fria (AF) apresentou as maiores vazões entre todos os tributários estudados, com variação entre 0,27 e 0,50 m³ s⁻¹ e média de 0,40 m³ s⁻¹. O tributário Água Quente (AQ) apresentou vazões de 0,17 a 0,31 m³ s⁻¹, com média de 0,26 m³ s⁻¹. Por fim, o riacho Santa Maria do Monjolinho (SM) registrou as menores vazões dos três tributários, com variação entre 0,03 e 0,08 m³ s⁻¹ e média de 0,05 m³ s⁻¹. O ponto de amostragem no rio Monjolinho imediatamente a jusante do ponto de confluência com o tributário AF é o MJ2. As razões entre as vazões no AF e no MJ2 em cada campanha de campo variaram entre 14 e 21%. De maneira análoga, as vazões no AQ representaram de 10 a 18% das vazões no MJ1, ponto de amostragem no rio Monjolinho imediatamente a jusante da confluência com o AQ. No caso do riacho SM, a contribuição da sua vazão para a do ponto MJ4 foi de 2 a 4%.

Os tributários AF e SM apresentaram características de qualidade da água destoantes das do afluente AQ (Tabela 5). O último recebe esgotos brutos do bairro Cidade Aracy, cuja ocupação e crescimento urbano são relativamente recentes. As concentrações médias de SRP, NO₃-N e NH₄-N no AQ foram de, respectivamente, 495,3 µg L⁻¹, 1,0 mg L⁻¹ e 9,1 mg L⁻¹, as quais possuem mesma ordem de grandeza das concentrações observadas no MJ1 (500,3 µg L⁻¹, 0,9 mg L⁻¹ e 9,5 mg L⁻¹, respectivamente). Já no AF e no SM, as concentrações médias de SRP e NH₄-N foram cerca de centenas de vezes inferiores às observadas no MJ1. As concentrações

médias de $\text{NO}_3\text{-N}$ nos tributários menos impactados pela ação antrópica ($1,4 \text{ mg L}^{-1}$ no AF e $1,9 \text{ mg L}^{-1}$ no SM) foram maiores que as registradas nos pontos MJ1 ao MJ4 (de $0,9$ a $0,4 \text{ mg L}^{-1}$), sendo mais próximas do valor observado no MJ0 ($2,1 \text{ mg L}^{-1}$).

Tabela 5 - Variáveis de qualidade da água nos tributários do rio Monjolinho (São Carlos, SP) ao longo do trecho analisado. Água Quente (AQ), Água Fria (AF) e Santa Maria do Monjolinho (SM) são os afluentes. Valores apresentados no formato “média de todas as campanhas de campo \pm desvio padrão”.

	AQ	AF	SM
OD (mg L^{-1})	$3,7 \pm 1,3$	$4,9 \pm 1,8$	$5,1 \pm 1,9$
pH	$7,12 \pm 0,25$	$6,56 \pm 0,19$	$7,25 \pm 0,37$
Condutividade elétrica ($\mu\text{S cm}^{-1}$)	$336,9 \pm 47,4$	$72,4 \pm 94,0$	$56,3 \pm 38,8$
SDT (mg L^{-1})	$169,6 \pm 24,9$	$36,3 \pm 47,5$	$28,3 \pm 19,6$
Turbidez (UNT)	$45,6 \pm 19,4$	$19,9 \pm 9,4$	$15,8 \pm 8,0$
Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	$18,4 \pm 2,2$	$18,8 \pm 1,6$	$19,8 \pm 1,9$
ORP (mV)*	$2,5 \pm 8,7$	$13,8 \pm 9,4$	$2,9 \pm 10,2$
DOC (mg L^{-1})	$6,3 \pm 5,4$	$1,1 \pm 0,6$	$1,4 \pm 0,8$
SRP ($\mu\text{g L}^{-1}$)	$495,3 \pm 211,3$	$3,7 \pm 1,5$	$3,6 \pm 3,3$
$\text{NO}_3\text{-N}$ (mg L^{-1})	$1,0 \pm 0,2$	$1,4 \pm 0,2$	$1,9 \pm 0,1$
$\text{NH}_4\text{-N}$ (mg L^{-1})	$9,1 \pm 2,8$	$0,1 \pm 0,1$	$0,03 \pm 0,02$

*Devido à inconsistência dos dados, as medições para ORP da coleta de ago/22 foram desconsideradas para determinação da média e desvio padrão.

5.2 Caracterização da retenção de nutrientes no corpo receptor dos efluentes da ETE Monjolinho

As regressões lineares do $\log(C_x/C_0)$ pela distância podem ser utilizadas para caracterizar a eficiência de retenção do nutriente. Retas que representam retenção apresentam coeficiente angular negativo e quanto maior seu módulo, mais inclinada a reta e mais eficiente é a retenção do nutriente. Por esse critério, a maior retenção de SRP ocorreu na campanha de campo de ago/22 (Figura 15). Já nas coletas de mar/22 e out/22, o nutriente não apresentou padrão de declínio do $\log(C_x/C_0)$ pela distância, indício da não ocorrência de retenção líquida. O $\text{NO}_3\text{-N}$ apresentou maior retenção na campanha de nov/22 (Figura 16) e não registrou retenção líquida em abr/22. Desse modo, o $\text{NH}_4\text{-N}$ foi o único dos três nutrientes de interesse a apresentar

padrão de declínio das concentrações ao longo do trecho analisado a jusante da ETE em todas as campanhas de campo, com maior retenção em set/22 (Figura 17).

As S_{w-net} SRP estiveram no intervalo de 3,72 a 18,03 km, enquanto as v_{f-net} SRP variaram de 0,58 a 3,37 mm min⁻¹ (Tabela 6). Para o NO₃-N, as S_{w-net} foram de 5,47 a 14,97 km e as v_{f-net} de 1,34 a 2,11 mm min⁻¹. No caso do NH₄-N, o intervalo de valores para a S_{w-net} foi de 7,44 a 20,31 km e para a v_{f-net} foi de 0,71 a 2,55 mm min⁻¹. Considerando-se todas as campanhas de campo, as médias das S_{w-net} para SRP, NO₃-N e NH₄-N foram, respectivamente, 9,64 km, 8,54 km e 10,52 km. As respectivas médias das v_{f-net} para SRP, NO₃-N e NH₄-N foram 1,79 mm min⁻¹, 1,68 mm min⁻¹ e 1,43 mm min⁻¹.

Nas campanhas de campo em que houve retenção de ambas as formas nitrogenadas de interesse, registraram-se valores de S_{w-net} NH₄-N cerca de 13 a 91% maiores em relação aos do NO₃-N (Figura 18), indício de menor retenção (e conseqüentemente maior transporte) do primeiro. As exceções ocorreram em mar/22 e ago/22, quando as S_{w-net} de NO₃-N foram, respectivamente, cerca de 91% e 19% maiores que as de NH₄-N.

As v_{f-net} podem caracterizar a eficiência de retenção do nutriente, com maiores valores sugerindo maiores retenções. O NH₄-N apresentou os menores valores de v_{f-net} em cinco das oito campanhas de campo (Figura 19), o que novamente indica menor eficiência de retenção em relação à do NO₃-N. As v_{f-net} SRP foram superiores às dos demais nutrientes em quatro das seis campanhas de campo em que foram registradas. As exceções ocorreram em set/22 e nov/22, quando o NO₃-N registrou maiores v_{f-net} (1,65 mm min⁻¹ e 2,11 mm min⁻¹, respectivamente).

Tabela 6 - Distâncias de retenção líquidas (S_{w-net}) e velocidades de retenção líquidas (U_{f-net}) para fósforo solúvel reativo (SRP), nitrato (NO_3-N) e amônio (NH_4-N) nas diferentes campanhas de campo ao longo do trecho analisado no rio Monjolinho (São Carlos, SP). São apresentados os respectivos coeficientes de determinação (R^2) e valores de p das regressões lineares utilizadas para determinação das métricas de retenção em cada caso.

Coleta	SRP				NO_3-N				NH_4-N			
	S_{w-net} (km)	U_{f-net} (mm min ⁻¹)	R^2	p	S_{w-net} (km)	U_{f-net} (mm min ⁻¹)	R^2	p	S_{w-net} (km)	U_{f-net} (mm min ⁻¹)	R^2	p
mar/22	*	*	*	*	14,97	1,34	0,90	0,05	7,84	2,55	0,77	0,13
abr/22	15,63	0,93	0,62	0,21	*	*	*	*	20,31	0,71	0,53	0,27
jun/22	7,17	2,10	0,73	0,15	9,61	1,57	0,94	0,03	11,32	1,33	0,83	0,09
jul/22	6,86	1,95	0,82	0,10	8,12	1,65	0,71	0,16	9,14	1,46	0,83	0,09
ago/22	3,72	3,37	0,89	0,06	9,35	1,34	0,27	0,49	7,88	1,59	0,74	0,14
set/22	18,03	0,58	0,31	0,44	6,32	1,65	0,78	0,12	7,44	1,40	0,55	0,26
out/22	*	*	*	*	5,95	2,10	0,95	0,02	11,34	1,10	0,61	0,22
nov/22	6,46	1,78	0,63	0,21	5,47	2,11	0,99	0,01	8,85	1,30	0,71	0,16

*Não foi observado padrão longitudinal de declínio das concentrações corrigidas do nutriente ao longo do trecho analisado, o que sugere que não houve retenção líquida.

Figura 15 - Regressões lineares de $\ln(C_x/C_0)$ do fósforo solúvel reativo (SRP) pela distância ao longo do trecho analisado no rio Monjolinho (São Carlos, SP) nas diferentes campanhas de campo (mês/ano). C_x e C_0 representam, respectivamente, as concentrações corrigidas do nutriente no ponto x e no primeiro ponto a jusante da ETE (MJ1). Não foi registrada retenção do nutriente nas coletas de mar/22 e out/22, portanto tais regressões não são apresentadas.

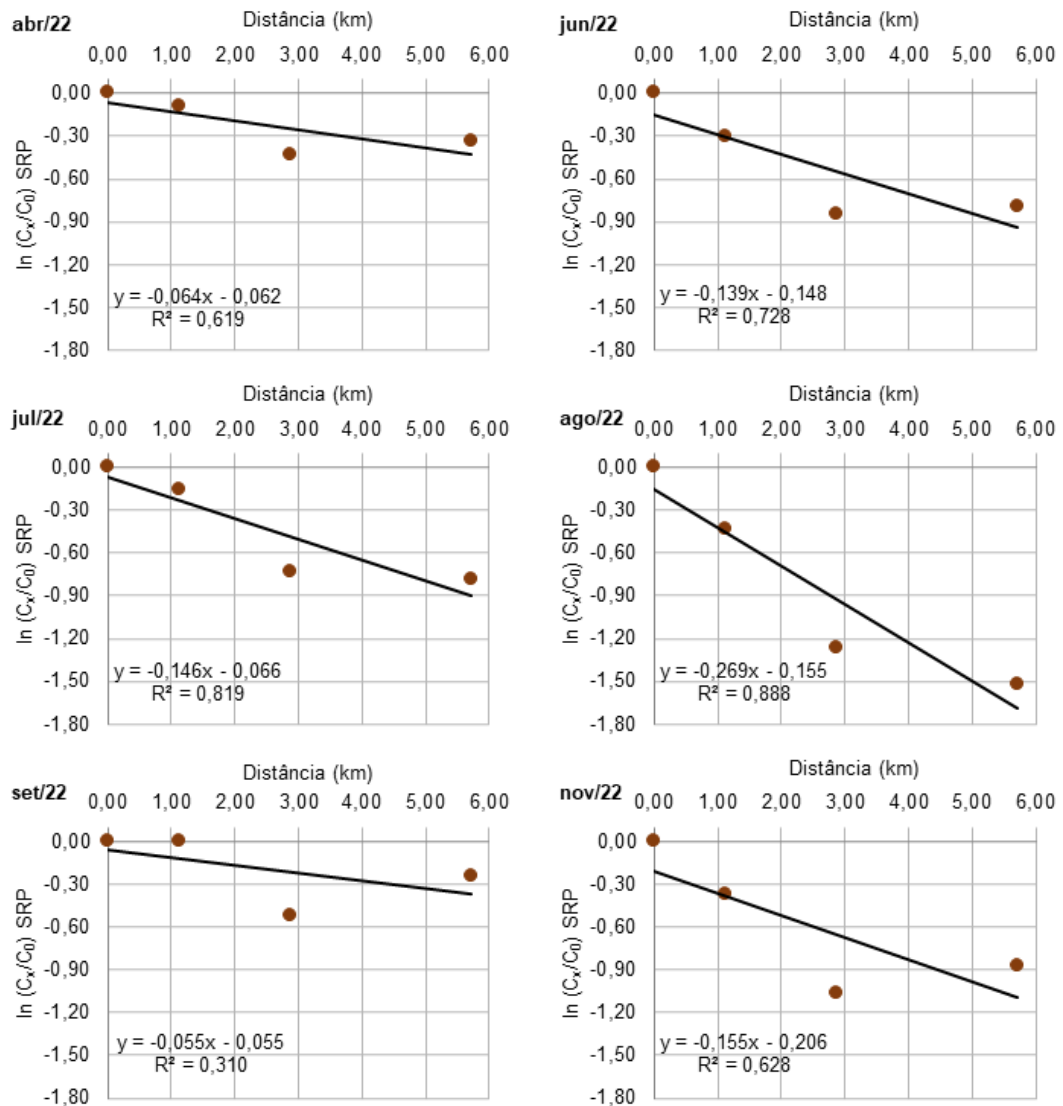


Figura 16 - Regressões lineares de $\ln(C_x/C_0)$ do nitrato ($\text{NO}_3\text{-N}$) pela distância ao longo do trecho analisado no rio Monjolinho (São Carlos, SP) nas diferentes campanhas de campo (mês/ano). C_x e C_0 representam, respectivamente, as concentrações corrigidas do nutriente no ponto x e no primeiro ponto a jusante da ETE (MJ1). Não foi registrada retenção do nutriente na coleta de abr/22, portanto tal regressão não é apresentada.

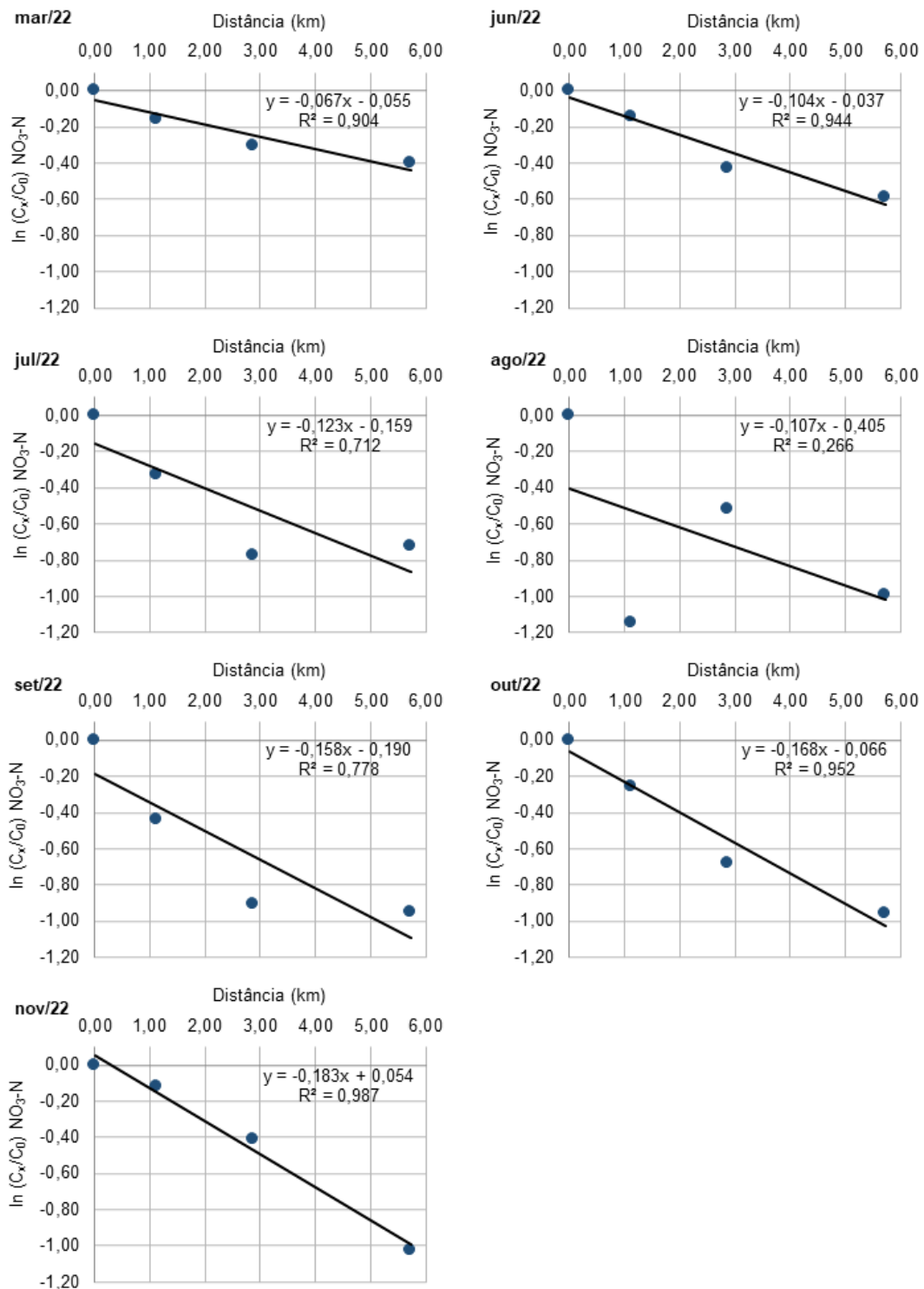


Figura 17 - Regressões lineares de $\ln(C_x/C_0)$ do amônio ($\text{NH}_4\text{-N}$) pela distância ao longo do trecho analisado no rio Monjolinho (São Carlos, SP) nas diferentes campanhas de campo (mês/ano). C_x e C_0 representam, respectivamente, as concentrações corrigidas do nutriente no ponto x e no primeiro ponto a jusante da ETE (MJ1).

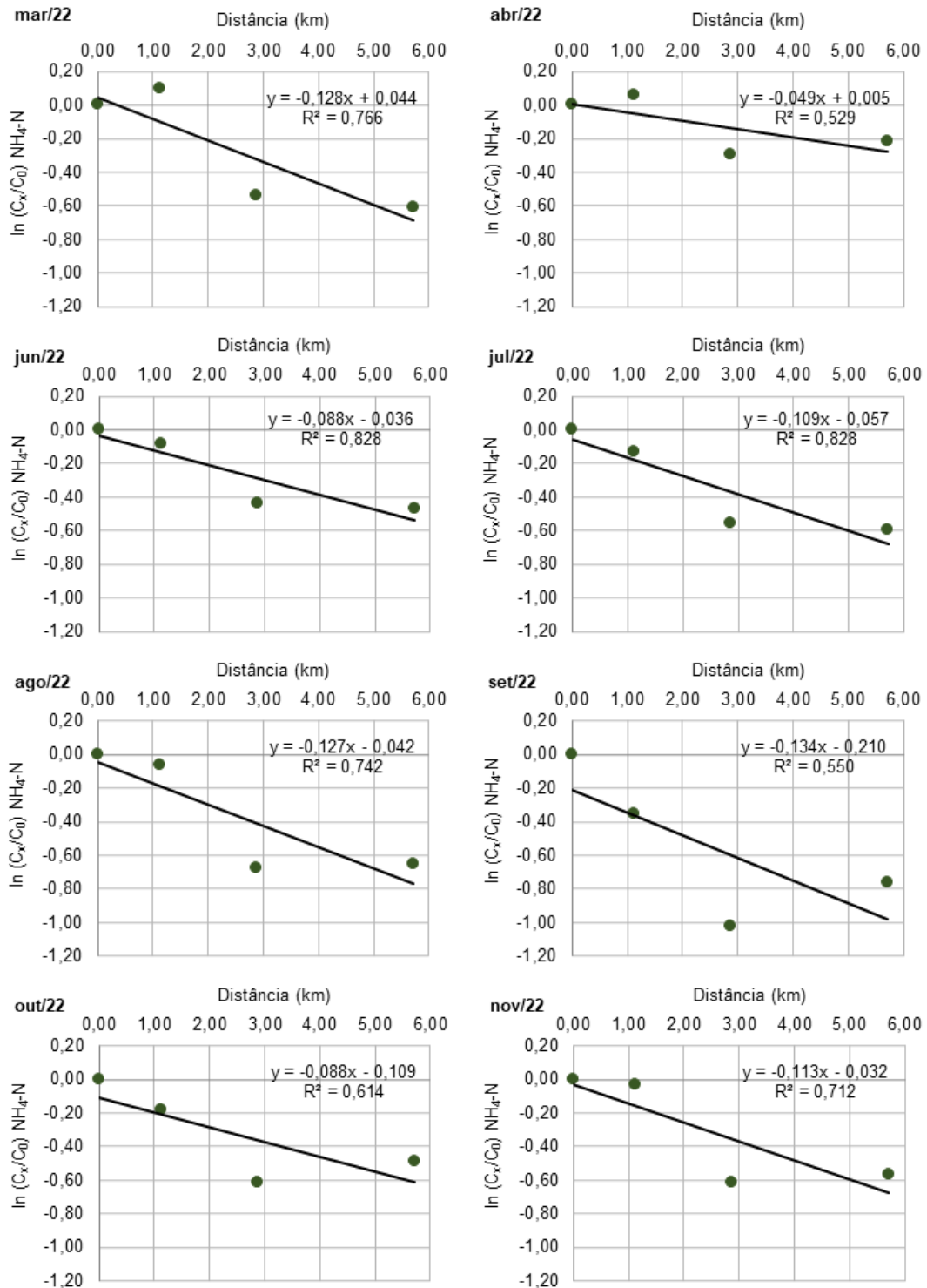


Figura 18 - Distâncias de retenção líquidas (S_{w-net}) para fósforo solúvel reativo (SRP), nitrato (NO_3-N) e amônio (NH_4-N) nas diferentes campanhas de campo ao longo do trecho analisado no rio Monjolinho (São Carlos, SP). Em mar/22 e out/22 não foi registrada retenção de SRP e em abr/22 não foi registrada retenção de NO_3-N .

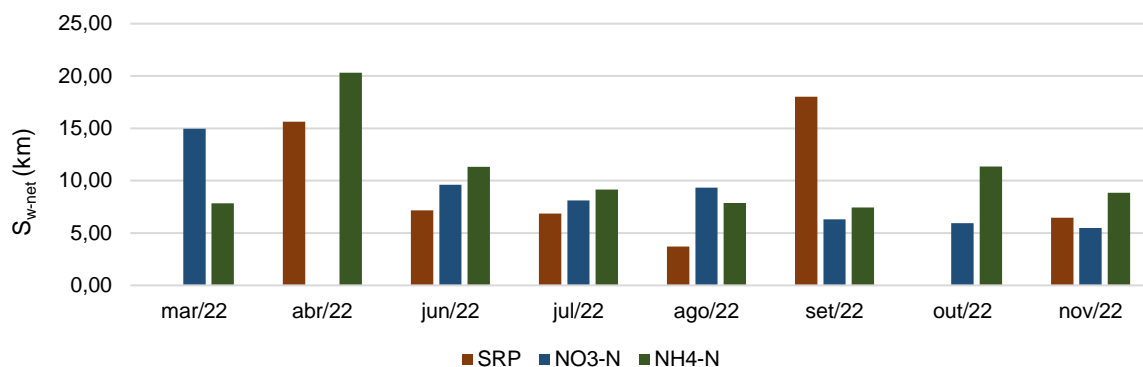
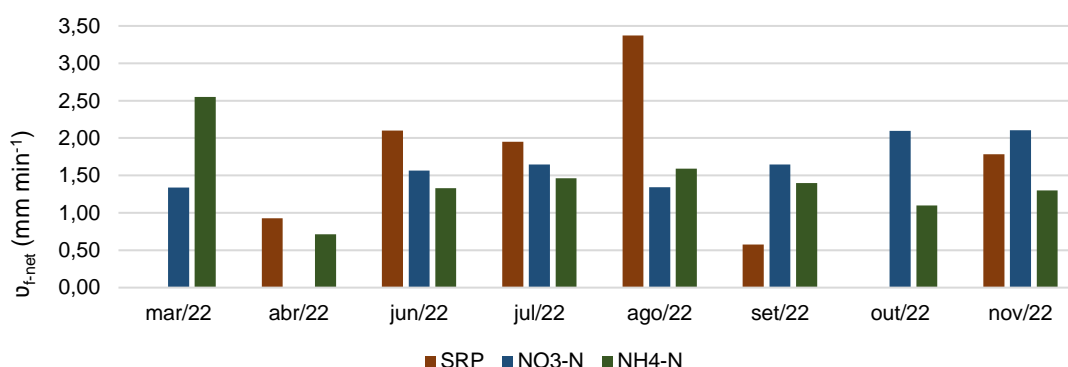


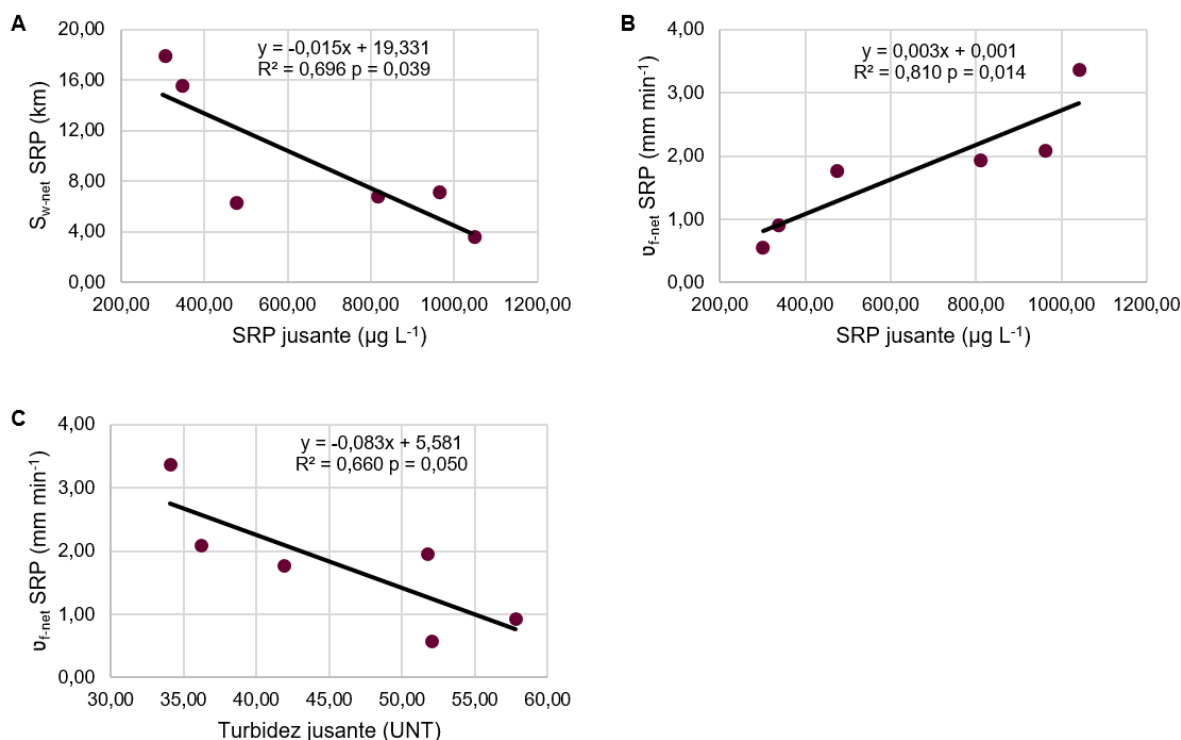
Figura 19 - Velocidades de retenção líquidas (v_{f-net}) para fósforo solúvel reativo (SRP), nitrato (NO_3-N) e amônio (NH_4-N) nas diferentes campanhas de campo ao longo do trecho analisado no rio Monjolinho (São Carlos, SP). Em mar/22 e out/22 não foi registrada retenção de SRP e em abr/22 não foi registrada retenção de NO_3-N .



As métricas de retenção de SRP (S_{w-net} e v_{f-net}) não se relacionaram significativamente ($p > 0,05$) com os parâmetros hidráulicos e de qualidade da água a montante do lançamento dos efluentes tratados. Por outro lado, ambas as métricas se relacionaram significativamente ($p < 0,05$) com a concentração de SRP a jusante do lançamento. A S_{w-net} SRP apresentou decaimento (Figura 20A, $R^2 = 0,696$ e $p = 0,039$) e a v_{f-net} SRP elevação (Figura 20B, $R^2 = 0,810$ e $p = 0,014$) à medida que as concentrações do nutriente aumentaram. Desse modo, maiores concentrações disponíveis de SRP na água possivelmente geraram uma também maior retenção do nutriente. Além disso, houve evidência de menor retenção de SRP (indicada pela v_{f-

net SRP) conforme aumento da turbidez a jusante, com correlação linear significativa (Figura 20C, $R^2 = 0,660$ e $p = 0,050$).

Figura 20 - Regressões lineares significativas ($p < 0,05$) entre as métricas de retenção (S_{w-net} e U_{f-net}) do fósforo solúvel reativo (SRP) e os parâmetros hidráulicos e de qualidade da água a montante (MJ0) ou a jusante (MJ1) da ETE Monjolinho (São Carlos, SP). Para cada reta, são apresentados a equação que a representa, o coeficiente de determinação (R^2) e o valor p .



O $\text{NO}_3\text{-N}$ foi o nutriente de interesse a apresentar maior quantidade de correlações significativas com os parâmetros hidráulicos e de qualidade da água (Tabela 7). Com relação às características a montante do lançamento da ETE, a S_{w-net} $\text{NO}_3\text{-N}$ esteve positivamente relacionada à vazão (Figura 21A, $R^2 = 0,815$ e $p = 0,005$), à turbidez (Figura 21B, $R^2 = 0,775$ e $p = 0,009$) e à temperatura (Figura 21C, $R^2 = 0,593$ e $p = 0,043$), indício da menor retenção do nutriente conforme aumento dos valores destes parâmetros. As concentrações de $\text{NO}_3\text{-N}$ a montante elevaram a eficiência de retenção do nutriente, relação não observada a jusante. A U_{f-net} $\text{NO}_3\text{-N}$ apresentou correlação positiva com as concentrações do nutriente a montante (Figura 21D, $R^2 = 0,717$ e $p = 0,016$). A jusante do lançamento da ETE, a vazão e o OD se relacionaram negativamente com a eficiência de retenção de $\text{NO}_3\text{-N}$. A S_{w-net} $\text{NO}_3\text{-N}$ cresceu proporcionalmente à vazão de jusante (Figura 21E, $R^2 = 0,874$ e $p = 0,002$) e

a v_{f-net} NO_3-N decresceu proporcionalmente ao OD de jusante (Figura 21I, $R^2 = 0,617$ e $p = 0,036$). Já os parâmetros SDT, condutividade elétrica e DOC, também a jusante da ETE, associaram-se positivamente à capacidade retentiva de NO_3-N . A S_{w-net} NO_3-N diminuiu conforme aumentos do SDT (Figura 21F, $R^2 = 0,719$ e $p = 0,016$) e da condutividade (Figura 21G, $R^2 = 0,706$ e $p = 0,018$) e a v_{f-net} NO_3-N aumentou conforme elevação do DOC (Figura 21H, $R^2 = 0,834$ e $p = 0,004$).

Figura 21 - Regressões lineares significativas ($p < 0,05$) entre as métricas de retenção (S_{w-net} e v_{f-net}) do nitrato (NO_3-N) e os parâmetros hidráulicos e de qualidade da água a montante (MJ0) ou a jusante (MJ1) da ETE Monjolinho (São Carlos, SP). Para cada reta, são apresentados a equação que a representa, o coeficiente de determinação (R^2) e o valor p .

(continua)

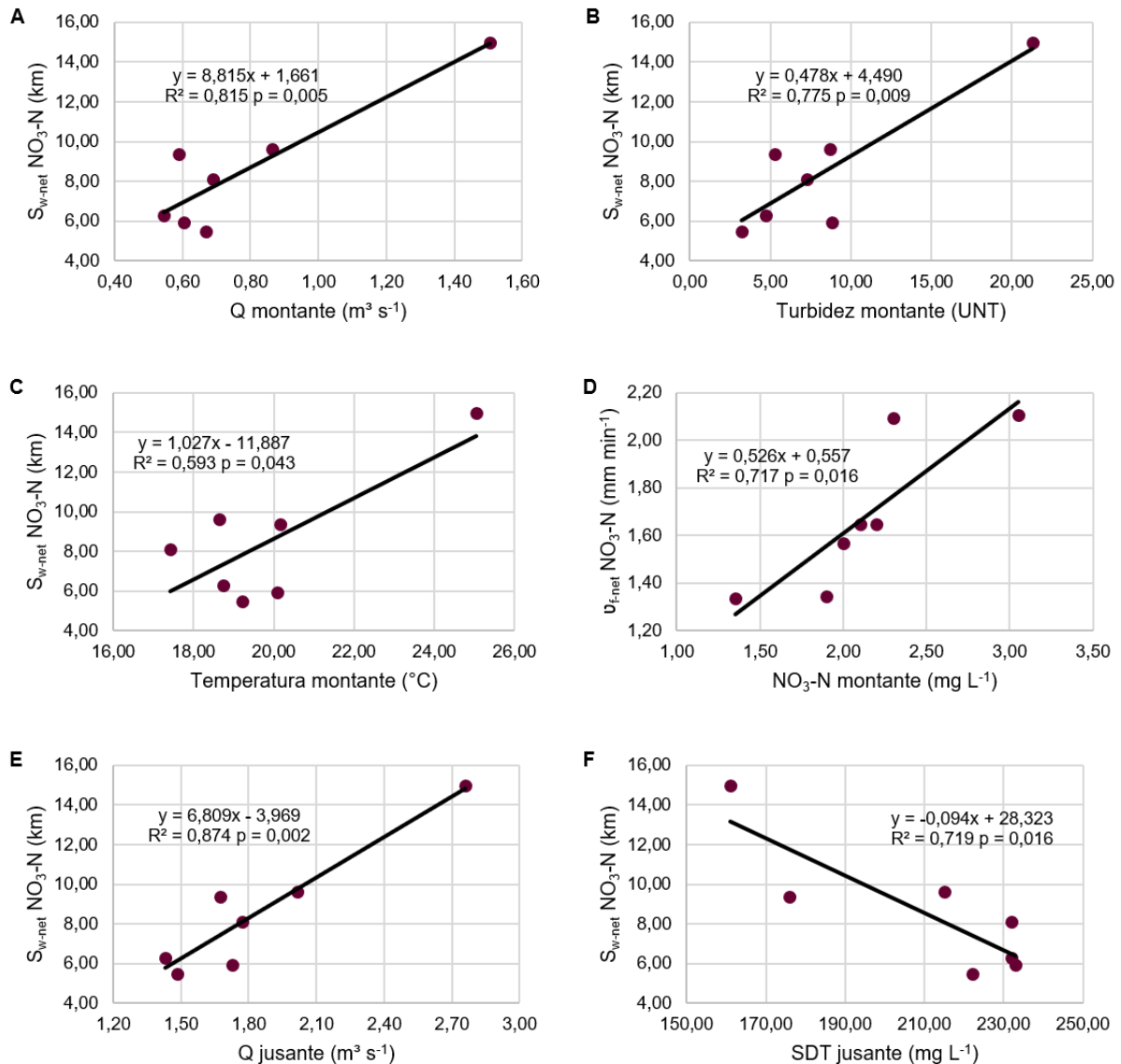
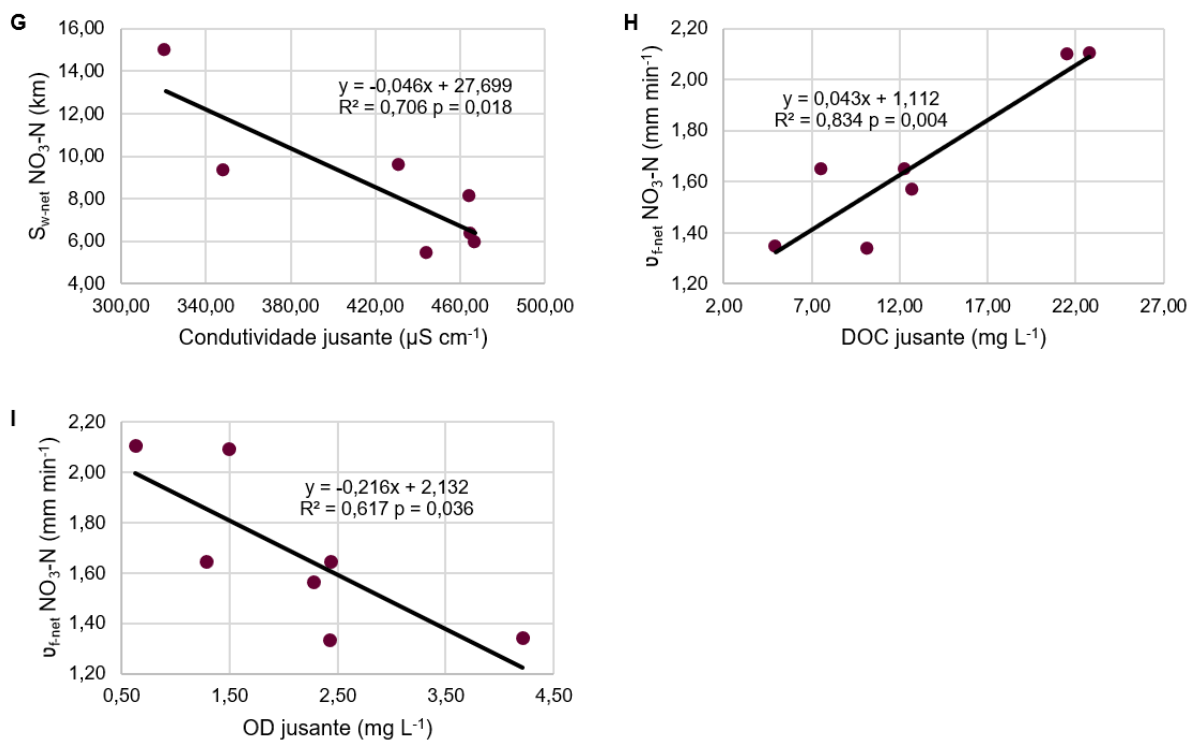


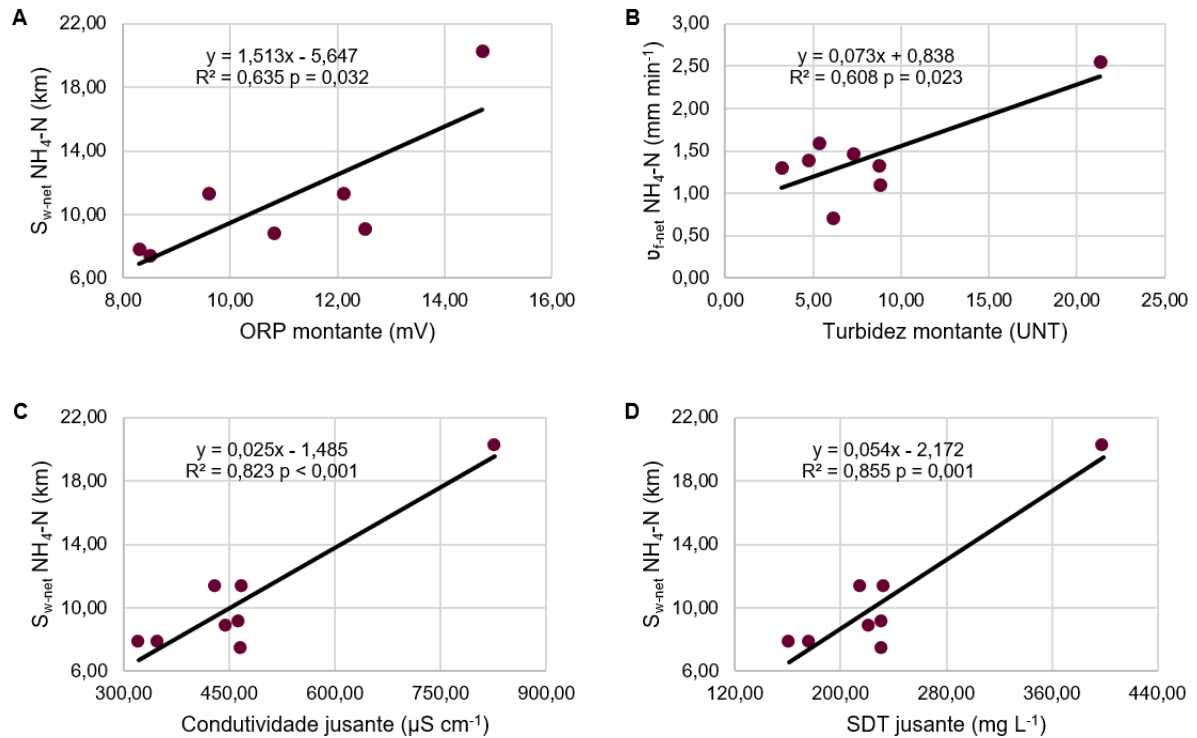
Figura 21 - Regressões lineares significativas ($p < 0,05$) entre as métricas de retenção (S_{w-net} e v_{f-net}) do nitrato ($\text{NO}_3\text{-N}$) e os parâmetros hidráulicos e de qualidade da água a montante (MJ0) ou a jusante (MJ1) da ETE Monjolinho (São Carlos, SP). Para cada reta, são apresentados a equação que a representa, o coeficiente de determinação (R^2) e o valor p .

(conclusão)



As métricas de retenção de $\text{NH}_4\text{-N}$ não apresentaram correlação linear significativa com as concentrações do nutriente tanto a montante quanto a jusante do lançamento dos efluentes tratados. A $S_{w-net} \text{ NH}_4\text{-N}$ foi positivamente relacionada ao ORP de montante (Figura 22A, $R^2 = 0,635$ e $p = 0,032$) e a $v_{f-net} \text{ NH}_4\text{-N}$ à turbidez de montante (Figura 22B, $R^2 = 0,608$ e $p = 0,023$). A jusante, condutividade elétrica e SDT se relacionaram negativamente com a retenção de $\text{NH}_4\text{-N}$, com correlações positivas entre a $S_{w-net} \text{ NH}_4\text{-N}$ e o primeiro (Figura 22C, $R^2 = 0,823$ e $p < 0,001$) e o segundo (Figura 22D, $R^2 = 0,855$ e $p = 0,001$) parâmetros.

Figura 22 - Regressões lineares significativas ($p < 0,05$) entre as métricas de retenção (S_{w-net} e v_{f-net}) do amônio (NH_4-N) e os parâmetros hidráulicos e de qualidade da água a montante (MJ0) ou a jusante (MJ1) da ETE Monjolinho (São Carlos, SP). Para cada reta, são apresentados a equação que a representa, o coeficiente de determinação (R^2) e o valor p .



Apenas duas métricas de retenção se relacionaram significativamente com as concentrações dos nutrientes no tributário Água Quente (AQ): a S_{w-net} NO_3-N (Figura 23A, $R^2 = 0,608$ e $p = 0,039$) e a v_{f-net} NH_4-N (Figura 23B, $R^2 = 0,539$ e $p = 0,038$) variaram positivamente com as concentrações de NO_3-N . Portanto, houve indícios de que a disponibilidade de NO_3-N no AQ pode ter gerado diminuição da retenção de NO_3-N e aumento da retenção de NH_4-N no rio Monjolinho a jusante da ETE.

Figura 23 - Regressões lineares significativas ($p < 0,05$) entre as métricas de retenção (S_{w-net} e v_{f-net}) dos nutrientes (SRP, NO_3-N e NH_4-N) e as concentrações destes no tributário Água Quente (AQ). Para cada reta, são apresentados a equação que a representa, o coeficiente de determinação (R^2) e o valor p .

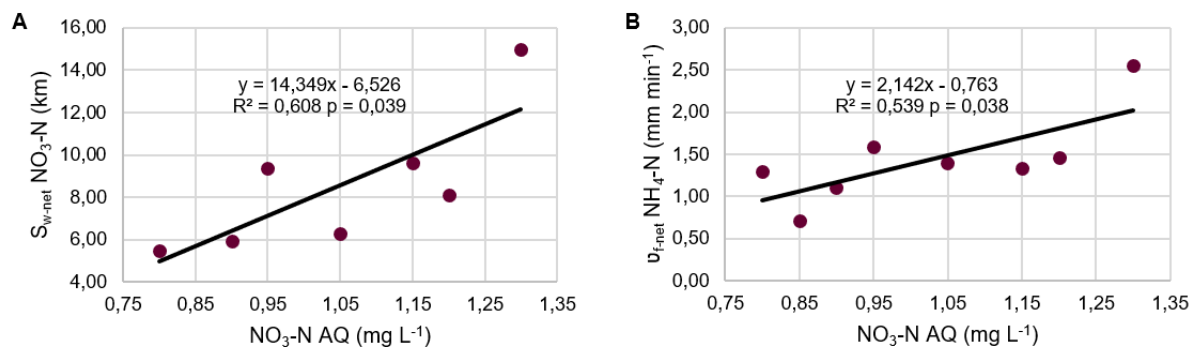


Tabela 7 - Síntese das correlações lineares significativas ($p < 0,05$) entre as métricas de retenção de nutrientes (fósforo solúvel reativo, SRP; nitrato, NO_3-N ; e amônio, NH_4-N) e os parâmetros hidráulicos e de qualidade da água. A segunda coluna representa a variável independente que influenciou a métrica de retenção e a terceira coluna representa o tipo de influência: no sentido de elevar (\uparrow) ou de diminuir (\downarrow) a retenção do nutriente. “Jusante” e “montante” indicam as condições a jusante e a montante da ETE Monjolino, respectivamente.

Nutriente	Parâmetro hidráulico ou de qualidade da água	Influência na retenção
SRP	SRP jusante	\uparrow
	Turbidez jusante	\downarrow
	Vazão montante	\downarrow
	Turbidez montante	\downarrow
	Temperatura montante	\downarrow
	NO_3-N montante	\uparrow
NO_3-N	NO_3-N Água Quente	\downarrow
	Vazão jusante	\downarrow
	SDT jusante	\uparrow
	Condutividade jusante	\uparrow
	DOC jusante	\uparrow
	OD jusante	\downarrow
NH_4-N	NO_3-N Água Quente	\uparrow
	ORP montante	\downarrow
	Turbidez montante	\uparrow
	Condutividade jusante	\downarrow
	SDT jusante	\downarrow

5.3 Possíveis efeitos da operação da ETE Monjolinho sobre a retenção de nutrientes no corpo receptor

No estudo de Finkler (2022), das cinco campanhas de campo realizadas entre março de 2019 e junho de 2021, apenas uma (20%) registrou padrão longitudinal de decaimento das concentrações de SRP a jusante da ETE. Na ocasião, a S_{w-net} SRP foi de 2,18 km (Figura 24A) e a u_{f-net} SRP foi de 10,20 mm min⁻¹ (Figura 24B). No presente estudo, das oito coletas de campo, seis (75%) apresentaram padrão de declínio das concentrações de SRP a jusante da ETE. No caso, as médias das S_{w-net} SRP (9,64 km) e das u_{f-net} SRP (1,79 mm min⁻¹) foram, respectivamente, cerca de 4,4 vezes maiores e 5,7 vezes menores em relação aos valores apresentados por Finkler (2022). Diferença entre os estudos também foi observada para as concentrações de SRP no MJ1. No estudo de Finkler (2022), estas variaram entre 15,60 e 114,30 µg L⁻¹ e no presente, variaram entre 21,36 e 1.034,15 µg L⁻¹ (Figura 24C). Desse modo, a média das concentrações de SRP no MJ1 no presente estudo (498,49 µg L⁻¹) foi cerca de 9,6 vezes superior à média do estudo de Finkler (2022) (51,62 µg L⁻¹).

As diferenças apontadas acima foram confirmadas pelo teste t: as médias das S_{w-net} SRP de cada estudo foram significativamente distintas (Figura 24D, $p = 0,024$), assim como das u_{f-net} SRP (Figura 24D, $p < 0,001$) e das concentrações do nutriente no MJ1 (Figura 24D, $p = 0,010$). Portanto, a análise estatística evidenciou uma possível alteração do padrão de retenção de SRP no presente estudo em relação ao de Finkler (2022). A mudança provavelmente está relacionada à maior disponibilidade de SRP na água no presente estudo, a qual pode ser influenciada pelos processos de operação da ETE.

Métricas de retenção de NH₄-N foram obtidas em quatro das cinco (80%) campanhas de campo de Finkler (2022) e nas oito campanhas do presente estudo. As S_{w-net} NH₄-N em Finkler (2022) estiveram no intervalo de 5,05 a 7,37 km, com média de 5,81 km, e as u_{f-net} NH₄-N no intervalo de 1,57 a 4,07 mm min⁻¹, com média de 2,51 mm min⁻¹. No presente estudo, a média das S_{w-net} NH₄-N (10,52 km) foi cerca de 81% superior à do estudo anterior (Figura 25A) e a média das u_{f-net} NH₄-N (1,43 mm min⁻¹) foi cerca de 57% inferior (Figura 25B). A diferença entre as métricas de retenção de NH₄-N dos estudos foi estatisticamente significativa apenas para a S_{w-net} (Figura 25D, $p = 0,003$). Para a u_{f-net} , não foi encontrada evidência estatística da diminuição dos

valores no presente estudo, seja ao considerar a totalidade dos dados (Figura 25D, $p = 0,148$) ou ao desconsiderar o *outlier* (Figura 25D, $p = 0,112$). Em relação às concentrações de $\text{NH}_4\text{-N}$ no MJ1, apesar do limite inferior ter se apresentado mais elevado no presente estudo (Figura 25C), as médias do estudo de Finkler (2022) ($8,24 \text{ mg L}^{-1}$) e do atual ($9,43 \text{ mg L}^{-1}$) não foram estatisticamente diferentes (Figura 25D, $p = 0,635$). Portanto, diferentemente do caso do SRP, o padrão de aporte de $\text{NH}_4\text{-N}$ ao rio Monjolinho não apresentou alteração significativa entre estudos. Adicionalmente, o padrão de retenção deste nutriente não variou entre a presente pesquisa e a de Finkler (2022) de modo tão claro quanto o de SRP, sendo a métrica $S_{w\text{-net}}$ $\text{NH}_4\text{-N}$ ponto de atenção.

Figura 24 - Representação esquemática do comparativo entre o presente estudo e o de Finkler (2022). São apresentados *boxplots* dos valores de S_{w-net} , v_{f-net} e das concentrações no primeiro ponto a jusante da ETE (MJ1) (A, B e C, respectivamente), para o fósforo solúvel reativo (SRP), em ambos os estudos. O estudo de Finkler (2022) apresentou apenas um valor de S_{w-net} SRP e de v_{f-net} SRP. São apresentados também os valores de t e p do teste t aplicado aos dados de S_{w-net} SRP, v_{f-net} SRP e às concentrações de SRP no MJ1 de ambos os estudos (D).

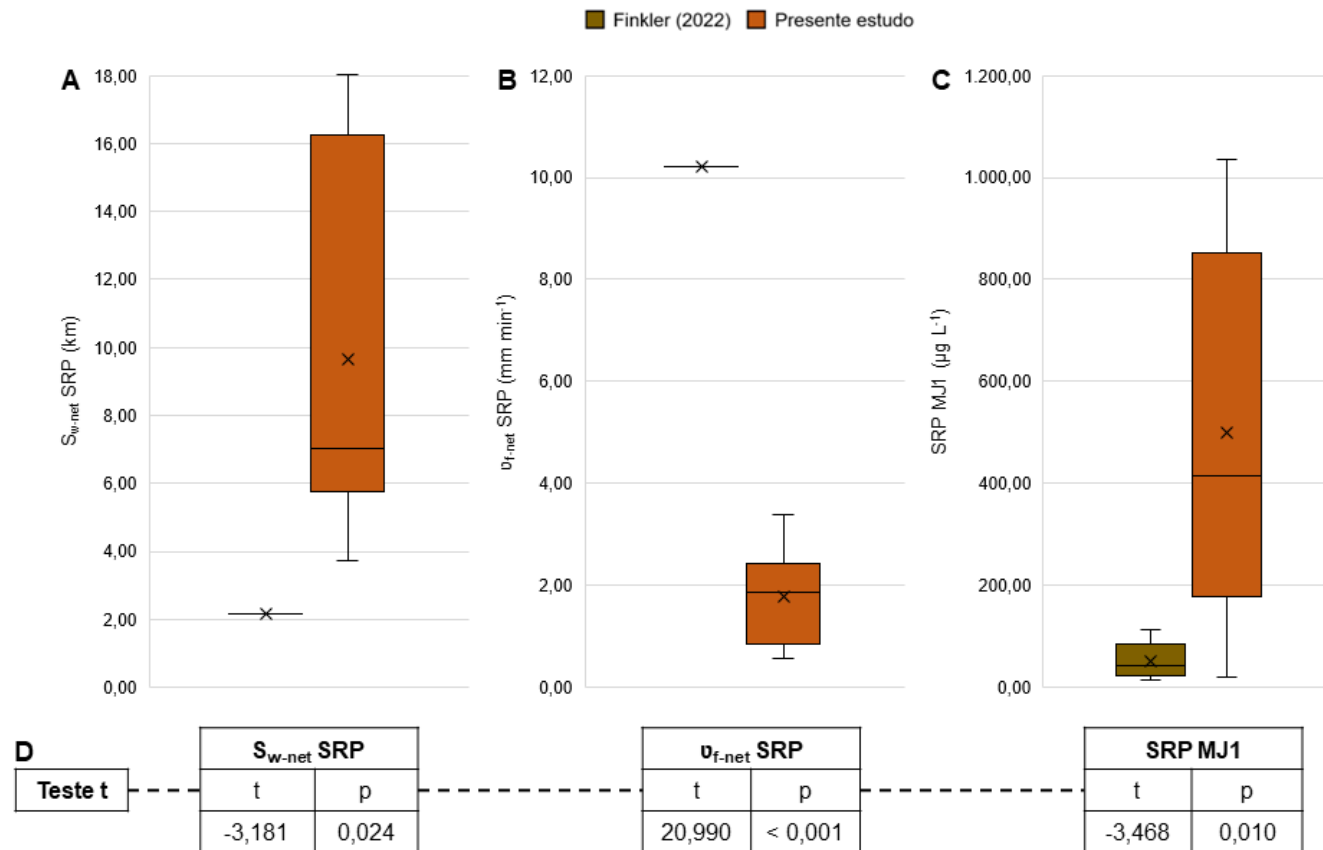
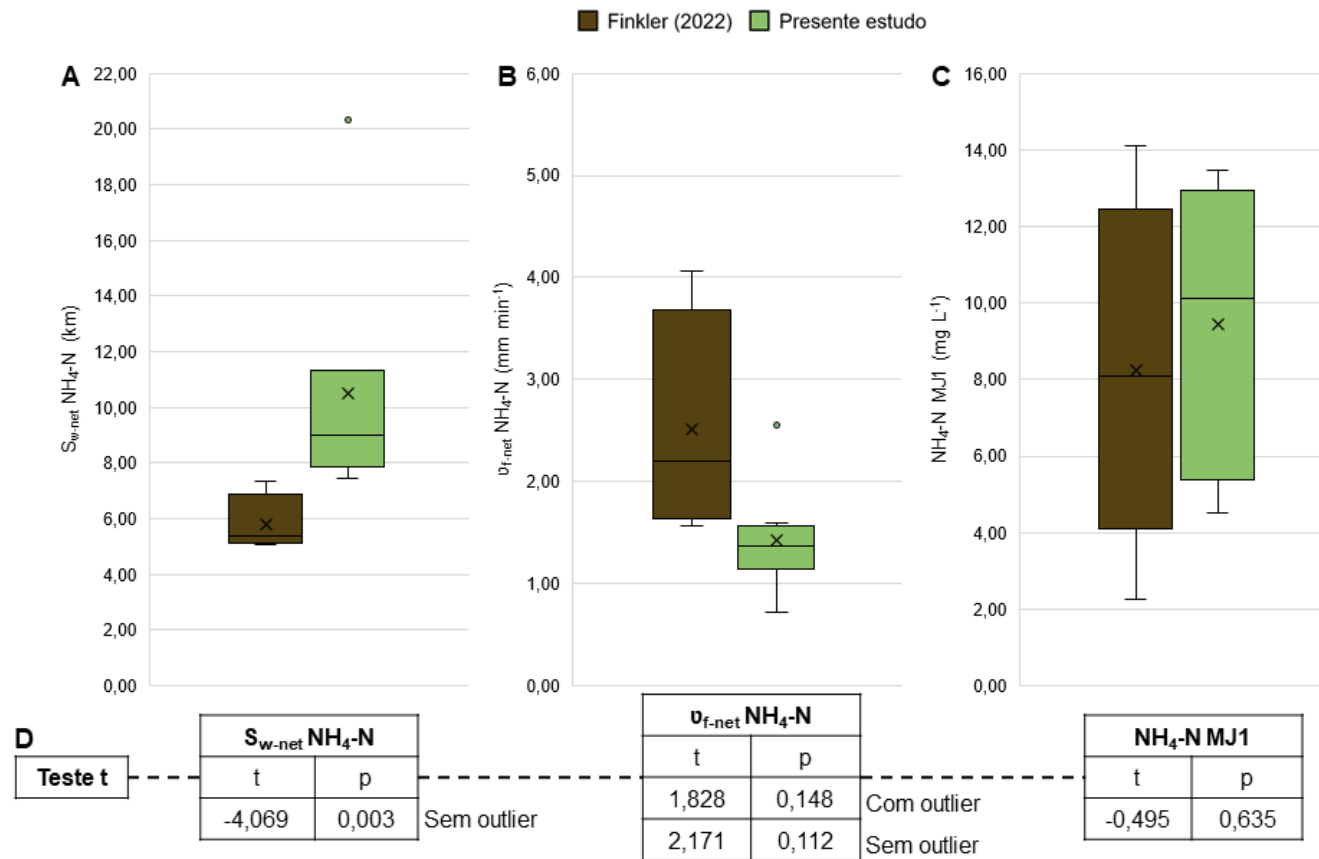


Figura 25 - Representação esquemática do comparativo entre o presente estudo e o de Finkler (2022). São apresentados *boxplots* dos valores de S_{w-net} , v_{f-net} e das concentrações no primeiro ponto a jusante da ETE (MJ1) (A, B e C, respectivamente), para o amônio (NH_4-N), em ambos os estudos. São apresentados também os valores de t e p do teste t aplicado aos dados de S_{w-net} NH_4-N , v_{f-net} NH_4-N e às concentrações de NH_4-N no MJ1 de ambos os estudos (D). Para o teste t da S_{w-net} NH_4-N , foi desconsiderado o *outlier* do presente estudo. No caso da v_{f-net} NH_4-N , o teste t foi realizado de dois modos: com e sem *outlier*.



6. DISCUSSÃO

6.1 Influência do lançamento dos efluentes tratados sobre as características hidráulicas e de qualidade da água do rio Monjolinho

As ETEs desempenham papel fundamental na manutenção ou melhoria da qualidade da água dos corpos hídricos. Casos de sucesso da recuperação de rios e riachos ao redor do mundo apresentaram como ação principal a interrupção do lançamento dos esgotos brutos (VISWANATHAN; SCHIRMER, 2015; SHARMA; JOSHI; BOWES, 2021) e os investimentos em infraestrutura de esgotamento sanitário. No entanto, os efluentes tratados ainda podem ser prejudiciais aos sistemas fluviais, principalmente ao apresentarem componentes pouco ou nada removidos no tratamento, como os nutrientes (EKKA *et al.*, 2006; HICKS *et al.*, 2017; WANG *et al.*, 2022), dependendo da concepção, projeto e operação das diferentes unidades de tratamento. A situação pode ser agravada por elevadas proporções da vazão do efluente tratado em relação à vazão do corpo hídrico (MARTÍ *et al.*, 2004; MERSEBURGER *et al.*, 2011; BERNAL *et al.*, 2020). Além disso, a implantação de ETEs geralmente centralizadas em centros urbanos diminui ou elimina o aporte de esgotos brutos em diversos corpos hídricos, mas pode gerar concentração da carga de poluentes remanescentes a serem lançados em um único corpo receptor (RASHID; LIU, 2020; FINKLER, 2022).

Na presente pesquisa, com exceção do ORP e da temperatura, houve variação significativa dos parâmetros de qualidade da água, além da vazão, no primeiro ponto a jusante da ETE em relação ao ponto a montante. Ademais, cerca de 7 km a jusante do lançamento dos efluentes tratados, a maior parte dos valores dos parâmetros estudados ainda não se assemelhavam aos apresentados a montante do lançamento dos efluentes tratados. Apesar da aparente influência destes na qualidade da água do corpo receptor, os efluentes tratados atenderam aos critérios de lançamento do Decreto Estadual 8468 (CETESB, 1976), conforme dados do SAAE São Carlos (2023).

A concentração de OD média diminuiu de 4,3 mg L⁻¹ no MJ0 para 1,8 mg L⁻¹ no MJ1 e se recuperou para 3,6 mg L⁻¹ no MJ4. A capacidade depurativa do rio, indicada pelo aumento do OD entre MJ1 e MJ4, também foi constatada no mesmo trecho do rio Monjolinho em estudos anteriores à implantação da ETE (NOVELLI, 2005; VIANA,

2005). No caso, as autoras registraram depleção do OD (entre 1,5 e 4,5 mg L⁻¹) no corpo hídrico após recebimento dos esgotos brutos da maior parte da área urbana do município, com progressiva melhoria no sentido da foz (OD acima de 5 mg L⁻¹).

Apesar da autodepuração, a turbidez média no presente estudo aumentou de 8,2 UNT no MJ0 para 52,8 UNT no MJ1, permanecendo elevada no MJ4 (41,9 UNT). Viana (2005) também registrou elevada turbidez (entre 35,0 e 60,0 UNT) em ponto no rio Monjolinho equivalente ao MJ3 do presente estudo, em cenário anterior à implantação do sistema de tratamento de efluentes. Barrenha (2015) reportou turbidez média de 48,9 UNT também no rio Monjolinho, em ponto localizado entre o MJ1 e o MJ2 do presente estudo, já em situação de operação da ETE Monjolinho.

A condutividade elétrica média, diretamente proporcional à concentração de SDT (WALTON, 1989; THIRUMALINI; JOSEPH, 2009), esteve acima de 390,0 $\mu\text{S cm}^{-1}$ em todo o trecho a jusante da ETE no presente estudo, superando a condutividade média de 143,9 $\mu\text{S cm}^{-1}$ registrada a montante. Novelli (2005) indicou condutividades entre 100 e 200 $\mu\text{S cm}^{-1}$ em ponto equivalente ao MJ3, anteriormente à implantação do sistema de tratamento de efluentes. Barrenha (2015) registrou condutividade média de 228 $\mu\text{S cm}^{-1}$ (desvio padrão de 89 $\mu\text{S cm}^{-1}$) em 27 observações entre 2011 e 2014 em ponto a jusante do lançamento de efluentes tratados da ETE Monjolinho.

Os comparativos supracitados, de diferentes períodos de amostragem, porém de pontos similares no rio Monjolinho, não permitiram identificar, para as variáveis citadas, mudança nítida no sentido de melhora ou piora da qualidade da água do corpo hídrico após a implantação do sistema de tratamento de esgotos da área urbana de São Carlos. Os efluentes tratados da ETE Monjolinho, sem dúvida, contribuem para evitar a deterioração da qualidade da água do rio pelo aporte crônico de esgotos brutos. No entanto, as razões para uma melhora não evidente em relação às variáveis mencionadas podem estar relacionadas à composição e à vazão do efluente tratado, além de fatores não diretamente ligados à ETE, como a expansão populacional e urbana e o lançamento clandestino de esgotos brutos (TURNER *et al.*, 2003; PUIJENBROEK; BEUSEN; BOWMAN, 2019; GALLOWAY; COWLING, 2021), os quais, inclusive, contribuem para a deterioração da qualidade da água do rio Monjolinho já a montante da ETE.

Os tributários também podem influenciar as características físico-químicas dos corpos hídricos nos quais desembocam (HAGGARD; STANLEY; STORM, 2005; GIBSON; MEYER, 2007; MARCÉ *et al.*, 2018). No caso do trecho analisado do rio

Monjolinho, as variáveis de qualidade da água do afluente Água Quente (AQ) indicaram elevada degradação, por exemplo, com OD médio de $3,7 \text{ mg L}^{-1}$, turbidez média de $45,6 \text{ UNT}$, e respectivas concentrações médias de SRP e $\text{NH}_4\text{-N}$ de $495,3 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ e $9,1 \text{ mg L}^{-1}$. Desse modo, as condições do tributário também podem ter contribuído para mascarar eventual melhora da qualidade da água do rio Monjolinho impulsionada pela alteração do lançamento dos esgotos brutos por efluentes tratados da ETE Monjolinho.

Diversos estudos apontaram para a alteração de variáveis físico-químicas da água a partir do lançamento de efluentes tratados (DANIEL *et al.*, 2002; HAGGARD; STANLEY; STORM, 2005; FIGUEROA-NIEVES *et al.*, 2014; BARRENHA, 2015; BERNAL *et al.*, 2020; COMBER *et al.*, 2022; FINKLER, 2022). Bernal *et al.* (2020) registraram decaimento do OD de montante para jusante (média de $8,5 \text{ mg L}^{-1}$ e $4,0 \text{ mg L}^{-1}$, respectivamente) da ETE Maria de Palautordera (Espanha), principalmente na estação seca, quando a proporção entre vazão do efluente tratado e vazão a montante da ETE era maior. Barrenha (2015) registrou OD média a montante da ETE Monjolinho de $8,03 \text{ mg L}^{-1}$ e a jusante de $3,91 \text{ mg L}^{-1}$. Figueroa-Nieves *et al.* (2014) apontaram aumento da condutividade elétrica em dois rios de Porto Rico após recebimento de efluentes tratados: média de $432 \text{ } \mu\text{S cm}^{-1}$ a montante para $552 \text{ } \mu\text{S cm}^{-1}$ a jusante no rio Bairoa e média de $135 \text{ } \mu\text{S cm}^{-1}$ a montante para $223 \text{ } \mu\text{S cm}^{-1}$ a jusante no rio Fajardo. Haggard, Stanley e Storm (2005) também registraram aumento da condutividade elétrica no riacho Columbia Hollow (EUA) após lançamento dos efluentes tratados, com valores ainda elevados (entre 250 e $500 \text{ } \mu\text{S cm}^{-1}$) cerca de 3 km a jusante da ETE.

A alteração de parâmetros como OD, turbidez, condutividade e SDT pode influenciar os ciclos dos nutrientes nos sistemas fluviais. Na falta de OD, por exemplo, o SRP tende a ser liberado dos sedimentos para a coluna da água (KALFF, 2002). A turbidez e a conseqüente menor disponibilidade de luz podem dificultar a produção primária bruta, que está relacionada, por sua vez, à assimilação de formas nitrogenadas pelos microrganismos (HALL; TANK, 2003). Além disso, estudos sobre as mudanças globais apontam futuro aumento da frequência de secas prolongadas (JENTSCH; BEIERKUHNLEIN, 2008; LEDGER *et al.*, 2013) e da temperatura da água dos corpos hídricos, com conseqüente diminuição das concentrações de OD (REHANA; MUJUMDAR, 2011; FICKLIN; STEWART; MAURER, 2013). Nesse cenário, a elevação da proporção entre vazão do efluente tratado e do corpo receptor

resultaria em ainda maior influência das características físico-químicas do primeiro sobre a qualidade da água e o funcionamento ecossistêmico do segundo.

Em todas as campanhas de campo do presente estudo, as concentrações de DOC ao longo do trecho a jusante da ETE foram maiores que as do ponto a montante. O resultado foi semelhante ao apresentado em estudos de corpos receptores de efluentes tratados (GÜCKER; BRAUNS; PUSH, 2006; ARISTI *et al.*, 2015; BARRENHA, 2015; COMBER *et al.*, 2022). A existência de DOC em abundância pode favorecer a atividade heterotrófica (VALLET; CRENSHAW; WAGNER, 2002; RODRIGUEZ-CARDONA; WYMORE; MCDOWELL, 2016), com efeitos indiretos às comunidades autotróficas, que podem ser suprimidas por competição quando em ambientes ricos em DOC e nutrientes (BECHTOLD *et al.*, 2012). A depender da biodegradabilidade do DOC remanescente no efluente tratado, geralmente menor quanto mais avançado o sistema de tratamento (KRASNER *et al.*, 2009), sua assimilação no corpo receptor pode ocorrer de forma lenta. Tal fator, atrelado ao lançamento contínuo de efluentes tratados, pode convergir para concentrações cada vez mais elevadas de DOC e episódios de anoxia do corpo receptor (GAMMONS *et al.*, 2011).

Apesar dos efluentes tratados constituírem fonte de DOC aos corpos receptores, a existência de sistema de tratamento impede que concentrações ainda maiores sejam lançadas aos corpos hídricos por meio dos esgotos brutos. Michilini (2018) registrou, em nove medições, concentrações de DOC nos esgotos afluentes à ETE Monjolinho majoritariamente entre 100 e 200 mg L⁻¹, com um valor próximo de 600 mg L⁻¹. Para os efluentes dos reatores UASB, nas mesmas medições, as concentrações de DOC estiveram entre 36 e 127 mg L⁻¹. O maior aporte de carbono orgânico pelos esgotos brutos em relação aos efluentes tratados pode impactar de maneira drástica a composição das comunidades microbianas no corpo receptor, a disponibilidade de luz e por consequência a produção primária bruta, e a biodisponibilidade de metais e substâncias tóxicas (STANLEY *et al.*, 2012).

As concentrações de SRP geralmente foram mais elevadas a jusante da ETE em relação a montante, com variação considerada estatisticamente significativa. Aristi *et al.* (2015) também apontaram aumento nas concentrações de SRP no rio Segre (Espanha) a jusante do lançamento de efluentes tratados. No estudo, a concentração média de SRP foi de 39,0 µg L⁻¹ a montante da ETE, de 292,0 µg L⁻¹ no primeiro ponto a jusante e de 182,0 µg L⁻¹ em ponto cerca de 4,5 km a jusante. Pollock e Meyer

(2001) apontaram que os efluentes tratados e a expansão urbana foram os principais responsáveis pelo aumento das concentrações de SRP no riacho Big (EUA). Em ponto do corpo hídrico distante 40 km da ETE, as concentrações de SRP se mantiveram cerca de 12 a 303 vezes superiores às observadas a montante. No presente estudo, a cerca de 7 km a jusante da ETE, na maior parte das campanhas, registraram-se concentrações de SRP de 57 a 300% ainda superiores às de montante.

Em pesquisa anterior à implantação da ETE Monjolinho, Novelli (2005) registrou concentrações de SRP entre 250,0 e 500,0 $\mu\text{g L}^{-1}$ em ponto correspondente ao MJ3 do presente estudo. Na presente pesquisa, por sua vez, as concentrações de SRP no MJ3 estiveram entre 22,0 e 547,0 $\mu\text{g L}^{-1}$. Apesar da semelhança entre os limites superiores, os limites inferiores indicam possibilidade de menor aporte de SRP no período recente em relação ao anterior à operação da ETE. Entre 2011 e 2014, após implantação do sistema de tratamento dos esgotos da área urbana de São Carlos, Barrenha (2015) apresentou concentrações de SRP entre 4,0 e 257,0 $\mu\text{g L}^{-1}$ em ponto no rio Monjolinho entre o MJ1 e o MJ2 do presente estudo. Neste, os intervalos das concentrações de SRP nos pontos MJ1 e MJ2 foram de, respectivamente, 21,0 a 1.035,0 $\mu\text{g L}^{-1}$ e 34,0 a 671,0 $\mu\text{g L}^{-1}$. Portanto, houve indício de maior disponibilidade de SRP no rio Monjolinho em 2022 em relação ao período de 2011 a 2014. Novamente, os motivos podem estar relacionados a diversos fatores, como as características do efluente tratado, o uso e a ocupação do solo da bacia e o lançamento clandestino de esgotos brutos. Quanto ao primeiro, o tratamento físico-químico da ETE Monjolinho foi capaz de remover satisfatoriamente o SRP do efluente entre os anos de 2019 e 2021 (FINKLER, 2022). No entanto, durante o período de amostragem do presente estudo, um ou os dois flotores da ETE estiveram desativados (Figura 7), fator que pode ter influenciado as concentrações de SRP no rio Monjolinho a jusante do lançamento dos efluentes tratados.

As formas nitrogenadas de interesse apresentaram comportamentos contrastantes a jusante da ETE Monjolinho em relação a montante: as concentrações de $\text{NO}_3\text{-N}$ diminuíram e as de $\text{NH}_4\text{-N}$ aumentaram. Para o segundo nutriente, o resultado foi semelhante ao de estudos de corpos receptores de efluentes tratados, que costumam registrar esse aumento (HAGGARD; STANLEY; STORM, 2005; GÜCKER; BRAUNS; PUSH, 2006; MERSEBURGER *et al.*, 2011; FIGUEROA-NIEVES *et al.*, 2014; ARNON; AVNI; GAFNY, 2015; BERNAL *et al.*, 2020). Já para o $\text{NO}_3\text{-N}$, registros de declínio das concentrações entre montante e jusante são mais

raros (HAGGARD; STANLEY; STORM, 2005; MERSEBURGER *et al.*, 2011). No entanto, no rio Monjolinho, essa tendência já foi apontada em estudos anteriores (BARRENHA, 2015; FINKLER, 2022).

No período de 2011 a 2014, Barrenha (2015) encontrou intervalo de concentrações de $\text{NH}_4\text{-N}$ de 0,6 a 10,7 mg L^{-1} no rio Monjolinho, em ponto entre o MJ1 e o MJ2 do presente estudo. Na presente pesquisa, o intervalo no MJ1 foi de 4,5 a 13,5 mg L^{-1} e no MJ2 de 3,8 a 10,8 mg L^{-1} . Apesar dos limites inferiores dos intervalos das concentrações de $\text{NH}_4\text{-N}$ terem sido mais elevados no presente estudo, não se pode afirmar que houve clara variação da disponibilidade de $\text{NH}_4\text{-N}$ no rio entre os diferentes períodos de operação da ETE Monjolinho (2011 a 2014 e 2022). No entanto, ambos os estudos registraram elevações nas concentrações de $\text{NH}_4\text{-N}$ a jusante da ETE em relação a montante. A concentração média do nutriente a jusante foi, respectivamente, cerca de seis e cinco vezes superior à de montante no estudo de Barrenha (2015) e no presente estudo.

As concentrações de $\text{NH}_4\text{-N}$ em efluentes tratados podem ser muito superiores às ambientais a depender do sistema de tratamento utilizado (TCHOBANOGLIOUS; BURTON; STENSEL, 2003). Martí *et al.* (2004) registraram nos efluentes tratados de 15 ETEs da Espanha, concentração média de $\text{NH}_4\text{-N}$ cerca de 21 vezes superior à ambiental nos corpos receptores. As elevadas concentrações de $\text{NH}_4\text{-N}$ podem ser mantidas até longas distâncias a jusante da ETE. Aristi *et al.* (2015) identificaram no rio Segre (Espanha), em ponto distante cerca de 4,5 km da ETE, concentração média de $\text{NH}_4\text{-N}$ cerca de 31 vezes superior à de montante. No presente estudo, as concentrações no último ponto a jusante do lançamento dos efluentes tratados se mantiveram cerca de 1,4 a 14,0 vezes superiores aos valores encontrados a montante.

A análise conjunta dos nutrientes de interesse no rio Monjolinho apontou para geralmente maiores concentrações de SRP e $\text{NH}_4\text{-N}$ no trecho a jusante da ETE em relação às observadas a montante. A maior disponibilidade desses nutrientes pode impactar não somente o rio Monjolinho, como o corpo hídrico em que deságua, o Jacaré-Guaçu. Na bacia deste, inclusive, foram registrados episódios de eutrofização dos sistemas fluviais nas duas últimas décadas (RODRÍGUEZ, 2001; TUNDISI *et al.*, 2008; CAMPAGNA, 2010). No âmbito do estado de São Paulo, as bacias do rio Monjolinho e do rio Jacaré-Guaçu estão inseridas na UGRHI 13 (Tietê-Jacaré). Os rios e riachos desta já foram considerados suscetíveis a episódios de eutrofização,

principalmente devido às elevadas concentrações de fósforo total, associadas predominantemente à ocupação urbana e às fontes pontuais de poluição (CUNHA; DODDS; CALIJURI, 2011).

6.2 Fatores intervenientes na retenção de fósforo e nitrogênio no corpo receptor dos efluentes tratados pela ETE Monjolinho

As retenções dos nutrientes de interesse foram potencialmente influenciadas de forma heterogênea pelos parâmetros hidráulicos e de qualidade da água. A retenção de SRP não foi significativamente determinada por variáveis a montante da ETE ou no tributário AQ, mas sim por variáveis a jusante do lançamento dos efluentes tratados. A retenção de $\text{NO}_3\text{-N}$ apresentou a maior quantidade de variáveis determinantes, representantes tanto de condições a montante e a jusante da ETE, como também no tributário AQ. A retenção de $\text{NH}_4\text{-N}$ foi influenciada por dois parâmetros a montante da ETE, dois a jusante, e um no AQ. Portanto, as correlações entre métricas da retenção e parâmetros hidráulicos e de qualidade da água sugerem que a ciclagem de SRP foi impactada principalmente pelo lançamento dos efluentes tratados, enquanto a das formas nitrogenadas foi impactada também por características a montante da ETE e do tributário AQ.

A eficiência de retenção de SRP esteve positivamente relacionada às concentrações do nutriente a jusante da ETE. Este é um resultado incomum na literatura, que geralmente apresenta saturação da capacidade retentiva de SRP no corpo receptor de efluentes tratados com o incremento da disponibilidade do nutriente no corpo hídrico (POLLOCK; MEYER, 2001; HAGGARD; STANLEY; STORM, 2005; ARNON; AVNI; GAFNY, 2015; CASTELAR *et al.*, 2022). No entanto, o resultado condiz com o histórico do rio Monjolinho, que em período recente, mas anterior ao do presente estudo, registrou baixo aporte de SRP pela ETE Monjolinho (FINKLER, 2022). Desse modo, provavelmente a saturação da retenção de SRP não foi atingida, de modo que maiores concentrações do nutriente induziram a uma também maior retenção. Na pesquisa de Finkler (2022), no mesmo trecho do rio Monjolinho que o do presente estudo, entre os anos de 2019 e 2021, as concentrações de SRP a jusante do lançamento dos efluentes tratados foram inferiores às apresentadas no período de análise mais recente. Essa diferença pode ter sido determinante para a maior

frequência de ocorrência de retenção de SRP no rio Monjolinho no presente estudo em relação ao de Finkler (2022). Tal questão é aprofundada no item 6.3.

A estrutura e o funcionamento das comunidades microbianas de um corpo hídrico são influenciados, entre outros fatores, pela disponibilidade de SRP (JARVIE *et al.*, 2005; EKKA *et al.*, 2006; MCDOWELL *et al.*, 2019; PEREDA *et al.*, 2020). Pereda *et al.* (2020) indicaram, por exemplo, que o aporte excessivo de SRP a um corpo receptor de efluentes tratados na Espanha elevou a eficiência metabólica dos organismos autotróficos do biofilme, representada pela proporção entre produção primária bruta e concentrações de clorofila *a*. Desse modo, os autores sugeriram que a composição da comunidade autótrofa foi modificada, no sentido da seleção de organismos mais resistentes e fisiologicamente mais ativos. No entanto, essa capacidade adaptativa geralmente não é suficiente para promover a retenção de todo o excesso de SRP provindo, por exemplo, das ETEs e da atividade agropecuária (EKKA *et al.*, 2006; ROBERTS; COOPER, 2018; WEIGELHOFER *et al.*, 2018). Na bacia do rio Wensum (Reino Unido), Roberts e Cooper (2018) apontaram maiores concentrações de equilíbrio de fósforo no ponto de sorção nula (EPC₀) em corpos hídricos que recebiam efluentes de sistemas de tratamento do que nos considerados de referência. Ainda assim, as elevadas concentrações de SRP (média de 382 µg L⁻¹) nos corpos receptores indicaram que, ao longo do tempo, a disponibilidade do nutriente foi maior que sua demanda. Portanto, a capacidade retentiva de SRP no trecho do rio Monjolinho a jusante da ETE pode não ser suficiente para reduzir as concentrações do nutriente ao longo do tempo, considerando que o aporte de SRP se mantenha semelhante ao do presente estudo.

O declínio da retenção de SRP relacionado ao aumento da turbidez a jusante sugere a possível atuação de organismos autotróficos na ciclagem do nutriente no trecho analisado. Apesar da literatura indicar prevalência da respiração ecossistêmica em relação à produção primária bruta em corpos hídricos enriquecidos em nutrientes (RUGGIERO *et al.*, 2006b; SÁNCHEZ-PÉREZ *et al.*, 2009; SOLAGAISTUA *et al.*, 2018; ARROITA; ELOSEGI; HALL JR., 2019), a segunda ainda pode ser significativa em condições de elevada luminosidade (ARTIGAS *et al.*, 2013; ARISTI *et al.*, 2015; BERNAL *et al.*, 2020). No trecho analisado do rio Monjolinho, a vegetação ripária (e, portanto, o sombreamento da coluna de água) são escassos, de modo que a turbidez da água pode constituir fator limitante da disponibilidade de luz e, portanto, da fotossíntese. O declínio desta pode resultar também em menores concentrações de

OD que, por sua vez, podem favorecer a dissolução de compostos fosfatados do sedimento para a coluna d'água (KALFF, 2002), com conseqüente declínio da retenção líquida de SRP. Em períodos de baixa vazão, a turbidez também pode resultar no depósito de partículas nos sedimentos de fundo, de modo a restringir o contato do SRP na coluna d'água com as zonas reativas de retenção do nutriente nos sedimentos (WEIGELHOFER *et al.*, 2018).

A montante da ETE, as concentrações de $\text{NO}_3\text{-N}$ foram superiores às de $\text{NH}_4\text{-N}$ em metade das campanhas de campo, na outra metade, o $\text{NH}_4\text{-N}$ apresentou concentrações similares ou maiores que as do $\text{NO}_3\text{-N}$. Já a jusante da ETE, a predominância foi exclusiva da forma amoniacal. A alteração da prevalência de $\text{NO}_3\text{-N}$ a montante do lançamento dos efluentes tratados para a de $\text{NH}_4\text{-N}$ a jusante também foi reportada em outros estudos (MARTÍ *et al.*, 2004; ARNON; AVNI; GAFNY, 2015; FIGUEROA-NIEVES *et al.*, 2016). As métricas de retenção do $\text{NO}_3\text{-N}$, em comparação aos demais nutrientes analisados, apresentaram o maior número de correlações significativas com os parâmetros hidráulicos e de qualidade da água do rio Monjolinho. Este resultado pode estar relacionado à diluição das concentrações do $\text{NO}_3\text{-N}$ a jusante da ETE em relação a montante em todas as campanhas de campo, além da alteração da forma nitrogenada predominante na coluna d'água de montante para jusante. Como ocorreu maior disponibilidade de $\text{NO}_3\text{-N}$ a montante do lançamento dos efluentes tratados do que a jusante, provavelmente os parâmetros hidráulicos e de qualidade da água a montante foram mais decisivos para a retenção de $\text{NO}_3\text{-N}$ em relação às demais formas de nutrientes estudados.

Maiores concentrações de $\text{NO}_3\text{-N}$ a montante da ETE estimularam a transformação e/ou assimilação do nutriente a jusante do lançamento. Alguns estudos também apontaram influência significativa das condições a montante do lançamento dos efluentes tratados na retenção de nutrientes a jusante (RUGGIERO *et al.*, 2006; FIGUEROA-NIEVES *et al.*, 2016). Os impactos da ação antropogênica em corpos hídricos de áreas urbanas são diversos, dentre eles a diminuição da complexidade dos canais, o aumento da erosão das margens, a diminuição da diversidade de invertebrados e peixes e o aumento da toxicidade (WALSH *et al.*, 2005; BOOTH *et al.*, 2016). A montante do lançamento dos efluentes tratados, a bacia do rio Monjolinho é predominantemente urbana, de modo que as características da água do rio já se mostraram bastante alteradas antes mesmo do lançamento da ETE, em contraste à relativamente melhor situação de seus tributários Água Fria e Santa Maria do

Monjolinho. Portanto, apesar de não ter representado foco do presente estudo, a potencial influência das condições ambientais do rio anteriores ao lançamento da ETE sobre a ciclagem dos nutrientes é resultado condizente com a literatura e deve ser mais profundamente investigada em pesquisas futuras.

As vazões a montante e a jusante da ETE se correlacionaram negativamente com a retenção de $\text{NO}_3\text{-N}$, isto é, maiores valores favoreceram o transporte do nutriente. De fato, maiores vazões representam também maiores velocidades da água e/ou maiores áreas da seção transversal do corpo hídrico, e ambas tendem a desestimular a retenção dos nutrientes (ENSIGN; DOYLE, 2006). Velocidades elevadas da água diminuem seu tempo de contato com os sítios reativos de transformação ou assimilação dos nutrientes. Seções transversais de maior área representam menor valor da razão entre a área superficial do sedimento e o volume de água, ou seja, menor superfície de interação entre água e sedimento.

Os parâmetros hidrológicos podem influenciar a retenção de nutrientes tanto em corpos hídricos não impactados por seu aporte crônico (PETERSON *et al.*, 2001; CUNHA *et al.*, 2018; FINKLER *et al.*, 2018), como nos que apresentam elevadas concentrações de fósforo e nitrogênio (GÜCKER; PUSH, 2006). Nestes sistemas fluviais impactados pelo elevado aporte de nutrientes, os parâmetros hidrológicos podem influenciar a retenção de maneira distinta da esperada. Castelar *et al.* (2022) identificaram, por exemplo, que menores vazões em um corpo receptor de efluentes tratados na Espanha favoreceram o transporte de $\text{NH}_4\text{-N}$, diferentemente do esperado. Os autores apontaram que as baixas vazões resultaram em maiores concentrações do nutriente no trecho do riacho a jusante da ETE, com consequente saturação da capacidade retentiva. Já Grimm *et al.* (2005) reportaram influência da vazão tal como esperada para cinco riachos urbanos nos Estados Unidos, com menores valores do parâmetro tendo estimulado a retenção (por transformação ou assimilação) de $\text{NO}_3\text{-N}$, resultado semelhante ao do presente estudo.

Maiores concentrações de DOC e menores de OD a jusante da ETE favoreceram a retenção de $\text{NO}_3\text{-N}$ na presente pesquisa. Ambos os resultados sugerem a possibilidade de o processo de desnitrificação ter sido relevante para a ciclagem do nutriente no trecho analisado, uma vez que a disponibilidade de carbono orgânico lábil e a ausência de OD são condicionantes da ocorrência do processo (DODDS; WHILES, 2010). A desnitrificação não é comumente reportada como predominante no ciclo do nitrogênio em corpos receptores de efluentes tratados

(MARTÍ *et al.*, 2004; HAGGARD; STANLEY; STORM, 2005; FIGUEROA-NIEVES *et al.*, 2016; BERNAL *et al.*, 2020; CASTELAR *et al.*, 2022). No entanto, pode representar parcela relevante da retenção de $\text{NO}_3\text{-N}$ nestes quando o sistema de tratamento apresenta unidade de desnitrificação (GÜCKER; BRAUNS; PUSH, 2006). As motivações para tanto podem estar relacionadas ao lançamento de carbono orgânico lábil e de bactérias desnitrificantes junto ao efluente tratado. Como a ETE Monjolinho não apresenta sistema de remoção de nitrogênio e não fez parte do escopo do presente estudo estimar as taxas de desnitrificação no rio Monjolinho, investigações futuras são necessárias a fim de melhor compreender o papel do processo na retenção de $\text{NO}_3\text{-N}$ no trecho analisado.

O $\text{NH}_4\text{-N}$ em sistemas fluviais pode ser assimilado ou transformado, sendo a nitrificação uma via de transformação reportada como significativamente presente em corpos receptores de efluentes tratados (MARTÍ *et al.*, 2004; HAGGARD; STANLEY; STORM, 2005; GAMMONS *et al.*, 2011; CASTELAR *et al.*, 2022). O processo é estimulado em ambiente com maior potencial de oxidação (maior ORP) e ocorre na presença de oxigênio (VON SPERLING, 2007). No trecho do rio Monjolinho a jusante da ETE, o aumento do ORP a montante favoreceu o transporte (i.e., não retenção) de $\text{NH}_4\text{-N}$ e, por outro lado, o aumento da turbidez a montante favoreceu a retenção do nutriente. A turbidez pode limitar a PPB, visto sua influência na disponibilidade de luz e, desse modo, resultar em menores concentrações de OD. Dito isso, as correlações encontradas destoam das esperadas para a condição em que o processo de nitrificação é predominante na retenção de $\text{NH}_4\text{-N}$. Assim como para a desnitrificação, estudos futuros são necessários para explorar a importância da nitrificação para a ciclagem do nitrogênio no trecho analisado.

Na presente pesquisa, para determinação das $S_{w\text{-net}}$, a influência dos tributários foi minimizada pela correção por balanço de massas. No entanto, o afluente AQ recebe esgoto bruto de área suburbana do município de São Carlos, de modo que ainda pode exercer alguma influência na retenção dos nutrientes no trecho a jusante da ETE. A análise desse impacto não constituiu objetivo do presente estudo, mas os resultados apontaram para a possibilidade de maiores concentrações de $\text{NO}_3\text{-N}$ no AQ terem estimulado a assimilação ou transformação do $\text{NH}_4\text{-N}$ ao mesmo tempo que favoreceram o transporte do $\text{NO}_3\text{-N}$ para jusante. Nesse sentido, a retenção de SRP destoa da observada para as formas nitrogenadas, pois se correlacionou unicamente

com parâmetros a jusante da ETE e, portanto, foi menos influenciada por condições a montante e no tributário AQ.

Os valores das S_{w-net} e U_{f-net} das formas nitrogenadas sugerem maior capacidade retentiva de NO_3-N em relação ao NH_4-N . O resultado difere do esperado, visto que a forma amoniacal é usualmente considerada de mais fácil assimilação pelos microrganismos (ESTEVES; AMADO, 2011). Além disso, em corpos hídricos enriquecidos pelo aporte de NH_4-N , estudos reportaram maior relevância da retenção deste nutriente na ciclagem do nitrogênio do que a assimilação e transformação do NO_3-N (MARTÍ *et al.*, 2004; HAGGARD; STANLEY; STORM, 2005; BERNAL *et al.*, 2020). Haggard, Stanley e Storm (2005) observaram que, no corpo receptor de efluentes tratados Columbia Hollow (EUA), as alterações nas concentrações de NO_3-N se associaram predominantemente às transformações do NH_4-N (nitrificação). Em estudo de 15 riachos receptores de efluentes tratados na Espanha, Martí *et al.* (2004) apontaram ocorrência de nitrificação em 40% das observações, enquanto as elevadas S_{w-net} NO_3-N e a liberação de nitrogênio inorgânico dissolvido em 31% dos casos indicaram ocorrência não significativa da desnitrificação e da assimilação de NO_3-N . No entanto, concentrações elevadas de NH_4-N podem ser tóxicas para a biota aquática (BALDY *et al.*, 2002; CAMARGO; ALONSO, 2006) e também resultar na saturação da capacidade retentiva do nutriente no corpo hídrico (FIGUEROA-NIEVES *et al.*, 2016; CASTELAR *et al.*, 2022). No presente estudo, as concentrações de NH_4-N aumentaram a jusante da ETE em relação a montante, enquanto as de NO_3-N diminuíram. Desse modo, os fatores toxicidade do NH_4-N e saturação da capacidade retentiva podem estar associados à menor retenção do nutriente em relação à do NO_3-N .

Os valores das U_{f-net} SRP, NO_3-N e NH_4-N da presente pesquisa estão dentro de intervalos tipicamente encontrados em estudos de corpos receptores de efluentes tratados (Tabela 8). No entanto, em geral, são menores que os valores observados em estudo de revisão (ENSIGN; DOYLE, 2006) que não considerou corpos hídricos com elevadas concentrações basais de nutrientes. Ensign e Doyle (2006) apresentaram intervalos interquartis para as velocidades de retenção de SRP, NO_3-N e NH_4-N de, respectivamente, 0,90 a 6,00 $mm\ min^{-1}$, 0,50 a 4,30 $mm\ min^{-1}$ e 2,20 a 10,40 $mm\ min^{-1}$. Na presente pesquisa, os intervalos interquartis foram de 0,84 a 2,42 $mm\ min^{-1}$, 1,34 a 2,10 $mm\ min^{-1}$ e 1,15 a 1,56 $mm\ min^{-1}$, para U_{f-net} SRP, NO_3-N e NH_4-N , respectivamente. Finkler *et al.* (2018) determinaram, para quatro riachos tropicais

pouco impactados pela ação antropogênica, medianas das velocidades de retenção de SRP, NO₃-N e NH₄-N de, respectivamente, 4,30, 2,40 e 7,50 mm min⁻¹, superiores às medianas do presente estudo (1,86, 1,65 e 1,36 mm min⁻¹, respectivamente). Apesar dessa comparação requerer cautela, visto as métricas em corpos hídricos não impactados representarem retenção bruta e não líquida (MARTÍ; GRIMM; FISHER, 1997), outros estudos também indicaram menor capacidade retentiva de nutrientes em corpos receptores de efluentes tratados em relação a cenários de referência (MARTÍ *et al.*, 2004; GIBSON; MEYER, 2007; MERSEBURGUER *et al.*, 2011; ARNON; AVNI; GAFNY, 2015).

Tabela 8 - Velocidades de retenção líquida (u_{f-net}) do fósforo solúvel reativo (SRP), do nitrato (NO₃-N) e do amônio (NH₄-N) para diferentes estudos em corpos receptores de efluentes tratados. “S” ou “T” denotam níveis de tratamento secundário ou terciário na ETE, respectivamente.

Corpo receptor, país	Nível de tratamento da ETE	u_{f-net} SRP (mm min ⁻¹)	u_{f-net} NO ₃ -N (mm min ⁻¹)	u_{f-net} NH ₄ -N (mm min ⁻¹)	Estudo
Columbia Hollow, EUA	S	-0,23 a 0,45	-1,02 a -0,38	0,84 a 5,88	Haggard, Stanley, Storm (2005)
La Tordera, Espanha	S	0,07 a 8,40	0,05 a 4,20	0,13 a 10,80	Merseburger <i>et al.</i> (2011) ^a
Gurri, Espanha	S	0,09 a 7,20	0,15 a 2,88	0,52 a 1,74	Merseburger <i>et al.</i> (2011) ^a
Yarqon, Israel	S	0,47 a 2,33	0,06 a 1,31	0,04 a 0,25	Arnon, Avni, Gafny (2015) ^b
Yarqon, Israel	T	1,20 a 29,44	0,19 a 37,38	0,39 a 29,54	Arnon, Avni, Gafny (2015) ^b
Fajardo e Bairoa, Porto Rico	T	-2,29 a 0,03	-7,97 a 9,62	-2,14 a 2,10	Figueroa-Nieves <i>et al.</i> (2016) ^c
La Tordera, Espanha	S	-1,40 a 2,40	-4,70 a 3,10	-0,10 a 11,90	Castelar <i>et al.</i> (2022)
Monjolinho, Brasil	T	0,58 a 3,37	1,34 a 2,11	0,71 a 2,55	Presente estudo

^aOs corpos hídricos La Tordera e Gurri foram analisados no mesmo estudo e apresentam diferenças principalmente quanto ao uso e à ocupação do solo de suas bacias;

^bOs autores analisaram o mesmo trecho do corpo hídrico em períodos diferentes: previamente e posteriormente a melhorias no sistema de tratamento dos efluentes;

^cOs autores estudaram seis corpos hídricos em Porto Rico. Na tabela, constam os resultados para os dois corpos hídricos com maior número de medições.

6.3 Efeitos da operação do sistema de tratamento dos efluentes na retenção de nutrientes no corpo receptor: o caso da ETE e do rio Monjolinho

A ETE Monjolinho não foi implantada com unidades específicas para a remoção de nutrientes. O tratamento físico-químico por coagulação, floculação e flotação presente na ETE objetiva complementar o tratamento biológico por UASB, visando à estabilização da matéria orgânica. No entanto, entre os anos de 2019 e 2021, a equipe de operação da ETE otimizou a etapa de coagulação, de modo que o tratamento físico-químico foi capaz de remover satisfatoriamente o fósforo do efluente (FINKLER, 2022).

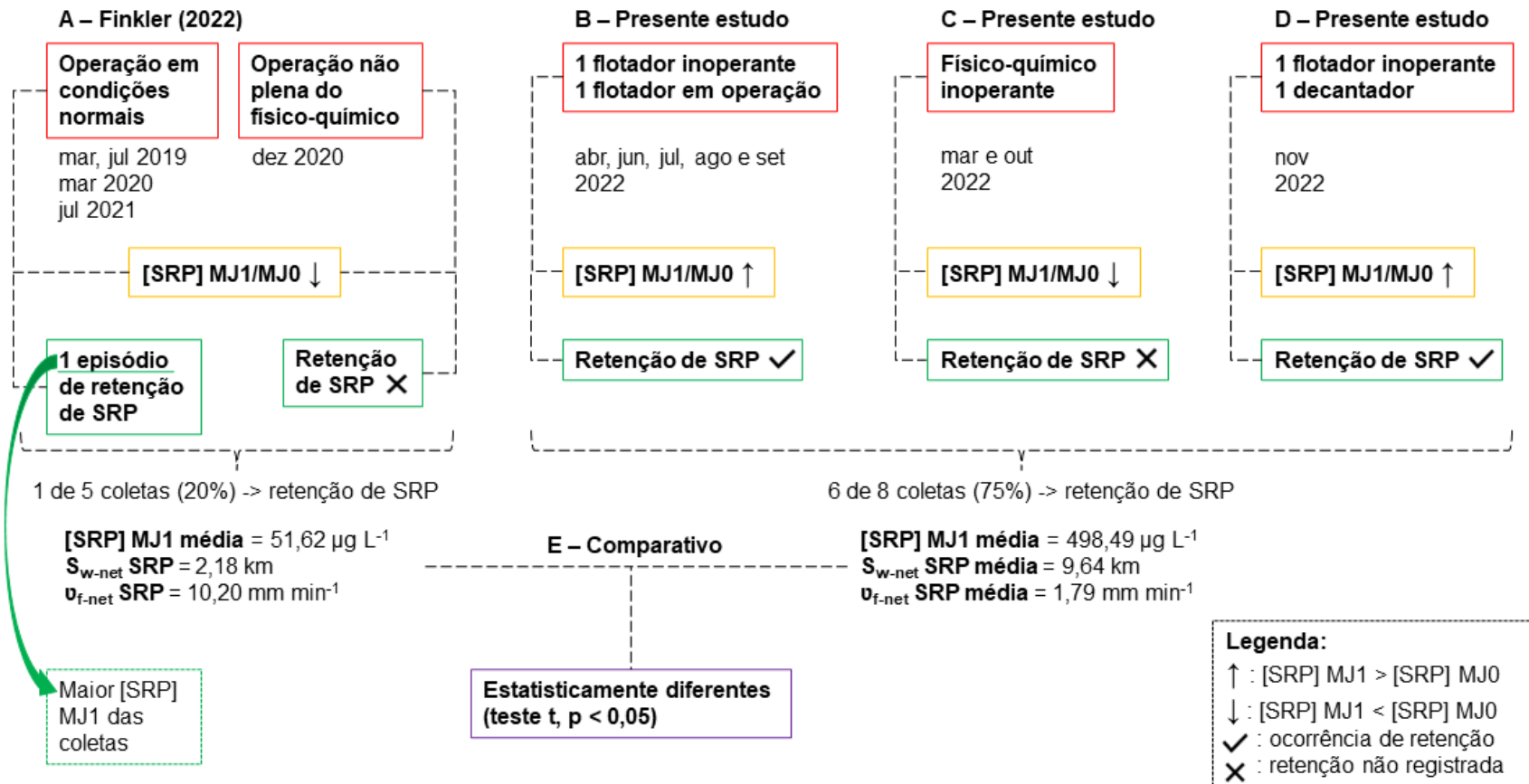
No período amostral (2022) da presente pesquisa, a etapa de coagulação foi adaptada para atender às condições das etapas posteriores, sendo que o processo de clarificação pareceu deficitário, provavelmente por alguma restrição de ordem técnica ou operacional na ETE Monjolinho. Apesar disso, conforme dados do SAAE São Carlos (2023), os efluentes tratados atenderam aos critérios de lançamento da Resolução Federal CONAMA 430 (Brasil, 2011) e do Decreto Estadual 8.468 (CETESB, 1976). Os limites de lançamento de nutrientes nos efluentes tratados no estado de São Paulo estão relacionados às classes em que se enquadram os corpos receptores. No caso do trecho analisado do rio Monjolinho (de classe 4 e não utilizado para fins de abastecimento público), não há restrição de lançamento de nutrientes.

Na maior parte das campanhas de campo do presente estudo, um dos dois flotadores esteve em operação (Figura 26B). Em duas ocasiões, o tratamento físico-químico esteve inoperante (Figura 26C), de modo que os reatores UASB constituíram a última etapa de tratamento antes do lançamento dos efluentes tratados no rio Monjolinho. Em uma ocasião, um flotador esteve inoperante e a estrutura do outro funcionou como decantador (Figura 26D). As coletas em que apenas o tratamento biológico esteve ativo (Figura 26C) foram as únicas a registrar, na presente pesquisa, concentrações corrigidas de SRP no MJ1 inferiores às concentrações observadas no MJ0. Desse modo, quando da operação parcial do tratamento físico-químico (Figura 26B e D), as concentrações corrigidas de SRP a jusante da ETE foram superiores às registradas a montante. Episódios de retenção de SRP foram observados somente nestas ocasiões em que a disponibilidade do nutriente aumentou a jusante do lançamento dos efluentes tratados.

O aparente menor aporte de SRP ao rio Monjolinho quando da inoperância do tratamento físico-químico pode estar relacionado ao fato do tratamento biológico por reator UASB não promover a remoção de nutrientes (TCHOBANOGLIOUS; BURTON; STENSEL, 2003). Assim sendo, o fósforo lançado ao rio Monjolinho na ocasião pode ter se apresentado predominantemente na forma particulada. A ausência de registro de retenção líquida de SRP quando as concentrações do nutriente não foram tão elevadas no corpo hídrico já havia sido observada por Finkler (2022) no mesmo trecho do rio Monjolinho, entre os anos de 2019 e 2021. No estudo, com a ETE em pleno funcionamento na maior parte do período de amostragem (Figura 26A), o pequeno aporte de SRP por meio dos efluentes tratados foi considerado insuficiente para estimular a retenção do nutriente no corpo receptor.

A ausência de retenção líquida de SRP quando concentrações do nutriente menores que as usuais são registradas no corpo receptor ou nos efluentes tratados também foi reportada em outros estudos (HAGGARD; STANLEY; STORM, 2005; GIBSON; MEYER, 2007; LEDFORD; KURZ; TORAN, 2021). Haggard, Stanley e Storm (2005) indicaram que, em corpo receptor de efluentes tratados nos EUA, de oito medições, duas registraram liberação líquida de SRP, coincidentes com menores concentrações do nutriente no efluente tratado. Ledford, Kurz e Toran (2021) analisaram dois trechos do mesmo riacho, ambos a jusante de ETEs distintas. O trecho que recebia menor aporte de nutrientes pelos efluentes tratados registrou cerca de 17% de episódios de retenção líquida de SRP, enquanto o trecho que recebia maior aporte registrou cerca de 60%. A literatura aponta capacidade dos sedimentos armazenarem SRP, de modo que, quando as concentrações do nutriente são reduzidas na coluna d'água, mecanismo de liberação pode ser ativado (EKKA *et al.*, 2006; ROBERTS; COOPER, 2018).

Figura 26 - Síntese dos modos de operação da ETE Monjolinho (São Carlos, SP) no estudo de Finkler (2022) (A) e no presente estudo (B, C e D) e comparativo entre estudos dos resultados para o fósforo solúvel reativo (SRP) (E). São apresentados, para ambos os estudos, o declínio ou aumento das concentrações corrigidas de SRP no primeiro ponto a jusante da ETE (MJ1) em relação ao ponto a montante (MJ0) e o registro ou não de retenção líquida do nutriente no trecho do rio Monjolinho a jusante do lançamento dos efluentes tratados.



No presente estudo, a análise da influência da operação da ETE Monjolinho sobre a retenção dos nutrientes no corpo receptor é qualitativa, sem possibilidade de comprovação estatística. Contudo, houve indícios claros de que o funcionamento ou não do tratamento físico-químico, ainda que parcialmente, influenciou o padrão de retenção de SRP no trecho do rio Monjolinho a jusante do lançamento dos efluentes tratados. Para as formas nitrogenadas, não foram observadas variações em sua assimilação ou transformação correspondentes à operação da ETE. Este resultado pode estar relacionado ao fato de a ETE Monjolinho não possuir unidade específica para a remoção de nitrogênio, de modo que, independentemente das unidades ativas no sistema de tratamento, as concentrações do nutriente no efluente tratado podem não se alterar de maneira substancial, com conseqüente maior homogeneidade do padrão de retenção do nutriente no corpo receptor. Além disso, a assimilação ou transformação das formas nitrogenadas se correlacionou também com características da água a montante da ETE e no tributário AQ, o que pode ter diminuído a influência de variações nos parâmetros de qualidade do efluente tratado sobre a retenção de $\text{NO}_3\text{-N}$ e $\text{NH}_4\text{-N}$ no corpo receptor.

No estudo de Finkler (2022), foi registrada apenas uma ocasião em que o tratamento físico-químico da ETE Monjolinho não esteve em pleno funcionamento (Figura 26A). Nas demais campanhas de campo, todo o sistema de tratamento esteve operante (dois flotores em funcionamento), com otimização da etapa de coagulação, possibilitando remoção de fósforo do efluente. No episódio de operação não plena do físico-químico da ETE, o efluente tratado apresentou concentração de SRP elevada ($1.913,8 \mu\text{g L}^{-1}$), destoante das demais coletas (média de $10,2 \mu\text{g L}^{-1}$). No entanto, mesmo nesta situação de maior aporte do nutriente ao rio Monjolinho, as concentrações corrigidas no MJ1 sempre foram inferiores às no MJ0. Retenção líquida de SRP foi observada em apenas uma ocasião, que não coincidiu com a de alteração na operação da ETE. O episódio de retenção líquida ocorreu quando a maior concentração corrigida de SRP foi registrada no MJ1. Este resultado indicou a possibilidade da maior disponibilidade de SRP no trecho a jusante da ETE ter estimulado sua retenção. Não houve indícios, contudo, de relação entre essa maior disponibilidade e alterações no funcionamento da ETE.

O presente estudo apresentou mais episódios de retenção líquida de SRP (75% das coletas) em relação ao de Finkler (2022) (20% das coletas) e concentrações do nutriente no ponto MJ1 estatisticamente superiores às da pesquisa anterior (Figura

26E). Esse comparativo indica novamente que maiores concentrações de SRP no trecho a jusante da ETE podem ter estimulado a retenção do nutriente. No entanto, as S_{w-net} SRP foram estatisticamente maiores e as U_{f-net} SRP menores no presente estudo em relação ao de Finkler (2022). A diferença aponta para possível declínio da eficiência de retenção do nutriente. Portanto, o comparativo geral sugere a ocorrência de mais episódios de retenção de SRP no presente estudo em relação ao de Finkler (2022), porém com possibilidade de eficiência de retenção reduzida no período mais recente e, conseqüentemente, maior transporte do nutriente para jusante.

Corpos hídricos que recebem aporte elevado de SRP por um longo período de tempo podem ter sua capacidade retentiva reduzida ou até mesmo saturada (POLLOCK; MEYER, 2001; FIGUEROA-NIEVES *et al.*, 2016; CASTELAR *et al.*, 2022). Pollock e Meyer (2001) encontraram relação positiva entre as S_{w-net} SRP e as concentrações do nutriente no riacho Big (EUA), evidência da saturação da capacidade retentiva de SRP no corpo hídrico, que recebe efluentes tratados com elevadas concentrações de nutrientes desde 1987. Castelar *et al.* (2022) indicaram que, no corpo receptor de efluentes tratados La Tordera (Espanha), com elevadas concentrações de SRP na coluna d'água, 75% das campanhas de campo não registraram retenção ou liberação líquidas de SRP, indicativo da saturação da demanda biótica pelo nutriente.

As concentrações de NH_4-N no MJ1 não foram estatisticamente diferentes entre o presente estudo e o de Finkler (2022). O resultado indica a possibilidade de que, apesar da inoperância do tratamento físico-químico ou seu funcionamento com apenas um flotador no período mais recente, não houve mudança significativa no aporte do nutriente ao rio Monjolinho. A flotação por ar dissolvido pode estimular o processo de nitrificação, desde que seja projetada para tanto, com fornecimento adequado de oxigênio e tempo de detenção hidráulica ampliado (VON SPERLING, 2007; TCHOBANOGLIOUS; BURTON; STENSEL, 2003). A ETE Monjolinho não foi construída com unidades específicas para a remoção de nutrientes, desse modo é possível que as variações na operação de seu tratamento físico-químico não tenham influenciado de modo significativo o aporte de NH_4-N ao corpo receptor.

A eficiência de retenção de NH_4-N no rio Monjolinho a jusante da ETE se alterou no presente estudo em relação ao de Finkler (2022) apenas ao considerar as S_{w-net} NH_4-N , que aumentaram. A média das U_{f-net} NH_4-N no presente estudo ($1,43 \text{ mm min}^{-1}$) foi inferior à apresentada por Finkler (2022) ($2,51 \text{ mm min}^{-1}$), no entanto de forma

não significativa (teste t, $p > 0,05$). Desse modo, não é possível afirmar que houve deterioração da capacidade retentiva do nutriente no período mais recente comparado ao de 2019 a 2021. Ainda assim, as maiores S_{w-net} NH_4-N no presente estudo são motivo de atenção, já que indicam maior transporte do nutriente para jusante, o que pode favorecer episódios de eutrofização, inclusive já registrados nos sistemas fluviais da bacia do Jacaré-Guaçu (RODRÍGUEZ, 2001; TUNDISI *et al.*, 2008; CAMPAGNA, 2010).

Há crescente evidência no sentido de que concentrações limite de lançamento de nutrientes nos efluentes tratados não são suficientes para garantir a manutenção da capacidade retentiva do corpo receptor (MARTÍ *et al.* 2004; ARNON; AVNI; GAFNY, 2015; BERNAL *et al.*, 2020). A metodologia que considera conjuntamente o fluxo da água e o funcionamento da biota aquática e dos processos ecossistêmicos tem sido apontada como ideal para o gerenciamento e a restauração dos corpos hídricos (BEECHIE *et al.*, 2010; POFF; ZIMMERMAN, 2010; COSGROVE; LOUCKS, 2015). No caso do trecho analisado do rio Monjolinho, nem mesmo concentrações limites de lançamento de fósforo e nitrogênio são exigidas em lei. Ainda assim, o aporte excessivo de nutrientes pode ser prejudicial ao corpo hídrico, como apontado pelos resultados e discussões do presente estudo. Nesse sentido, são essenciais medidas que minimizem o aporte de fósforo e nitrogênio ao rio Monjolinho pela área urbana a montante da ETE, por seus tributários e pelos efluentes tratados.

7. CONCLUSÕES

A presente pesquisa possibilitou o melhor entendimento da interação entre as condições de operação da ETE Monjolinho, o aporte de nutrientes pelos efluentes tratados e o potencial impacto sobre a retenção de fósforo e nitrogênio no rio Monjolinho a jusante da ETE. A partir disso, foram estabelecidas as seguintes conclusões:

- Os parâmetros vazão, OD, pH, condutividade elétrica, SDT, turbidez, [DOC], [SRP], $[NO_3-N]$, $[NH_4-N]$ sofreram alteração significativa ao se compararem as condições a montante e a jusante do lançamento, o que sugere influência do efluente tratado sobre diferentes características hidráulicas e de qualidade da água do rio Monjolinho;

- A retenção de SRP foi provavelmente mais influenciada pelo lançamento dos efluentes tratados do que a retenção das formas nitrogenadas. As retenções de $\text{NO}_3\text{-N}$ e $\text{NH}_4\text{-N}$ estiveram atreladas também às condições já deterioradas do rio Monjolinho a montante da ETE e do tributário Água Quente;
- As $U_{f\text{-net}}$ SRP, $\text{NO}_3\text{-N}$ e $\text{NH}_4\text{-N}$ estiveram dentro de intervalos já observados em estudos de corpos receptores de efluentes tratados. Porém, as eficiências de retenção foram inferiores às reportadas na literatura para corpos hídricos não impactados pelo aporte crônico de nutrientes. Portanto, em relação a rios e riachos pouco influenciados pela ação antrópica, há indícios de maior transporte de fósforo e nitrogênio em sistemas fluviais a jusante de ETEs que não possuem etapas de tratamento terciário;
- As condições de operação da ETE Monjolinho provavelmente influenciaram o aporte de SRP ao rio Monjolinho. Ao longo do período de amostragem da presente pesquisa, o menor aporte de SRP pareceu ter ocorrido quando o sistema biológico constituiu a última etapa de tratamento. Já em comparativo entre o presente estudo e o de Finkler (2022), a não operação de um dos flutuadores no período mais recente aparentemente resultou em maior aporte de SRP ao rio Monjolinho;
- Foram encontrados indícios de que a aparente variação no aporte de SRP conforme modo de operação da ETE influenciou a retenção do nutriente no rio Monjolinho a jusante do lançamento dos efluentes tratados. Episódios de retenção de SRP foram coincidentes com ocasiões de maior disponibilidade do nutriente na coluna d'água;
- Apesar da maior ocorrência de episódios de retenção de SRP na presente pesquisa em relação à de Finkler (2022), a eficiência de utilização do nutriente foi potencialmente menor no período mais recente. Na pesquisa de Finkler (2022), o baixo aporte de SRP pelos efluentes tratados foi considerado insuficiente para estimular a retenção do nutriente. Na presente pesquisa, o elevado aporte aparentemente estimulou a ocorrência de mais episódios de retenção. No entanto, o declínio na eficiência de retenção no período mais recente indicou possível intensificação do transporte de SRP para jusante. Quanto ao $\text{NH}_4\text{-N}$, as concentrações a jusante da ETE no

presente estudo não aumentaram significativamente comparadas às registradas por Finkler (2022) e a eficiência de retenção diminuiu de modo significativo apenas ao considerar as S_{w-net} . A relativa intensificação do transporte de NH_4-N para jusante pode estar relacionada ao aporte continuamente elevado do nutriente e conseqüente saturação do ambiente aquático;

- Os resultados desta pesquisa e do estudo de Finkler (2022) indicaram elevado aporte de NH_4-N e baixo aporte de NO_3-N ao rio Monjolinho pelos efluentes tratados. Esses aportes não variaram significativamente conforme o modo de operação da ETE Monjolinho, seja com funcionamento pleno, parcial ou ausente do tratamento físico-químico. Assim como as concentrações das formas nitrogenadas, as eficiências de retenção de NH_4-N e NO_3-N no corpo receptor aparentemente não se relacionaram ao modo de operação da ETE, embora investigações adicionais ainda sejam necessárias para melhor elucidar essa questão.

De modo geral, os resultados da presente pesquisa sugerem a necessidade do maior controle do aporte dos nutrientes ao rio Monjolinho por fontes a montante da ETE Monjolinho, pelos tributários do corpo hídrico e pelos efluentes tratados, a fim de diminuir o transporte de fósforo e nitrogênio para os corpos d'água a jusante. A complexidade da temática abordada no presente estudo reforça a importância de futuras pesquisas e trabalhos técnicos nas seguintes direções:

- (i) Monitoramento das características de qualidade dos efluentes em diferentes etapas do tratamento na ETE Monjolinho, como nas saídas dos reatores UASB e nas dos flutuadores, principalmente quanto às concentrações de fósforo particulado e dissolvido;
- (ii) Monitoramento da operação da ETE Monjolinho, com registro das unidades ativas e inativas, de mudanças no tipo e na dosagem dos produtos químicos, de alterações nas vazões afluentes, entre outros;
- (iii) Acréscimo de um ou dois pontos de amostragem no trecho do rio Monjolinho a jusante da ETE, a fim de possibilitar melhor ajuste das curvas de retenção dos nutrientes (entende-se que a dificuldade de acesso em campo limita a aplicação desta recomendação);

- (iv) Análise da retenção das formas nitrogenadas direcionada para o entendimento do papel dos processos de nitrificação e desnitrificação no rio Monjolinho a jusante do lançamento dos efluentes tratados.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ÁGUAS DA MEMÓRIA: um percurso pelos córregos esquecidos de São Carlos. Monjolinho. Disponível em: <https://aguasdamemoria.wordpress.com/2011/07/02/monjolinho/>. Acesso em: 04 agosto 2021.

AGUIAR, Valquiria Maria de Carvalho; NETO, José Antônio Baptista; RANGEL, Carlos Marclei. Eutrophication and hypoxia in four streams discharging in Guanabara Bay, RJ, Brazil, a case study. **Marine Pollution Bulletin**, v. 62, p. 1915-1919. 2011.

ALEXANDER, Timothy J.; VONLANTHEN, Pascal; SEEHAUSEN, Ole. Does eutrophication-driven evolution change aquatic ecosystems? **Philosophical Transactions of the Royal Society B**, v. 372, p. 1-10. 2017.

ANA. SNIRH. Hidroweb v. 3.2.6. Disponível em: <http://www.snirh.gov.br/hidroweb/mapa>. Acesso em: 04 agosto 2021.

ANA. Atlas Esgotos: atualização da base de dados de estações de tratamento de esgotos no Brasil. Brasília. 2020.

ANDERSEN, C. Brannon; LEWIS, Gregory P.; SARGENT, Kenneth A. Influence of wastewater treatment effluent on concentrations and fluxes of solutes in the Bush River, South Carolina, during extreme drought conditions. **Environmental Geosciences**, v. 11, n. 01, p. 28-41. 2004.

APHA. **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**, 23rd ed. Washington: American Water Works Association, 2017.

ARISTI, Ibon *et al.* Mixed effects of effluents from a wastewater treatment plant on river ecosystem metabolism: subsidy or stress? **Freshwater Biology**, v. 60, p. 1398-1410. 2015.

ARNON, Shai; AVNI, Nimrod; GAFNY, Sarig. Nutrient uptake and macroinvertebrate community structure in a highly regulated Mediterranean stream receiving treated wastewater. **Aquatic Sciences**, v. 77, p. 623-637. 2015.

ARROITA, Maite; ELOSEGI, Arturo; HALL JR., Robert O. Twenty years of daily metabolism show riverine recovery following sewage abatement. **Limnology and Oceanography**, v. 64, p. 77-92. 2019.

ARTIGAS, Joan *et al.* Global pressures, specific responses: effects of nutrient enrichment in streams from different biomes. **Environmental Research Letters**, v. 8, p. 1-13. 2013.

AWAD, Hamdy; ALALM, Mohamed Gar; EL-ETRIBY, Hisham Kh. Environmental and cost life cycle assessment of different alternatives for improvement of wastewater treatment plants in developing countries. **Science of The Total Environment**, v. 660, p. 57-68. 2019.

BALDY, Virginie *et al.* Microbial dynamics associated with leaves decomposing in the mainstem and floodplain pond of a large river. **Aquatic Microbial Ecology**, v. 28, p. 25-36. 2002.

BALESTRINI, R. *et al.* Biotic control of in-stream nutrient retention in nitrogen-rich springs (Po Valley, Northern Italy). **Ecological Engineering**, v. 122, p. 303-314. 2018.

BARRENHA, Pedro Ivo Isá. **Estudo de longa duração da distribuição espaço-temporal de nutrientes no rio do Monjolinho, São Carlos - São Paulo**. Orientador: Prof. Dr. Antonio Aparecido Mozeto. 2015. 124 f. Dissertação. Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2015.

BECHTOLD, Heather A. *et al.* Effects of N, P, and organic carbon on stream biofilm nutrient limitation and uptake in a semi-arid watershed. **Limnology and Oceanography**, v. 57, n. 05, p. 1544-1554. 2012.

BEECHIE, Timothy J. *et al.* Process-based Principles for Restoring River Ecosystems. **BioScience**, v. 60, n. 03, p. 209-222. 2010.

BERNAL, Susana *et al.* Wastewater treatment plant effluent inputs induce large biogeochemical changes during low flows in an intermittent stream but small changes in day-night patterns. **Science of the Total Environment**, v. 714, p. 01-10. 2020.

BOOTH, Derek B. *et al.* Global perspectives on the urban stream syndrome. **Freshwater Science**, v. 35, n. 01, p. 412-420. 2016.

BRASIL. Resolução nº 430, de 13 de maio de 2011. Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução nº 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente-CONAMA. Disponível em: <https://cetesb.sp.gov.br/aguas-interiores/wp-content/uploads/sites/12/2018/01/RESOLUÇÃO-No-430-DE-13-DE-MAIO-DE-2011.pdf>.

BRENDER, Jean D. Human Health Effects of Exposure to Nitrate, Nitrite, and Nitrogen Dioxide. *In*: SUTTON, Mark A. *et al.* **Just Enough Nitrogen**. Cham: Springer, 2020. p. 283-294.

BUNCE, Joshua T. *et al.* A Review of Phosphorus Removal Technologies and Their Applicability to Small-Scale Domestic Wastewater Treatment Systems. **Frontiers in Environmental Science**, v. 06, n. 08, p. 01-15. 2018.

CAMARGO, Julio A.; ALONSO, Álvaro. Ecological and toxicological effects of inorganic nitrogen pollution in aquatic ecosystems: A global assessment. **Environment International**, v. 32, p. 831-849. 2006.

CAMPAGNA, Aline Fernanda. **Estudos limnológicos e ecotoxicológicos da bacia do Alto Jacaré-Guaçu com ênfase no desenvolvimento de sedimentos artificiais para avaliação da toxicidade do cromo**. Orientadora: Dra. Nelsy Fenerich Verani. Co-orientador: Dr. Evaldo Luiz Gaeta Espíndola. 2010. 188 f. Tese. Centro de Ciências Biológicas e da Saúde, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2010.

CARLSON, R.E. A trophic state index for lakes. **Limnology and Oceanography**, v. 22, n. 02, p. 361-369. 1977.

CASTELAR, Sara *et al.* Wastewater treatment plant effluent inputs influence the temporal variability of nutrient uptake in an intermittent stream. **Urban Ecosystems**, v. 25, p. 1313-1326. 2022.

COMBER, S. D. W. *et al.* Assessing the impact of wastewater treatment works effluent on downstream water quality. **Science of the Total Environment**, v. 845, p. 1-11. 2022.

COLE, Jonathan J. *et al.* Nitrogen Loading of Rivers as a Human-Driven Process. *In*: MCDONNELL, Mark J.; PICKETT, Steward T.A. (eds.). **Humans as Components of Ecosystems**. New York: Springer, 1993. p. 141-157.

COOPER, Richard J. *et al.* Evaluating the impacts of contrasting sewage treatment methods on nutrient dynamics across the River Wensum catchment, UK. **Science of the Total Environment**, v. 804, p. 01-11. 2022.

COSGROVE, William J.; LOUCKS, Daniel P. Water management: Current and future challenges and research directions. **Water Resources Research**, v. 51, p. 4823-4839. 2015.

COVINO, Tim. Hydrologic connectivity as a framework for understanding biogeochemical flux through watersheds and along fluvial networks. **Geomorphology**, v. 277, p. 133-144. 2017.

CUNHA, Davi G.F.; DODDS, Walter K., CALIJURI, Maria do Carmo. Defining nutrient and biochemical oxygen demand baselines for tropical rivers and streams in São Paulo state (Brazil): A comparison between reference and impacted sites. **Environmental Management**, v. 48, p. 945-956. 2011.

CUNHA, Davi Gasparini Fernandes *et al.* Nutrient uptake in a simplified stream channel: Experimental manipulation of hydraulic residence time and transient storage. **Ecohydrology**, v. 11, n. 2012, p. 01-10. 2018.

CUNHA, Davi Gasparini Fernandes *et al.* Agriculture influences ammonium and soluble reactive phosphorus retention in South American headwater streams. **Ecohydrology**, v. 13, n. 2184, p. 01-14. 2020.

DAIGGER, Glen T.; SIGMUND, Thomas W. Design and Operation of Chemical Phosphorus Removal Facilities. In: SEDLAK, Richard (ed). **Phosphorus and Nitrogen Removal from Municipal Wastewater, Principles and Practice**. New York: CRC Press, 1991. p. 111-140.

DANESHGAR, Saba *et al.* The Potential Phosphorus Crisis: Resource Conservation and Possible Escape Technologies: A Review. **Resources**, v. 07, n. 37, p. 01-22. 2018.

DANIEL, Mariely H. B. *et al.* Effects of urban sewage on dissolved oxygen, dissolved inorganic and organic carbon, and electrical conductivity of small streams along a gradient of urbanization in the Piracicaba River basin. **Water, Air and Soil Pollution**, v. 136, p. 189-206. 2002.

DAY, Natalie K.; HALL JR., Robert O. Ammonium Uptake Kinetics and Nitrification in Mountain Streams. **Freshwater Science**, v. 36, n. 01, p. 41-54. 2017.

DENT, C. Lisa *et al.* Variability in surface-subsurface hydrologic interactions and implications for nutrient retention in an arid-land stream. **Journal of Geophysical Research**, v. 112, p. 01-13. 2007.

DODDS, Walter K. *et al.* Eutrophication of U.S. Freshwaters: Analysis of Potential Economic Damages. **Environmental Science & Technology**, v. 43, n. 01, p. 12-19. 2009.

DODDS, Walter K.; WHILES, Matt R. Nitrogen, Sulfur, Phosphorus, and Other Nutrients. *In*: DODDS, Walter K.; WHILES, Matt R. **Freshwater Ecology**. London: Academic Press, 2010. p. 345-373.

DOYLE, Martin W. Incorporating hydrologic variability into nutrient spiraling. **Journal of Geophysical Research**, v. 110, p. 01-11. 2005.

EARL, Stevan R.; VALLET, H. Maurice; WEBSTER, Jackson R. Nitrogen Saturation in Stream Ecosystems. **Ecology**, v. 87, n. 12, p. 3140-3151. 2006.

EKKA, S. A. *et al.* Dissolved phosphorus concentrations and sediment interactions in effluent-dominated Ozark streams. **Ecological Engineering**, v. 26, p. 375-391. 2006.

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

ENSIGN, Scott H.; DOYLE, Martin W. Nutrient spiraling in streams and river networks. **Journal of Geophysical Research**, v. 111, p. 01-13. 2006.

EPA. National Study of Nutrient Removal and Secondary Technologies. Disponível em: <https://www.epa.gov/eg/national-study-nutrient-removal-and-secondary-technologies#fact-sheets>. Acesso em: 28 março 2023.

ESTEVEVES, Francisco de Assis; AMADO, André Megali. Nitrogênio. *In*: ESTEVEVES, Francisco de Assis. **Fundamentos de Limnologia**. Rio de Janeiro: Interciência, 2011. p. 239-258.

ESTEVEVES, Francisco de Assis; PANOSSO, Renata. Fósforo. *In*: ESTEVEVES, Francisco de Assis. **Fundamentos de Limnologia**. Rio de Janeiro: Interciência, 2011. p. 259-281.

FICKLIN, Darren L. *et al.* Effects of climate change on stream temperature, dissolved oxygen, and sediment concentration in the Sierra Nevada in California. **Water Resources Research**, v. 49, p. 2765-2782. 2013.

FIGUEROA-NIEVES, Débora *et al.* Effects of sewage effluents on water quality in tropical streams. **Journal of Environmental Quality**, v. 43, p. 2053-2063. 2014.

FIGUEROA-NIEVES, Débora *et al.* Limited uptake of nutrient input from sewage effluent in a tropical landscape. **Freshwater Science**, v. 35, n. 01, p. 12-24. 2016.

FINKLER, Nicolás Reinaldo *et al.* Nitrogen and Phosphorus Uptake Dynamics in Tropical Cerrado Woodland Streams. **Water**, v. 10, p. 1-17. 2018.

FINKLER, Nicolás Reinaldo. **Transporte e retenção de nutrientes em corpos da água tropicais receptores de efluentes de Estações de Tratamento de Esgoto.** Orientador: Prof. Dr. Davi Gasparini Fernandes Cunha. 2022. 161 f. Tese. Departamento de Engenharia Hidráulica e Saneamento, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2022.

FORESTI, Eugenio. Tratamento de Esgoto. *In*: CALIJURI, Maria do Carmo; CUNHA, Davi Gasparini Fernandes (eds). **Engenharia Ambiental: Conceitos, Tecnologia e Gestão.** Rio de Janeiro: Elsevier, 2013. p. 455-475.

GÄCHTER, René; MEYER, Joseph S.; MARES, Antonin. Contribution of bacteria to release and fixation of phosphorus in lake sediments. **Limnology and Oceanography**, v. 33, n. 06, p. 1542-1558. 1988.

GAMMONS, Christopher H. *et al.* Diel cycling and stable isotopes of dissolved oxygen, dissolved inorganic carbon, and nitrogenous species in a stream receiving treated municipal sewage. **Chemical Geology**, v. 283, p. 44-55. 2011.

GALLOWAY, James; COWLING, Ellis; KESSLER, Elisabeth. Reactive Nitrogen. **Ambio**, v. 31, n. 02, p. 59-59. 2002.

GALLOWAY, James N.; COWLING, Ellis B. Reflections on 200 years of Nitrogen, 20 years later. **Ambio**, v. 50, p. 745-749. 2021.

GARDNER, Kristin K., MCGLYNN, Brian L., MARSHALL, Lucy A. Quantifying watershed sensitivity to spatially variable N loading and the relative importance of watershed N retention mechanisms. **Water Resources Research**, v. 47, p. 01-21. 2011.

GIBSON, Catherine A.; MEYER, Judy L. Nutrient uptake in a large urban river. **Journal of the American Water Resources Association**, v. 43, n. 03, p. 576-587. 2007.

GOOGLE EARTH NA SALA DE AULA. Rios brasileiros. Disponível em: <http://www.mapasnasaladeaula.org/mapas-do-projeto/brasil/rios-brasileiros>. Acesso em: 04 agosto 2021.

GRIMM, Nancy B. *et al.* N retention and transformation in urban streams. **Journal of the North American Benthological Society**, v. 24, n. 03, p. 626-642. 2005.

GÜCKER, Björk; BRAUNS, Mario; PUSH, Martin T. Effects of wastewater treatment plant discharge on ecosystem structure and function of lowland streams. **Journal of the North American Benthological**, v. 25, n. 02, p. 313-329. 2006.

GÜCKER, Björn; PUSH, Martin T. Regulation of nutrient uptake in eutrophic lowland streams. **Limnology and Oceanography**, v. 51, n. 03, p. 1443-1453. 2006.

HAGGARD, Brian E.; STORM, Daniel E.; STANLEY, Emily H. Effect of a point source input on stream nutrient retention. **Journal of the American Water Resources Association**, v. 37, n. 05, p. 1291-1299. 2001.

HAGGARD, Brian E.; STANLEY, Emily H.; STORM, Daniel E. Nutrient retention in a point-source-enriched stream. **Journal of the North American Benthological Society**, v. 24, n. 01, p. 29-47. 2005.

HAGGARD, B.E.; STONER, R.J. Long-term changes in sediment phosphorus below a rural effluent discharge. **Hydrology and Earth System Sciences Discussions**, v. 06, p. 767-789. 2009.

HALL, Robert O.; TANK, Jennifer L. Ecosystem metabolism controls nitrogen uptake in streams in Grand Teton National Park, Wyoming. **Limnology and Oceanography**, v. 48, n. 03, p. 1120-1128. 2003.

HICKS, Keegan A. *et al.* ^{15}N tracks changes in the assimilation of sewage-derived nutrients into a riverine food web before and after major process alterations at two municipal wastewater treatment plants. **Ecological Indicators**, v. 72, p. 747-758. 2017.

HUANG, Jingshui *et al.* Limited nitrogen retention in an urban river receiving raw sewage and wastewater treatment plant effluent. **Environmental Science: Processes & Impacts**, v. 21, p. 1477-1488. 2019.

HUISMAN, Jef *et al.* Cyanobacterial blooms. **Nature Reviews: Microbiology**, v. 16, p. 471-483. 2018.

HUPFER, Michael; LEWANDOWSKY, Jörg. Oxygen Controls the Phosphorus Release from Lake Sediments – a Long-Lasting Paradigm in Limnology. **International Review of Hydrobiology**, v. 93, p. 415-432. 2008.

IBGE CIDADES. Panorama São Carlos, São Paulo, Brasil. Disponível em: <https://cidades.ibge.gov.br/brasil/sp/sao-carlos/panorama>. Acesso em: 02 fevereiro 2023.

INMET. [83726] SAO CARLOS - SP. Disponível em: <https://mapas.inmet.gov.br>. Acesso em: 07 fevereiro 2023.

JARVIE, Helen P. *et al.* Phosphorus and nitrogen limitation and impairment of headwater streams relative to rivers in Great Britain: A national perspective on eutrophication. **Science of the Total Environment**, v. 621, p. 849-862. 2018.

JARVIE, Helen P. *et al.* Role of river bed sediments as sources and sinks of phosphorus across two major eutrophic UK river basins: the Hampshire Avon and Herefordshire Wye. **Journal of Hydrology**, v. 304, p. 51-74. 2005.

JENTSCH, Anke; BEIERKUHNLEIN, Carl. Research frontiers in climate change: Effects of extreme meteorological events on ecosystems. **C. R. Geoscience**, v. 340, p. 621-628. 2008.

JONES, Edward R. *et al.* Country-level and gridded estimates of wastewater production, collection, treatment and reuse. **Earth System Science Data**, v. 13, p. 237-254. 2021.

KALFF, Jacob. Phosphorus Concentrations and Cycling. In: KALFF, Jacob. **Limnology**. New Jersey: Prentice Hall, 2002. p. 247-269.

KAUFMAN, Malgorzata Komorowska; MAJCHEREK, Hanna; KLACZYNSKI, Eugeniusz. Factors affecting the biological nitrogen removal from wastewater. **Process Biochemistry**, v. 41, p. 1015-1021. 2006.

KRASNER, Stuart W. *et al.* Impact of Wastewater Treatment Processes on Organic Carbon, Organic Nitrogen, and DBP Precursors in Effluent Organic Matter. **Environmental Science & Technology**, v. 43, n. 08, p. 2911-2918. 2009.

KUNDERA, Milan. A insustentável leveza do ser. São Paulo: Companhia das Letras, 2008.

LAMPARELLI, Marta Condé. **Graus de trofia em corpos d'água do Estado de São Paulo: Avaliação dos métodos de monitoramento**. Orientadora: Prof^a Dr^a Gisela Yuka Shimizu. 2004. 238 f. Tese. Instituto de Biociências, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2004.

LEDFORD, Sarah H.; KURZ, Marie J.; TORAN, Laura. Contrasting Raz–Rru stream metabolism and nutrient uptake downstream of urban wastewater effluent sites. **Freshwater Science**, v. 40, n. 01, p. 103-119. 2021.

LEDGER, Mark E. *et al.* Extreme Climatic Events Alter Aquatic Food Webs: A Synthesis of Evidence from a Mesocosm Drought Experiment. **Advances in Ecological Research**, v. 48, p. 343-395. 2013.

LI, Ruzhong *et al.* Evaluating transient storage and associated nutrient retention in a nutrient-rich headwater stream: a case study in Lake Chaohu Basin, China. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 27, p. 6066-6077. 2020.

LOUZADA, Juliana Pereira; REIS, José Antônio Tosta dos; MENDONÇA, Antonio Sérgio Ferreira. Uso de Otimização e Modelagem de Qualidade de Água no Planejamento de Implantação de Sistemas de Tratamento de Esgotos Sanitários em Bacias Hidrográficas. **Revista Brasileira de Recursos Hídricos**, v. 18, n. 01, p. 277-286. 2013.

MARCÉ, Rafael *et al.* Contribution of Hydrologic Opportunity and Biogeochemical Reactivity to the Variability of Nutrient Retention in River Networks. **Global Biogeochemical Cycles**, v. 32, p. 376-388. 2018.

MARTÍ, Eugènia; SABATER, Francesc. High Variability in Temporal and Spatial Nutrient Retention in Mediterranean Streams. **Ecology**, v. 77, n. 03, p. 854-869. 1996.

MARTÍ, Eugènia; GRIMM, Nancy; FISHER, Stuart G. Pre- and post-flood retention efficiency of nitrogen in a Sonoran Desert stream. **Journal of the North American Benthological Society**, v. 16, n. 04, p. 805-819. 1997.

MARTÍ, Eugènia *et al.* Nutrient Retention Efficiency in Streams Receiving Inputs from Wastewater Treatment Plants. **Journal of Environmental Quality**, v. 33, p. 285-293. 2004.

MAS-PONCE, Antoni *et al.* Assessing the Effects of Wastewater Treatment Plant Effluents on the Ecological Quality Status in a Mediterranean River Basin. **Environmental Processes**, v. 08, p. 533-551. 2021.

MCCARTY, Perry L. What is the Best Biological Process for Nitrogen Removal: When and Why? **Environmental Science & Technology**, v. 52, p. 3835-3841. 2018.

MCDOWELL, Richard W. *et al.* The influence of a flood event on the potential sediment control of baseflow phosphorus concentrations in an intensive agricultural catchment. **Journal of Soils and Sediments**, v. 19, p. 429-438. 2019.

MCDOWELL, R. W. *et al.* Global mapping of freshwater nutrient enrichment and periphyton growth potential. **Scientific Reports**, v. 10, p. 3568-3581. 2020.

MERBT, Stephanie N. *et al.* Wastewater Treatment Plant Effluents Change Abundance and Composition of Ammonia-Oxidizing Microorganisms in Mediterranean Urban Stream Biofilms. **Environmental Microbiology**, v. 69, p. 66-74. 2015.

MERSEBURGER, Gora *et al.* Point-source effects on N and P uptake in a forested and an agricultural Mediterranean streams. **Science of the Total Environment**, v. 409, p. 957-967. 2011.

MICHILINI, Larissa Meneghin. **Avaliação da geração de Hg(0) em reator anaeróbio de fluxo ascendente de ETE**. Orientador: Prof. Dr. Pedro Sergio Fadini. 2018. 72 f. Dissertação. Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2018.

MILLENNIUM ECOSYSTEM ASSESSMENT. Ecosystems and Human Well-Being. Washington: Island Press, 2005.

MULDER, A. *et al.* Anaerobic ammonium oxidation discovered in a denitrifying fluidized bed reactor. **FEMS Microbiology Ecology**, v. 16, p. 177-184. 1995.

MULHOLLAND, Patrick J. *et al.* Stream denitrification across biomes and its response to anthropogenic nitrate loading. **Nature**, v. 452, p. 202-206. 2008.

NETO, Antonio Simplicio de Almeida *et al.* São Carlos por suas bacias. *In*: FREITAS, Denise de; SANTOS, Silvia Aparecida Martins dos (orgs.). **Atlas Histórico e Socioambiental das Regiões Hidrográficas de São Carlos/SP**. São Carlos: Diagrama Editorial, 2020. p. 69-165.

NEWBOLD, J.D. *et al.* Measuring Nutrient Spiralling in Streams. **Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences**, v. 38, p. 860-863. 1981.

NEWBOLD, J.D. *et al.* Nutrient Spiralling in Streams: Implications for Nutrient Limitation and Invertebrate Activity. **The American Naturalist**, v. 120, n. 05, p. 628-652. 1982.

NOVELLI, Andréa. **Estudo limnológico e ecotoxicológico da água e sediment do rio Monjolinho - São Carlos (SP), com ênfase nas substâncias de referência cádmio e cobre**. Orientadora: Prof^a. Dr^a. Arnola Cecília Rietzler. 2005. 229 f. Dissertação. Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2005.

O'BRIEN, Jonathan M. *et al.* The Saturation of N Cycling in Central Plains Streams: ¹⁵N Experiments Across a Broad Gradient of Nitrate Concentrations. **Biogeochemistry**, v. 84, p. 31-49. 2007.

OEHMEN, Adrian *et al.* Advances in enhanced biological phosphorus removal: From micro to macro scale. **Water Research**, v. 41, p. 2271-2300. 2007.

OLESZKIEWICZ, Jan A.; BARNARD, James L. Nutrient Removal Technology in North America and the European Union: A Review. **Water Quality Research Journal of Canada**, v. 41, n. 04, p. 449-462. 2006.

OLIVEIRA, Sílvia M.A.; VON SPERLING, Marcos. Avaliação de 166 ETEs em operação no país, compreendendo diversas tecnologias, Parte 1 - Análise de desempenho. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 10, n. 04, p. 347-357. 2005.

OZGUN, H. *et al.* Comparative evaluation of cost for preliminary and tertiary municipal wastewater treatment plants in Istanbul. **Science of The Total Environment**, v. 778, p. 01-10. 2021.

PACES, Tomás. Natural and Anthropogenic Flux of Major Elements from Central Europe. **Ambio**, v. 11, n. 04, p. 206-208. 1982.

PALMER, Margaret; RUHI, Albert. Linkages between flow regime, biota, and ecosystem processes: Implications for river restoration. **Science**, v. 365, p. 01-13. 2019.

PARSONS, Simon A.; SMITH, Jennifer A. Phosphorus Removal and Recovery from Municipal Wastewaters. **Elements**, v. 04, p. 109-112. 2008.

PEREDA, Olatz *et al.* Impact of wastewater effluent pollution on stream functioning: A whole-ecosystem manipulation experiment. **Environmental Pollution**, v. 258, p. 1-11. 2020.

PETERSON, Bruce J. *et al.* Control of Nitrogen Export from Watersheds by Headwater Streams. **Science**, v. 292, p. 86-90. 2001.

PIPER, Leslie R.; CROSS, Wyatt F.; MCGLYNN, Brian L. Colimitation and the coupling of N and P uptake kinetics in oligotrophic mountain streams. **Biogeochemistry**, v. 132, p. 165-184. 2017.

POFF, N. Leroy; ZIMMERMAN, Julie K.H. Ecological responses to altered flow regimes: a literature review to inform the science and management of environmental flows. **Freshwater Biology**, v. 55, p. 194-205. 2010.

POLLOCK, Jeff B.; MEYER, Judy L. Phosphorus assimilation below a point source in Big Creek. *In: GEORGIA WATER RESOURCES CONFERENCE, 2001, Athens. Proceedings...* Athens: Institute of Ecology, 2001. p. 506-509.

POPOVA, Y.A. *et al.* Stream nutrient limitation and sediment interactions in the Eucha-Spavinaw Basin. **Journal of Soil and Water Conservation**, v. 61, n. 02, p. 105-115. 2006.

PREISNER, Michal; NEVEROVA-DZIOPAK, Elena; KOWALEWSKI, Zbigniew. An Analytical Review of Different Approaches to Wastewater Discharge Standards with Particular Emphasis on Nutrients. **Environmental Management**, v. 66, p. 694-708. 2020.

PRETTY, Jules N. *et al.* Environmental Costs of Freshwater Eutrophication in England and Wales. **Environmental Science & Technology**, v. 37, n. 02, p. 201-208. 2003.

PUIJENBROEK, P.J.T.M. van; BEUSEN, A.H.W.; BOUWMAN, A.F. Global nitrogen and phosphorus in urban waste water based on the Shared Socio-economic pathways. **Journal of Environmental Management**, v. 231, p. 446-456. 2019.

QIAN, Yichao *et al.* Significance of biological effects on phosphorus transformation processes at the water–sediment interface under different environmental conditions. **Ecological Engineering**, v. 37, p. 816-825. 2011.

RABALAIS, Nancy N. *et al.* Nutrient Changes in the Mississippi River and System Responses on the Adjacent Continental Shelf. **Estuaries**, v. 19, n. 2B, p. 386-407. 1996.

RASHID, Siti Safirah; LIU, Yong-Qiang. Assessing environmental impacts of large centralized wastewater treatment plants with combined or separate sewer systems in dry/wet seasons by using LCA. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 27, p. 15674-15690. 2020.

REHANA, S.; MUJUMDAR, P. P. River water quality response under hypothetical climate change scenarios in Tunga-Bhadra river, India. **Hydrological Processes**, v. 25, p. 3373-3386. 2011.

ROBERTS, Ellie J.; COOPER, Richard J. Riverbed sediments buffer phosphorus concentrations downstream of sewage treatment works across the River Wensum catchment, UK. **Journal of Soils and Sediments**, v. 18, p. 2107-2116. 2018.

RODRÍGUEZ, Marlon Peláez. **Avaliação da qualidade da água da bacia do Alto Jacaré-Guaçu/SP (Ribeirão do Feijão e Rio do Monjolinho) através de variáveis físicas, químicas e biológicas**. Orientadora: Prof^a. Dr^a. Takako Matsumura-Tundisi. 2001. 175 f. Tese. Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2001.

RODRÍGUEZ-CARDONA, Bianca; WYMORE, Adam S.; MCDOWELL, William H. DOC:NO₃ ratios and NO₃⁻ uptake in forested headwater streams. **Journal of Geophysical Research: Biogeosciences**, v. 121, p. 205-217. 2016.

RUGGIERO, A.; SOLIMINI, A. G.; CARCHINI G. Effects of a waste water treatment plant on organic matter dynamics and ecosystem functioning in a Mediterranean stream. **International Journal of Limnology**, v. 42, n. 02, p. 97-107. 2006.

SAAD, Antonio Roberto *et al.* Efeitos do uso do solo e da implantação da estação de tratamento de esgoto sobre a qualidade das águas do rio Baquirivu-Guaçu, região metropolitana de São Paulo. **Revista Brasileira de Recursos Hídricos**, v. 20, n. 01, p. 147-156. 2015.

SAAE SÃO CARLOS. Esgoto, E.T.E.S. Disponível em: <https://www.saaesaocarlos.com.br/saaesc/index.php/esgoto/e-t-e-s>. Acesso em: 02 fevereiro 2023.

SAAE SÃO CARLOS. Esgoto, Qualidade do Esgoto Tratado. Disponível em: <https://www.saaesaocarlos.com.br/saaesc/index.php/esgoto/qualidade-do-esgoto-tratado>. Acesso em: 29 março 2023.

SÁNCHEZ-PÉREZ, José Miguel *et al.* Effects of wastewater treatment plant pollution on in-stream ecosystems functions in an agricultural watershed. **International Journal of Limnology**, v. 45, p. 79-92. 2009.

SANTOS, A.S.; BITTENCOURT, C. Depollution of Rivers and Lakes. **European Journal of Sustainable Development**, v. 06, n. 03, p. 430-438. 2017.

SANTOS, Irani dos *et al.* Medição de vazão líquida. *In*: SANTOS, Irani dos *et al.* **Hidrometria Aplicada**. Curitiba: Instituto de Tecnologia para o Desenvolvimento, 2001. p. 119-197.

SÃO PAULO (Estado). Decreto nº 8468, de 08 de setembro de 1976. Aprova o Regulamento da Lei nº 997, de 31 de maio de 1976, que dispõe sobre a prevenção e o controle da poluição do meio ambiente. Disponível em: <https://www.cetesb.sp.gov.br/Institucional/documentos/Dec8468.pdf>.

SHARMA, Vasker; JOSHI, Himanshu; BOWES, Michael J. A Tale of Two Rivers: Can the Restoration Lessons of River Thames (Southern UK) Be Transferred to River Hindon (Northern India)? **Water Air Soil Pollut**, v. 232, n. 212, p. 01-20. 2021.

SHEIBLEY, Richard W.; DUFF, John H.; TESORIERO, Anthony J. Low Transient Storage and Uptake Efficiencies in Seven Agricultural Streams: Implications for Nutrient Demand. **Journal of Environmental Quality**, v. 43, p. 1980-1990. 2014.

SNIS. Diagnóstico Temático dos Serviços de Água e Esgoto - ano de referência 2021. Brasília: Ministério do Desenvolvimento Regional, 2022.

SOLAGAISTUA, Libe *et al.* Testing wastewater treatment plant effluent effects on microbial and detritivore performance: A combined field and laboratory experimente. **Aquatic Toxicology**, v. 203, p. 159-171. 2018.

STANLEY, Emily H. *et al.* Contemporary changes in dissolved organic carbon (DOC) in human-dominated rivers: is there a role for DOC management? **Freshwater Biology**, v. 57, p. 26-42. 2012.

STREAM SOLUTE WORKSHOP. Concepts and Methods for Assessing Solute Dynamics in Stream Ecosystems. **Journal of the North American Benthological Society**, v. 09, n. 02, p. 95-119. 1990.

TANK, Jennifer L; BERNOT, Melody J.; ROSI-MARSHALL, Emma J. Nitrogen Limitation and Uptake. *In*: HAUER, F.R.; LAMBERT, G.A. (eds.). **Methods in Stream Ecology**. London: Academic Press, 2007. p. 213-238.

TCHOBANOGLIOUS, George; BURTON, Franklin L.; STENSEL, H. David. Wastewater Engineering: An Overview. *In*: Metcalf & Eddy Inc. **Wastewater Engineering, Treatment and Reuse**. New York: McGraw-Hill, 2003. p. 01-25.

TCHOBANOGLIOUS, George; BURTON, Franklin L.; STENSEL, H. David. Constituents in Wastewater. *In*: Metcalf & Eddy Inc. **Wastewater Engineering, Treatment and Reuse**. New York: McGraw-Hill, 2003. p. 27-151.

TCHOBANOGLIOUS, George; BURTON, Franklin L.; STENSEL, H. David. Chemical Unit Processes. *In*: Metcalf & Eddy Inc. **Wastewater Engineering, Treatment and Reuse**. New York: McGraw-Hill, 2003. p. 475-544.

TCHOBANOGLIOUS, George; BURTON, Franklin L.; STENSEL, H. David. Fundamentals of Biological Treatment. *In*: Metcalf & Eddy Inc. **Wastewater Engineering, Treatment and Reuse**. New York: McGraw-Hill, 2003. p. 545-657.

THIRUMALINI, S.; JOSEPH, Kurian. Correlation between Electrical Conductivity and Total Dissolved Solids in Natural Waters. **Malaysian Journal of Science**, v. 28, n. 01, p. 55-61. 2009.

TOLEDO, A.P. et al. Aplicação de modelos simplificados para a avaliação de processo da eutrofização em lagos e reservatórios tropicais. *In*: Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária, 1983, Camboriú.

TUNDISI, José Galizia *et al.* A bacia hidrográfica do Tietê/Jacaré: estudo de caso em pesquisa e gerenciamento. **Estudos Avançados**, v. 22, n. 63, p. 159-172. 2008.

TURNER, R.E. *et al.* Global patterns of dissolved N, P and Si in large rivers. **Biogeochemistry**, v. 64, p. 297-317. 2003.

VALLET, H. MAURICE; CRENSHAW, CHELSEA L.; WAGNER, PAUL F. Stream Nutrient Uptake, Forest Succession and Biogeochemical Theory. **Ecology**, v. 83, n. 10, p. 2888-2901. 2002.

VAN DE GRAAF, ASTRID A. *et al.* Anaerobic Oxidation of Ammonium Is a Biologically Mediated Process. **Applied and Environmental Microbiology**, v. 61, n. 04, p. 1246-1251. 1995.

VIANA, Sabrina Mieke. **Riqueza e distribuição de macrófitas aquáticas no rio Monjolinho e tributários (São Carlos, SP) e análise de sua relação com variáveis físicas e químicas**. Orientadora: Prof^a. Dr^a. Arnola Cecília Rietzler. 2005. 127 f. Dissertação. Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2005.

VISWANATHAN, Vidhya; SCHIRMER, Mario. Water quality deterioration as a driver for river restoration: a review of case studies from Asia, Europe and North America. **Environmental Earth Sciences**, v. 74, p. 3145-3158. 2015.

VON SPERLING, Marcos; CHERNICHARO, Carlos Augusto de Lemos. Urban wastewater treatment technologies and the implementation of discharge standards in developing countries. **Urban Water**, v. 04, p. 105-114. 2002.

VON SPERLING, Marcos. Wastewater characteristics. *In*: VON SPERLING, Marcos. **Wastewater Characteristics, Treatment and Disposal**. London: IWA, 2007. p. 09-76.

VON SPERLING, Marcos. Principles of biological nutrient removal. *In*: VON SPERLING, Marcos. **Activated Sludge and Aerobic Biofilm Reactors**. London: IWA, 2007. p. 121-158.

WALSH, Christopher J. *et al.* The urban stream syndrome: current knowledge and the search for a cure. **Journal of the North American Benthological Society**, v. 24, n. 03, p. 706-723. 2005.

WALTON, N. R. G. Electrical Conductivity and Total Dissolved Solids-What is Their Precise Relationship? **Desalination**, v. 72, p. 275-292. 1989.

WANG, Qiaojuan *et al.* Wastewater treatment plant upgrade induces the receiving river retaining bioavailable nitrogen sources. **Environmental Pollution**, v. 263, p. 01-08. 2020.

WANG, Jiawen *et al.* Impacts of municipal wastewater treatment plant discharge on microbial community structure and function of the receiving river in Northwest Tibetan Plateau. **Journal of Hazardous Materials**, v. 423, p. 01-11. 2022.

WEBSTER, J. **Analysis of potassium and calcium dynamics in stream ecosystems on three Southern Appalachian watersheds of contrasting vegetation**. 1975. Tese (Doutorado). University of Georgia at Athens, Athens, Greece, 1975.

WEBSTER, Jackson R. *et al.* Factors affecting ammonium uptake in streams – an inter-biome perspective. **Freshwater Biology**, v. 48, p. 1329-1352. 2003.

WEBSTER, J.R.; VALLET, H.M. Solute Dynamics. *In*: HAUER, F.R.; LAMBERT, G.A. (eds.). **Methods in Stream Ecology**. London: Academic Press, 2007. p. 169-185.

WEIGELHOFER, Gabriele; WELTI, Nina; HEIN, Thomas. Limitations of stream restoration for nitrogen retention in agricultural headwater streams. **Ecological Engineering**, v. 60, p. 224-234. 2013.

WEIGELHOFER, Gabriele *et al.* Decoupled water-sediment interactions restrict the phosphorus buffer mechanism in agricultural streams. **Science of the Total Environment**, v. 628-629, p. 44-52. 2018.

WINKLER, Mari K.H.; STRAKA, Levi. New directions in biological nitrogen removal and recovery from wastewater. **Current Opinion in Biotechnology**, v. 57, p. 50-55. 2019.

YE, Sheng *et al.* Dissolved nutrient retention dynamics in river networks: A modeling investigation of transient flows and scale effects. **Water Resources Research**, v. 48, p. 01-18. 2012.

YEOMAN, S. *et al.* The Removal of Phosphorus During Wastewater Treatment: A Review. **Environmental Pollution**, v. 49, p. 183-233. 1988.

ZHANG, Yuan *et al.* Control and remediation methods for eutrophic lakes in the past 30 years. **Water Science & Technology**, v. 81, n. 06, p. 1099-1113. 2020.

ZHOU, Jian *et al.* High probability of nitrogen and phosphorus co-limitation occurring in eutrophic lakes. **Environmental Pollution**, v. 292. 2021. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0269749121018583>. Acesso em: 04 setembro 2021.



EESC • USP