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

NÍCOLAS REINALDO FINKLER

Transporte e retenção de nutrientes em corpos da água tropicais receptores de efluentes de Estações de Tratamento de Esgoto

Versão Corrigida

São Carlos (SP)
2022

NÍCOLAS REINALDO FINKLER

Transporte e retenção de nutrientes em corpos da água tropicais receptores de efluentes de Estações de Tratamento de Esgoto

Versão Corrigida

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Hidráulica e Saneamento, da Escola de Engenharia de São Carlos, da Universidade de São Paulo, para obtenção do título de Doutor em Ciências.

Orientador: Prof. Assoc. Davi Gasparini Fernandes Cunha

São Carlos (SP)

2022

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

Finkler, Nícolas Reinaldo
F499t Transporte e retenção de nutrientes em corpos da água tropicais receptores de efluentes de estações de tratamento de esgoto / Nícolas Reinaldo Finkler; orientador Davi Gasparini Fernandes Cunha. São Carlos, 2022.

Tese (Doutorado) - 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, 2022.

1. fontes pontuais de poluição. 2. nitrogênio. 3. fósforo. 4. espiral de nutrientes. 5. ecossistemas tropicais. 6. biogeoquímica. I. Título.

Eduardo Graziosi Silva - CRB - 8/8907

FOLHA DE JULGAMENTO

Candidato: Bacharel **NÍCOLAS REINALDO FINKLER.**

Título da tese: "Transporte e retenção de nutrientes em corpos de água tropicais receptores de efluentes de estações de tratamento de esgoto".

Data da defesa: 06/05/2022.

Comissão Julgadora	**Resultado**
Prof. Associado **Davi Gasparini Fernandes Cunha (Orientador)** (Escola de Engenharia de São Carlos/EESC-USP)	APROVADO
Profa. Dra. **Teresa Cristina Tarle Pissarra** (Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho"/UNESP-Jaboticabal)	APROVADO
Dra. **Leila Jorge Patrizzi** (Serviço Autônomo de Água e Esgoto/SAAE-São Carlos)	APROVADO
Prof. Dr. **Björn Gücker** (Universidade Federal De São João Del Rei/UFSJ)	APROVADO
Profa. Dra. **Solange Filoso** (University of Maryland)	APROVADO

Coordenador do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Hidráulica e Saneamento:
Prof. Dr. **Luiz Antonio Daniel**

Presidente da Comissão de Pós-Graduação:
Prof. Titular **Murilo Araujo Romero**

Dedico esse trabalho à
minha mãe (*in memoriam*),
ao meu pai e à minha irmã.
Eu sou a consequência
inevitável de vocês!

AGRADECIMENTOS

A conclusão de um trabalho acadêmico deste porte é o resultado de um esforço coletivo que conta com a participação de diversos agentes ao longo do processo. Gostaria de expressar minha gratidão eterna às pessoas que contribuíram de alguma forma para a realização deste trabalho.

Ao Professor Davi Gasparini Fernandes Cunha pela convivência leve e agradável desde os tempos de mestrado em 2016 nos quais se mostrou ser um profissional ético, compreensivo, esforçado e criativo. Agradeço também ao ser humano Davi pelo vínculo construído nesse tempo e pelo incentivo recebido para que este momento pudesse ser concretizado.

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) pela concessão da bolsa de doutorado (Processo nº 2018/13171-1) e pelo auxílio à pesquisa regular (Processo nº 2018/21412-9), que foram fundamentais para o desenvolvimento desse trabalho. Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pela bolsa de doutorado nos primeiros meses de doutorado.

A todos os professores e profissionais da pesquisa com os quais pude conhecer ao longo da minha trajetória acadêmica e ser inspirado pelos seus conhecimentos na realização de diversos trabalhos, em especial Walter Dodds, Tim Covino, Steve Thomas, Björn Gücker, Iola Boëchat, Marcel Tanaka, Claudia Ponce de León e Flavia Tromboni. Certamente vocês foram uma inspiração muito grande para que eu pudesse imaginar o Nícolas do futuro.

À técnica de laboratório Adriana Poli Miwa pela paciência, ensinamentos e no planejamento das análises laboratoriais. Aos incansáveis Waldomiro Antônio Filho e Benedito Patracon pelo suporte fundamental nas coletas em campo. Aos funcionários do Departamento de Hidráulica e Saneamento (SHS/EESC/USP) em especial Maria Auxiliadora Pin (Sá), Priscila Almeida, André Garcia, Rosemeire Jesus e Fernanda Struzziatto pelo auxílio administrativo.

A todos os alunos de pós-graduação e de iniciação científica do Laboratório Biotace pelos momentos de descontração que fizeram do ambiente de pesquisa um lugar acolhedor, leve e divertido. Agradecimento especial aos incríveis Wesley Saltarelli e Murilo Ferreira pela amizade e pelo auxílio nas inúmeras atividades em campo.

Aos meus familiares em especial ao meu núcleo composto pelo Levino, Lúcia e Priscila que sempre me incentivaram na busca dos meus sonhos e objetivos e que acreditaram que eu poderia cumprir mais uma etapa dessa existência maravilhosa.

Agradecimento especial também a todas as amizades construídas ao longo do tempo que tornam a vida mais divertida e prazerosa.

E por fim, agradeço a todos que direta ou indiretamente contribuíram para a realização desse trabalho.

“Quem quer que seja dotado de um pouquinho de senso, continuei, há de lembrar que de dois modos e por duas causas perturba-se a visão: na passagem do claro para a escuridão e vice-versa: das trevas para a luz. Refletindo que a mesma coisa se dá com a alma, sempre que a vir debater-se em tais dificuldades e incapaz de discernir seja o que for, em vez de rir à toa, procurará saber se é por acabar de sair de uma vida mais luminosa e por falta de hábito que as trevas a dominam, ou se na passagem da ignorância para a luz fica ofuscada pelo efeito da claridade muito intensa. No primeiro caso, felicitará a alma pelas dificuldades presentes e por sua maneira de rir à sua custa, menos fora do propósito seria a gargalhada nesse caso do que com referência à alma que acabara de descer a luz...”

Platão, *A República*

RESUMO

FINKLER, N. R. **Transporte e retenção de nutrientes em corpos da água tropicais receptores de efluentes de Estações de Tratamento de Esgoto**. 2022 161 f. Tese (Doutorado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2022.

As Estações de Tratamento de Esgoto (ETEs), embora tenham eliminado muitos dos problemas decorrentes da presença do esgoto em corpos receptores, podem ser ainda uma fonte relevante de nutrientes dependendo da tecnologia empregada no tratamento. Efluentes de ETEs contribuem para o aporte de nitrogênio (N) e fósforo (P) aos ecossistemas aquáticos, gerando implicações em curto e longo prazo ao funcionamento destes ambientes. O objetivo principal dessa pesquisa foi avaliar a influência dos lançamentos de ETEs sobre a capacidade autodepurativa de cursos de água tropicais receptores em relação aos macronutrientes, isto é, sua capacidade em reter formas dissolvidas de N e P. Foram estimadas as distâncias (S_W e $S_{W\text{-}net}$) e velocidades de retenção (V_f e $V_{f\text{-}net}$) do fósforo solúvel reativo (SRP), nitrato (NO_3-N) e amônio (NH_4-N) em trechos de três corpos receptores de ETEs (que empregam tecnologias de tratamento como reatores UASB, lagoas de estabilização e lodos ativados) e de dois riachos de referência (que não recebem efluentes). S_W (para riachos de referência) e $S_{W\text{-}net}$ (para corpos receptores) representam a distância média percorrida por uma molécula de nutriente até ser removido da coluna da água (*sensu* espiral de nutrientes), enquanto V_f (riachos de referência) e $V_{f\text{-}net}$ (corpos receptores), a eficiência com que os nutrientes são removidos, indicando a demanda biológica por diferentes formas de N e P. As métricas foram quantificadas por meio da análise do padrão longitudinal de concentrações a jusante da adição de nutrientes (a ETE no caso de corpos receptores, e uma bomba com uma solução concentrada em trechos de referência). Essas estimativas foram associadas a variáveis hidrodinâmicas, físico-químicas e a taxas de metabolismo aquático (respiração ecossistêmica, RE e produção primária bruta e líquida, PPB e PPL, respectivamente). No total, foram realizadas cinco coletas entre março de 2019 e julho de 2021. Os resultados indicaram que a distância de retenção de nutrientes em corpos receptores (média ± desvio padrão para $S_{W\text{-}net}$ de 4,2±1,6, 5,0±2,9 e 3,3±1,8 km para NH_4-N, NO_3-N e SRP, respectivamente) foi mais longa que em riachos de referência (S_W de 0,1±0,07, 0,3±0,2 e 0,2±0,1 km para NH_4-N, NO_3-N e SRP, respectivamente), sugerindo maior potencial de exportação de nutrientes em trechos a jusante de ETEs. No

caso das velocidades de retenção, não houve diferença significativa para o NO_3-N e SRP entre corpos receptores e riachos de referência, enquanto a velocidade de retenção do NH_4-N apresentou valores superiores em trechos de referência. Houve a predominância de heterotrofia (RE>PPB) em todos os corpos de água analisados, sendo que nos corpos receptores (PPL média = -11,7±10,9 g O_2/m².dia) foram predominantes condições heterotróficas mais estritas que nos de referência (PPL média = -6,9±5,3 g O_2/m².dia), indicando maior consumo de oxigênio dissolvido e matéria orgânica nos primeiros. Nos riachos de referência, a retenção foi superior que nos corpos receptores, sugerindo menor exportação de nutrientes de ambientes próximos de suas condições naturais em comparação a ambientes com algum tipo de impacto. As concentrações de NH_4-N lançadas pelas ETEs estiveram relacionadas com a retenção das três formas de nutrientes ao longo das coletas em corpos receptores. Além disso, observou-se influência das condições ambientais a montante das ETEs e da vazão de lançamento da ETE em relação à vazão do corpo receptor sobre as métricas de retenção de nutrientes. Alguns mecanismos potenciais de retenção sugeridos pelos resultados indicaram que a nitrificação e adsorção podem ter sido predominantes. No entanto, tais processos não são capazes de remover permanentemente os nutrientes lançados pelas ETEs, mas apenas de convertê-los ou retê-los temporariamente, o que ainda mantém a possibilidade de exportação de N e P para ecossistemas a jusante. Assim como em outros estudos, os corpos receptores não mostraram ser sumidouros efetivos, mas sim transformadores de nutrientes. Espera-se que os resultados gerados neste estudo possam subsidiar, por exemplo, a definição de critérios de outorga de lançamento de efluentes e eventuais adequações tecnológicas em ETEs para maximizar a capacidade autodepurativa dos corpos receptores.

Palavras-chave: biogeoquímica, espiral de nutrientes, fontes pontuais de poluição, ecossistemas tropicais, nitrogênio, fósforo.

ABSTRACT

FINKLER, N. R. **Nutrient transport and retention in tropical rivers receiving wastewater treatment plant discharges**. **2022.** 161 p. Thesis (PhD) – São Carlos School of Engineering, University of São Paulo, São Carlos, 2022.

Wastewater treatment plants (WWTP) have eliminated many of the problems related to the presence of sewage in natural watercourses. Nevertheless, WWTP can be a relevant source of nutrients depending on the technology used in the treatment. Effluents contribute to the supply of nitrogen (N) and phosphorus (P) to receiving aquatic ecosystems, creating short- and long-term implications for the functioning of these environments. This study aimed to evaluate the influence of WWTP discharges on the self-purifying capacity of receiving tropical rivers to retain dissolved forms of N and P. Uptake lengths (S_W and $S_{W\text{-}net}$) and velocities (V_f and $V_{f\text{-}net}$) of soluble reactive phosphorus (SRP), nitrate (NO_3-N), and ammonium (NH_4-N) were estimated for three receiving rivers (with treatment technologies such as UASB reactors, stabilization ponds and activated sludge) and two reference streams (which do not receive effluents). Both S_W (for reference streams) and $S_{W\text{-}net}$ (for receiving rivers) represent the average distance traveled by a nutrient molecule until its removal from the water column (*sensu* nutrient spiraling). V_f (reference streams) and $V_{f\text{-}net}$ (receiving rivers) represent the efficiency that nutrients are removed, indicating the biological demand. The metrics were quantified by analyzing the longitudinal patterns of concentrations downstream of the nutrient addition (the WWTP outfall in receiving rivers, and a pump with a concentrated solution in reference streams). These estimates were associated with hydrodynamic and physicochemical variables, and metabolic rates (ecosystem respiration, ER and gross and net primary production, GPP, and NPP, respectively). In total, five field sampling were carried out between March 2019 and July 2021. The results indicated that the nutrient uptake lengths in receiving rivers (mean ± standard deviation of $S_{W\text{-}net}$ of 4.2±1.6, 5.0±2.9 and 3.3±1.8 km for NH_4- N, NO_3-N, and SRP, respectively) was longer than in reference streams (0.1±0.07, 0.3±0.2 and 0.2±0.1 km S_W for NH_4-N, NO_3-N, and SRP, respectively), suggesting greater potential for nutrient export in reaches downstream of the WWTP. There were no significant differences for NO_3-N and SRP uptake velocities between receiving rivers and reference streams, whereas higher values were observed for NH_4-N in the reference streams. There was a predominance of heterotrophy (ER > GPP) for all watercourses. In the receiving streams

(mean NPP = -11.7±10.9 g O_2/m².day) were observed greater heterotrophic conditions than in reference streams (mean NPP = -6.9±5.3 g O_2/m².day), which indicates greater consumption of dissolved oxygen and organic matter in the former. The reference streams showed higher retention than receiving rivers, suggesting lower nutrient export from these reaches. The NH_4-N concentrations discharged by the WWTP were related to retention of the three forms of nutrients along the receiving rivers. In addition, it was observed the influence of both ambient conditions upstream of the WWTP, and the effluent's discharge with relation to the receiving river's discharge on nutrient retention estimates. Some potential retention mechanisms suggested by the results indicated that nitrification and adsorption may have been predominant; however, they are not able to permanently remove the nutrients discharged by the WWTP, increasing potentially the N and P export to downstream ecosystems. As in other studies, the receiving rivers were not effective sinks of nutrients, but nutrient transformers. It expects that the results generated in the study can subsidize, for example, the definition of new criteria for effluent discharges, and eventual technological adaptations in the WWTP in order to maximize the self-purifying capacity of the receiving rivers.

Keywords: biogeochemistry, nutrient spiraling, point sources of pollution, tropical ecosystems, nitrogen, phosphorus.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Modelo conceitual da espiral de nutrientes utilizada para descrever a ciclagem e retenção de nutrientes em ambientes lóticos. S representa um ciclo completo em que um átomo de nutriente é assimilado pela biota e retorna à coluna da água em sua forma inorgânica dissolvida. S_W e S_B são as distâncias de retenção e mineralização, respectivamente. F_W representa o fluxo do nutriente dissolvido na coluna d'água, W; e F_B o fluxo do nutriente no compartimento de material particulado (armazenamento temporário), B. R e U representam as taxas de troca do nutriente dissolvido por unidade de área na coluna d'água. 33

Figura 2. Representação esquemática do trecho estudado no Rio Monjolinho localizado a jusante da ETE Monjolinho com hidrografia, localização dos pontos de amostragem (código MJ) e entrada de tributários. Os números representam a distância em metros desde a entrada da ETE. As fotos representam as condições do trecho e foram obtidas ao longo das coletas realizadas (2019-2021)..... 54

Figura 3. Trechos dos rios Monjolinho, Pinheiros e Quilombo localizados a jusante da ETE e seus respectivos pontos de amostragem analisados neste estudo. Os locais de amostragem e a cobertura por vegetação nativa na área ripária de 100 m são indicados como pontos amarelos e áreas verdes, respectivamente. MJ, Monjolinho; PN, Pinheiros; e QU, Quilombo. 55

Figura 4. Representação esquemática do trecho estudado no Ribeirão Pinheiros localizado a jusante da ETE Pinheirinho com hidrografia, localização dos pontos de amostragem (código PN) e entrada de tributários. Os números representam a distância em metros desde a entrada da ETE. As fotos representam as condições do trecho e foram obtidas ao longo das coletas realizadas..... 56

Figura 5. Representação esquemática do trecho estudado no Rio Quilombo localizado a jusante da ETE Santa Eudóxia com hidrografia e localização dos pontos de amostragem (código QU). Os números representam a distância em metros desde a entrada da ETE. As fotos representam as condições do trecho e foram obtidas ao longo das coletas realizadas. 57

Figura 6. Trechos estudados nos riachos (A) Broa e (B) Canchim a jusante da adição da adição de nutrientes. As fotos representam as condições do trecho e foram obtidas ao longo das coletas realizadas..... 58

Figura 7. Fluxograma do processo de tratamento de esgoto sanitário empregado nas ETEs (A) Monjolinho, (B) Pinheirinho e (C) Santa Eudóxia antes do lançamento no respectivo corpo receptor (caixa destacada em verde). 60

Figura 8. Variação das concentrações de NH_4-N, NO_3-N e SRP corrigidas pela diluição do cloreto, a montante e a jusante da Estação de Tratamento de Esgoto (ETE) (indicada pelas linhas pontilhadas) para os pontos de amostragem no (A-C) Rio Monjolinho, (D-

F) Ribeirão Pinheiros e (G-I) Rio Quilombo. Coletas: 1 (Mar/19), 2 (Jul/19), 3 (Mar/20), 4 (Dez/20) e 5 (Jul/21). 77

Figura 9. Relações observadas entre as métricas de retenção $S_{W\text{-}net}$ e $V_{f\text{-}net}$ do SRP, NH_4-N e NO_3-N e as variáveis físico-químicas e hidrológicas dos corpos receptores estudados (Rio Monjolinho e Ribeirão Pinheiros). Em cada gráfico está indicada a variável explicativa (eixo y) e independente (eixo x). Para cada caso, apresenta-se a equação da regressão linear, o coeficiente de determinação (R^2) e o p-valor (α = 95%). 80

Figura 10. Relações encontradas entre as métricas de retenção S_W e V_f do SRP, NH_4-N e NO_3-N e as variáveis físico-químicas e hidrológicas dos riachos de referência estudados (Broa e Canchim). Em cada gráfico está indicado a variável explicativa (eixo y) e independente (eixo x). Para cada caso, apresenta-se a equação da regressão linear, o coeficiente de determinação (R^2) e o p-valor (α = 95%). 82

Figura 11. Relações entre as distâncias líquidas de retenção ($S_{W\text{-}net}$) e velocidades líquidas de retenção ($V_{f\text{-}net}$) e as concentrações de NH_4-N, NO_3-N e SRP a montante (amb), jusante da ETE e presentes no efluente para os corpos receptores Rio Monjolinho e Ribeirão Pinheiros. Em cada gráfico está indicado a variável explicativa (eixo y) e independente (eixo x). Para cada caso, apresenta-se a equação da regressão linear, o coeficiente de determinação (R^2) e o p-valor (α = 95%). 84

Figura 12. Relações entre as distâncias de retenção (S_W) para o (A) NH_4-N e (B) NO_3-N e as concentrações ambientais (antes das adições de nutrientes) de SRP nos riachos de referência (Broa e Canchim). Para cada caso, apresenta-se a equação da regressão linear, o coeficiente de determinação (R^2) e o p-valor (α = 95%). 85

Figura 13. Relações entre a taxa líquida de retenção (U_{net}) e as concentrações ambientais de NH_4-N, NO_3-N e SRP para (A-B) Rio Monjolinho, e (C-E) Ribeirão Pinheiros. Nos casos em que houve ajuste significativo do modelo de Michaelis-Menten ou de primeira ordem, apresenta-se a equação da regressão linear, o coeficiente de determinação (R^2) e o p-valor (α = 0,05). 86

Figura 14. Relações entre as taxas metabólicas de respiração ecossistêmica (RE) e produção primária bruta (PPB) e as distâncias (S_W e $S_{W\text{-}net}$) e velocidades de retenção (V_f e $V_{f\text{-}net}$) para o NH_4-N, NO_3-N e SRP nos (A-C) corpos receptores de efluentes de ETE e (D) riachos de referência. Para cada caso, apresenta-se a equação da regressão linear, o coeficiente de determinação (R^2) e o p-valor (α = 0,05). 89

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Faixas típicas esperadas de concentrações mássicas e molares de formas dissolvidas de nitrogênio (NID), nitrogênio total (N_{total}), fósforo solúvel relativo (SRP), fósforo total (P_{total}) e das relações estequiométricas (N:P totais e NID:SRP) no esgoto bruto e em efluentes após diferentes níveis de tratamento (concentrações em mg/L). .. 49

Tabela 2. Características das ETEs analisadas por este estudo considerando localização, corpo receptor, população atendida, aspectos operacionais e eficiências de remoção... 60

Tabela 3. Valores de precipitação total mensal (em mm) na área de estudo desta pesquisa. As estações usadas para a coleta de dados de precipitação estão apresentadas em cada caso. 61

Tabela 4. Uso do solo para a área de drenagem e ripária (buffer de 100 m em cada margem) dos subtrechos localizados entre os pontos de amostragem a jusante das ETEs. Para todos os pontos de amostragem, apresenta-se a área total acumulada (da ETe até o ponto de interesse) de cada categoria de uso do solo e sua contribuição relativa (%). .. 70

Tabela 5. Médias ± desvio padrão das variáveis hidrodinâmicas, físico-químicas e concentrações de nutrientes dos corpos receptores de ETE obtido ao longo das coletas. Montante e jusante são os valores no ponto de amostragem a montante da Estação de Tratamento de Esgotos (ETE) e no primeiro ponto de amostragem a jusante da ETE. SRP: P solúvel reativo, NID = NO_3-N + NH_4-N, DOC: carbono orgânico dissolvido. Cond.: condutividade elétrica. A coluna "Média" é referente a todos valores medidos nos três corpos receptores a montante das ETEs. 72

Tabela 6. Médias ± desvio padrão das variáveis hidrodinâmicas, físico-químicas e concentrações de nutrientes dos trechos de riachos de referência obtidos ao longo das coletas amostrais. SRP: P solúvel reativo, NID = NO_3-N + NH_4-N. A coluna "Média" é referente a todos valores medidos nos trechos de referência anteriormente à adição de nutrientes. 72

Tabela 7. Resultados dos testes t para os efeitos dos efluentes das ETEs sobre as variáveis hidrodinâmicas, físico-químicas e concentrações de nutrientes para o Rio Monjolinho, Ribeirão Pinheiros e Rio Quilombo. Foram utilizados os valores no ponto de amostragem a montante da Estação de Tratamento de Esgotos (ETE) e no 1º ponto a jusante da ETE. O log (razão de resposta) (RR) foi calculado como o log (valor a jusante/valor a montante) para cada variável para todas as coletas amostrais (n = 5). SRP: P solúvel reativo, NID = NO_3-N + NH_4-N. Estão destacados os casos em que $p < 0,05$. 73

Tabela 8. Resultados das regressões lineares usadas para estimar as distâncias líquidas de retenção de nutrientes em corpos receptores de efluentes ($S_{W\text{-}net}$, em km) e velocidades líquidas de retenção ($V_{f\text{-}net}$ em mm/min) com base no coeficiente de decaimento de primeira ordem (k, Equações 6-8). R^2 é o coeficiente de determinação do

$S_{W\text{-}net}$. NC: nenhuma mudança significativa (aumento/decréscimo/constante) na concentração observada ao longo do trecho estudado. SRP: P solúvel reativo..... 76

Tabela 9. Resultados das regressões lineares usadas para estimar a distância (S_W em metros) e velocidade de retenção (V_f em mm/min) em riachos de referência com base no coeficiente de decaimento de primeira ordem (k, Equações 6-8). R_2 é o coeficiente de determinação. NC: nenhuma mudança significativa na concentração observada ao longo do trecho estudado. 79

Tabela 10. Taxas de Produção Primária Bruta (PPB), Respiração Ecossistêmica (RE) e Produção Primária Líquida (PPL) nos corpos de água analisados neste estudo. Os valores são apresentados no formato taxa metabólica ± desvio padrão (DP), com exceção da PPL (PPB - RE). ND: não disponível. 88

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO 23

2. REVISÃO DA LITERATURA 27

2.1. Serviços ecossistêmicos de ambientes aquáticos: ciclagem biogeoquímica de nutrientes e metabolismo aquático 27

2.2. Retenção de nutrientes em ambientes aquáticos lóticos: conceitos, estimativa e principais mecanismos..... 32

2.3. Processos de transformação de nutrientes em estações de tratamento de esgotos .. 40

2.4. Efeito de fontes pontuais de poluição sobre o funcionamento dos corpos receptores 50

3. MATERIAIS E MÉTODOS..... 53

3.1. Caracterização ambiental da área de estudo 53

3.2. Caracterização dos processos de tratamento de esgoto 59

3.3. Atividades em campo, coleta e análise de dados..... 61

3.4. Adição de nutrientes e estimativas da retenção de nutrientes 62

3.5. Estimativas do metabolismo aquático 66

3.6. Análises estatísticas 66

4. RESULTADOS..... 69

4.1. Caracterização do uso do solo da área de estudo..... 69

4.2. Caracterização hidrodinâmica e físico-química dos corpos da água analisados e a influência do lançamento de efluentes sobre aspectos hidrológicos e de qualidade da água..... 71

4.3. Retenção de nutrientes em corpos receptores e em riachos de referência..... 75

4.3. Influência das concentrações de nutrientes sobre a retenção nos corpos receptores de efluentes e nos riachos de referência 83

4.4. Metabolismo aquático 88

5. DISCUSSÃO..... 91

5.1. Efeitos de efluentes de ETEs sobre os aspectos hidrológicos e a qualidade da água em corpos receptores 91

5.2. Variabilidade e principais mecanismos de retenção de nutrientes em corpos receptores..... 99

5.3. Efeitos de efluentes de ETEs sobre o metabolismo aquático e suas relações com a retenção de nutrientes 108

5.4. Implicações sobre o gerenciamento de ETEs e de bacias hidrográficas em regiões tropicais 111

6. CONCLUSÕES 119

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS 123

ANEXO 1. Variáveis físico-químicas e hidrodinâmicas obtidas ao longo das coletas em riacho de referência e corpos receptores 145

ANEXO 2. Concentrações de nutrientes e cloretos medidas ao longo das coletas em corpos receptores 147

ANEXO 3. Regressões lineares utilizadas para as estimativas de $S_{W\text{-}net}$ em corpos receptores 151

ANEXO 4. Regressões lineares utilizadas para as estimativas de S_W em riachos de referência 157

1. INTRODUÇÃO

Impactos antropogênicos, como mudança no uso do solo, poluição da água, alterações hidrodinâmicas e simplificação geomorfológica de cursos de água, são capazes de degradar os ambientes aquáticos e afetar negativamente os serviços ecossistêmicos por eles fornecidos, como por exemplo o abastecimento de água, a regulação climática e a ciclagem de nutrientes (Costanza et al. 1997, 2014; Dodds et al. 2013; Grizzetti et al. 2016). Rios e riachos não são apenas as "calhas por meio das quais correm as ruínas dos continentes" (Leopold et al. 1964), eles podem efetivamente processar e reter os materiais por meio de diversos mecanismos bióticos e abióticos que ocorrem em seu interior (Mulholland et al., 2008). Os seres humanos têm explorado por muitas décadas essa capacidade natural de autopurificação de rios e riachos, um importante serviço ecossistêmico, por meio do lançamento de esgotos domésticos e industriais, escoamento superficial agrícola e urbano e lançamento de resíduos sólidos. Esses impactos podem alterar profundamente a capacidade de ambientes aquáticos em reter formas dissolvidas de nitrogênio (N) e fósforo (P), que está associada ao transporte e exportação de nutrientes e a restrição aos usos da água em ecossistemas a jusante, como por exemplo, os efeitos causados por episódios de eutrofização.

As estações de tratamento de esgotos (ETEs), por exemplo, são componentes fundamentais da infraestrutura de saneamento básico projetadas para aprimorar a qualidade das águas residuárias antes do seu lançamento em corpos receptores. No entanto, dependendo da tecnologia e eficiência utilizada no tratamento, os efluentes tratados ainda podem ser uma importante fonte de impactos para os sistemas aquáticos receptores, especialmente sobre a alteração de seus aspectos hidrológicos e o lançamento substancial de diversos contaminantes, como nutrientes, materiais particulados, fármacos, substâncias tóxicas ou inibidoras, entre outros (Carey & Migliaccio 2009; Carey et al. 2013). Os aportes de poluentes remanescentes do tratamento a partir das ETEs podem produzir um conjunto de mudanças na físico-química da água e no funcionamento do ecossistema. Essas mudanças incluem não apenas aspectos mais diretos como o aumento da disponibilidade de nutrientes que molda a estrutura da comunidade biológica, mas também alterações mais profundas sobre a dinâmica de ciclos biogeoquímicos ou do metabolismo aquático (Gücker et al. 2006, 2011; Atashgahi et al. 2015; Rodríguez-Castillo et al. 2017; Bernal et al. 2020).

Os impactos de efluentes de ETEs podem ser especialmente relevantes em países em desenvolvimento com limitações econômicas, onde a remoção de vários compostos particulados ou dissolvidos pode não ocorrer ou ocorrer apenas parcialmente. Nas ETEs brasileiras, por exemplo, a remoção da matéria orgânica (usualmente aferida pela redução da demanda bioquímica de oxigênio, DBO) é a que predomina, enquanto a de nutrientes, como o N e o P, é praticamente inexistente (Oliveira & von Sperling 2011; ANA 2017). Além disso, os impactos da elevada disponibilidade de N e P em corpos receptores brasileiros poderão ainda ser amplificados nas próximas décadas porque o país experimenta elevadas taxas de urbanização devido ao crescimento populacional e à migração rural-urbana (UNFPA 2019). Portanto, estudos que ampliem a compreensão dos impactos potenciais de fontes pontuais de poluição (por exemplo, ETEs) sobre o funcionamento ecossistêmico de corpos receptores tropicais são cruciais para garantir os usos múltiplos dos recursos hídricos em áreas urbanas e periurbanas.

O aumento considerável das concentrações de formas dissolvidas reativas de nitrogênio (NID) e fósforo (SRP) em ecossistemas aquáticos já foi associado a severos episódios de eutrofização em ambientes como lagos, estuários e oceanos (McIsaac et al. 2001; Bouraoui & Grizzetti 2011; Schindler 2012; Wurtsbaugh et al. 2019). Efluentes de ETE podem aportar cargas de nutrientes em níveis muito superiores às demandas do corpo receptor, alterando significativamente a capacidade destes locais de transformar, reter e remover N e P e causando o transporte e exportação de nutrientes para jusante (Jarvie et al. 2006; Carey & Migliaccio 2009; Carey et al. 2013). Em geral, a disponibilidade excessiva de nutrientes acarreta à diminuição da eficiência da biota em assimilar formas de NID, como o nitrato (NO_3-N) e amônio (NH_4-N), e o SRP (Dodds et al. 2002). Lançamentos de ETEs podem ainda estimular as taxas metabólicas de respiração (heterotrofia) em comparação às de produção primária bruta (autotrofia) por meio do aporte substancial de matéria orgânica, microrganismos e limitação da entrada de luz (elevados níveis de sólidos suspensos e particulados) (Aristi et al. 2015; Pereda et al. 2020)**.** Corpos receptores também podem sofrer profundas transformações na ciclagem de nutrientes devido ao significativo aporte de organismos oriundos dos processos de tratamento (Mußmann et al. 2013; Merbt et al. 2014; Bernal et al. 2018). Além dos efeitos sobre o equilíbrio biológico, impactos como a liberação interna de nutrientes e carbono em processos de mineralização de partículas orgânicas, e a saturação de nutrientes em sedimentos podem ainda estar associados com o aumento das concentrações de nutrientes a jusante de ETEs e, portanto com a diminuição da capacidade retentiva de nutrientes de corpos receptores (Wakelin et al. 2008; Acuña et

al. 2019). Juntas, essas condições são capazes de produzir efeitos negativos diretos sobre a ciclagem de nutrientes, a estrutura e a diversidade de comunidades biológicas e sobre a integridade ecológica dos ecossistemas receptores.

Embora alguns estudos tenham buscado caracterizar os efeitos de lançamentos de efluentes de ETEs em ecossistemas lóticos receptores em regiões tropicais (Barrenha et al., 2018; Figueroa-Nieves et al., 2014, 2016; Santos & De Paula, 2019; Santos et al., 2008), as investigações a respeito deste tema foram conduzidas majoritariamente em regiões temperadas, onde tais efeitos são relativamente bem documentados (Martí et al. 2004; Gibson & Meyer 2007; Acuña et al. 2019; Bernal et al. 2020; Pereda et al. 2020). A geração desse tipo de dados nos trópicos é fundamental porque as particularidades do transporte e exportação de N e P em ambientes tropicais podem diferir daqueles observados em locais temperados (Tappin 2002). Além disso, essas particularidades podem ainda ser exacerbadas devido aos diferentes tipos de tratamentos de efluentes usualmente empregados em países em desenvolvimento em ambientes tropicais em comparação a regiões temperadas.

Neste contexto, as seguintes hipóteses norteadoras foram construídas e testadas por este estudo:

i. Os elevados volumes de efluentes lançados serão capazes de modificar a qualidade da água em trechos a jusante das ETEs e tais modificações (e.g., elevação das concentrações de nutrientes, modificação da relação NID:SRP) estarão associadas com a perda da capacidade retentiva de corpos receptores. Além disso, o tipo de tecnologia empregada em cada ETE, ao gerar diferentes características no efluente tratado, poderá exercer influências sobre a retenção de nutrientes e o metabolismo aquático no corpo receptor, uma vez que haverá diferenças nas concentrações de nutrientes, carbono, razões estequiométricas NID:SRP, entre outras características no corpo receptor a jusante das ETEs;

ii. Os cursos de água considerados como referência deverão apresentar eficiências maiores de retenção por conta das maiores demandas por nutrientes em função das menores concentrações ambientais de N e P;

iii. Os corpos da água de referência apresentarão predominância de heterotrofia (respiração ecossistêmica > produção primária bruta; i.e., RE > PPB), devido à limitação de luz pela vegetação ripária e ao aporte de matéria orgânica autóctone. No caso dos ambientes impactados, os efluentes provenientes das ETEs, sobretudo naquelas que empregam processos de tratamento menos eficientes, serão responsáveis pelo aumento de matéria orgânica de elevada decomposição e sólidos suspensos particulados

a jusante dos lançamentos possivelmente reduzindo a disponibilidade de luz subaquática e a atividade fotossintética. Portanto, os corpos de água receptores de efluentes provavelmente manterão taxas ainda mais elevadas de RE e reduzida PPB, resultando em ambientes estritamente heterotróficos;

iv. Da mesma forma que já foi observado em ambientes temperados, as elevadas concentrações de nutrientes lançadas pelas ETEs vão determinar a ocorrência de mecanismos de retenção associados com a transformação ou remoção temporária das formas de nutrientes, e não com sua retenção permanente.

Com base nas hipóteses, o objetivo principal desta pesquisa foi avaliar a influência do lançamento de ETEs sobre a retenção de nutrientes e o metabolismo aquático em três corpos de água tropicais receptores de efluentes de ETEs, que empregam diferentes tecnologias de tratamento. Para isso, foram estabelecidos os seguintes objetivos específicos:

i. Caracterizar a influência dos lançamentos de ETEs sobre a qualidade da água (e.g., variáveis físico-químicas como concentrações de nutrientes e carbono orgânico dissolvido, pH, temperatura da água, turbidez, condutividade elétrica) e alguns aspectos hidrológicos (e.g., vazão e velocidade média da água) dos corpos receptores em comparação com as condições à montante da ETE (i.e., antes do lançamento);

ii. Quantificar as métricas de retenção de NO_3-N, NH_4-N e SRP em trechos de três corpos receptores a jusante de ETEs (i.e., após o lançamento do efluente) e, para fins comparativos, em dois cursos de água considerados de referência (i.e., que não recebem lançamentos de águas residuárias);

iii. Estimar as taxas de RE, PPB e produção primária líquida (PPL) para investigar a predominância de autotrofia ou heterotrofia nos cursos de água avaliados e suas correlações com a retenção de N e P;

iv. Comparar os processos ecossistêmicos de retenção de nutrientes e metabolismo aquático em cursos de água que recebem efluente tratado por diferentes tecnologias (e.g., lodos ativados, UASB, lagoas de estabilização) para verificar se o tipo de tratamento, por meio das concentrações efluentes de nutrientes e carbono e variáveis físico-químicas na saída das ETEs interfere na dinâmica da retenção de nutrientes nesses ambientes;

v. Avaliar e discutir os mecanismos potenciais envolvidos na retenção de nutrientes em corpos receptores e comparar com os resultados obtidos em ambientes temperados por estudos anteriores.

2. REVISÃO DA LITERATURA

2.1. Processos ecossistêmicos em ambientes aquáticos lóticos: ciclagem biogeoquímica de nutrientes e metabolismo aquático

Os serviços ecossistêmicos (SE) se traduzem em benefícios diretos e indiretos obtidos pelos seres humanos do ambiente natural, graças ao papel imprescindível dos ecossistemas para o seu bem-estar, saúde e desenvolvimento socioeconômico (MEA 2005). Os SE podem ser alocados em quatro grandes grupos (suporte, regulação, provisão e cultural) de forma a incluir a totalidade de efeitos benéficos trazidos aos seres humanos (Costanza et al. 1997, 2014). Ecossistemas aquáticos (e.g., rios, lagos, águas costeiras, subterrâneas) fornecem serviços ecossistêmicos essenciais, como a purificação da água, produção de pescados, abastecimento de água para consumo humano, recreação entre outros. Os principais SE podem também estar ligados ao ciclo hidrológico em nível de bacia hidrográfica, como por exemplo, o amortecimento de cheias e a regulação do clima. Muitos desses serviços relacionados à água podem ser apreciados diretamente pelas pessoas e quantificados, porém alguns, especialmente os serviços de regulação e manutenção, são menos evidentes. Por exemplo, considerando o serviço de purificação da água e sua interface com os demais benefícios decorrentes desse processo, a ciclagem de nutrientes, sobretudo de N e P, é uma das principais funções dos cursos de água. As transformações às quais esses nutrientes estão sujeitos em ambientes aquáticos lóticos (i.e., rios e riachos) são relevantes para o controle do transporte de nutrientes para sistemas lênticos (i.e., lagos, estuários e oceanos), assim como para a mitigação de consequências negativas trazidas ao ambiente aquático e aos usos múltiplos da água decorrentes da eutrofização. Conhecer todos estes processos envolvidos nas transformações que ocorrem entre as fases orgânica e inorgânica do N e P em sistemas aquáticos é fundamental para compreender as dinâmicas da retenção desses elementos.

Aproximadamente 78% da atmosfera é composta por N em sua forma N_2, que está biologicamente indisponível para a maioria dos seres vivos. Mesmo que o N seja amplamente disponível nesta forma gasosa, ele pode ser um elemento limitante em diversos ambientes terrestres e aquáticos (Elser et al. 2007). O N_2 é pouco reativo bioquimicamente e foram descritos apenas alguns tipos de algas e bactérias, altamente especializadas, capazes de captá-lo e incorporá-lo à biomassa, tornando-o biodisponível para níveis superiores da cadeia trófica. Este é o processo de fixação biológica, a partir

do qual certos microrganismos convertem o N_2 em NH_4-N, que pode ser retido e usado na composição de moléculas orgânicas em outros seres vivos. Esse processo ocorre em sua maioria em ambientes lênticos como oceanos e reservatórios e é desempenhado por cianobactérias (e.g., *Anabaena* e *Nostoc*) (Howarth et al. 1988). No entanto, já foram encontradas evidências de que a fixação pode ocorrer também em ambientes lóticos extremamente limitados por N, como áreas desérticas ou semi-áridas (Grimm & Petrone 1997).

A maioria do N biodisponível em ambientes aquáticos, porém é proveniente de fertilizantes agrícolas e de material orgânico morto (e.g., proteínas, ácidos nucleicos e aminoácidos) que são rapidamente decompostos em substâncias mais simples por meio de diversos processos de oxidação. Parte desse material pode ser assimilado por organismos e utilizado diretamente na composição celular. A matéria orgânica nitrogenada disponível no meio, por outro lado, é decomposta no processo conhecido como amonificação com a produção de gás amônia (NH_3), que ao se combinar com prótons forma o íon NH_4^+. A partir daí, o NH_4^+ pode ser oxidado até a forma de nitrato (NO_3^-) por meio da nitrificação, que ocorre em duas etapas: de NH_4^+ para nitrito (NO_2^-), e logo de NO_2^- para NO_3^-. Ao longo dessa pesquisa os íons NH_4^+, NO_3^- e NO_2^- serão denominados simplesmente de acordo com sua forma nitrogenada NH_4-N, NO_3-N e NO_2-N, respectivamente. Nestes processos, mediados por bactérias quimiossintetizantes, certos grupos nitrificantes usam as pequenas diferenças no potencial redox nas reações de oxidação para reduzir o CO_2 em matéria orgânica (i.e., quimioautotróficos). Já foram encontradas evidências de que o NO_2-N também pode reagir com o NH_4-N, no processo conhecido como oxidação anaeróbia do NH_4-N gerando N_2 (Arrigo 2005). A última etapa de oxidação do N, o processo de desnitrificação, por sua vez, ocorre na ausência de oxigênio, em que um terceiro conjunto de microrganismos utiliza o NO_2-N e o NO_3-N como aceptores de elétrons na oxidação anaeróbia da matéria orgânica. A desnitrificação é fortemente dependente de condições anóxicas e da disponibilidade de carbono orgânico altamente biodegradável (lábil) (Ribot et al., 2017). Esta via respiratória, em última instância, forma novamente o N_2, fechando assim o ciclo do N. A desnitrificação incompleta pode produzir N_2O, um gás que contribui com a degradação da camada de ozônio, não sendo propriamente considerado um serviço ecossistêmico.

O NID, em todas suas formas, representa a forma preferencial que está biodisponível para a biota, e em sistemas aquáticos está presente majoritariamente nas formas mais estáveis, como o NH_4-N e NO_3-N. As formas orgânicas do N, por outro

lado, estão incorporadas na composição celular ou em suas formas coloidais dissolvidas no meio, e mecanismos como a excreção, a decomposição, e a produção de exsudatos são as principais rotas pelas quais o N é novamente reciclado para suas formas inorgânicas.

Compreender os fluxos e a complexidade da ciclagem do N é crucial porque ele pode ser limitante para a produção primária em lagos, riachos, zonas úmidas, águas subterrâneas e habitats marinhos (Rabalais 2002; Schindler 2012; Weigelhofer et al. 2015; Dodds & Smith 2016), e seu excesso pode estar relacionado com processos de eutrofização. Além disso, o NO_2-N e NO_3-N podem apresentar toxicidade em determinadas concentrações para algumas espécies aquáticas (Camargo & Alonso 2006). Esse entendimento dos fluxos presentes na ciclagem do N, além dos fatores que a controlam, pode ser importante para a mitigação dos impactos ambientais causados pelo excesso de N. Por exemplo, se a desnitrificação for maximizada a partir de intervenções em sistemas aquáticos (e.g., adição de formas mais lábeis de carbono; Bernhardt & Likens, 2002), os impactos da poluição por NO_3-N podem ser atenuados, e o N retorna para a atmosfera como N_2 inerte e não tóxico (Ribot et al., 2017). Por outro lado, o processo de nitrificação, ao transformar o NH_4-N em NO_3-N, pode reduzir as taxas totais de retenção do NID no meio, porque o NO_3-N é uma forma não preferencial de assimilação biológica do N em comparação ao NH_4-N (Bernot et al. 2006).

Estudos já comprovaram que ambientes em condições naturais são mais eficientes em promover a ciclagem completa do N (i.e., produzir N_2 inerte para a atmosfera) que ambientes com algum tipo de impacto (Mulholland et al., 2008). Essa condição é controlada especialmente por conta das reduzidas concentrações de NID (i.e., aumento da demanda por NID) e da elevada disponibilidade de formas de carbono autóctones biodegradáveis em locais mais preservados (Webster et al. 2003). A rede hidrográfica também é um fator que pode ser importante sobre a ciclagem e retenção do N. Por exemplo, impactos em zonas de cabeceiras de bacias (i.e., nascentes e rios de primeira ordem) podem amplificar os efeitos da elevada disponibilidade do N ao longo de toda a rede hidrográfica. Como consequência, dependendo da dinâmica e magnitude de impactos e o estado ambiental de rios de pequena ordem, pode-se observar a exportação e transporte de nutrientes para zonas a jusante (Alexander et al. 2000; Peterson et al. 2001) com potencial ocorrência de episódios de eutrofização em zonas lênticas, comprometendo significativamente os usos da água nestes locais.

O P, por sua vez, também é essencial para toda forma de vida, especialmente porque ele é um elemento fundamental na construção de moléculas de RNA e DNA,

lipídios, e componentes estruturais dos seres vivos, como dentes e ossos. Em sistemas aquáticos, também pode limitar a produção primária (Rabalais 2002). As principais reservas do elemento estão localizadas em ambientes marinhos em áreas sedimentares (Arrigo 2005), além de rochas fosfatadas. Por meio do intemperismo das rochas, o P pode ser gradualmente liberado na forma de fosfatos (P inorgânico), ficando disponível para assimilação por organismos aquáticos produtores. O excesso que não é aproveitado pode ser levado até os oceanos, onde 1) parte é absorvida pelo fitoplâncton e entra na cadeia alimentar aquática; e 2) parte sedimenta e fica estocada em reservatórios oceânicos. O retorno do elemento ao ambiente terrestre pode ocorrer por meio da cadeia alimentar (aves marinhas que se alimentam de peixes, por exemplo).

No caso do P, a parcela predominante encontrada na água é a forma solúvel reativa inorgânica (SRP, *soluble reactive phosphorus*), geralmente representada pelas concentrações de ortofosfato (PO_4-P), e referida simplesmente como SRP ao longo da presente tese. Enquanto o SRP representa a forma inorgânica diretamente biodisponível, o fósforo total (P_{total}) representa a disponibilidade total (i.e., inorgânico e orgânico) do elemento no sistema nas formas dissolvida e particulada. Diversos estudos buscaram caracterizar a ciclagem de P, principalmente em lagos e reservatórios (Cope et al., 2011; Cunha et al., 2014; David et al., 2006), porque nesses ambientes episódios de enriquecimento de P têm efeitos mais perceptíveis (e.g., florações de algas, cianobactérias e macrófitas, presença de cor, sabor e odor). No entanto, nas últimas décadas a dinâmica da ciclagem e retenção do P em rios e riachos tem sido mais explorada (Reddy et al. 1999; Withers & Jarvie 2008). Nestes cursos de água, a ciclagem é controlada pela disponibilidade de matéria orgânica e P, características físico-químicas (e.g., pH, potencial de oxirredução, presença de íons de ferro e alumínio, disponibilidade de luz) e hidrodinâmicas (e.g., vazão), e interações físico-químicas entre sedimento e coluna da água (House 2003). A assimilação é o principal processo em que a forma inorgânica do P é transformada para a fase orgânica. Transformações como a ligação com partículas orgânicas ou a adsorção em sedimentos também podem ser relevantes para a ciclagem do P em rios e riachos. Aportes de fertilizantes agrícolas, resíduos de animais e lançamento de esgotos brutos são os principais impactos que podem aumentar a disponibilidade e a consequente exportação desse elemento. Assim como o N, rios de pequena de ordem também são altamente retentivos em relação ao P e, portanto, fundamentais para mitigar o impacto da elevada disponibilidade do P ao longo das redes hidrográficas (Withers & Jarvie 2008).

Os ciclos biogeoquímicos do N e P e de outros elementos (e.g., carbono, ferro, etc.) podem estar fortemente interligados por processos bióticos e abióticos em rios e riachos (Fellows et al. 2006; Schlesinger et al. 2011). A demanda biótica por nutrientes resulta em grande parte das necessidades de um organismo por múltiplos elementos em proporções relativamente restritas, ou estequiometrias específicas (e.g., N:P ou NID:SRP) (Sterner & Elser 2002). Qualquer mudança na disponibilidade de um elemento pode, assim, impactar o ciclo de outros elementos por meio de seu uso compartilhado por microrganismos (Elser et al. 2009; Marklein & Houlton 2012; Appling & Heffernan 2014). Compreender as ligações entre os ciclos elementares é vital porque muitas atividades antropogênicas alteram a disponibilidade e os fluxos de mais de um elemento (Galloway et al. 2008; Finzi et al. 2011). Essa condição é capaz de alterar o equilíbrio de nutrientes disponível nos ecossistemas, a demanda dos microrganismos, e a velocidade em que ocorrem os processos ecossistêmicos. Existem evidências crescentes em ecossistemas aquáticos e terrestres de que a colimitação e as interações entre vários elementos podem ser a regra, e não a exceção (e.g., Harpole et al., 2011; Williamson et al., 2016; Piper et al., 2017; Griffiths & Johnson, 2018). De fato, ensaios e experimentos de campo têm mostrado que os produtores primários respondem positivamente às adições de N e P em uma ampla diversidade de tipos de ecossistemas (Elser et al. 2007), mudando o paradigma de uma limitação de nutrientes únicos nos ecossistemas (Sterner 2008; Bracken et al. 2015). No entanto, a maioria desses experimentos foi conduzida em escalas espaciais relativamente pequenas, e poucos em locais altamente antropizados ou com elevada disponibilidade de N e ou P, limitando sua aplicabilidade para entender ou modelar a limitação de nutrientes em nível de ecossistema.

A ciclagem do N e P possui relação direta com outra função ecossistêmica importante, o metabolismo aquático, pois os nutrientes podem ser tanto assimilados para crescimento celular ou ainda servirem como aceptores de elétrons em processos de obtenção de energia com consumo ou produção de oxigênio dissolvido (OD) e de matéria orgânica (Hall & Tank, 2003). A taxa de Produção Primária Líquida (PPL) fornece informações sobre esse balanço nos ecossistemas e permite que estes sejam caracterizados conforme a predominância de autotrofia e heterotrofia. A PPL pode ser aproximada pela diferença entre a Produção Primária Bruta (PPB), matéria orgânica produzida em um ecossistema por meio da fotossíntese, e a Respiração Ecossistêmica (RE), consumo da matéria orgânica. Em geral, os processos metabólicos em cursos de água dependem da disponibilidade de substratos e energia (carbono, nutrientes, matéria

orgânica e radiação solar) e sua forma disponível (dissolvida ou particulada), além da hidrodinâmica e da morfologia do canal, que determinam os habitats disponíveis para os organismos heterotróficos e autotróficos (e.g., Valett et al. 1996, 2002, Gücker & Boëchat 2004).

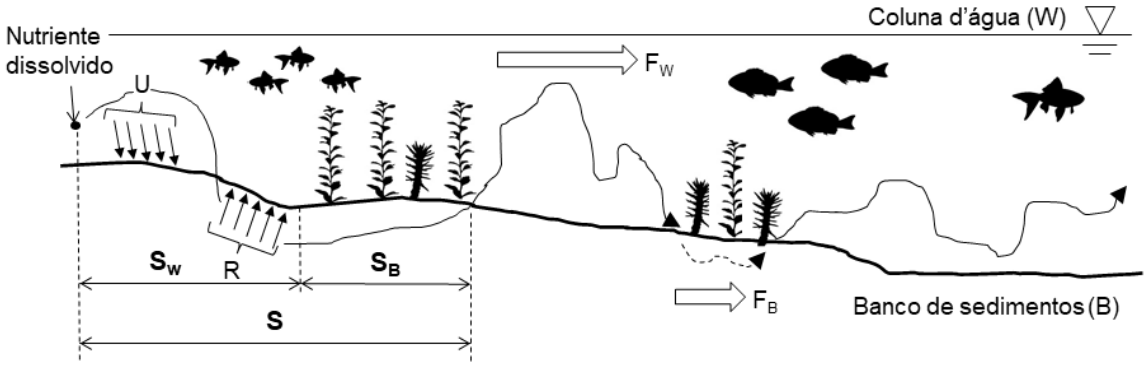
Os principais fatores que controlam o metabolismo em rios e riachos incluem a variação anual da disponibilidade de luz e dos regimes de vazão (Bernhardt et al. 2022). Outros fatores, como a presença de vegetação ripária (Beaulieu et al., 2013; Mulholland et al., 2001), a disponibilidade de nutrientes e carbono (Gücker et al. 2009) e a temperatura da água (Demars et al. 2011; Beaulieu et al. 2013)**,** também podem exercer influência sobre a variação das taxas metabólicas. Em rios de pequeno porte, geralmente predominam processos heterotróficos devido à limitação da luz para a fotossíntese (ambientes sombreados) e à disponibilidade de carbono autóctone (no caso de ambientes preservados). Nesses locais, os organismos detritívoros são os grandes responsáveis pela ciclagem e pelo aumento da disponibilidade de carbono e nutrientes. Por outro lado, à medida que os rios se tornam de maior porte, observa-se maior disponibilidade de luz, menores velocidades da água e maior disponibilidade de carbono alóctone com predominância de processos autotróficos, como a fotossíntese (ver mais detalhes na teoria ecológica do contínuo fluvial, Vannote et al., 1980). No entanto, essas condições apresentadas pela teoria do contínuo fluvial se aplicam a ambientes relativamente preservados, por isso outras teorias posteriores foram postuladas para melhor descrever ambientes impactos (por exemplo, a teoria do distúrbio intermediário por Connell, 1978).

2.2. Retenção de nutrientes em ambientes aquáticos lóticos: conceitos, estimativa e principais mecanismos

Como visto anteriormente, os sistemas aquáticos possuem a capacidade de transformação e retenção de nutrientes, que decorre de uma combinação de diversos processos físico-químicos e biológicos. Essa característica é denominada capacidade autodepurativa e está associada ao restabelecimento do equilíbrio do meio por mecanismos naturais após a perturbação das condições ambientais como, por exemplo, a introdução de elementos externos (e.g., nutrientes). Em ambientes lóticos, o foco desta pesquisa, a ciclagem de nutrientes difere da que ocorre em lagos ou em ambientes terrestres, por exemplo, porque os ciclos são influenciados fortemente pelo fluxo da água e por materiais em suspensão em movimento. Nessas condições a ciclagem de

nutrientes deixa de possuir a forma de ciclos estacionários (e.g., que predomina em lagos e reservatórios) para transformar-se em espirais abertas, nas quais a velocidade serve como eixo central. À medida que um elemento circula entre as formas orgânica e inorgânica, seu movimento a jusante segue a dinâmica de transporte do componente ao qual está associado. Tanto os solutos (forma dissolvida) como a água se movem para jusante de maneira idêntica. No entanto, os elementos ligados a partículas inorgânicas ou incorporados na biomassa de organismos se movem para jusante em um ritmo usualmente mais lento do que a água devido à assimilação biológica e à sua permanência em sedimentos de fundo ou na zona hiporreica (Newbold et al., 2005). O conceito de Espiral de Nutrientes (i.e., *nutrient spiraling* em inglês; Newbold et al., 1981) reúne essas ideias para descrever mais formalmente a ciclagem de nutrientes em ambientes lóticos. A espiral de nutrientes fornece uma estrutura conceitual quantitativa para estimar as distâncias de transporte e a mineralização (i.e., retorno para a coluna da água na forma inorgânica) de elementos em cada compartimento da espiral (Figura 1). Embora estimar todos os componentes de uma espiral seja extremamente difícil e complexo, a estrutura em espiral fornece uma abordagem bastante simples para estimar o transporte e a retenção de nutrientes inorgânicos dissolvidos em rios e riachos.

Figura 1. Modelo conceitual da espiral de nutrientes utilizada para descrever a ciclagem e retenção de nutrientes em ambientes lóticos. S representa um ciclo completo em que uma molécula de nutriente é assimilada pela biota e retorna à coluna da água em sua forma inorgânica dissolvida. S_W e S_B são as distâncias de retenção e mineralização, respectivamente. F_W representa o fluxo do nutriente dissolvido na coluna d'água, W; e F_B o fluxo do nutriente no compartimento de material particulado (armazenamento temporário), B. R e U representam as taxas de troca do nutriente dissolvido por unidade de área na coluna d'água.



Fonte: adaptado de Newbold et al. (1981).

A retenção de acordo com a espiral de nutrientes é caracterizada por meio de três métricas que estão relacionadas numericamente. A distância de retenção (S_W) é uma medida espacial específica do ambiente e considerada o componente principal da

distância total da espiral (S). Estudos de retenção de nutrientes tipicamente focam nessa métrica para a interpretação de seus resultados. S_W é derivada do ajuste de uma função de decaimento exponencial negativo de primeira ordem ao declínio longitudinal da concentração do nutriente a certa distância. S_W, portanto, representa a distância média que um nutriente em sua forma dissolvida inorgânica percorre antes de ser removido da coluna da água por mecanismos bióticos e abióticos de retenção (Newbold et al., 1981). Ela é fundamental para a análise da dinâmica de nutrientes em sistemas aquáticos porque demonstra como a disponibilidade de nutrientes dissolvidos no meio pode ser atenuada à medida que é transportada para jusante. S_W é fortemente influenciada por características hidromorfológicas do rio, como a velocidade da água e profundidade, comprometendo as comparações de S_W em escalas contrastantes de espaço e tempo. Para facilitar comparações da retenção de nutrientes entre ambientes com diferentes condições de fluxo, por exemplo, duas métricas adicionais podem ser derivadas a partir de S_W e de características específicas do rio. A taxa de retenção (U; mg/min·m^2) e a velocidade de retenção (V_f; mm/min) são estimadas combinando S_W com valores de profundidade média da água, velocidade e concentração de nutrientes (Equações 1-2). U representa a remoção de massa por unidade de área e pode não representar a eficiência em que a retenção ocorre no meio porque locais com maiores áreas e concentrações de nutrientes irão apresentar maiores U. V_f, por sua vez, é frequentemente usada como uma estimativa da eficiência da retenção de nutrientes porque reflete o equilíbrio entre o uso e a disponibilidade de nutrientes, ao relacionar a taxa de retenção e a concentração (Equação 3) (Stream Solute Workshop 1990).

$$V_f = \frac{h.v}{S_w} \quad (1)$$

$$U = \frac{h.v.C}{S_w} \quad (2)$$

$$V_f = \frac{U}{C} \quad (3)$$

em que [h] é a profundidade do rio (m), [v] é a velocidade média do trecho avaliado (m/s) e [C] é a concentração ambiental de nutrientes (mg/L).

Experimentos pioneiros de análise da espiral estimaram tais métricas adicionado nutrientes em um riacho de forma constante até que se atingisse um estado estacionário de distribuição dos solutos conservativos. O experimento é realizado por meio da adição constante de sais de nutrientes (i.e., traçador reativo de modo a estimar a retenção) e de

um sal conservativo (i.e., que não sofre transformações de forma a estimar a hidrodinâmica) em um trecho conhecido do corpo da água. Essa adição é conhecida como o método do platô (ver comparação de diferentes métodos de adição de nutrientes em Trentman et al., 2015). A criação de um estado estacionário de concentrações é essencial para as estimativas de S_W, pois dessa forma garante-se que todos os compartimentos do sistema aquático experimentam de forma homogênea essa nova condição (Stream Solute Workshop, 1990). Zonas de armazenamento temporário, por exemplo, geralmente possuem longos tempos de residência (i.e., solutos demoram mais tempo para entrar e sair), além de serem altamente reativas (i.e., tempo de contato entre soluto e superfícies reativas é elevado, promovendo maior retenção) (Thomas et al. 2003; Gücker & Boëchat 2004), influenciando significativamente as transformações de nutrientes ao longo das adições em platô (Johnson et al., 2015).

Nestes primeiros experimentos, mais comumente, foram utilizadas formas isótopos (e.g., ^{15}N e ^{32}P) porque sua concentração ambiental é naturalmente baixa, podendo ser quantificada diretamente a retenção do nutriente adicionado naquele ambiente (retenção bruta). As adições com isótopos são conhecidas como adição na escala de ecossistema (i.e., *whole-reach*) e fornecem as estimativas mais precisas da retenção de nutrientes (Trentman et al. 2015). O primeiro estudo experimental na escala de ecossistema utilizando a abordagem da espiral de nutriente foi conduzido empregando o ^{32}P como o isótopo traçador reativo (Newbold et al., 1983). Esse estudo foi seguido de uma avaliação sazonal da espiral no mesmo riacho (Mulholland et al., 1985). No entanto, devido às implicações ambientais e de saúde relacionadas com o uso de P radiativo em águas superficiais, poucos estudos na escala de ecossistema em relação a espiral do P foram conduzidos. As relações observadas em ambos os estudos formaram as bases de conhecimento sobre a espiral do P.

Por outro lado, a fonte dominante de informações sobre o ciclo do N veio das duas edições do projeto *Lotic Intersite Nitrogen eXperiment* (LINX). Começando no final da década de 1990 e indo até meados de 2010, os projetos LINX I e II utilizaram diversos riachos abrangendo uma ampla gama de tipos de ecossistemas em toda a América do Norte e parte da Central (e.g., Porto Rico) para investigar processos de retenção de NO_3-N e NH_4-N e sua transformação ao longo da cadeia alimentar. Utilizando protocolos semelhantes em todos os locais e experimentos, os pesquisadores quantificaram a retenção e a transferência trófica de N entre os múltiplos compartimentos dos riachos. Nestes projetos, também foi utilizada a forma isotópica do N (^{15}N) e o foco do LINX I e II foi sobre a dinâmica e no transporte do $^{15}NO_3$-N e

$^{15}NH_4$-N, respectivamente. Os projetos LINX avançaram a compreensão dos muitos processos e mecanismos que afetam a retenção de N, a contribuição da transferência trófica para o processamento de nutrientes em uma ampla variedade de ambientes, além de importantes relações da retenção com os diversos compartimentos dos riachos e com a rede hidrográfica (sintetizados por Webster et al., 2003; Potter et al., 2010).

Em contraste com esses estudos em escala de ecossistema usando isótopos, a grande maioria dos estudos da espiral de nutrientes até o momento foi conduzida usando técnicas mais simples, baratas e que oferecem menor risco ambiental e à saúde humana. A utilização de sais de N e P inorgânicos (e.g., NH_4Cl, K_2HPO_4, KNO_3 etc.) em adições em platô, por exemplo, permite a estimativa precisa da retenção de nutrientes, da mesma forma que com traçadores isótopos. Essa técnica é aplicada desde o início dos anos 1970, ainda antes da criação do modelo da espiral de nutrientes (Webster 1975), mas que ganhou notoriedade científica generalizada após a publicação de uma revisão da teoria e dos procedimentos empíricos a serem utilizados em campo (Stream Solute Workshop 1990). A publicação do *Stream Solute Workshop* revisou os fundamentos conceituais e experimentais da espiral de nutrientes e discutiu as possibilidades de se utilizar diferentes métricas para comparar a retenção de nutrientes em riachos, bem como as limitações e condições necessárias de quando adições de nutrientes podem ser utilizadas.

No entanto, apesar de serem amplamente utilizados e reconhecidos em estudos de dinâmica de nutrientes, ambos os métodos de adição para caracterização das métricas da espiral (i.e., uso de isótopos e adição de nutrientes estáveis) atualmente possuem três limitações principais. Em primeiro lugar, apenas uma porção (S_W) do comprimento total da espiral (S) é estimada, não fornecendo informações sobre mecanismos específicos de retenção ou de transferência entre a biota (S_B). As adições de nutrientes não-isótopos, por outro lado, podem alterar as condições biogeoquímicas ambientais no trecho avaliado, afetando subsequentemente as medições de S_W (Mulholland et al., 2002) e U (Dodds et al. 2002; O'Brien & Dodds 2010). A segunda limitação é a variabilidade no tempo. Apesar do amplo reconhecimento de que S_W varia substancialmente com a vazão, a abordagem atualmente usada limita os resultados a uma visão instantânea da biogeoquímica do riacho, e seus resultados são apenas representativos de um determinado momento e de uma vazão em particular. Alguns estudos foram desenvolvidos para contabilizar a variabilidade hidrológica em estudos em espiral (Doyle 2005; Runkel 2007; Covino et al. 2010), porém sua utilização ainda não é unânime entre os estudos de retenção de nutrientes. Finalmente, está a variabilidade no

espacial na qual experimentos de espiral tipicamente foram conduzidos. Muitos estudos foram conduzidos em uma variedade de locais, mas poucos examinaram sistematicamente a espiral em trecho específico, ou ainda mais representativo de redes hidrográficas (Hall et al., 2013; Wollheim, 2016).

Mesmo com tais limitações, o modelo da espiral de nutrientes avançou de forma significativa o campo mais amplo da ecologia de riachos porque conseguiu efetivamente integrar os fluxos biogeoquímicos que ocorrem em ecossistemas lóticos, ou pelo menos em trechos representativos dentro deles. Posteriormente, muitos estudos foram desenvolvidos sobre a conectividade entre riachos, zonas hiporreicas e planícies de inundação, além de análises dos efeitos de diferentes usos do solo e fontes de poluição sobre a retenção de nutrientes. Por exemplo, alguns estudos observaram que a eficiência da retenção, expressa em termos de valores de V_f diminuiu significativamente com a presença de fontes difusas de poluição em áreas agrícolas (Cunha et al., 2020; Weigelhofer et al., 2018) e urbanas (Lehto & Hill 2013; Huang et al. 2019), quando comparadas com áreas mais preservadas. Fontes pontuais de poluição (e.g., entrada de efluentes), por sua vez, foram capazes de elevar os valores de S_W em corpos receptores em até 100 vezes quando comparados com riachos preservados (Martí et al. 2004; Figueroa-Nieves et al. 2016). Em ambos os casos, a elevada disponibilidade de nutrientes diminuiu as taxas de ciclagem e retenção dos sistemas aquáticos, elevando potencialmente a exportação de nutrientes pelos trechos analisados.

Análises entre diferentes formas de nutrientes sob o espectro da espiral também ofereceram resultados interessantes até o momento. Em uma revisão de 52 estudos de espiral de nutrientes, Ensign & Doyle (2006) encontraram diferenças significativas entre a retenção de NH_4-N, NO_3-N e SRP (em termos de V_f), e que estas foram associadas principalmente à variabilidade na disponibilidade relativa desses nutrientes (e.g., relações estequiométricas N:P) que pode influenciar os mecanismos bióticos de retenção de nutrientes. Além disso, os autores observaram que a retenção de nutrientes incrementou à medida que o porte do rio aumentava, no caso do NH_4-N e NO_3-N, mas que para o SRP essa diferença em relação ao porte do rio não foi significativa. Este estudo demonstrou também a importância de rios de maior porte sobre as dinâmicas da espiral de nutrientes e a necessidade de considerar a rede hidrográfica como um fator determinante nos fluxos de nutrientes entre ecossistemas terrestres e marinhos. Finalmente, outros estudos encontraram correlações importantes entre as métricas de retenção e a presença de zonas de armazenamento temporário (e.g., zonas hiporreicas e zonas de armazenamento superficiais), indicando que um maior tempo de residência de

solutos nessas zonas é capaz de diminuir significativamente a S_W (Gücker & Boëchat, 2004; Johnson et al., 2015; Thomas et al., 2003).

Em estudos sobre exportação e transporte de nutrientes é interessante a identificação do mecanismo principal responsável pela retenção porque, dessa forma, pode-se dizer se ela é permanente (e.g., desnitrificação) ou temporária (e.g., nitrificação, adsorção e assimilação biológica). Dentre os mecanismos de retenção abióticos, a sedimentação foi amplamente estudada em lagos e reservatórios (e.g., David et al. 2006, Teodoru et al. 2006, Cunha et al. 2014). Em sistemas lóticos, no entanto, ela pode ocorrer em locais onde o fluxo é mais lento (e.g., wetlands ou planícies de inundação), no caso de nutrientes adsorvidos por materiais em suspensão ou presentes na forma orgânica particulada (Fisher & Acreman 2004). Posteriormente, o N e P sedimentados podem sofrer subsequentes transformações na zona bentônica. No caso do P, a adsorção ao sedimento é o principal mecanismo relacionado com o declínio das concentrações em diferentes ambientes lóticos (Withers & Jarvie 2008). Seus principais controladores envolvem as interações físico-químicas entre soluto e sedimento, a velocidade e vazão, além do equilíbrio entre as concentrações da coluna da água e do sedimento (House & Warwick 1999; House 2003). No caso do N, também existe um potencial de adsorção dessa forma de nutriente especialmente para o NH_4-N (Triska et al. 1994), no entanto seu efeito é menor em comparação a de mecanismos bióticos, por exemplo. Em alguns casos, tanto o N quanto o P podem permanecer adsorvidos aos sedimentos por longos períodos e retornar gradativamente para a coluna da água, configurando ainda um impacto potencial que pode elevar a disponibilidade na coluna da água em longo prazo (Stutter et al. 2010; Sharpley et al. 2013).

Embora a retenção do N seja menos suscetível a mecanismos físico-químicos em comparação ao P, o NH_4-N pode ser volatilizado na forma de NH_3 em determinadas condições de pH (Bernot & Dodds 2005). No caso do P, em condições aeróbias, pode ocorrer a co-precipitação do SRP com óxidos e hidróxidos metálicos (e.g., Al e Fe) em meio ácido, enquanto que em condições básicas, a co-precipitação de SRP pode ocorrer com a calcita ($CaCO_3$) (González-Sanchis et al. 2010; Small et al. 2016). Os mecanismos de retenção bióticos, por outro lado, são amplamente estudados e podem ser correlacionados principalmente com as taxas metabólicas (Fellows et al., 2006; Hall & Tank, 2003) e as concentrações de nutrientes (Earl et al. 2006; O'Brien et al. 2007). Em alguns casos, a capacidade de retenção do N e P diminui de forma não linear com o aumento da disponibilidade de nutrientes do meio em um comportamento de saturação de concentrações (Bernot & Dodds 2005). No caso do N, mecanismos bióticos são a

principal rota da retenção em ambientes lóticos, especialmente a assimilação biótica e desnitrificação (Mulholland et al., 2008). A desnitrificação, por exemplo, é dependente das taxas de respiração ecossistêmica (i.e., heterotrofia) e capaz de reduzir de 15-20% as concentrações de N em corpos de água (Potter et al. 2010). No caso do P, a retenção biótica pode ser relevante especialmente em locais onde a PPB é predominante sobre a RE (sistemas autotróficos), pois o P pode ser um nutriente fortemente limitante para a fotossíntese (Jarvie et al. 2018).

Os mecanismos predominantes da retenção do N e P são influenciados principalmente por fatores bioquímicos e geomorfológicos de rios e riachos (Ensign & Doyle 2006). Fatores bioquímicos podem incluir as características da assimilação biótica por bactérias, fungos, algas e macrófitas; por sua vez, fatores geomorfológicos, como o tamanho do canal e presença de zonas de armazenamento temporário, determinam o tempo de residência da água e, consequentemente, a exposição de nutrientes dissolvidos a substratos bioquimicamente reativos (Gücker & Boëchat 2004). As dimensões do canal, por exemplo, afetam a proporção da área de superfície em relação ao volume do canal, determinando a proporção de soluto em contato com a comunidade bentônica (presente no sedimento); enquanto o armazenamento temporário descreve a retenção hidráulica de solutos em áreas de remanso, poças e zonas hiporreicas, onde a água se move mais lentamente do que no canal principal (Ensign & Doyle 2005).

Tradicionalmente, estudos sobre a ciclagem de nutrientes em rios e riachos têm se amparado principalmente em mecanismos de retenção que ocorrem no canal principal do rio. No entanto, as áreas ripárias também podem desempenhar um papel fundamental na dinâmica de nutrientes, pois elas controlam os fluxos de matéria e energia que chegam ao corpo da água desde sua área de drenagem (Hoffmann et al. 2009; Peralta-Maraver et al. 2021). Essas áreas podem atenuar os impactos do escoamento superficial em áreas urbanas e agrícolas (Dauwalter et al. 2018; Krzeminska et al. 2019), bem como induzir a ocorrência de processos biogeoquímicos responsáveis pela retenção de nutrientes (Reckendorfer et al. 2013; Vigiak et al. 2016; Covino 2017). Por exemplo, a vegetação ripária pode afetar a retenção de nutrientes na medida em que influencia a assimilação de nutrientes por plantas, evapotranspiração, escoamento superficial, metabolismo aquático e reciclagem de nutrientes do solo (Lupon et al. 2015; Dodds et al. 2017; Hille et al. 2018). A estrutura do corredor ripário ainda é capaz de moldar a morfologia do corpo da água controlando a distribuição de sedimentos, habitats, fluxos de água, armazenamento temporário e condições redox do solo (Pinay et

al. 2018). Em rios de maior porte, são as constantes conexões superficiais (*sensu* pulso de inundação, Junk et al., 1989) ou subterrâneas (Ward & Stanford, 1995) entre as áreas ripárias e o rio principal (via conectividade hidrológica; Covino, 2017) que influenciam a retenção ou a liberação de nutrientes na coluna da água por meio de mecanismos como a desnitrificação, adsorção e sedimentação (Hoffmann et al. 2009).

2.3. Processos de transformação de nutrientes em estações de tratamento de esgotos

As ETEs são parte fundamental do sistema de esgotamento sanitário. Elas são essenciais para qualquer área com ocupação humana porque podem reduzir significativamente o impacto das águas residuárias em ambientes aquáticos receptores em termos de concentrações de sólidos, matéria orgânica e nutrientes. As escolhas em relação à localização e aos aspectos construtivos e operacionais das ETEs dependem de um conjunto complexo de fatores, incluindo questões econômicas, características qualitativas e quantitativas da água residual, além de objetivos específicos no que diz respeito às concentrações de lançamento (Metcalf & Eddy, 2016). No Brasil, os padrões de emissão (i.e., concentrações máximas permitidas de poluentes presentes nos efluentes) e os padrões de qualidade dos cursos de água são estabelecidos por resoluções específicas como a CONAMA n° 357 (Brasil 2005) e a 430 (Brasil 2011), além de legislações estaduais. Além disso, o grau de tratamento requerido em uma ETE também pode ser determinado em função da capacidade assimilativa do corpo receptor.

As ETEs utilizam diferentes tecnologias e configurações que associam diversos processos biológicos, físicos e químicos para maximizar a eficiência da remoção de poluentes. Independentemente dos métodos usados em qualquer ETE em particular, todos os processos se enquadram em quatros categorias principais de tratamento: (1) preliminar, (2) primário, (3) secundário, e (4) terciário. O nível de tecnologia utilizado dentro de cada categoria influencia tanto o investimento inicial necessário para construir ou melhorar as instalações de tratamento, quanto os custos de operação e manutenção em longo prazo. Por exemplo, Muga & Mihelcic (2008) investigaram processos de tratamento secundário (remoção de matéria orgânica biodegradável) nos EUA em ETEs com capacidades até 3.800 m^3/dia e reportaram que os custos de construção variaram significativamente e dependeram do volume tratado (em m^3/dia) (de US$ 260/m^3/dia a US$ 2.770/m^3/dia), além da tecnologia empregada e das características da água residual. Similarmente, os custos estimados para tratamento terciário adicional (remoção de

nutrientes) em uma ETE com capacidade de tratamento de 3.800 m^3/dia foram de US$ 502/m^3/dia para construção e US$ 120.116 anuais para operação e manutenção (não incluindo despesas para tratamento primário ou secundário com remoção de matéria orgânica) (Ko et al. 2004). A seguir, as etapas e processos principais do tratamento de esgotos serão sumarizados.

O tratamento preliminar constitui a primeira etapa do tratamento de águas residuárias e tem como objetivo evitar o acúmulo de sólidos grosseiros e material inerte e abrasivo nas tubulações e demais unidades da ETE, diminuindo potencialmente os custos de manutenção da planta. Os sólidos são removidos por meio de processos de ordem física ou mecânica. Nesta etapa, praticamente não há remoção de matéria orgânica ou de nutrientes, devido à natureza inerte ou pouco degradável dos compostos removidos. Tipicamente são utilizadas unidades de gradeamento, peneiramento e caixas de areia, além de um medidor de vazão (e.g., Calha Parshall ou vertedores). No gradeamento, barras de aço são dispostas de forma paralela com diferentes espaçamentos entre si (e.g., 10-200 mm, de acordo com a NBR 12209; ABNT, 2011). Os materiais que possuem dimensões maiores que os espaçamentos entre as grades ficam retidos, sendo necessário fazer sua remoção periodicamente de forma mecânica ou manual. A caixa de areia, por sua vez, tem a finalidade de remover a areia e outros sólidos sedimentáveis contidos no esgoto. O mecanismo que ocorre é a sedimentação discreta em que as partículas de areia não interagem entre si, e a velocidade de sedimentação é uniforme (Metcalf & Eddy, 2016). Os grãos de areia, por terem maiores dimensões e densidades, vão para o fundo do tanque, enquanto a matéria orgânica suspensa ou partículas com densidade menor seguem para as unidades seguintes (Von Sperling 2014). Os materiais que são depositados no fundo do tanque precisam ser removidos regularmente e essa remoção também pode ser manual ou mecanizada.

O tratamento primário visa à remoção de sólidos sedimentáveis e sólidos flutuantes do efluente que seguem após o tratamento preliminar, sendo uma parte considerável destes compreendida pela matéria orgânica. Nesta etapa, o mecanismo atuante também é de ordem física (e.g., sedimentação ou flotação). A remoção de componentes por processos mais simples como a sedimentação é vantajosa porque implica na redução da carga de DBO dirigida ao tratamento secundário, em que a remoção é de certa forma mais custosa (Jordão & Pessôa, 2014). O tratamento primário pode ser realizado em unidades de sedimentação como tanques de decantação (e.g., retangulares ou circulares) ou tanques sépticos anaeróbios (e.g., tanques Imhoff). A eficiência da remoção de sólidos pode ser de 60% a 70%, e da DBO em torno de 25 a

35% (Von Sperling 2014). Nesta etapa, pode ocorrer ainda adição de um coagulante que auxilia quimicamente na interação de partículas coloidais e formação de flocos sedimentáveis para serem removidos posteriormente. A massa de sólidos que fica no fundo da unidade de sedimentação é denominada lodo primário bruto e é retirada por meio de uma tubulação ou com auxílio de raspadores mecânicos. Materiais que possuem densidade menor que o líquido (e.g., graxas e óleos) sobem para a superfície onde podem ser coletados e removidos para posterior tratamento. Os sólidos que são coletados e removidos nestas duas etapas e em todas as outras posteriores podem receber tratamento (e.g., digestão anaeróbia) e, quando estabilizados, devem ter destinação final adequada.

O tratamento secundário, por sua vez, tem por objetivo fundamental remover a matéria orgânica dissolvida ou particulada remanescente nos esgotos após tratamentos anteriores, e em alguns casos inclui também a remoção de nutrientes. A remoção da matéria orgânica é o nível até o qual a maioria das ETEs localizadas no Brasil baseia seu sistema de tratamento (Oliveira & von Sperling 2011). As unidades do tratamento secundário são projetadas de forma a reproduzir e acelerar os mecanismos de degradação que ocorrem naturalmente nos corpos receptores (i.e., capacidade autodepurativa). Portanto, a degradação de compostos biodegradáveis é alcançada em intervalos de tempo menores do que nos sistemas naturais (Jordão & Pessôa, 2014). A essência do tratamento secundário de esgotos domésticos é a inclusão de uma etapa biológica de remoção de poluentes mediada por microrganismos (e.g., bactérias, protozoários e fungos), diferentemente do tratamento preliminar e primário, cujo mecanismo principal de remoção é de ordem física. Os microrganismos (inoculados ou presentes nos efluentes ou na atmosfera) utilizam esses compostos para crescimento e reprodução celular, e podem requerer a presença de oxigênio, como componente fundamental no caso dos processos aeróbios, além da manutenção de outras condições como pH, alcalinidade, temperatura, tempo de contato, etc. (Metcalf & Eddy, 2016). Existe uma variedade de métodos utilizados no tratamento secundário para remoção da matéria orgânica dos esgotos, sendo que os principais serão discutidos a seguir.

As lagoas de estabilização e suas variantes (e.g., lagoas facultativas, sistema de lagoas anaeróbias - facultativa, e lagoas aeradas facultativas) são projetadas exclusivamente para tratar o esgoto doméstico. Sua construção é bastante simples, baseando-se principalmente em movimentação de terra de escavação, preparação de taludes e impermeabilização do solo (Von Sperling 2014; Ho et al. 2017). Em geral, os processos que acontecem na purificação do esgoto são unicamente naturais nestes

sistemas. O esgoto adentra por uma extremidade da lagoa e sai na extremidade oposta. Ao longo desse percurso, que pode demorar vários dias, uma série de eventos contribui para a diminuição da carga poluente. A matéria orgânica em suspensão (i.e., DBO particulada) tende a sedimentar, vindo a constituir o lodo de fundo. Esse lodo é decomposto por microrganismos anaeróbios, sendo convertido em gás carbônico, água, metano e outros componentes. Apenas a fração inerte (i.e., não-biodegradável) permanece na camada de fundo devendo ser removida periodicamente. Por outro lado, a matéria orgânica solúvel (i.e., DBO dissolvida ou finamente particulada) permanece dispersa na massa líquida e é decomposta por bactérias facultativas, que podem sobreviver tanto em ambiente anaeróbio como anaeróbio. Essas bactérias utilizam-se da matéria orgânica como fonte de energia, alcançada através da respiração. Na respiração aeróbia, há a necessidade da presença de OD, que é produzido pela fotossíntese das algas presentes na lagoa (Jordão & Pessôa, 2014). Existe, dessa forma, um equilíbrio entre o consumo e produção de OD que auxilia na remoção de compostos poluentes em lagoas de estabilização, sendo este o principal controlador da eficiência de lagoas de estabilização (Ho et al. 2017). Para que a produção de oxigênio por meio da fotossíntese seja suficiente para o tratamento, são necessárias grandes áreas de exposição implicando em grandes áreas totais das lagoas, especialmente nas facultativas (Von Sperling 2014). Por este motivo, sistemas de tratamento de lagoas são indicados para locais com baixa densidade populacional. Neste sentido, foram desenvolvidas algumas variações de lagoas de estabilização, como a configuração do sistema anaeróbio-lagoas facultativas (i.e., sistema australiano), sistema de lagoa aerada facultativa e sistema de lagoa aerada com tanque decantação que utilizam áreas e volumes significativamente menores com a mesma eficiência de remoção, porém com uma quantidade significativa de biomassa suspensa (Jordão & Pessôa, 2014).

Ao se analisarem os avanços dos sistemas de lagoas de estabilização, tornou-se evidente que o aumento da concentração de biomassa na massa líquida pode levar a uma significativa redução do volume e áreas requeridos para o tratamento (Metcalf & Eddy 2016; Ho et al. 2017). Adicionalmente, se os “reservatórios” de bactérias ativas presentes no lodo de fundo fossem recirculados poderiam gerar o aumento da biomassa de organismos ativamente envolvidos na estabilização da matéria orgânica e acelerar a remoção de poluentes. Este é o princípio básico do sistema de lodos ativados, em que os sólidos são recirculados do fundo da unidade de decantação para a unidade de aeração, por meio de bombeamento. Neste sistema, a concentração de sólidos suspensos é tipicamente até 10 vezes superior que a observada em uma lagoa de mistura completa,

por exemplo (Von Sperling 2014). Considerando a significativa produção de lodo destes sistemas (i.e., por meio do crescimento celular), faz-se necessária a retirada do lodo biológico excedente para que sua sedimentação seja satisfatória para produzir efluente de alta qualidade (Jordão & Pessôa, 2014). O sistema de lodo ativado requer áreas menores que lagoas, porém a complexa configuração do processo pode requerer ampla capacitação dos operadores. Além disso, o elevado consumo energético associado a estes sistemas pode ser ainda uma desvantagem adicional. Algumas variações de lodos ativados como a aeração prolongada e o fluxo intermitente podem produzir menores quantidade de lodo excedente e funcionar em uma configuração de unidades mais compacta, respectivamente (Von Sperling 2014). A utilização de lodos ativados é amplamente difundida em sistemas de tratamento de regiões tropicais e temperadas, porque as taxas de crescimento de microrganismos aeróbios possuem menor dependência da temperatura (Metcalf & Eddy, 2016). Nestes sistemas, a nitrificação ocorre quase que espontaneamente por causa das elevadas concentrações de NH_4-N além da disponibilidade constante de OD nos tanques de aeração (Gerardi 2002).

Os sistemas aeróbios com biofilmes possuem bases conceituais diferentes dos lodos ativados e lagoas de estabilização, pois a biomassa cresce aderida a um meio suporte (e.g., pedras, britas ou materiais poliméricos), e não dispersa na massa líquida. Entre esses sistemas, existe o filtro biológico de baixa carga, alta carga e os biodiscos, cuja diferença reside na taxa de aplicação de substrato (i.e., DBO) por unidade de volume do leito (reator), e o meio suporte utilizado para crescimento dos microrganismos. Estes sistemas são bastante simples, porém possuem reduzida flexibilidade e capacidade de se adaptar as variações das cargas de entrada, sendo indicados especialmente para o tratamento do esgoto de áreas com menor densidade populacional (Von Sperling 2014).

Os tipos de sistemas descritos acima possuem como característica fundamental a presença de oxigênio para a respiração e crescimento celular, e consequentemente para a estabilização da matéria orgânica. No entanto, sistemas anaeróbios também são amplamente utilizados para o tratamento de esgoto doméstico, especialmente em regiões tropicais, onde a influência da temperatura sobre o metabolismo anaeróbio pode ser mais significativa (Singh & Viraraghavan 2002). O sistema de fossas sépticas seguidos de filtros anaeróbios tem sido largamente empregado em áreas rurais e em comunidades de menor porte. A fossa séptica (geralmente tanques Imhoff) remove a maior parte de sólidos em suspensão, os quais sedimentam e sofrem degradação anaeróbia no fundo do tanque. A matéria orgânica excedente segue para os filtros, onde

sua remoção também se dá em condições anaeróbias. No caso dos reatores anaeróbios de fluxo ascendente (reatores RAFA ou UASB), a biomassa cresce dispersa no meio e não aderida a um meio suporte, como no caso dos filtros biológicos. A própria biomassa se aglutina e forma pequenos grânulos que, por sua vez, podem servir de meio suporte para outras bactérias (Jordão & Pessôa, 2014). A concentração de sólidos suspensos neste reator é significativamente superior que os sistemas de lodos ativados, por exemplo, requerendo menores volumes em comparação a outros métodos de tratamento secundário. O fluxo ascendente dos reatores UASB favorece a separação das fases líquidas e sólidas, além da formação de gases (e.g., metano e gás carbônico), que são captados para possível reutilização ou queima. A produção de lodo é baixa e ele já sai estabilizado, podendo ser diretamente disposto e desidratado em leitos de secagem. O subdimensionamento cinético ou hidráulico de reatores UASB pode ocasionar eventual geração de maus odores e liberação de outros gases (Singh & Viraraghavan 2002; Von Sperling 2014). Em reatores UASB, a remoção de nutrientes é praticamente nula (Chernicharo 2006), por isso em sistemas que empregam esses reatores é essencial a presença de uma unidade de tratamento terciário para minimizar os impactos do lançamento de nutrientes no corpo receptor.

Apesar de toda a complexidade do tratamento secundário descrito nos parágrafos anteriores, certas partículas suspensas ou dissolvidas podem ainda permanecer no efluente após o tratamento secundário típico. Desta forma, o tratamento terciário geralmente é necessário para atender aos padrões de lançamento de efluentes, principalmente em relação às concentrações de nutrientes e de patógenos. No caso dos organismos patógenos, as ETEs passaram a utilizar cloro ou radiação ultravioleta (UV), especialmente a partir das décadas de 80 e 90 (Choudri & Charabi, 2019), como etapa final de polimento antes do lançamento, visando reduzir ou eliminar tais microrganismos que ainda podem estar presentes no efluente. Diversas legislações em âmbito global já consideram a desinfecção como parte obrigatória do tratamento convencional de efluentes com vistas à eliminação de organismos patógenos. No caso das concentrações de nutrientes (N e P), várias tecnologias de remoção físico-química e biológica de nutrientes estão disponíveis para reduzir as concentrações antes do lançamento e as principais serão discutidas a seguir.

Em relação aos principais macronutrientes presentes no esgoto, o P pode ser removido por meio do tratamento físico-químico, biológico ou ainda uma combinação de ambos (e.g., tratamento biológico seguido de coagulação ou vice-versa; ou wetlands, que empregam mecanismos de assimilação biológica, adsorção e sedimentação). A

remoção físico-química do P é a comumente utilizada em ETEs ao redor mundo, devido principalmente à sua simplicidade operacional e maior facilidade e flexibilidade sobre o controle do processo (Bunce et al. 2018). Processos físico-químicos, no entanto, podem modificar o pH do efluente necessitando posterior correção. Além disso, a formação de precipitáveis pode requerer unidades adicionais de remoção de sólidos durante o tratamento (Cornel & Schaum 2009). A remoção físico-química envolve duas etapas principais: formação de precipitados estáveis e separação sólido-líquido. A primeira pode ser realizada por meio da adição de sais (coagulantes) de cálcio, ferro (III) e alumínio em vários locais ao longo do tratamento, incluindo antes ou depois do tratamento primário, diretamente no reator biológico, antes do decantador final ou ainda como uma etapa de polimento (Shewa & Dagnew 2020). Na remoção mediada pelo cálcio, a precipitação direta de compostos de fosfato de cálcio é o mecanismo dominante, e no caso do alumínio e ferro (III), o processo dominante é a co-precipitação (Metcalf & Eddy, 2016). A última etapa da remoção físico-química do P geralmente é realizada por meio de sedimentação, filtração, flotação e ou membranas. Embora os precipitados resultantes deste tratamento possam ser ricos em P, sua separação pode ser difícil, limitando os benefícios econômicos da recuperação do P para usos posteriores (Oleszkiewicz et al. 2015). Alguns ajustes ou otimização de parâmetros operacionais, como por exemplo, a dosagem de coagulante, pH, gradiente médio de velocidade de mistura rápida, tempo de mistura rápida, entre outros podem favorecer a remoção de P em processos físico-químicos de remoção do P.

A remoção biológica do P vinculada a sistemas convencionais de lodo ativado tem sido amplamente estudada e empregada em ETEs. Ela é considerada uma alternativa economicamente mais viável ao tratamento físico-químico (Acevedo et al. 2012; Nguyen et al. 2013), pois utiliza uma quantidade menor de produtos químicos. No entanto, estes sistemas são geralmente mais sensíveis às condições ambientais e, portanto, requerem maior controle no processo para atingir as eficiências de remoção necessárias (Seviour et al. 2003). A remoção biológica do P ocorre por meio do acúmulo do P pelos microrganismos além dos requisitos normais de seus processos metabólicos. Esses microrganismos, chamados de organismos acumuladores de fósforo, são inoculados no lodo e, em seguida, submetidos a ciclos de zonas anaeróbias ricas em carbono e zonas aeróbias pobres em carbono para acúmulo do P em excesso (De-Bashan & Bashan, 2004). Uma posterior etapa de sedimentação permite que a comunidade microbiana sedimente e que o P seja removido, podendo ser reciclado ou usado para a produção de biogás, por exemplo (De-Bashan & Bashan, 2004).

O N, por sua vez, existe em diferentes estados de oxidação, o que torna seu processo de remoção ainda mais complexo e desafiador em comparação ao P. O tratamento físico-químico (e.g., resinas trocadoras de íons, adsorção ou co-precipitação) é frequentemente inviável para o tratamento de esgotos domésticos devido à estabilidade e elevada solubilidade do N inorgânico, resultando em gastos significativos de energia e custos elevados. No entanto, esta abordagem pode ser aplicada no contexto de reúso de efluentes industriais (Capodaglio et al. 2015) e de águas para abastecimento com foco especialmente na remoção de NO_3-N (Rezvani et al. 2019). O tratamento biológico do N, por outro lado, é conhecido por remover efetivamente compostos de N de águas residuárias com certa simplicidade operacional (Rahimi et al. 2020). Em um processo de tratamento biológico convencional do N, o efluente deve passar pelos processos de nitrificação e desnitrificação (ver item 2.1). Essas reações podem ocorrer em sistemas que utilizam meios de crescimento suspensos ou fixos. A remoção biológica do N pode ser integrada com a remoção de outros constituintes, como os compostos que contribuem para o aumento da demanda bioquímica de oxigênio (DBO) em sistemas de lodos ativados, por exemplo (Gerardi 2002). Bactérias heterotróficas são usadas para remoção de DBO, porém ajustes operacionais podem ser realizados no processo para acomodar bactérias necessárias para a primeira etapa da remoção de nitrogênio, a nitrificação (Metcalf & Eddy, 2016). *Nitrosomonas* e *Nitrobacter* são frequentemente empregadas para nitrificação durante o tratamento de esgotos, embora outras bactérias já tenham sido identificadas para este propósito (Jordão & Pessôa, 2014). O processo de desnitrificação completa a remoção biológica do N em que uma ampla gama de bactérias autotróficas e heterotróficas desnitrificantes estão disponíveis para uso em ETEs.

O processo de lodos ativados com pré-desnitrifiação (reator anóxico a montante do reator aeróbio) pode ser considerado o método de tratamento biológico mais comum para a remoção do N de esgotos domésticos (McCarty 2018). Neste sistema, o efluente é recirculado constantemente entre os reatores anaeróbios e aeróbios para a produção do N em sua forma gasosa. Nesta configuração, no entanto, existe uma significativa demanda por energia para suprir as necessidades de OD nos processos oxidativos, além do risco de geração de compostos voláteis a partir de componentes orgânicos (Chen et al. 2013). A produção de lodo nesse processo é significativa, em torno de 70-100 kg de lodo a cada 1.000 m³ de esgotos tratados (Metcalf & Eddy 2016). Para tratar e descartar o lodo neste sistema é necessário uma quantidade significativa de energia e uma grande área para tratamento e secagem (Athanasoulia et al. 2012). No caso de sistemas

anaeróbios como os reatores UASB, um sistema aeróbio pode ser subsequente ao reator anaeróbio de forma a proporcionar os ambientes para a ocorrência da nitrificação e desnitrificação. Em ambos os sistemas (aeróbios e anaeróbios), no entanto, a demanda por carbono biodegradável para a desnitrificação pode ser um limitante para o correto controle operacional (Gerardi 2002), por isso a remoção de matéria orgânica deve ser o suficiente para não limitar a desnitrificação. Entre os desenvolvimentos recentes na remoção biológica do N, o processo de oxidação anaeróbia da amônia (conhecido por sua versão patenteada Anammox) tem ganhado atenção, e é realizado por bactérias especializadas capazes de converter simultaneamente NH_4-N e NO_2-N diretamente para N_2 sem requisitos de fonte de carbono orgânico e menor produção de lodo (Strous et al. 1998). Este processo tem sido amplamente aplicado no tratamento de águas residuárias com elevada concentração de N (400-4.000 mg/L de N total), como por exemplo, efluentes da digestão de lodos, de criação de animais e lixiviado de aterros sanitários (Liang & Liu 2008). No entanto, seu uso no tratamento de esgotos domésticos ainda necessita maior número de pesquisas para pode ser atraente sob o ponto de vista econômico e operacional.

A remoção de N e P, portanto, representa um desafio especial para as ETEs por causa dos custos adicionais associados às complexas tecnologias de tratamento e às configurações necessárias para produzir efluentes com baixas concentrações de nutrientes. As concentrações esperadas de nutrientes presentes nos efluentes de diferentes processos de tratamento (Tabela 1) dependem de vários fatores ao longo do tratamento, como (1) tecnologias de tratamento utilizadas; (2) características do esgoto; (3) condições técnicas e operacionais; e (4) limitações de projeto das unidades (Rout et al. 2021).

A preocupação crescente com a proteção dos recursos hídricos por motivos que vão além da saúde pública (e.g., aspectos relacionados à estética e proteção ambiental) levaram a esforços significativos para melhorar e expandir a cobertura e infraestrutura do tratamento de esgotos, principalmente em nações desenvolvidas. Por exemplo, ETEs que incorporaram pelo menos uma opção de tratamento secundário serviam a mais de 91% da população dos EUA em 2012, enquanto que entre 1972 e 2012, a população dos EUA atendida por ETEs que contava com tratamento terciário (remoção de nutrientes) aumentou de 7,8 para 127,7 milhões de pessoas (53% da população total) (USEPA 2016). Similarmente, em 2017, a maioria dos países europeus (norte e centro europeu) coletou e tratou esgoto até o nível terciário de grande parte de sua população. Naquele

ano, 69% da população de países da União Europeia estavam ligados a tratamento de nível terciário e somente 13% até o tratamento de nível secundário (EEA 2020).

Tabela 1. Faixas típicas esperadas de concentrações mássicas e molares de formas dissolvidas de nitrogênio (NID), nitrogênio total (N_{total}), fósforo solúvel relativo (SRP), fósforo total (P_{total}) e das relações estequiométricas (N:P totais e NID:SRP) no esgoto bruto e em efluentes após diferentes níveis de tratamento (concentrações em mg/L).

Efluente	**Processo**	**Massa**						**Moles**	
		N_{total}	**P_{total}**	**NID[a]**	**SRP**	**N:P[§]**	**NID:SRP[§]**	**N:P**	**NID:SRP**
Bruto	---	20-70	4-12	12-45	5-15	5,6	2,8	12,4	6,2
Secundário	Lagoa de estabilização	20-85	4,5-7	10-40	3-10	9,1	3,8	20,2	8,4
Secundário	Lodo ativado convencional[b]	15-35	4-10	11-40	0,5-2	3,6	20,4	8,0	45,2
Secundário	Lodo ativado com RBN[c]	5-10	0,5-2	2,7-13	0,5-2	6,0	6,3	13,3	14,0
Secundário	Biorreator com membranas[d]	3-10	0,5-2	2,7-13	1	5,2	7,8	11,5	17,3
Secundário	UASB	>20	>4	>15	>3	5,0	5,0	11,1	11,1
Terciário	Lodo ativado + RBN + filtração	<5	<2	<5	<2	2,5	2,5	5,5	5,5

[§] Razões estequiométricas calculadas a partir das concentrações médias.
[a] NID: nitrogênio orgânico dissolvido = NH_4-N + NO_3-N.
[b] Tratamento secundário convencional, definido como tratamento por lodos ativados com nitrificação.
[c] RBN é definido como remoção biológica de nutrientes (N e P).
[d] Com o processo RBN.
Fontes: (Chernicharo 2006; Carey & Migliaccio 2009; Oliveira & von Sperling 2011; Morales et al. 2014; Metcalf & Eddy 2016).

Em contrapartida, a maioria das nações em desenvolvimento ainda lança seus esgotos *in natura* ou com tratamento insuficiente em corpos receptores, gerando desequilíbrios ambientais e riscos substanciais para a saúde humana (Jones et al. 2021). Em relação ao nível de tratamento, atualmente o foco desses países ainda está na redução da matéria orgânica seja por meio da construção de dispositivos básicos do sistema de esgotamento sanitário, como sistemas de coleta e afastamento de esgotos, ou a instalação de ETEs (Oliveira & von Sperling 2011). Um levantamento da Agência Nacional de Águas (ANA), por exemplo, indica que no Brasil 43% da população possui esgoto coletado e tratado, e 12% utilizam-se de fossa séptica (solução individual), ou seja, 55% possuem tratamento considerado adequado, mesmo que a maioria até o nível secundário. Ainda, 18% têm seu esgoto coletado e não tratado, o que pode ser considerado como um atendimento precário e 27% não possuem coleta nem tratamento de esgotos, isto é, sem atendimento por serviço de coleta sanitário (ANA 2017). Baixas eficiências de remoção em termos de N e P nas ETEs em todo o país são esperadas por diversos motivos. A falta de um planejamento em relação ao saneamento que retrate as características regionais do país, a baixa capacidade de financiamento deste tipo de tecnologias, além da mínima mobilização política e social podem ser destacados como

os principais entraves para a implementação e de tecnologias para remoção de nutrientes no Brasil (Oliveira & von Sperling, 2011; ANA, 2017).

2.4. Efeito de fontes pontuais de poluição sobre o funcionamento dos corpos receptores

Como visto, dependendo da tecnologia empregada nas ETEs, os elevados lançamentos de efluentes produzidos podem conter uma quantidade significativa de nutrientes e influenciar negativamente a qualidade da água, as características hidrológicas, além de diversos processos ecossistêmicos de corpos receptores (Carey & Migliaccio, 2009). Com relação aos aspectos hidrológicos, em algumas regiões, a vazão de efluentes pode representar uma parcela substancial da vazão total veiculada pelo corpo receptor. Por exemplo, a bacia do rio South Platte (63 mil km², EUA) possui mais de 100 ETEs ao longo de sua área de drenagem cujas vazões de lançamentos variaram entre 38 e 568 m^3/dia, e foram responsáveis por cerca de 70% da descarga anual total e, em alguns casos, constituíram 100% de sua vazão (Waskom 2013). No caso de alguns riachos naturalmente intermitentes, o escoamento superficial sazonal, ou estimulado por eventos como o derretimento de geleiras ou precipitação, constitui a maior parcela da vazão ao longo do ano e mantém as condições hidrológicas para a ocorrência dos principais processos ambientais. No entanto, em trechos a jusante das ETEs, esses riachos são continuadamente transformados (em termos de processos ecossistêmicos e características hidrológicas) à medida que se tornam dominados por efluentes. Martí et al. (2004), por exemplo, observaram que a vazão de 15 riachos estudados localizados a jusante de ETEs era basicamente mantida (cerca de 100% da vazão total) pelos lançamentos dos efluentes durante a estação seca.

As vazões de lançamento, portanto, podem ser relevantes porque o efluente pode dominar o fluxo do corpo receptor ao mesmo tempo em que fornece uma carga relativamente constante e elevada de nutrientes. Mesmo efluentes contendo baixas concentrações de nutrientes podem fornecer elevadas cargas de nutrientes ao corpo receptor ao longo de um determinado período de tempo devido à natureza contínua e substancial de lançamento de ETEs (Carey & Migliaccio, 2009). Além disso, dependendo da proporção relativa de efluente a jusante, as ETEs podem controlar a química da água e a dinâmica dos nutrientes (Figueroa-Nieves et al. 2014). Dessa forma, o efeito dos efluentes pode ser mais evidente durante períodos de baixa vazão ou em estações secas (Martí et al. 2004; Arnon et al. 2015), quando o efluente pode

constituir maior parte da vazão do corpo receptor. Projeta-se que esses efeitos de ETEs sobre a vazão de corpos receptores se intensifiquem nas próximas décadas, como consequência do crescimento populacional em regiões mais quentes e com a maior probabilidade de que muitas regiões áridas ou semi-áridas se tornem mais quentes e secas devido às mudanças climáticas (Jentsch & Beierkuhnlein, 2008).

Nesse cenário, corpos receptores poderão ser ainda mais dependentes dos efluentes das ETEs como forma de sustentar o equilíbrio de habitats aquáticos. Para minimizar os impactos ambientais potenciais do lançamento de efluentes, as condições hidrológicas locais devem ser um fator determinante sobre as decisões de gestão de ETEs, especialmente quando considerados os impactos do lançamento de cargas de nutrientes para jusante (Carey et al. 2013). No Brasil e em regiões de clima tropical, no entanto, esse cenário de domínio de 100% da ETE sobre a vazão dos cursos de água é improvável devido aos altos índices de pluviosidade e a predominância de rios perenes (Messager et al. 2021). No entanto, mesmo que a vazão de lançamento da ETE seja menor que a vazão natural do rio, nestes locais frequentemente se observa elevadas cargas de nutrientes sendo lançadas por conta do déficit de coleta e tratamento em nível terciário (Oliveira & von Sperling 2011).

O aumento das cargas de NID e SRP oriundas de ETEs pode alterar as características do rio associadas à retenção de nutrientes. A disponibilidade excessiva de nutrientes já foi associada à diminuição da eficiência da biota para absorver NO_3-N, NH_4-N e SRP (Figueroa-Nieves et al., 2016; Martí et al., 2004; Merseburger et al., 2011), pois os nutrientes já não são mais limitantes para a atividade desses microrganismos. A liberação interna de nutrientes devido aos processos de mineralização ou liberação abiótica e a capacidade de adsorção reduzida de sedimentos saturados de nutrientes também estão associados à perda de eficiência da retenção em corpos receptores (Wakelin et al. 2008; Acuña et al. 2019). Estes sistemas também podem sofrer grandes mudanças na ciclagem de nutrientes e na estrutura trófica da comunidade biológica decorrentes dos elevados aportes de microrganismos oriundos de diferentes processos de tratamento (Mußmann et al. 2013; Merbt et al. 2014).

Os lançamentos de ETEs podem ser ainda uma fonte importante de carbono orgânico dissolvido (DOC) além de micropoluentes orgânicos sintéticos para os corpos receptores (Ruggiero et al. 2006b; Barrenha et al. 2018). A carga orgânica admissível para o corpo receptor normalmente se baseia em sua capacidade de permanecer em condições aeróbias diante das entradas de carbono dos efluentes que tendem a ser mais lábeis (biodegradáveis) do que aqueles naturalmente transportados pelos rios (Sickman

et al. 2007; Rodríguez-Castillo et al. 2017). Portanto, as adições contínuas de matéria orgânica oriunda de ETEs têm o potencial de causar déficits de oxigênio e impactar diretamente a biodiversidade e a estrutura da cadeia trófica de ecossistemas aquáticos receptores (Carey & Migliaccio, 2009). Os dados são limitados, no entanto, sobre os efeitos da ETEs sobre as características do DOC ambiental, como por exemplo, sua labilidade (Fernández-Nava et al., 2010; Pulou et al., 2012).

Recentemente alguns estudos tentaram caracterizar o efeito dos aportes de efluentes sobre o metabolismo das comunidades aquáticas (e.g., Aristi et al., 2015; Huo et al., 2017; Rodríguez-Castillo et al., 2017; Bernal et al., 2020). Lançamentos de ETEs podem alterar disponibilidade de substratos como nutrientes e matéria orgânica favorecendo a heterotrofia dos biofilmes em relação à autotrofia (Ruggiero et al., 2006). Além disso, o aumento da disponibilidade de sólidos suspensos pode alterar significativamente as características físico-químicas como turbidez, cor da água e distribuição de habitats (Gibson & Meyer 2007), reduzindo a penetração de luz subaquática e limitando a fotossíntese. O consumo da matéria orgânica oriunda do efluente por meio do aumento da respiração pode levar a depleção de OD e outras sérias implicações ecológicas (e.g., perda de biodiversidade e predominância de certas espécies) (Ribot et al., 2017). Em ambientes autotróficos, por outro lado, o aporte oriundo de ETEs pode desequilibrar relações importantes como as taxas de fotossíntese e a disponibilidade de luz (Aristi et al. 2015), diminuindo potencialmente a produção de OD e matéria orgânica. Além disso, em ambientes autotróficos, a elevada disponibilidade de nutrientes pode induzir o crescimento acelerado de algas, causando episódios de eutrofização (Rodríguez-Castillo et al. 2017). Os efluentes de ETEs podem, em última instância, induzir a uma mudança total do regime metabólico no sistema (e.g., autotrofia para heterotrofia) (Schade et al. 2011).

3. MATERIAIS E MÉTODOS

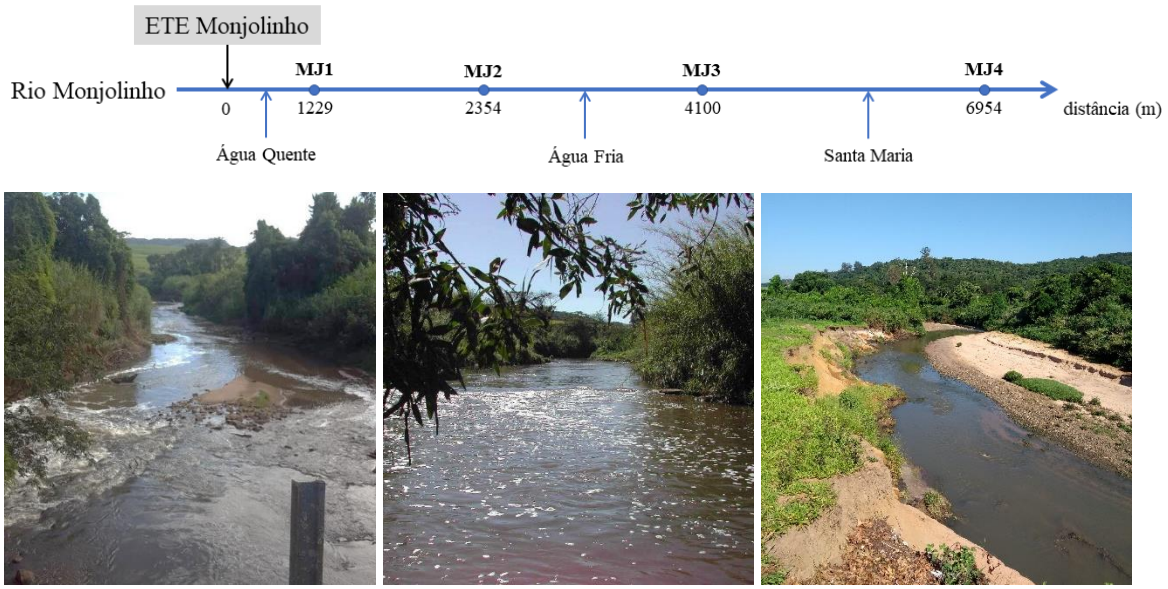
3.1. Caracterização ambiental da área de estudo

Para a realização deste estudo, cinco corpos de água com diferentes características ambientais foram selecionados: dois riachos considerados de referência (próximos de suas condições naturais) e três corpos receptores de efluentes de ETEs. Em cada um desses cursos de água, selecionou-se um trecho representativo, onde foram definidos de 4 a 6 pontos de amostragem (em função da logística e acessibilidade em campo) para a aplicação de metodologias para estimativa da retenção de nutrientes e do metabolismo aquático. Nos corpos receptores, os comprimentos dos trechos variaram entre 0,2 e 6,9 km e foram determinados de modo que fosse possível observar padrões longitudinais de concentrações minimamente detectáveis. Padrões longitudinais de concentrações de nutrientes já foram associados com o porte do rio, concentrações de nutrientes na coluna água, além da vazão e concentrações de nutrientes nos efluentes das ETEs (Gibson & Meyer, 2007; Haggard et al., 2001; Martí et al., 2004). Nos riachos de referência, o comprimento dos trechos foi de aproximadamente 100 m, já que possuem menor porte (em termos de largura, vazão e velocidade da água) e concentrações de nutrientes. Maiores informações sobre os corpos da água analisados podem ser encontradas no ANEXO 1. As características dos corpos da água descritas a seguir se referem ao observado entre os anos de 2019 e 2021.

Entre os corpos receptores, o trecho do Rio Monjolinho está localizado a jusante da ETE Monjolinho, município de São Carlos (SP). Este rio é um importante tributário do rio Jacaré-Guaçu, que pertence à bacia hidrográfica do Tietê-Jacaré (URGHI 13). O comprimento do trecho foi de 6,9 km (Figura 2) em um trajeto sinuoso com inúmeras sequências de corredeiras e zonas lentas, iniciando em área urbana (zona sul de São Carlos) e percorrendo áreas periurbanas e rurais a jusante (Figura 3). A diferença de altitude entre o ponto de lançamento dos efluentes e o ponto de amostragem mais a jusante foi de 43 m. Ao longo do trecho, foi observada a entrada de três tributários: riacho Água Quente, entre a ETE e o primeiro ponto de amostragem (zona de mistura); riacho Água Fria, entre o segundo e o terceiro ponto; e o Santa Maria, entre o terceiro e quarto pontos de amostragem (Figura 2). O substrato encontrava-se consideravelmente alterado (predominância de biofilme, além de areia, rochas e cascalhos, principalmente) e estavam presentes inúmeras feições erosivas, causadas pelo aumento das vazões e margens desprotegidas (Figura 2). Ao longo das coletas observou-se a presença do

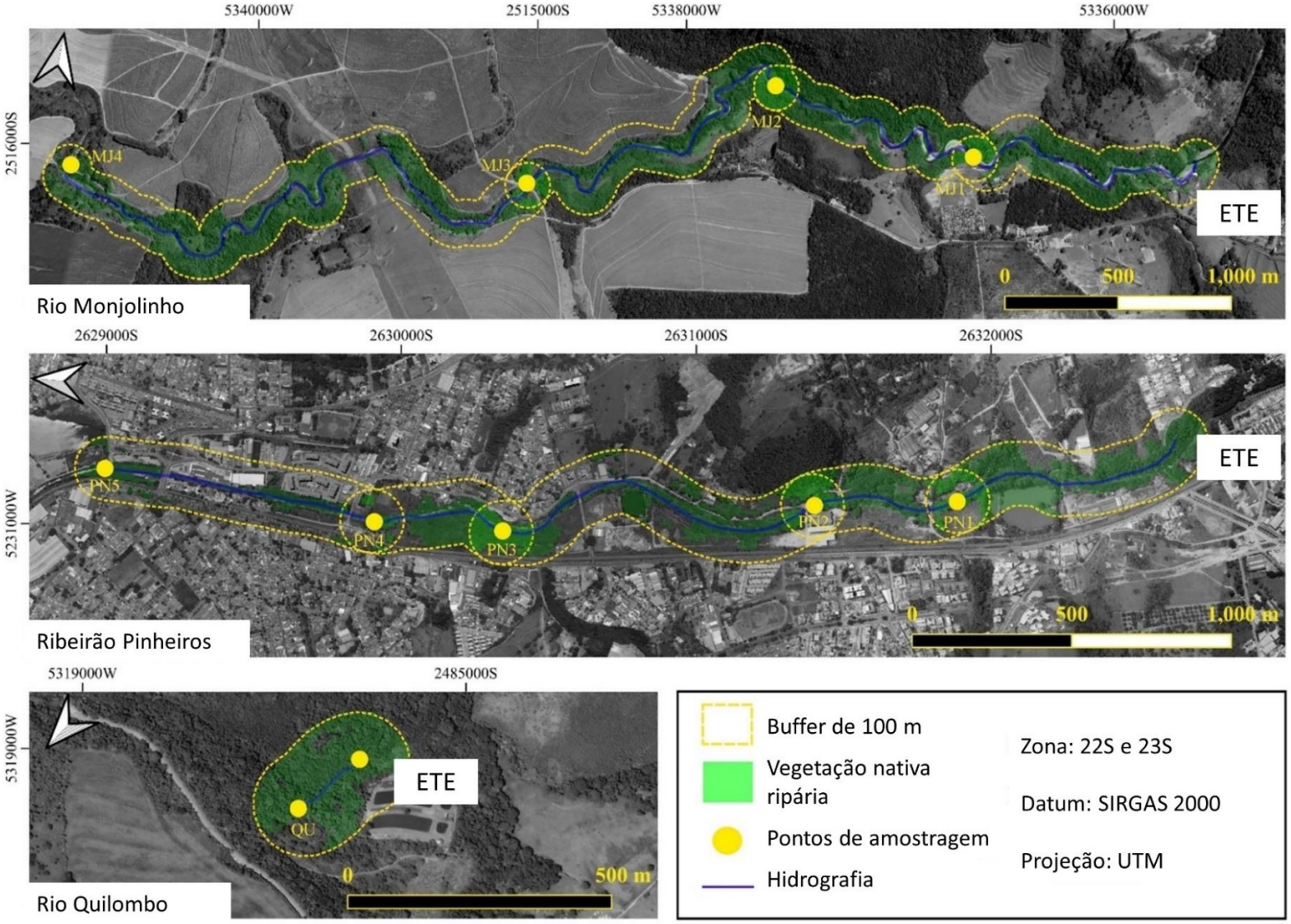
lançamento de resíduos sólidos, efluentes domésticos irregulares e descarga de águas pluviais.

Figura 2. Representação esquemática do trecho estudado no Rio Monjolinho localizado a jusante da ETE Monjolinho com hidrografia, localização dos pontos de amostragem (código MJ) e entrada de tributários. Os números representam a distância em metros desde a entrada da ETE. As fotos representam as condições do trecho e foram obtidas ao longo das coletas realizadas (2019-2021).



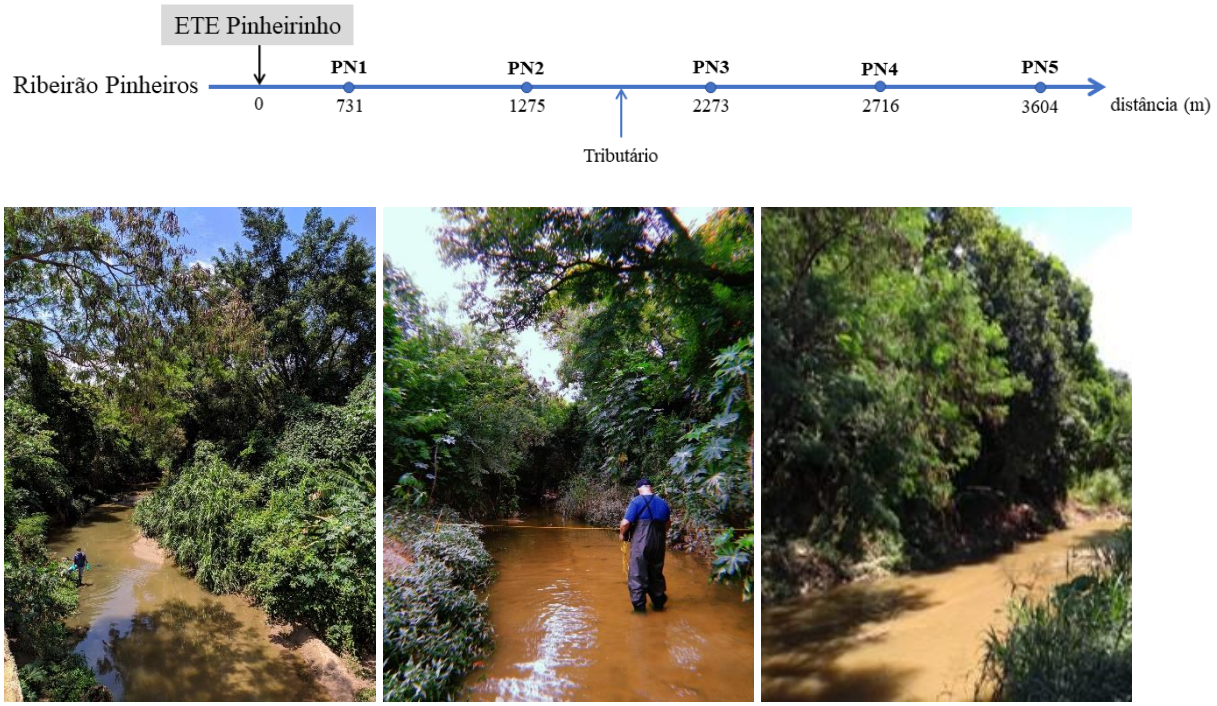
O trecho do Ribeirão Pinheiros está localizado no município de Vinhedo (SP) e recebe os efluentes da ETE Pinheirinho (SANEBAVI 2019). Este corpo da água é um importante tributário do Rio Atibaia, afluente do Rio Piracicaba (URGHI 5). O trecho de 3,6 km percorreu área altamente urbanizada (Figura 3) com baixa sinuosidade e declividades (10 m de diferença de altitude entre o primeiro e último ponto de amostragem). No trecho predominaram condições de fluxo lentas e menos turbulentas em comparação ao Rio Monjolinho (e.g., poças e áreas de remanso e de retenção de água) (Figura 4). O substrato era composto principalmente por sedimentos finos, biofilme, rochas e cascalhos, além de grande presença de áreas de acúmulo de areia, devido à atividade de retirada irregular. Neste trecho, havia a entrada de um pequeno tributário localizado entre o segundo e terceiro ponto de amostragem. Foi possível observar vegetação degradada no entorno e ocupação urbana em quase toda sua faixa ripária, porém sem retificação de margens e substrato (Figura 3 e Figura 4). Da mesma forma, observou-se a presença de resíduos sólidos, efluentes domésticos irregulares e descarga de águas pluviais.

Figura 3. Trechos dos rios Monjolinho, Pinheiros e Quilombo localizados a jusante da ETE e seus respectivos pontos de amostragem analisados neste estudo. Os locais de amostragem e a cobertura por vegetação nativa na área ripária de 100 m são indicados como pontos amarelos e áreas verdes, respectivamente. MJ, Monjolinho; PN, Pinheiros; e QU, Quilombo.



Fonte: adaptado de Finkler et al. (2021).

Figura 4. Representação esquemática do trecho estudado no Ribeirão Pinheiros localizado a jusante da ETE Pinheirinho com hidrografia, localização dos pontos de amostragem (código PN) e entrada de tributários. Os números representam a distância em metros desde a entrada da ETE. As fotos representam as condições do trecho e foram obtidas ao longo das coletas realizadas (2019-2021).



O trecho do Rio Quilombo que recebe os efluentes da ETE Santa Eudóxia apresentou menor distância (aproximadamente 210 m) que os demais corpos receptores, devido especialmente à baixa vazão de lançamento da ETE. O trecho está localizado em área rural (com predomínio de canaviais e de pequenos lotes familiares) (Figura 3) e flui até sua foz no Rio Mogi-Guaçu (UGRHI 9) com o mesmo padrão de uso do solo. Neste trecho não existe a entrada de tributários. Ao contrário dos outros corpos receptores, o trecho do Rio Quilombo apresentou condições ambientais mais próximas do seu estado natural (vegetação ripária preservada e substrato natural, composto principalmente por raízes, areia, rochas e cascalhos) (Figura 5). Foi possível constatar a presença da atividade de pesca e recreação que eventualmente podem gerar algum tipo de impactos nas margens desse corpo da água (e.g., resíduos sólidos e retirada da vegetação). Além disso, existe ainda o impacto potencial procedente do escoamento superficial da sua área de drenagem predominantemente agrícola.

Figura 5. Representação esquemática do trecho estudado no Rio Quilombo localizado a jusante da ETE Santa Eudóxia com hidrografia e localização dos pontos de amostragem (código QU). Os números representam a distância em metros desde a entrada da ETE. As fotos representam as condições do trecho e foram obtidas ao longo das coletas realizadas (2019-2021).

Os riachos Broa e Canchim foram considerados como os ambientes de referência nesta pesquisa. Estes riachos estão localizados nos arredores dos municípios de Brotas (SP) e São Carlos (SP), respectivamente. O trecho no riacho Broa é de um tributário da Represa do Lobo localizado dentro de uma área protegida e a jusante de uma *wetland* natural. Neste trecho, predominaram áreas de fluxo lento (poças, áreas de remanso e de retenção de água), e o substrato composto principalmente por raízes, sedimentos orgânicos e areia (Figura 6A). O riacho Canchim, por sua vez, localiza-se na Embrapa Pecuária Sudeste (São Carlos) também em local protegido próximo a sua nascente em ambiente de mata fechada (Figura 6B). O substrato era formado especialmente por rochas expostas, materiais sedimentares finos (majoritariamente matéria orgânica), areia e predominância de perifíton. O trecho possuía fluxo mais rápido que o riacho Broa com sequência de áreas de corredeiras e poças. Em ambos os locais não existe a entrada de tributários ao longo do trecho. Ambos os trechos já foram objeto de estudo em pesquisas prévias (Cunha et al., 2020; Finkler et al., 2018; Saltarelli et al., 2018) e incluídos na pesquisa justamente pela disponibilidade de dados gerados anteriormente.

Figura 6. Trechos estudados nos riachos (A) Broa e (B) Canchim a jusante do ponto de adição de nutrientes. As fotos representam as condições do trecho e foram obtidas ao longo das coletas realizadas (2021-2019).

Foram ainda levantadas informações sobre o uso do solo nas áreas de drenagem (restrito ao trecho escolhido) e área ripária (buffer de 100 m em cada margem) dos corpos da água descritos acima. No caso dos ambientes de referência, o uso do solo na área ripária não foi realizado devido ao elevado estado de conservação das matas ripárias (predominantemente áreas preservadas com vegetação nativa), além da pequena distância do trecho escolhido em comparação com os corpos receptores, o que poderia inviabilizar uma análise de uso de solo mais precisa com a resolução das imagens disponíveis. Para o uso do solo na área ripária, uma faixa de 100 m em cada margem foi escolhida em função da resolução das imagens disponíveis e com base em estudos anteriores que determinaram a influência das áreas ripárias sobre a qualidade da água (Pissarra et al., 2019; Tromboni & Dodds, 2017; Valera et al., 2019). O uso do solo nos corpos receptores foi caracterizado para cada subtrecho formado entre os pontos de amostragem a jusante das ETEs (por exemplo, ETE-MJ1, MJ1-MJ2 etc.) para as duas áreas analisadas (drenagem e ripária). Os valores absolutos e percentuais de cada categoria de uso do solo foram apresentados de forma cumulativa no sentido montante para jusante de forma a caracterizar o uso do solo de cada ponto de amostragem a partir da ETE.

Esta caracterização incluiu quatro categorias de uso do solo (i.e., área urbana, vegetação nativa, agricultura e pastagem) para ambas as áreas consideradas (drenagem e ripária). As análises foram conduzidas no software QGIS 3.12.1 (Quantum GIS

Development Team, MA, USA). Os limites de cada bacia hidrográfica foram delineados usando a análise da direção do fluxo, construída a partir de modelos digital de elevação (DEM) com resolução espacial de 30 m disponibilizados pela Shuttle Radar Topography Mission (SRTM). As porcentagens de uso do solo nas áreas de drenagem e ripária foram determinadas usando uma classificação supervisionada.

3.2. Caracterização dos processos de tratamento de esgoto

Nesta pesquisa, foram analisados os impactos de lançamentos de ETEs que apresentaram diferentes tecnologias de tratamento de esgotos, eficiências de remoção, vazões de efluentes tratados e concentrações remanescentes de matéria orgânica e nutrientes (Tabela 2).

A ETE Monjolinho (corpo receptor: Rio Monjolinho) possui uma vazão média de lançamento entre 695 L/s, e processo de tratamento promove a remoção do P total. O tratamento biológico desta ETE consiste em diferentes módulos de reatores UASB (tratamento anaeróbio) seguidos de uma unidade de adição de coagulante, floculação e flotação por ar dissolvido (Figura 7), que promove em média 80% de remoção de P total (SAAE 2020). A remoção do P ocorre principalmente devido à otimização e adequação do processo de coagulação, seguido de floculação e flotação por ar dissolvido. Essa otimização envolve o controle da dosagem de coagulante, pH, gradiente médio de velocidade de mistura rápida e tempo de mistura rápida dos floculadores. A ETE Monjolinho ainda possui pós-aeração dos seus efluentes (escada hidráulica) e promove desinfecção do efluente com radiação ultravioleta (UV) antes do lançamento.

A ETE Pinheirinho (corpo receptor: Ribeirão Pinheiros), por sua vez, é responsável por aproximadamente 70% do tratamento de esgotos do município de Vinhedo (SP) e lança seus efluentes a uma vazão média de 150-200 L/s (SANEBAVI 2019). Esta ETE realiza tratamento biológico por tecnologia de lodos ativados com aeração prolongada seguido de decantador secundário (Figura 7). Neste processo são gerados aproximadamente 490 toneladas de lodo/mês enviados para aterro sanitário (SANEBAVI 2019). A ETE Pinheirinho também realiza desinfecção dos efluentes com adição de hipoclorito de sódio/cloro gás e promove oxigenação dos efluentes antes do lançamento.

Por fim, a ETE Santa Eudóxia (corpo receptor: Rio Quilombo) possui vazão média de lançamento menor em comparação às demais ETEs (aproximadamente 15 L/s) (SAAE 2020). Esta ETE é responsável pelo tratamento das águas residuárias de um

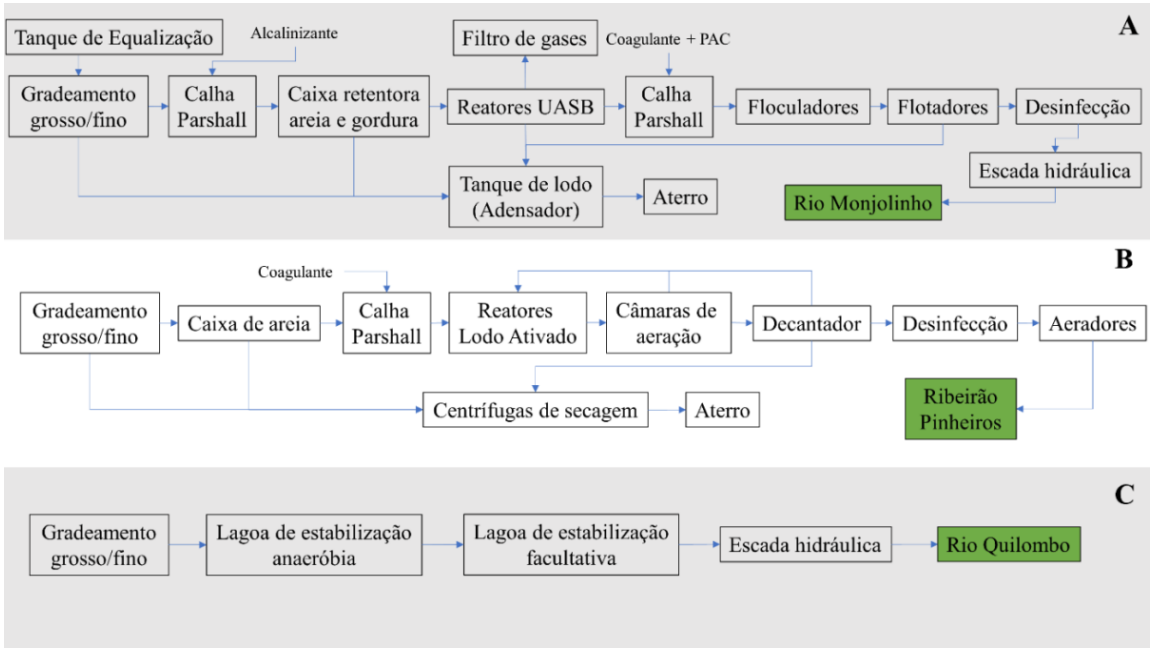
pequeno distrito de São Carlos (Santa Eudóxia). O tratamento biológico consiste em uma sequência de duas lagoas de estabilização anaeróbia e facultativa (i.e., sistema australiano) (Figura 7), ocupando uma área aproximada de 22.000 m² (Morales et al. 2014). Esta ETE promove aeração dos seus efluentes por meio de uma escada hidráulica e não promove a desinfecção antes do lançamento.

Tabela 2. Características das ETEs analisadas por este estudo considerando localização, corpo receptor, população atendida, aspectos operacionais e eficiências de remoção.

ETE	ETE Monjolinho	ETE Santa Eudóxia	ETE Pinheirinho
Localização	São Carlos (SP)	São Carlos (SP)	Vinhedo (SP)
Coordenadas	22°01'44.4"S 47°55'45.5"O	21°46'36.3"S 47°47'10.3"O	23°00'19.5"S 46°59'08.0"O
Corpo receptor	Rio Monjolinho	Rio Quilombo	Ribeirão Pinheiros
População atendida [Δ]	213.000	5.000	65.000
Vazão lançamento	400-600 L/s	15 L/s	150-200 L/s
Tratamento secundário	Reatores UASB	Lagoas de estabilização (sistema australiano)	Lodos ativados com aeração prolongada
Tratamento terciário	Coagulação, floculação e flotação por ar dissolvido	Não possui	Não possui
Pós-tratamento	Aeração por cascatas e desinfecção por UV	Aeração por cascatas	Aeração e desinfecção com hipoclorito de Sódio/cloro gás
Eficiências de remoção *	91% para DBO, 70% para DQO, 83% para P total	90% para DBO e DQO	90% para DBO e DQO

DBO: demanda bioquímica de oxigênio; DQO: demanda química de oxigênio; P total: fósforo total (orgânico e inorgânico, dissolvido e particulado); e SST: sólidos suspensos totais.
[Δ] valores aproximados; * valores médios.
Fontes: (Morales et al. 2014; SANEBAVI 2019; ARES-PCJ 2020; SAAE 2020).

Figura 7. Fluxograma do processo de tratamento de esgoto sanitário empregado nas ETEs **(A)** Monjolinho, **(B)** Pinheirinho e **(C)** Santa Eudóxia antes do lançamento no respectivo corpo receptor (caixa destacada em verde).



Fontes: informações repassadas pelos funcionários das ETEs além de Morales (2014), ARES-PCJ (2020), SANEBAVI (2019) e SAAE (2020).

3.3. Atividades em campo, coleta e análise de dados

Cinco amostragens foram realizadas nos meses de março e julho de 2019, março e dezembro de 2020 e julho de 2021, de modo a englobar períodos úmidos (outubro até março) e secos (abril até setembro) de acordo com o clima típico da área de estudo (Tabela 3). Embora as coletas tenham sido realizadas em diferentes períodos hidrológicos, as atividades de campo aconteceram sempre em condições de fluxo de base (i.e., sem eventos de precipitação no dia). Buscou-se ainda realizar as atividades em campo no mesmo período/horário do dia em cada trecho.

Tabela 3. Valores de precipitação total mensal (em mm) na área de estudo desta pesquisa. As estações usadas para a coleta de dados de precipitação estão apresentadas em cada caso.

Coleta	Precipitação mensal (mm) em São Carlos (SP) - Estação A771	Precipitação mensal (mm) em Vinhedo (SP) - Estação A744
Mar/2019	189,0	133,2
Jul/2019	36,2	68,8
Mar/2020	94,8	113,0
Dez/2020	252,8	343,2
Jul/2021	47,4	22,4

Fonte: (INMET 2021).

Em cada coleta, a vazão de corpos receptores foi determinada por meio de medidas de largura, profundidade e velocidade. No caso das duas primeiras, elas foram obtidas como a média de medidas realizadas em diferentes transectos do corpo receptor. A velocidade da água foi calculada como a média de 10-15 medidas uniformemente espaçadas realizadas em uma seção transversal a profundidades de aproximadamente 30% e 70% da profundidade total (Santos et al., 2001) usando um molinete hidráulico (modelo Newton, Hidromec, RJ, Brasil). Em corpos receptores, a vazão foi medida a montante do lançamento, em pontos a jusante da ETE e nos seus tributários. No caso dos riachos de referência, as estimativas de velocidade e vazões foram obtidas em todas as coletas por meio da adição do sal conservativo (NaCl), e da análise da curva dos valores de condutividade elétrica em função do tempo, além de medidas de largura e profundidade (Webster & Valett 2006).

Em todas as coletas, algumas variáveis físico-químicas da água, como pH, turbidez (UNT), ORP (mV), temperatura da água (°C) e condutividade elétrica (µS/cm) foram medidas antes das adições de nutrientes em riachos de referência. No caso de corpos receptores, estas medidas foram obtidas em cada ponto de amostragem, a montante da ETE e nos tributários. As medições foram efetuadas por meio de sonda

multiparamétrica (modelo HI 9829, Hanna Inc., RI, EUA) previamente calibrada em laboratório.

As amostras de água foram coletadas em cada ponto de amostragem (corpos receptores e riachos de referência) em frascos de polietileno (300 mL) sempre em triplicata. Após a coleta em campo, estas amostras foram imediatamente armazenadas em gelo e, em laboratório, filtradas a vácuo (membranas GF/3 de 0,45 μm, Whatman International, Kent, UK) e congeladas (-18°C) até análise por um período máximo de 7 dias. Antes do congelamento, uma alíquota foi retirada (~20 mL) para análise das concentrações de carbono orgânico dissolvido em analisador automático (modelo TOC-VCHP, Shimadzu, Tóquio, Japão). As análises de nutrientes foram realizadas em duplicata, e basearam-se em métodos colorimétricos e leitura em espectrofotômetro (modelo DR/4000 U, Hach, IO, EUA). As concentrações de NH_4-N, NO_3-N e SRP foram determinadas por meio dos seguintes métodos, respectivamente: hipoclorito fenol (Solórzano, 1969 modificado para 7 mL), leitura espectrofotométrica ultravioleta (American Public Health Association, 2012) e ácido ascórbico (American Public Health Association, 2012). As concentrações de cloretos (Cl^-) foram quantificadas por meio do método de tiocianato mercúrico (American Public Health Association, 2012). As análises de nutrientes, carbono orgânico dissolvido foram conduzidas no Laboratório de Biotoxicologia de Águas Continentais e Efluentes (BIOTACE, SHS/EESC/USP), e as análises de Cl^-, no Laboratório de Saneamento (LabSan, SHS/EESC/USP).

3.4. Adição de nutrientes e estimativas da retenção de nutrientes

Em riachos de referência, uma solução concentrada contendo NH_4-N como NH_4Cl, NO_3-N como $NaNO_3$, SRP como K_2HPO_4, e Cl^- como NaCl foi adicionada de forma contínua e constante (adição em platô) por meio de uma bomba peristáltica (modelo RHB1, Fluid Metering Inc., Syosste, EUA). A vazão da bomba utilizada em todas as coletas foi de aproximadamente 18 mL/min (medida sempre antes e depois de cada adição). Os sais foram diluídos em água do riacho e as massas estimadas previamente de modo a causar elevação das concentrações de nutrientes e condutividade elétrica da coluna da água em até 10 vezes (Tank et al. 2007). As massas adicionadas foram calculadas especificamente para cada riacho com base na vazão e concentrações ambientais (obtidas em coletas preliminares e estudos anteriores), além da vazão de lançamento da bomba e tempo médio de adição (aproximadamente 1 h). Três amostras

de água foram coletadas antes de cada adição para a caracterização das concentrações ambientais.

No fim de cada trecho, foi instalado um sensor de condutividade (modelo HI 8633, Hanna Inc., RI, EUA) cujo objetivo era monitorar a variação da condutividade elétrica gerada pela adição do NaCl (i.e., transporte conservativo). No momento em que as condutividades se estabilizaram em um nível máximo (i.e., platô), foram coletadas as amostras de água em cada ponto de amostragem distribuído ao longo do trecho no sentido montante para jusante (i.e., método de coleta Lagrangiano) para análise de concentrações de nutrientes. Em cada ponto de amostragem, foram também medidas as condutividades elétricas para correção de concentrações, por consequência da eventual diluição de solutos (por exemplo, com a entrada ou saída de águas subterrâneas).

No caso dos corpos receptores, as ETEs podem funcionar como uma fonte de adição contínua de nutrientes, similar a bomba durante uma adição em platô (Haggard et al., 2001). A coleta em cada ponto de amostragem também ocorreu de montante para jusante ao longo do trecho a jusante da ETE e foi realizada em até 2 h para garantir variação mínima no volume e composição do efluente. Além dos pontos de amostragem foi amostrada a saída da ETE (efluentes), um ponto a montante do lançamento (aproximadamente 100 m antes da saída de cada ETE), além dos tributários. As concentrações de nutrientes foram corrigidas no caso de potenciais diluições ao longo do trecho utilizando às mudanças a jusante nas concentrações de Cl^- (i.e., um soluto conservativo, Stream Solute Workshop, 1990), porque efluentes de ETEs podem ser uma fonte considerável de Cl^- para o corpo receptor. A porcentagem de diluição da água (D) no padrão longitudinal de concentrações do Cl^- ao longo do trecho foi estimada por meio da Equação 4 (Martí et al., 2004):

$$D = 100 - \left[\frac{Cl_x}{Cl_1}100\right] \quad (4)$$

em que $[Cl_x]$ e $[Cl_1]$ são as concentrações de Cl^- (em mg/L) no ponto de amostragem *x* e no primeiro ponto a jusante da ETE (onde o efluente está completamente misturado com a água do corpo receptor) (mg/L), respectivamente.

Nos casos em que havia entrada de tributários ao longo dos trechos analisados, excluiu-se o efeito destes sobre as concentrações de cloretos e nutrientes por meio de um balanço de massa (Equação 5-6). A concentração da mistura foi obtida por meio da

análise das cargas (concentração multiplicada pela vazão) de nutrientes ou cloretos transportadas pelo corpo da água a montante do tributário e pelo tributário.

$$C_t.q + C_r.Q = (q + Q).C_m \quad (5)$$

$$C_m = (C_t.q + C_r.Q)/(q + Q) \quad (6)$$

em que [C_r] é a concentração a montante do tributário (µg/L), [C_t] é a concentração no tributário (µg/L), [C_m] é concentração da mistura, [q] é a vazão do tributário (m^3/s) e [Q] é a vazão do rio a montante do tributário (m^3/s).

Embora as métricas de retenção estimadas em corpos receptores e em riachos de referência possuam a mesma interpretação fundamentada na abordagem da espiral de nutrientes (Newbold et al., 1981; ver mais detalhes no item 2.2), elas apresentam uma diferença conceitual importante. A natureza contínua e substancial do lançamento de efluentes por ETEs (i.e., concentrações eventualmente acima dos níveis de saturação do sistema) permite a estimativa da retenção líquida de nutrientes em corpos receptores, porque os solutos inorgânicos dissolvidos são constantemente retidos e liberados na coluna de água em longas distâncias (e.g., km) (Gibson & Meyer 2007). Por isso, enquanto S_W, U e V_f foram estimadas para os riachos de referência, $S_{W\text{-}net}$, U_{net} e $V_{f\text{-}net}$ foram calculadas para corpos receptores (*net* em inglês, líquido). S_W e $S_{W\text{-}net}$ foram estimadas a partir dos padrões longitudinais de concentrações de nutrientes na coluna da água em função da distância desde a fonte de adição do nutriente (Stream Solute Workshop 1990). Para isso, os dados de concentrações foram ajustados por meio de regressões lineares ($p < 0,05$) (Equações 7-9) em que o inverso negativo da inclinação (k) representou S_W ou $S_{W\text{-}net}$.

$$C_x = C_1.e^{kx} \quad (7)$$

$$ln\left(\frac{C_x}{C_1}\right) = k.x \quad (8)$$

$$S_w = -1/k \quad (9)$$

em que [C_x] e [C_1] são as concentrações de nutrientes corrigidas por diluição (µg/L) no ponto de amostragem x e no primeiro ponto a jusante da ETE (onde o efluente está completamente misturado com a água do corpo receptor). [k] é o coeficiente de decaimento de primeira-ordem das concentrações de nutrientes ao longo do trecho (1/m).

Como a distância de retenção (S_W ou $S_{W\text{-}net}$) pode ser fortemente influenciada pela vazão (Q), que variou significativamente entre corpos receptores e riachos de referência, a velocidade de retenção (V_f e $V_{f\text{-}net}$) também foi calculada (Equação 10). A velocidade de retenção é geralmente entendida como uma aproximação da demanda biótica de nutrientes e é considerada mais adequada para comparação entre diferentes ambientes (Wollheim, 2016).

$$V_f = \frac{Q.k}{w} \quad (10)$$

em que [w] é a largura média (m) e [Q] é a vazão média do trecho a jusante da ETE (m^3/s). A velocidade de retenção integra os processos de assimilação e liberação de nutrientes que ocorrem ao longo do trecho e pode ser positiva (retenção > liberação de N ou P), negativa (liberação < retenção de N ou P) ou 0 (liberação ~ retenção), dependendo do valor de *k*.

Por fim, avaliaram-se as relações entre as concentrações ambientais (i.e., a montante da ETE em corpos receptores e antes da adição de nutrientes em riachos de referência) e as taxas de retenção (i.e., U e U_{net}, em µg/m² min; Equação 3) por meio dos ajustes aos modelos cinéticos de saturação de Michaelis-Menten ou de primeira ordem (função linear). O modelo matemático de Michaelis-Menten (Equação 11) descreve a taxa de reações enzimáticas de acordo com a disponibilidade de substrato. No entanto, ele tem sido empregado em estudos ecológicos para descrever o comportamento da taxa de retenção de nutrientes pela biota de ecossistemas lóticos (Earl et al. 2006; O'Brien et al. 2007). Em ambientes aquáticos, o modelo assume que U está linearmente relacionada ao aumento da concentração de nutrientes até certo limite, e que mesmo com o incremento da concentração, U se estabiliza em um nível de saturação ($U_{máx}$). Neste estudo, a análise foi individualizada por riacho/corpo receptor e considerou que houve saturação de concentrações quando o ajuste ao modelo de Michaelis-Menten fosse significativo ($p < 0,05$).

$$U = \frac{U_{máx}.C}{K_s + C} \quad (11)$$

em que [C] é concentração do nutriente (µg/L), [$U_{máx}$], a taxa máxima de retenção ($\mu g.m^2/min$); e [k_s], a constante de meia saturação (µg/L), ou seja, a concentração de nutriente quando $U_{máx}/2$.

3.5. Estimativas do metabolismo aquático

As taxas de respiração ecossistêmica (RE), produção primária bruta (PPB) e líquida (PPL) foram estimadas para cada tipo de ambiente por meio do método da estação única (Marzolf et al. 1994, Young & Huryn 1998). Neste método, as taxas metabólicas são representativas de todos os processos de consumo e produção de OD e matéria orgânica a montante do ponto onde são aferidos dados de OD, radiação solar e temperatura da água. Para essas medições foram utilizados um sensor ótico para registro das concentrações de OD e temperatura da água (modelo U26-001, Onset-HOBO, MS, EUA), um sensor para registro da radiação fotossinteticamente ativa (modelo UA-002-64, Onset-HOBO, MS, EUA) e outro para pressão atmosférica (modelo U20L-04, Onset-HOBO, MS, EUA).

Em cada trecho, os sensores de OD e temperatura da água foram instalados no fim de cada trecho, longe de locais como, por exemplo, quedas de água ou zonas de águas paradas, ou ainda em locais onde poderia haver acúmulo de sólidos ou formação excessiva de biofilme. Os sensores de luz, por sua vez, foram dispostos paralelamente à superfície da água em galhos da própria vegetação próxima ao corpo da água. Todos os sensores ficaram em campo durante um período mínimo de 48 h em cada coleta, e foram programados para registrar as leituras a cada 10 min. A modelagem das taxas metabólicas foi realizada por meio do modelo BASE v.2 (*BAyesian Single-station Estimation;* Grace et al. 2015) utilizando o software R (R Core Team, 2020). O BASE utiliza um modelo de regressão diurna de um período de 24 h (Kosinski, 1984) para o cálculo de PPB e RE, gerado como função das concentrações de OD e do coeficiente de reaeração (k_{O2}) (Equação 12). A PPL, por sua vez, é a diferença entre PPB e RE.

$$\frac{dC}{dt} = PPB - RE + k_{O2}(Cs - C_{O2}) \quad (12)$$

em que [*PPB*] é a taxa de produção primária bruta (g O_2/L dia), [*RE*], respiração ecossistêmica (g O_2/L.dia); [k_{O2}] o coeficiente de reaeração (1/dia); [C_s] a concentração de saturação de OD (g/L); e [C_{O2}] a concentração de OD no intervalo de tempo *t* (g/L).

3.6. Análises estatísticas

Nos corpos receptores, foi avaliado o efeito dos lançamentos das ETEs sobre as variáveis físico-químicas e hidrológicas da água (por exemplo, Q, condutividade elétrica, temperatura, pH etc.), concentrações de nutrientes e razões estequiométricas

(i.e., NID:SRP) em cada coleta utilizando uma razão de resposta (RR; Equação 13), similarmente ao conduzido por Figueroa-Nieves et al. (2014, 2016).

$$\log(RR) = \log\left(\frac{montante}{jusante}\right) \quad (13)$$

em que [montante] e [jusante] são os valores da variável de interesse a montante e no primeiro ponto de amostragem a jusante da ETE, respectivamente. O teste t de Student bicaudal para uma amostra ($p < 0,05$) foi utilizado para testar se o log médio (RR) (média de todas as coletas) diferiu significativamente de 0 em cada corpo receptor, indicando efeito significativo do lançamento sobre o aumento ou redução da variável no corpo receptor.

O teste de Shapiro-Wilk foi usado para verificar o atendimento aos requisitos de normalidade dos resíduos e das variáveis transformadas em $\log_{10}(x)$ quando necessário. Diferenças significativas entre as métricas de retenção em corpos receptores e riachos de referência foram testadas por meio do teste t. Diferenças nos grupos de variáveis foram estatisticamente significativas quando $p < 0,05$. Relações entre métricas de retenção, taxas de metabolismo, variáveis hidrodinâmicas e físico-químicas foram investigadas utilizando o coeficiente *r* de Pearson e regressões lineares com um nível de significância de 95%. Todas as análises foram realizadas com o programa estatístico R versão 3.6.3 (R Core Team, 2020).

4. RESULTADOS

4.1. Caracterização do uso do solo da área de estudo

Na área de drenagem do trecho do Rio Monjolinho, houve a predominância de áreas urbanas (34,3%) e agrícolas (33,5%), enquanto áreas de vegetação nativa (18,4%) e pastagem (13,9%) foram menos representativas (Tabela 4). Além disso, entre o primeiro e o último ponto de amostragem a jusante da ETE houve um incremento de áreas de cultivos agrícolas (25,7% para 33,5%), vegetação nativa (17,2% para 18,4%) e pastagens (12,6% para 13,9%) na área de drenagem. Em contrapartida, áreas urbanas apresentaram redução entre o primeiro (44,6%) e último (34,3%) pontos. No caso da área ripária, áreas com vegetação nativa (69,9%) foram as predominantes neste trecho, enquanto os usos agrícola (11,0%), urbano (11,3%) e de pastagens (7,8%) tiveram menores proporções. Houve também incremento de áreas agrícolas (7,3% para 13,7%) para jusante, enquanto áreas com vegetação nativa (70,8% para 63,3%) apresentaram redução na área ripária. Os demais usos (pastagem e áreas urbanas) apresentaram proporções similares dentro da área ripária (de montante para jusante, variação de 9,3% para 8,6% e 12,6% para 14,5%, respectivamente) (Tabela 4).

A área de drenagem do trecho analisado no Ribeirão Pinheiros apresentou predominância do uso do solo urbano (62,5%). Os usos vegetação nativa (23,6%), pastagens (12,0%) e agricultura (1,9%) apresentaram menor representatividade (Tabela 4). Em oposição ao trecho do Rio Monjolinho, o uso do solo na área de drenagem do trecho avaliado no Ribeirão Pinheiros teve menor variação no sentido montante para jusante, apresentando variação mínima entre o primeiro e último ponto de amostragem (63,0% para 62,5% para áreas urbanas, 23,5% para 23,6% para vegetação nativa, 11,7% para 12,0% para pastagens, e 1,7% para 1,9% para agricultura, respectivamente). No caso da área ripária, predominou o uso do solo urbano (40,3%), e foi observada uma maior presença de áreas de vegetação nativa (38,3%) em relação a área de drenagem. Áreas de pastagens também tiveram maior representatividade (21,5%) em relação à área de drenagem, enquanto áreas de agricultura tiveram presença mínima (0,1%) (Tabela 4).

No trecho do Rio Quilombo predominaram áreas agrícolas (43,6%) e de vegetação nativa (31,3%) na área de drenagem. Além disso, 12,6% estavam ocupados por áreas urbanas e 12,5% por pastagens. Por outro lado, na área ripária predominou a

vegetação nativa (75,1%), enquanto pastagens (13,4%), áreas urbanas (11,5%) e áreas de cultivo agrícolas (1,0%) foram menos representativas (Tabela 4).

Dentre os trechos de referência, o riacho Broa apresentou predomínio de áreas de vegetação nativa (87,2%), enquanto áreas urbanas representaram 12,8% da área de drenagem. Os usos pastagens e agrícolas não foram identificados. No caso do riacho Canchim, o uso do solo predominante foi o agrícola e de pastagens (64,6% do total), ao passo que áreas com vegetação nativa (34,6%) ou urbanizadas (3,8%) tiveram menor representatividade.

Tabela 4. Uso do solo para a área de drenagem e ripária (buffer de 100 m em cada margem) dos subtrechos localizados entre os pontos de amostragem a jusante das ETEs. Para todos os pontos de amostragem, apresenta-se a área total acumulada (da ETe até o ponto de interesse) de cada categoria de uso do solo e sua contribuição relativa (%).

Corpo receptor	**Subtrecho**	**Uso do solo**	**Área de drenagem**		**Área ripária (buffer de 100 m)**	
			área (km²)	*%área*	*área (km²)*	*%área*
Rio Monjolinho	ETE - MJ1	Agricultura	24,9	25,7	0,01994	7,3%
		Vegetação nativa	16,7	17,2	0,19275	70,8%
		Pastagem	12,2	12,6	0,02536	9,3%
		Área urbana	43,2	44,6	0,03436	12,6%
		Área total	**97,0**	**100,0**	**0,27241**	**100,0%**
	ETE - MJ2	Agricultura	39,1	30,4	0,0321	6,1%
		Vegetação nativa	23,5	18,3	0,3969	76,0%
		Pastagem	17,8	13,8	0,0398	7,6%
		Área urbana	48,3	37,6	0,0536	10,3%
		Área total	**128,7**	**100,00**	**0,5225**	**100,0%**
	ETE - MJ3	Agricultura	42,6	31,7	0,0796	9,2%
		Vegetação nativa	24,7	18,4	0,6406	74,3%
		Pastagem	18,2	13,5	0,0628	7,3%
		Área urbana	48,9	36,4	0,0790	9,2%
		Área total	**134,3**	**100,00**	**0,8620**	**100,0%**
	ETE - MJ4	Agricultura	48,8	33,5	0,1594	11,0%
		Vegetação nativa	26,8	18,4	1,0087	69,8%
		Pastagem	20,3	13,9	0,1127	7,8%
		Área urbana	50,0	34,3	0,1634	11,3%
		Área total	**145,9**	**100,0**	**1,4442**	**100,0%**
Ribeirão Pinheiros	ETE - PN1	Agricultura	0,4	1,7	0	0,0%
		Vegetação nativa	5,4	23,5	0,1104	60,9%
		Pastagem	2,7	11,7	0,0287	15,8%
		Área urbana	14,6	63,1	0,0421	23,2%
		Área total	**23,1**	**100,0**	**0,1812**	**100,0%**
	ETE - PN2	Agricultura	0,4	1,7	0	0,0%
		Vegetação nativa	6,4	24,8	0,1742	57,1%
		Pastagem	3,3	12,8	0,0614	20,1%
		Área urbana	15,8	60,8	0,0693	22,7%
		Área total	**25,9**	**100,0**	**0,3049**	**100,0%**
	ETE - PN3	Agricultura	0,7	1,9	0	0,0%
		Vegetação nativa	9,2	24,0	0,2287	45,0%
		Pastagem	4,7	12,2	0,1159	22,8%
		Área urbana	23,8	61,9	0,1641	32,3%
		Área total	**38,4**	**100,0**	**0,5087**	**100,0%**
	ETE - PN4	Agricultura	0,8	1,9	0	0,0%
		Vegetação nativa	9,3	23,9	0,2803	44,8%
		Pastagem	4,7	12,1	0,1385	22,2%
		Área urbana	24,1	62,1	0,2062	33,0%
		Área total	**38,8**	**100,0**	**0,625**	**100,0%**
	ETE - PN5	Agricultura	0,8	1,9	0	0,0%
		Vegetação nativa	9,3	23,6	0,3149	38,3%
		Pastagem	4,7	12,0	0,1769	21,5%
		Área urbana	24,7	62,5	0,3314	40,3%
		Área total	**39,5**	**100,0**	**0,8232**	**100,0%**
Rio Quilombo	QU	Agricultura	26,5	43,6	0,000	0,0%
		Vegetação nativa	18,9	31,3	0,041	75,1%
		Pastagem	7,6	12,6	0,007	13,4%
		Área urbana	7,6	12,6	0,006	11,5%
		Área total	**60,8**	**100,0**	**0,054**	**100,0%**

4.2. Caracterização hidrodinâmica e físico-química dos corpos da água analisados e a influência do lançamento de efluentes sobre aspectos hidrológicos e de qualidade da água

Ao longo desse item, será utilizado o padrão "média ± desvio padrão" para a descrição e apresentação dos resultados. O porte dos corpos receptores de efluentes foi superior ao dos riachos de referência (Tabela 5 e Tabela **6**). A largura foi até 7 vezes maior nos corpos receptores (9,3±2,9 m) que nos riachos de referência (1,2±0,3 m), enquanto a profundidade apresentou valores similares entre os ambientes avaliados (0,5±0,4 m e 0,3±0,2 m, respectivamente). A vazão média dos corpos receptores também foi maior (2,1±2 m^3/s) em comparação a riachos referência (0,015±0,01 m^3/s). Em relação ao porte dos corpos receptores, o Rio Quilombo apresentou maiores valores de vazão (4,4±1,8 m^3/s) e profundidades (1,57±0,3 m), enquanto o Rio Monjolinho, as maiores larguras (11,4±0,9 m) (Tabela 5). No caso dos riachos de referência, no riacho Broa foram observados os maiores valores de vazão, profundidade e largura (0,026±0,013 m^3/s, 0,5±0,1 m e 1,3±0,1 m, respectivamente) em comparação com o riacho Canchim (Tabela 6).

A temperatura foi superior nos corpos receptores (21,3±3,4°C) em comparação aos riachos de referência (19,4±2,5°C). O pH refletiu meio ácido a neutro nos ambientes analisados, com valores superiores nos corpos receptores (6,9±0,9) aos observados nos riachos de referência (5,5±1,7). No caso da turbidez, ela também foi superior para os corpos receptores (25,8±33,6) em comparação aos riachos de referência (8,2±8,9). Da mesma forma, a condutividade elétrica foi em média 10 vezes superior nos corpos receptores (149±82 µS/cm) que nos riachos de referência (15±9 µS/cm). Concentrações ambientais de NH_4-N, NO_3-N e SRP (i.e., a montante da ETE ou anterior à adição de nutrientes) foram até 100 vezes superiores nos corpos receptores de efluentes (1250±1684 µg/L, 3±2,5 mg/L e 93±110 µg/L, respectivamente) que nos riachos de referência (15±12 µg/L, 0,5±0,4 mg/L e 10±7 µg/L, respectivamente) (Tabela 5 e Tabela 6).

Tabela 5. Médias ± desvio padrão das variáveis hidrodinâmicas, físico-químicas e concentrações de nutrientes dos corpos receptores de ETE obtido ao longo das coletas. Montante e jusante são os valores no ponto de amostragem a montante da Estação de Tratamento de Esgotos (ETE) e no primeiro ponto de amostragem a jusante da ETE. SRP: P solúvel reativo, NID = NO_3-N + NH_4-N, DOC: carbono orgânico dissolvido. Cond.: condutividade elétrica. A coluna "Média" é referente a média de todos valores medidos nos três corpos receptores a montante das ETEs.

Variável	**Monjolinho**		**Pinheiros**		**Quilombo**		**Média**
	montante	jusante	montante	jusante	montante	jusante	
Vazão (m^3/s)	1,5±0,9	2,5±0,9	0,3±0,1	0,4±0,1	4,4±1,8	3,7±1,8	2,1±2
Largura (m)	11,4±4,4	ND	7,9±0,8	ND	8,8±0,8	ND	9,3±2,9
Profundidade (m)	0,3±0,1	ND	0,1±0,01	ND	1,0±0,3	ND	0,5±0,4
Temperatura (ºC)	21,2±2,5	22,7±2,6	20,8±4,5	23,4±3,1	21,9±3,7	24,3±3,8	25,8±3,4
Cond. (µS/cm)	197±53	359±73	206±20	442,0±39,8	44±7	47,0±6,9	149±82,5
pH	6,9±0,2	7,2±02	7,5±1,3	7,0±0,7	6,4±0,5	5,9±0,3	6,9±0,9
Turbidez (UNT)	15,8±9,3	27,9±16,8	44,1±55,0	40,0±75,6	17,5±13,6	24,9±12,8	25,8±33,6
DOC (mg/L)	9,1±3,7	34,4±11,2	8,25±6,7	45,2±17,8	ND	ND	5,5±3,1
NH_4-N (mg/L)	3,2±1,5	8,2±4,5	0,5±0,6	8,2±4,2	0,02±0,01	0,05±0,02	1,25±1,7
NO_3-N (mg/L)	2,9±2,4	2,4±2,0	5,2±1,7	4,9±0,9	0,7±0,3	0,6±0,3	3±2,5
SRP (µg/L)	193±126	51±38	76±75	878±709	11±9	7±3	93±110
NID:SRP	87±124	273±167	196±209	21±13	233±212	721±323	196±208

ND: não disponível.

Tabela 6. Médias ± desvio padrão das variáveis hidrodinâmicas, físico-químicas e concentrações de nutrientes dos trechos de riachos de referência obtidos ao longo das coletas amostrais. SRP: P solúvel reativo, NID = NO_3-N + NH_4-N. A coluna "Média" é referente a média de todos valores medidos nos trechos de referência anteriormente à adição de nutrientes.

Variável	**Broa**	**Canchim**	**Média**
Vazão (m^3/s)	0,026±0,0,13	0,004±0,001	0,015±0,014
Largura (m)	1,3±0,1	1,2±0,4	1,2±0,3
Profundidade (m)	0,5±0,1	0,1±0,001	0,3±0,2
Temperatura (ºC)	19,6±2,8	19,3±2,6	19,4±2,5
Cond. (µS/cm)	7,0±2,2	23,4±4,8	15,2±9,3
pH	5,0±2,4	5,9±0,5	5,5±1,7
Turbidez (UNT)	7,1±2,8	9,2±3,1	8,2±8,9
NH_4-N (µg/L)	10±2,9	24,2±11,6	13,4±12,41
NO_3-N (µg/L)	457±56	460±51	600±50
SRP (µg/L)	5±2,4	15,6±6,0	8,0±7,32
NID:SRP	75,5±88,6	25,75±75,7	50,6±35,2

O efeito do lançamento dos efluentes das ETEs impactou de maneira diferente as variáveis ambientais e hidrodinâmicas nos corpos receptores. Os efluentes foram capazes de elevar as vazões observadas a montante de 4 a 240%. Nos rios Monjolinho e Pinheiros, a razão RR foi significativa para a vazão (p = 0,026 e 0,036, respectivamente), ao passo que no Rio Quilombo, o log (RR) foi igual a 0 (Tabela 6). Neste caso, a vazão oriunda da ETE Santa Eudóxia não foi capaz de modificar significativamente a vazão do Rio Quilombo, portanto, considerou-se não ser possível observar os efeitos desta ETE sobre esse corpo receptor. Por outro lado, a contribuição da vazão de lançamento da ETE Monjolinho para a vazão total do corpo receptor foi superior (log RR = 0,466) que a ETE Pinheirinho (log RR = 0,312) (Tabela 6), por causa da elevada vazão de efluentes lançados em relação ao porte do corpo receptor.

Tabela 7. Resultados dos testes t para os efeitos do lançamento de efluentes das ETEs sobre as variáveis hidrodinâmicas, físico-químicas e concentrações de nutrientes para o Rio Monjolinho, Ribeirão Pinheiros e Rio Quilombo. Foram utilizados os valores no ponto de amostragem a montante da Estação de Tratamento de Esgotos (ETE) e no 1º ponto a jusante da ETE. O log (razão de resposta) (RR) foi calculado como o log (valor a jusante/valor a montante) para cada variável para todas as coletas amostrais (n = 5). SRP: P solúvel reativo, NID = NO_3-N + NH_4-N. Estão destacados os casos em que p < 0,05.

Variável	**Monjolinho**			**Pinheiros**			**Quilombo**		
	log (RR)	t	p	log (RR)	t	p	log (RR)	t	p
Vazão	0,466	3,456	**0,026**	0,312	3,087	**0,036**	*	*	*
Temperatura	0,072	5,414	**0,005**	0,108	2,841	**0,046**	0,005	1,033	0,360
Condutividade	0,548	3,369	**0,028**	0,778	16,01	**p<0,001**	0,0677	3,376	**0,027**
pH	0,036	3,796	**0,019**	-0,098	-1,876	**0,013**	-0,057	-1,889	0,130
Turbidez	0,706	5,276	**0,006**	1,076	1,423	**0,022**	0,258	0,757	0,490
DOC	0,511	4,287	**0,002**	0,974	6,127	**0,001**	ND	ND	ND
NH_4-N	0,880	5,227	**0,006**	3,090	6,286	**0,003**	1,131	1,845	0,138
NO_3-N	-0,209	-1,77	0,151	-0,10	-0,074	0,944	0,006	0,167	0,875
SRP	-1,091	-2,768	**0,049**	2,692	4,769	**0,008**	-0,137	-0,472	0,661
NID:SRP	1,674	3,528	**0,024**	-1,849	-3,366	**0,028**	0,189	0,638	0,557

* log (RR) igual a 0; ND: não disponível.

No caso da temperatura, o efeito dos efluentes das ETEs foi significativo para o aumento dessa variável no Rio Monjolinho e no Ribeirão Pinheiros (p = 0,005 e 0,046, respectivamente) (Tabela 7). Em média, foram observados incrementos respectivos de 2°C e 1,5°C na temperatura a jusante em comparação à montante dessas ETEs. Em relação à condutividade elétrica, o log RR foi significativamente diferente de 0 para o Rio Monjolinho e Ribeirão Pinheiros. Para esta variável foram observados aumentos de 20 a 292 µS/cm a jusante dessas ETEs (Tabela 7).

O lançamento de efluentes das ETEs foi significativo para a mudança do pH a jusante das ETEs Monjolinho e Pinheirinho (p = 0,019 e 0,013, respectivamente) (Tabela 7). No Rio Monjolinho, foram observados aumentos no pH a jusante da ETE (6,9±0,2 para 7,2±0,2), enquanto no Ribeirão Pinheiros, observou-se redução do pH (7,5±1,3 para 7,0±0,7) com o lançamento (Tabela 5). Nos corpos receptores, o efeito dos efluentes lançados foi significativo para turbidez (Tabela 7), sendo observados aumentos nos valores dessa variável a jusante das ETEs Monjolinho e Pinheirinho (Tabela 5). Os efluentes também tiveram efeito significativo sobre as concentrações de DOC a jusante das ETEs no Rio Monjolinho (p = 0,002) e Ribeirão Pinheiros (p = 0,001) (Tabela 7). Foram observados incrementos nas concentrações de DOC a jusante do lançamento, especialmente no Ribeirão Pinheiros (log (RR) médio = 0,974, Tabela 7), onde o efluente foi capaz de aumentar as concentrações ambientais de DOC em até 9 vezes a jusante da ETE.

As concentrações de SRP foram significativamente alteradas com o lançamento de efluentes no Rio Monjolinho ($p = 0,049$) e no Ribeirão Pinheiros ($p = 0,008$) (Tabela 7), porém com efeitos antagônicos para cada corpo receptor. No Rio Monjolinho, as concentrações de SRP foram reduzidas a jusante da ETE em todas as coletas com exceção da coleta de março de 2020, quando o sistema responsável pela remoção de P (coagulação, floculação e flotação por ar dissolvido) não estava plenamente em funcionamento (informações repassadas pela equipe da ETE). Isso indica que, no geral, a ETE Monjolinho diluiu as concentrações de SRP transportadas pelo Rio Monjolinho. No caso do Ribeirão Pinheiros, as concentrações de SRP foram sempre significativamente superiores a jusante da ETE (Tabela 7), indicando que os efluentes contribuíram para a elevação das concentrações a jusante da ETE e as transformações desse nutriente no corpo receptor.

No caso das formas dissolvidas de N, o NO_3-N foi a forma dominante a montante da ETE para todos os corpos receptores analisados. As maiores concentrações a montante foram observadas no Ribeirão Pinheiros (5,2±2,4 mg/L) em comparação ao Rio Monjolinho (2,8±2,4 mg/L) e Rio Quilombo (0,6±0,3 mg/L). Em 70% das coletas, a concentração de NO_3-N foi reduzida a jusante das ETEs. No Rio Monjolinho, por exemplo, os lançamentos foram capazes de reduzir em até 50% as concentrações de NO_3-N a jusante das ETEs em quatro das cinco coletas realizadas. Da mesma forma, no Ribeirão Pinheiros foram observadas concentrações até 30% menores a jusante da ETE em comparação à montante em três das cinco coletas. Apesar disso, em ambos os corpos receptores os efluentes não foram significativos para as alterações significativas das concentrações de NO_3-N ($p > 0,05$; Tabela 7). No caso do NH_4-N, os efluentes das ETEs Monjolinho e Pinheirinho aumentaram significativamente as concentrações de NH_4-N nos corpos receptores ($p = 0,006$ e $0,003$, respectivamente. Tabela 7). Foram observados aumentos significativos especialmente no Ribeirão Pinheiros (4-54 vezes) em comparação ao Rio Monjolinho (2-4 vezes). O motivo por trás disso é que no Rio Monjolinho as concentrações de NH_4-N a montante da ETE (3,2±1,5 mg/L) foram em média 6 vezes superiores em comparação às do Ribeirão Pinheiros (0,5±0,6 mg/L).

Com relação às concentrações de nutrientes nos efluentes (saída da ETE), as concentrações de SRP observadas foram maiores na ETE Pinheirinho (3±3 mg/L) em comparação às ETEs Santa Eudóxia (1,4±1,3 mg/L) e Monjolinho (0,3±0,8 mg/L). No caso do NO_3-N, foram observadas concentrações maiores lançadas pela ETE Pinheirinho (6,8±1,9 mg/L) que as ETEs Monjolinho (3,9±4,0 mg/L) e Santa Eudóxia

(3,4±1,6 mg/L). Por fim, foram observadas concentrações de NH_4-N efluente superiores na ETE Monjolinho (29±14 mg/L) em comparação as ETEs Santa Eudóxia (22±13 mg/L) e Pinheirinho (11±6 mg/L). Para todas as ETEs as concentrações de NH4-N foram as maiores dentre todas as formas de nutrientes analisadas.

Com relação à razão estequiométrica NID:SRP, os maiores valores a montante da ETE foram observados no Rio Quilombo (233±212) seguido pelo Ribeirão Pinheiros (197±209) e Rio Monjolinho (87±125). O RR dessa relação diferiu de 0 para o Rio Monjolinho ($p = 0,024$) e Ribeirão Pinheiros ($p = 0,028$), enquanto o Rio Quilombo não apresentou diferença significativa de razões ($p = 0,557$. Tabela 7). Isso sugere alterações significativas na razão NID:SRP para os dois primeiros corpos receptores, ao passo que nenhum efeito foi observado sobre essa variável no Rio Quilombo. No Rio Monjolinho, a razão NID:SRP aumentou a jusante da ETE (log RR = 1,88), enquanto no Ribeirão Pinheiros ela foi reduzida ao longo das coletas (log RR = -1,92).

A diluição do efluente é um dos mecanismos responsáveis pela atenuação das cargas lançadas pela ETE e nesta pesquisa, ela foi analisada por meio das concentrações de Cl^- ao longo do trecho a jusante da ETE (Equação 4). A diluição do efluente lançado no corpo receptor (relação da concentração de Cl^- entre o primeiro e último pontos de amostragem) foi de <10% a 71% em todos os locais e datas de amostragem (ANEXO 2). No caso do Rio Quilombo, a vazão de lançamento foi rapidamente diluída pela vazão do corpo receptor (diluição de 100%), não sendo possível observar padrões longitudinais de concentrações a jusante dessa ETE. Nos demais corpos receptores, a diluição foi em média superior no Ribeirão Pinheiros (48±8%) em comparação com o Rio Monjolinho (40±19%). A maior % de diluição (71%) foi observada no Rio Monjolinho durante a coleta de julho de 2021, cerca de 12 h após um evento de precipitação. Já no Ribeirão Pinheiros, as coletas com as maiores % de diluição (57,33 e 52,17%) não estiveram associadas a eventos de precipitação, porém elas ocorreram em épocas nas quais elevada pluviosidade é esperada (março de 2020 e março de 2019, respectivamente).

4.3. Retenção de nutrientes em corpos receptores e em riachos de referência

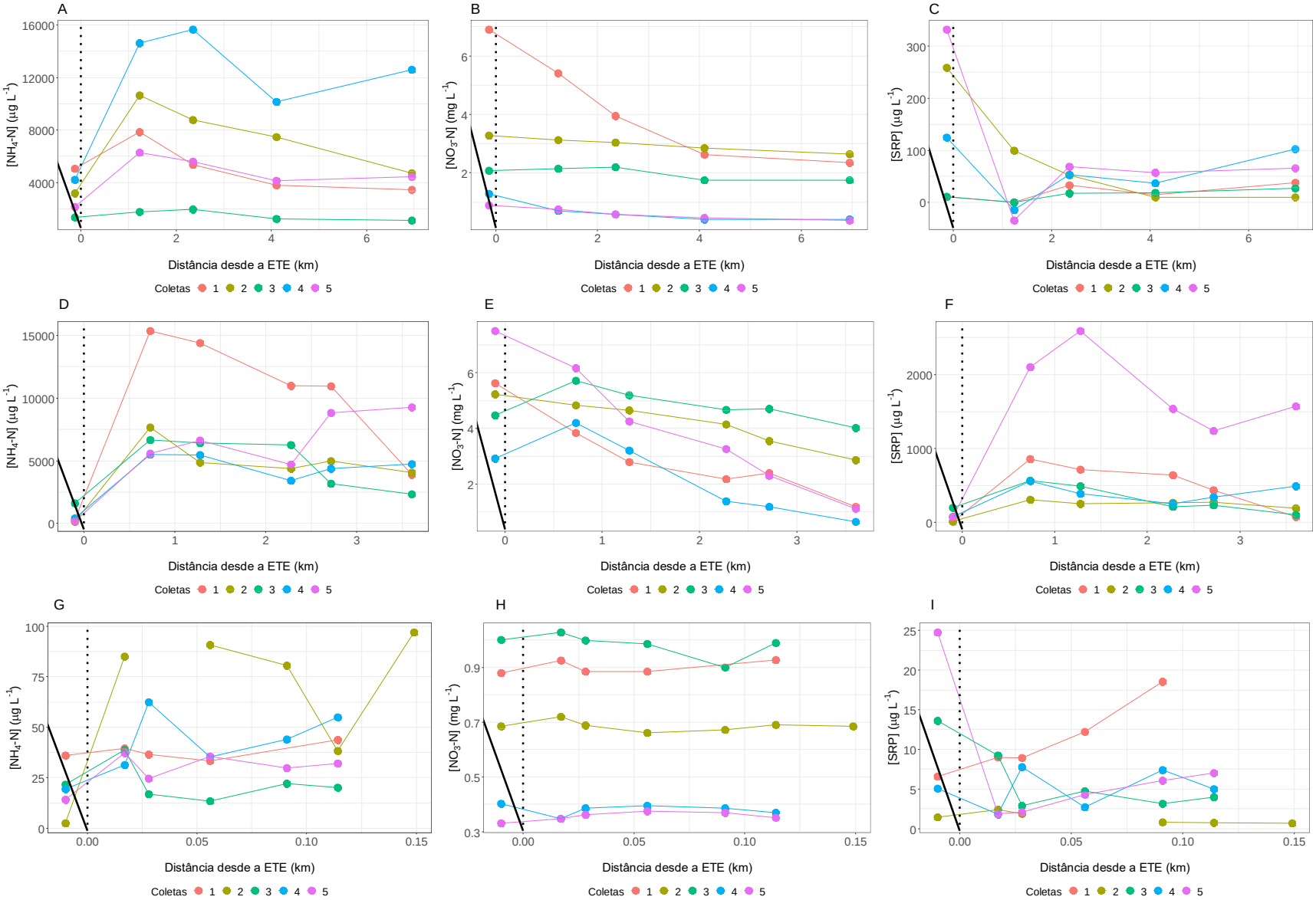
Nos casos em que as concentrações de nutrientes decaíram significativamente ao longo do trecho a jusante das ETEs ($k < 0$, Tabela 8 e Figura 8), foram obtidos valores positivos para $S_{W\text{-}net}$ e $V_{f\text{-}net}$, indicando retenção líquida de nutrientes. $S_{W\text{-}net}$ positivos

para NO_3-N e NH_4-N variaram entre 1,2 e 13,6 km e 1,5 e 12,6 km, respectivamente, ao passo que para o SRP, $S_{W\text{-}net}$ variou entre 1,2 e 7,5 km (Tabela 8). $V_{f\text{-}net}$ positivas para NO_3-N e NH_4-N variaram entre 0,7 e 2,5 mm/min e 0,4 e 4,1 mm/min, respectivamente, enquanto para o SRP a variação foi entre 0,2 e 10,2 mm/min (Tabela 8). Entre os corpos receptores, o Ribeirão Pinheiros apresentou em média $S_{W\text{-}net}$ mais curtas para o NH_4-N (2,6±1,1 km) e NO_3-N (2,2±0,6 km) em comparação ao Rio Monjolinho (7,2±3,2 e 7,8±3,5 km, respectivamente), sugerindo que formas dissolvidas de N oriundas da ETE Pinheirinho percorreram menores distâncias até serem removidos da coluna da água. Na única coleta em que foi possível estimar a retenção do SRP no Rio Monjolinho (julho de 2019), $S_{W\text{-}net}$ foi mais curta (2,2 km) que a média observada para o Ribeirão Pinheiros (3,4±2,6 km). Os valores de $V_{f\text{-}net}$, por outro lado, sugeriram que a demanda por NH_4-N, NO_3-N e SRP foi superior no Rio Monjolinho (2,19±0,79 mm/min, 1,88±0,26 mm/min e 10,2 mm/min, respectivamente) em comparação ao Ribeirão Pinheiros (1,40±0,79 mm/min, 1,29±0,48 mm/min e 0,59±1,7 mm/min, respectivamente). No ANEXO 3 encontram-se os gráficos dessas regressões lineares utilizadas para as estimativas das métricas de retenção nos corpos receptores.

Tabela 8. Resultados das regressões lineares usadas para estimar as distâncias líquidas de retenção de nutrientes em corpos receptores de efluentes ($S_{W\text{-}net}$, em km) e velocidades líquidas de retenção ($V_{f\text{-}net}$ em mm/min) com base no coeficiente de decaimento de primeira ordem (k, Equações 6-8). R^2 é o coeficiente de determinação da regressão linear do $S_{W\text{-}net}$. NC: nenhuma mudança significativa na concentração observada (aumento/decréscimo/constante) ao longo do trecho estudado. SRP: P solúvel reativo.

Corpos receptores	**Coleta**	**NH_4-N**				**NO_3-N**				**SRP**			
		k	R^2	$S_{W\text{-}net}$	$V_{f\text{-}net}$	k	R^2	$S_{W\text{-}net}$	$V_{f\text{-}net}$	k	R^2	$S_{W\text{-}net}$	$V_{f\text{-}net}$
Monjolinho	Mar/19	-0,136	0,81	7,37	1,85	-0,142	0,86	7,01	1,94	NC	NC	NC	NC
	Jul/19	-0,182	0,99	5,47	4,07	-0,073	0,95	13,63	1,63	-0,458	0,79	2,18	10,20
	Mar/20	-0,198	0,89	5,05	2,54	-0,146	0,91	6,84	1,88	NC	NC	NC	NC
	Dez/20	-0,079	0,34	NC	NC	-0,133	0,66	7,50	1,16	NC	NC	NC	NC
	Jun/21	-0,187	0,88	5,34	1,57	-0,239	0,96	4,17	2,01	NC	NC	NC	NC
Pinheiros	Mar/19	-0,428	0,78	2,34	2,99	-0,355	0,87	2,81	2,49	-0,733	0,75	1,36	5,13
	Jul/19	-0,387	0,93	2,58	0,68	-0,397	0,96	2,52	0,70	-0,333	0,89	3,00	0,58
	Mar/20	-0,672	0,97	1,49	2,11	-0,410	0,93	2,44	1,29	-0,885	0,94	1,13	2,78
	Dez/20	-0,253	0,51	3,94	0,44	-0,834	0,96	1,20	1,45	-0,226	0,28	4,40	0,39
	Jun/21	0,215	0,33	-4,65	-0,37	-0,505	0,94	1,97	0,88	-0,134	0,33	7,46	0,23
Quilombo	Mar/19	0,222	0,09	NC	NC	0,005	0,00	NC	NC	0,730	0,00	NC	NC
	Jul/19	0,002	0,00	NC	NC	0,00	0,01	NC	NC	0,00	0,00	NC	NC
	Mar/20	2,366	0,00	NC	NC	0,599	0,26	NC	NC	1,057	0,00	NC	NC
	Dez/20	0,55	0,00	NC	NC	1,08	0,39	NC	NC	10,55	0,23	NC	NC
	Jun/21	7,65	0,38	NC	NC	10,22	0,93	NC	NC	30,3	0,93	NC	NC

Figura 8. Variação das concentrações de NH_4-N, NO_3-N e SRP corrigidas pela diluição do cloreto, a montante e a jusante da Estação de Tratamento de Esgoto (ETE) (indicada pelas linhas pontilhadas) para os pontos de amostragem no **(A-C)** Rio Monjolinho, **(D-F)** Ribeirão Pinheiros e **(G-I)** Rio Quilombo. Coletas: 1 (Mar/19), 2 (Jul/19), 3 (Mar/20), 4 (Dez/20) e 5 (Jul/21).



As concentrações de nutrientes não se alteraram de forma significativa ao longo do trecho à jusante da ETE em 10% das combinações local-data de amostragem para o NH_4-N e 40% para o SRP (Tabela 8). A ausência da retenção de nutrientes foi relacionada tanto ao aumento das concentrações e produção de nutrientes (*k > 0*, e.g., para NH_4-N em julho de 2021 no Ribeirão Pinheiros, Figura 8) como a falta de um padrão longitudinal claro ao longo do trecho (e,g., NH_4-N em dezembro de 2021 no Rio Monjolinho, Figura 8). No caso do Rio Monjolinho, as baixas concentrações de SRP lançadas pela ETE foram rapidamente diluídas pelo corpo receptor (Figura 8C), o que não possibilitou a estimativa da retenção para a maioria das coletas. Da mesma forma, os efluentes da ETE Santa Eudóxia também não aumentaram significativamente as concentrações no Rio Quilombo para nenhuma forma de nutriente analisada (Figura 8G-I), não sendo possível estimar a retenção para nenhum caso neste corpo receptor.

No caso dos riachos de referência, houve um decaimento significativo de concentrações em 90% das coletas para o NH_4-N, 50% para o NO_3-N e em 80% para o SRP. Os valores de S_W foram inferiores (na ordem de metros) em comparação aos de $S_{W\text{-}net}$ (na ordem de km) (Tabela 8 eTabela **9**). S_W para o NH_4-N e NO_3-N variou entre 31,2 e 216,8 m e 20,6 e 735 m, respectivamente (Tabela 9), ao passo que para o SRP, S_W variou entre 37,9 e 78,3 m. Para todos os casos, o riacho Broa (69,5±4,9 m, 42,2±30,6 m e 220,7±244,6 m para NH_4-N, NO_3-N e SRP, respectivamente) apresentou S_W mais curtas em comparação ao riacho Canchim (152,1±104,7 m, 487,6±214,3 m e 274,6±133,9 m para NH_4-N, NO_3-N e SRP, respectivamente) (Tabela 9). Da mesma forma, V_f para o riacho Broa (13,9±2,8 mm/min, 30,7±31,7 mm/min e 10,5±11,7 mm/min para NH_4-N, NO_3-N e SRP, respectivamente) também foi em média superior ao riacho Canchim (2,4±2,8 mm/min, 0,4±0,1 mm/min e 0,9±0,6 mm/min para NH_4-N, NO_3-N e SRP, respectivamente) (Tabela 9). Juntos esses resultados indicam que as três formas de nutrientes percorrem menores distâncias antes da sua remoção no riacho Broa, e que neste riacho existe, provavelmente, uma maior demanda biológica por nutrientes em comparação ao riacho Canchim. Nos casos em que não foi possível estimar a retenção de nutrientes, não houve padrão consistente nas concentrações (e.g., aumento/decréscimo/constante) a jusante do ponto de adição. Para nenhum caso foi observada produção significativa de nutrientes (i.e., $k > 0$). No ANEXO 4 encontram-se os gráficos das regressões lineares utilizadas para as estimativas dessas métricas de retenção nos riachos de referência.

Tabela 9. Resultados das regressões lineares usadas para estimar a distância (S_W em metros) e velocidade de retenção (V_f em mm/min) em riachos de referência com base no coeficiente de decaimento de primeira ordem (k, Equações 6-8). R_2 é o coeficiente de determinação. NC: nenhuma mudança significativa na concentração observada ao longo do trecho estudado.

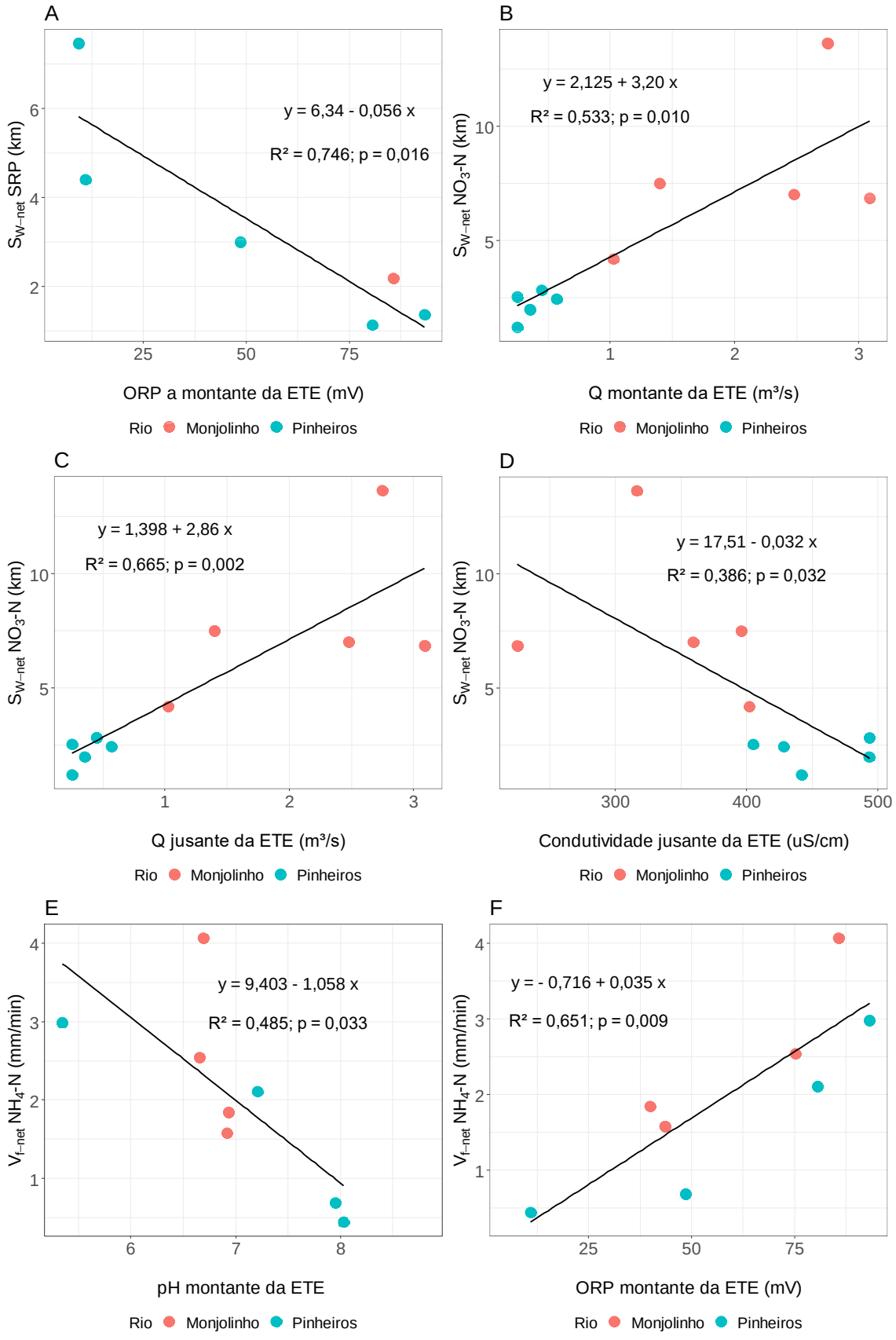
Riacho	Coleta	NH_4-N				NO_3-N				SRP			
		k	R^2	S_W	V_f	k	R^2	S_W	V_f	k	R^2	S_W	V_f
Broa	Mar/19	-0,015	0,49	67,3	15,7	0	0	NC	NC	-0,027	0,10	37,9	27,9
	Jul/19	-0,015	0,87	67,5	7,9	-0,016	0,48	63,9	8,3	-0,011	0,96	95,1	5,6
	Mar/20	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
	Dez/20	-0,013	0,98	76,8	14,3	-0,048	0,80	20,6	53,2	-0,006	0,64	171,6	6,4
	Jun/21	-0,015	0,34	66,3	17,8	-0,005	0,07	NC	NC	-0,001	0,89	578,3	2,0
Canchim	Mar/19	-0,032	0,27	31,2	5,7	-0,002	0,20	369,8	0,5	-0,009	0,92	109,4	1,6
	Jul/19	-0,004	0,42	216,8	0,5	-0,003	0,96	358,1	0,3	-0,003	0,85	342,2	0,3
	Mar/20	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
	Dez/20	-0,005	0,67	208,2	1,1	-0,001	0,94	735,0	0,3	-0,004	0,95	230,7	1,0
	Jun/21	0,001	0,05	NC	NC	0,00	0,01	NC	NC	-0,002	0,96	416,1	0,5

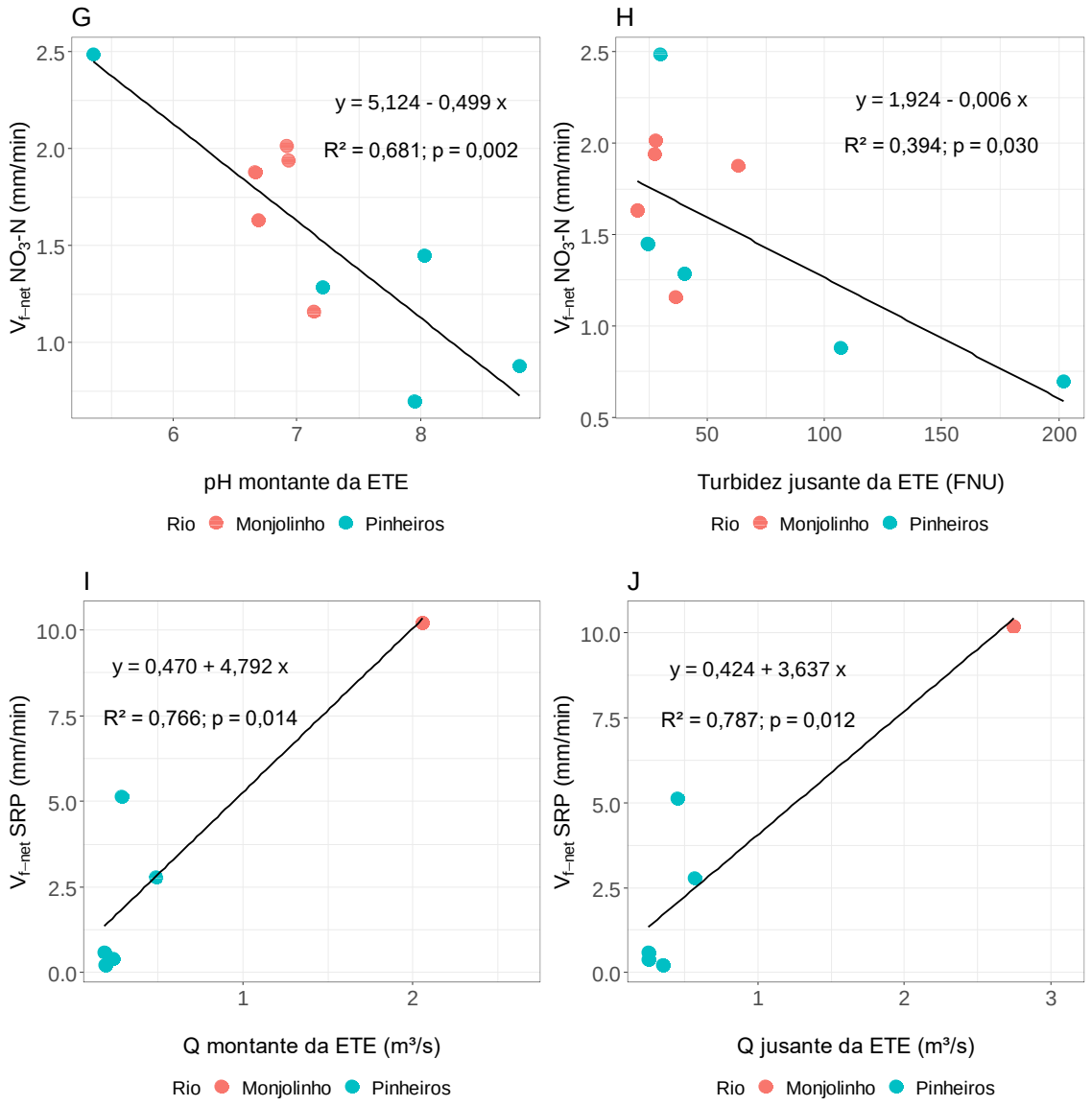
*As coletas não foram realizadas por conta das restrições decorrentes da pandemia.

Quando comparadas, as distâncias de retenção foram significativamente maiores em corpos receptores (i.e., $S_{W\text{-}net}$) que em riachos de referência (i.e., S_W) para o NH_4-N (teste t unicaudal de duas amostras, $p = 0,0003$), NO_3-N ($p = 0,001$) e SRP ($p = 0,013$). Esse resultado sugere um elevado potencial de exportação e transporte de nutrientes para jusante em corpos da água que recebem lançamentos de efluentes de ETEs. Por outro lado, a velocidade de retenção (i.e., V_f e $V_{f\text{-}net}$) não diferiu significativamente para o NO_3-N (test t de duas amostras, $p = 0,578$) e para SRP ($p = 0,608$), ao passo que para o NH_4-N, observou-se que a média nos riachos de referência foi superior que nos corpos receptores ($p = 0,019$). Isso sugere que a demanda por SRP e NO_3-N não diferiu significativamente entre os ambientes analisados, e que nos riachos de referência existe uma maior demanda por NH_4-N que nos corpos receptores.

Algumas correlações entre as métricas de retenção, variáveis físico-químicas e hidrodinâmicas foram testadas, e as que apresentaram resultados significativos (i.e., $p < 0,05$) serão apresentadas. Reduções da $S_{W\text{-}net}$ para o SRP estiveram relacionadas com o aumento de ORP a montante da ETE (Figura 9A). $S_{W\text{-}net}$ para o NO_3-N aumentou com vazões a montante (Figura 9B) e a jusante das ETEs (Figura 9C). O aumento da condutividade a jusante, em contrapartida, esteve relacionado com a redução de $S_{W\text{-}net}$ para o NO_3-N (Figura 9D). $V_{f\text{-}net}$ para o NH_4-N diminuiu com o aumento do pH a montante (Figura 9E) e aumentou com o ORP a montante do lançamento da ETE (Figura 9F). $V_{f\text{-}net}$ para o NO_3-N diminuiu com os aumentos do pH a montante (Figura 9G) e da turbidez a jusante da ETE (Figura 9H). Por fim, as vazões a montante (Figura 9I) e a jusante da ETE (Figura 9J) estiveram relacionadas com o aumento de $V_{f\text{-}net}$ para o SRP.

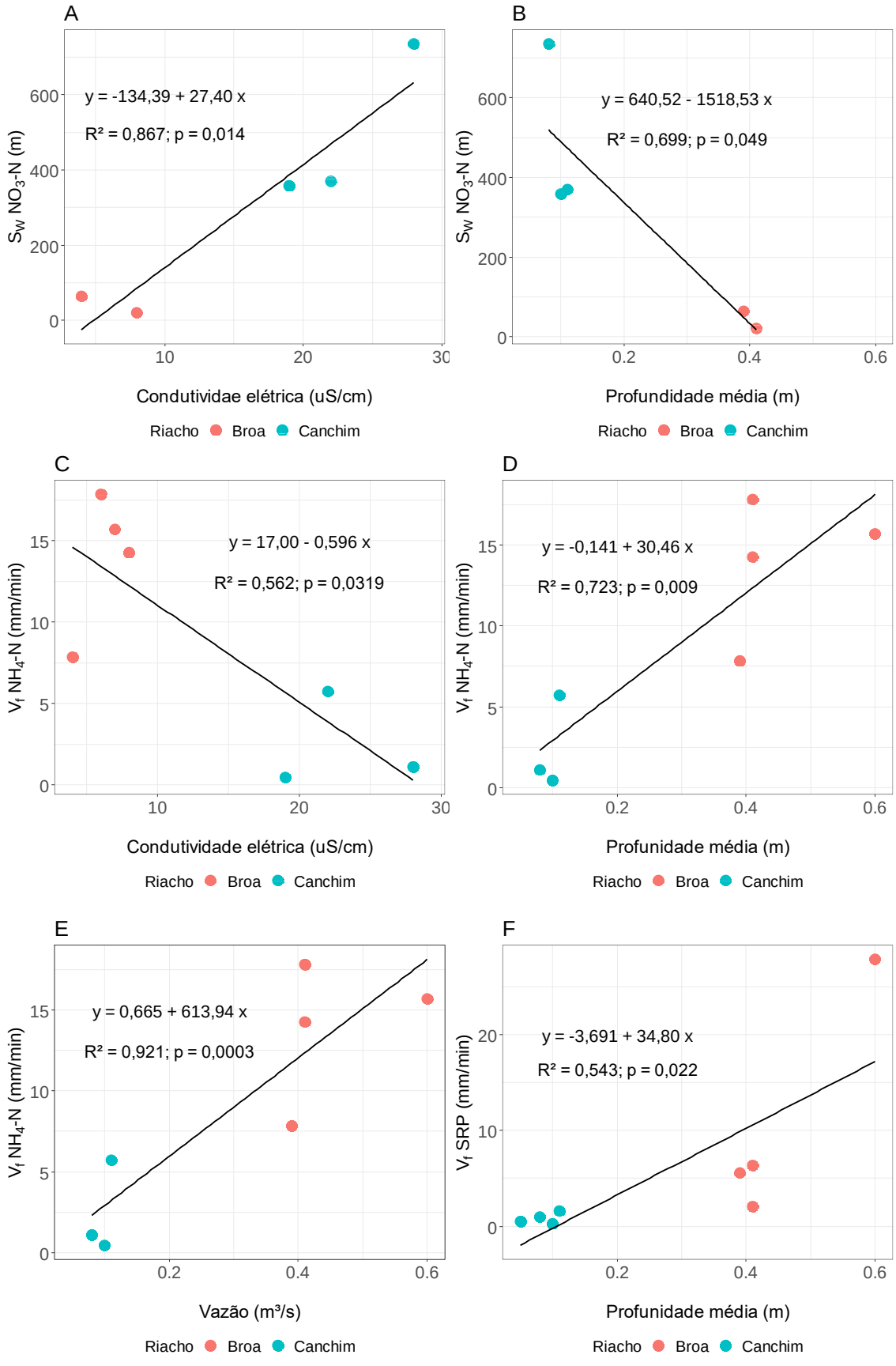
Figura 9. Relações observadas entre as métricas de retenção $S_{W\text{-}net}$ e $V_{f\text{-}net}$ do SRP, NH_4-N e NO_3-N e as variáveis físico-químicas e hidrológicas dos corpos receptores estudados (Rio Monjolinho e Ribeirão Pinheiros). Em cada gráfico está indicada a variável explicativa (eixo y) e independente (eixo x). Para cada caso, apresenta-se a equação da regressão linear, o coeficiente de determinação (R^2) e o p-valor (α = 95%).

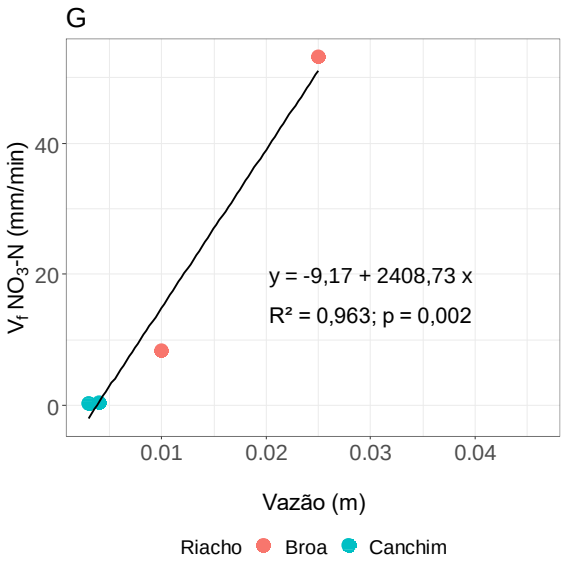




Nos riachos de referência, foi observado menor número de correlações entre as métricas de retenção (i.e., S_W e V_f) e variáveis físico-químicas e hidrodinâmicas em comparação aos corpos receptores. Observou-se que S_W do NO_3-N aumentou com incrementos na condutividade elétrica (Figura 10A) e diminuiu com o aumento da profundidade (Figura 10B). V_f para o NH_4-N diminuiu com aumentos na condutividade elétrica (Figura 10C), e aumentou com incrementos na profundidade (Figura 10D) e vazão (Figura 10E). V_f para o SRP amentou com o incremento da profundidade (Figura 10F), enquanto o V_f para o NO_3-N esteve relacionado com o aumento da vazão (Figura 10G).

Figura 10. Relações encontradas entre as métricas de retenção S_W e V_f do SRP, NH_4-N e NO_3-N e as variáveis físico-químicas e hidrológicas dos riachos de referência estudados (Broa e Canchim). Em cada gráfico está indicado a variável explicativa (eixo y) e independente (eixo x). Para cada caso, apresenta-se a equação da regressão linear, o coeficiente de determinação (R^2) e o p-valor (α = 95%).

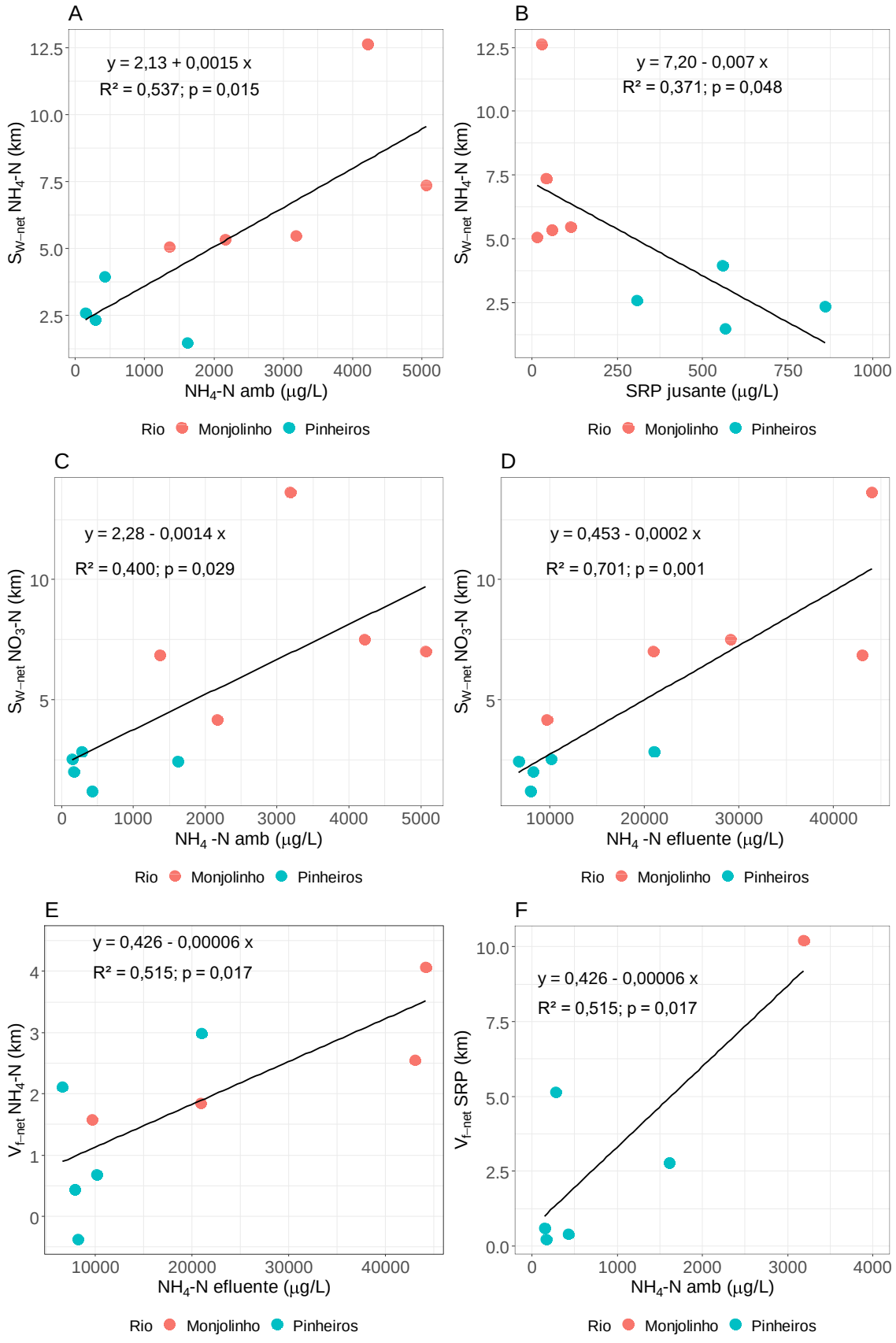


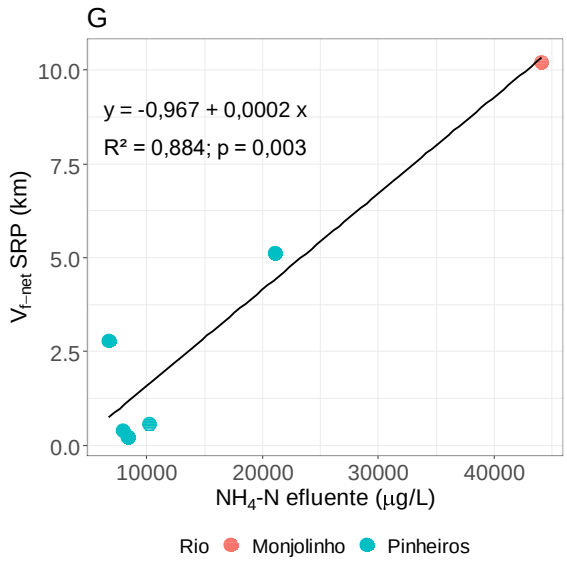


4.3. Influência das concentrações de nutrientes sobre a retenção nos corpos receptores de efluentes e nos riachos de referência

As correlações entre as métricas de retenção e as concentrações de nutrientes em corpos receptores indicaram grande influência das concentrações de NH_4-N a montante da ETE (i.e., NH_4-N amb) e as lançadas pelas ETE (NH_4-N efluente) sobre a retenção das três formas de nutrientes estudadas. Dentre as correlações significativas, $S_{W\text{-}net}$ do NH_4-N aumentou com o incremento de NH_4-N a montante da ETE (Figura 11A) e diminuiu com o aumento de concentrações de SRP a jusante da ETE (Figura 11B). Aumentos na $S_{W\text{-}net}$ para o NO_3-N estiveram relacionados com o aumento de ambas as concentrações de NH_4-N a montante da ETE (Figura 11C) e presente no efluente (Figura 11D). Com relação às velocidades de retenção, $V_{f\text{-}net}$ para o NH_4-N também aumentou com maiores concentrações de NH_4-N efluente (Figura 11E). Além disso, o aumento de $V_{f\text{-}net}$ para o SRP esteve relacionado com aumentos nas concentrações de NH_4-N a montante da ETE (Figura 11F) e no efluente (Figura 11G).

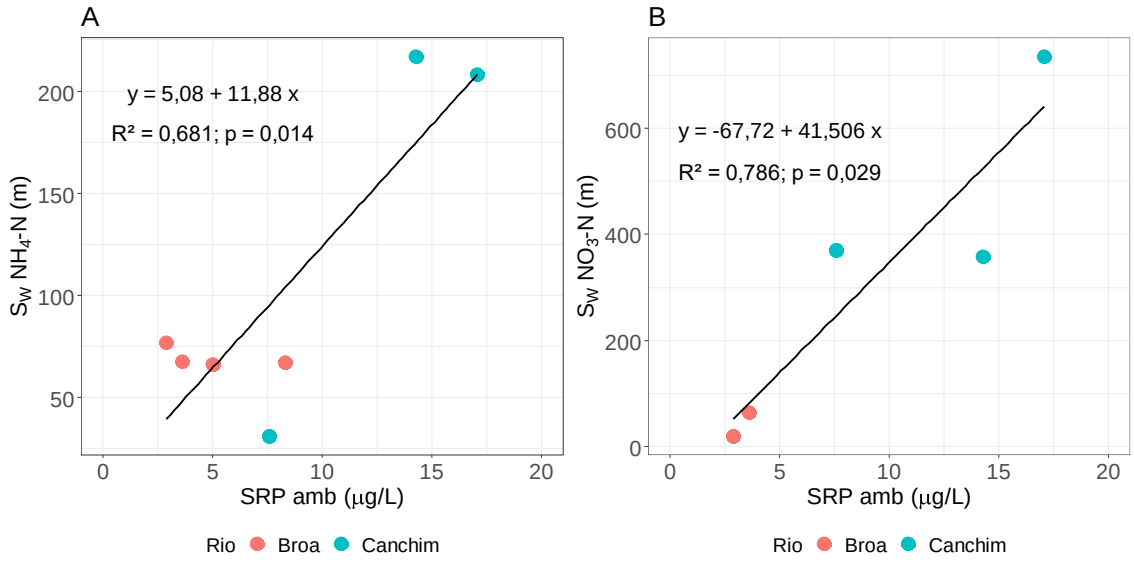
Figura 11. Relações entre as distâncias líquidas de retenção ($S_{W\text{-}net}$) e velocidades líquidas de retenção ($V_{f\text{-}net}$) e as concentrações de NH_4-N, NO_3-N e SRP a montante (amb), jusante da ETE e presentes no efluente para os corpos receptores Rio Monjolinho e Ribeirão Pinheiros. Em cada gráfico está indicado a variável explicativa (eixo y) e independente (eixo x). Para cada caso, apresenta-se a equação da regressão linear, o coeficiente de determinação (R^2) e o p-valor (α = 95%).





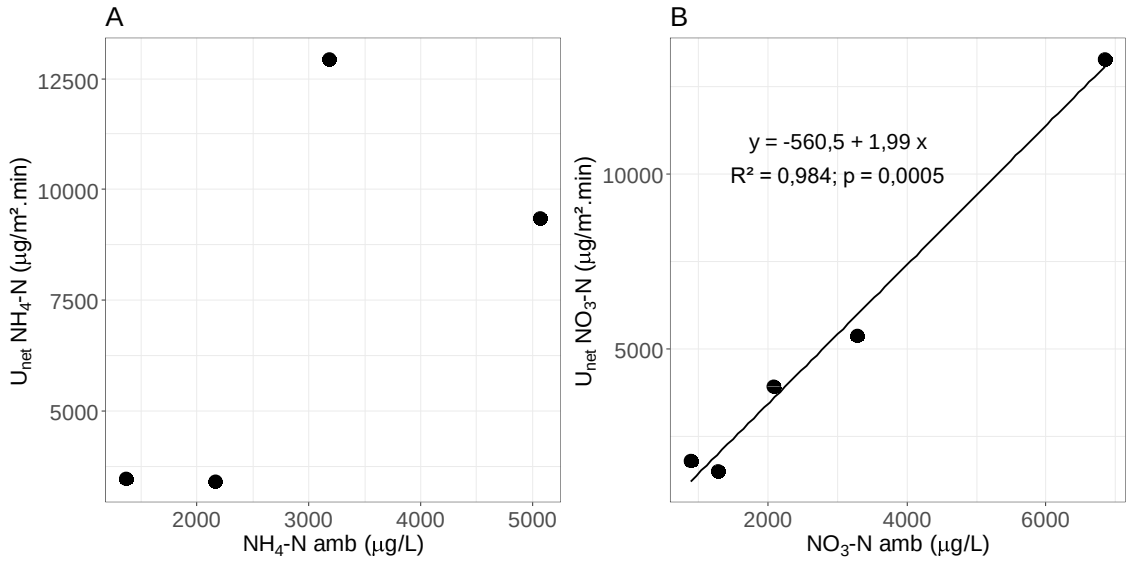
No caso dos riachos de referência, foram encontradas duas relações entre as métricas de retenção e as concentrações de nutrientes. Os resultados indicam que as concentrações de SRP foram determinantes na redução da retenção de ambas as formas de NID. Valores de S_W para o NH_4-N (Figura 8A) e NO_3-N (Figura 8B) aumentaram com o incremento das concentrações de SRP anterior à adição de nutrientes, sugerindo que a presença de SRP pode limitar a retenção das formas dissolvidas de N.

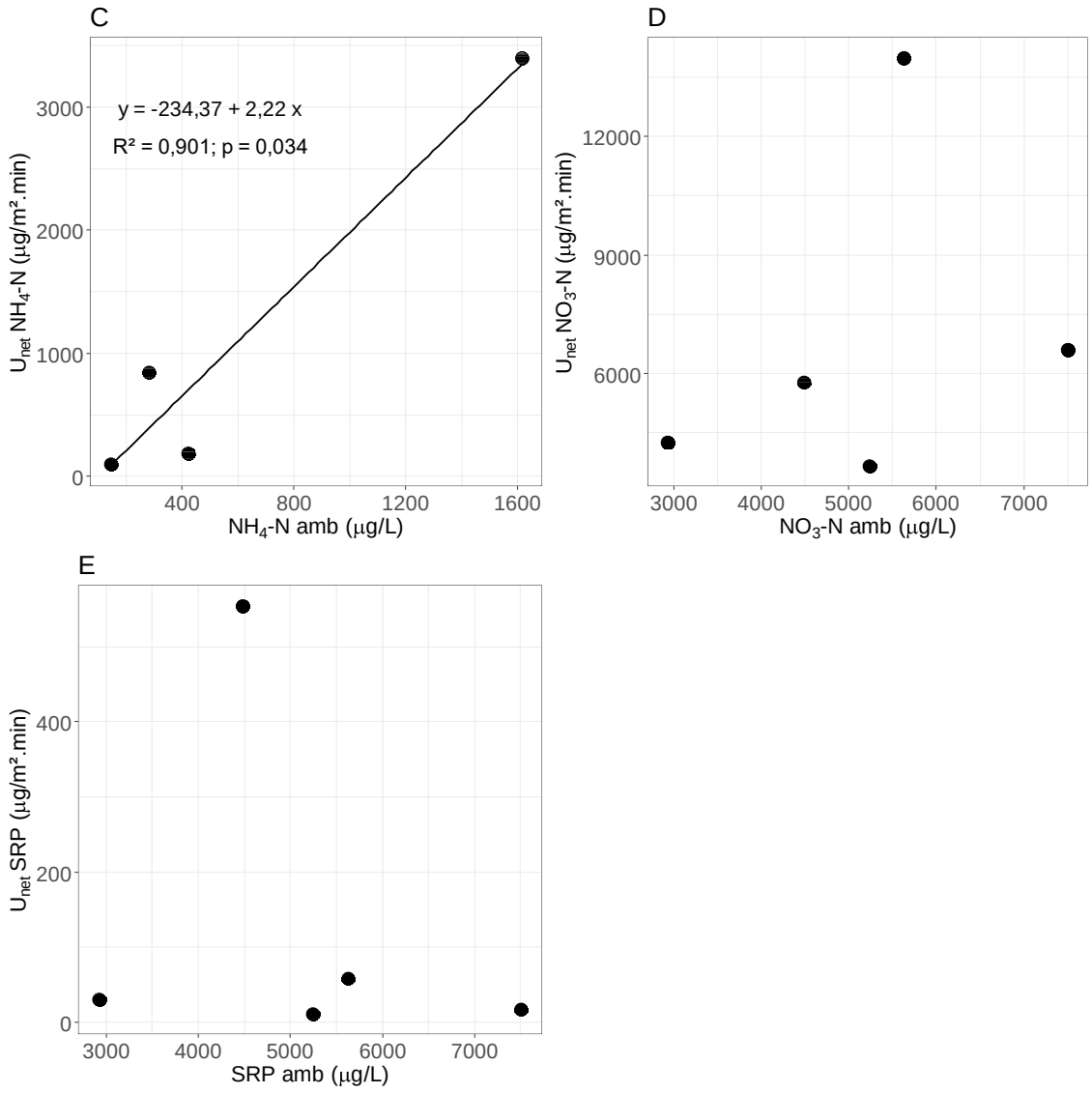
Figura 12. Relações entre as distâncias de retenção (S_W) para o **(A)** NH_4-N e **(B)** NO_3-N e as concentrações ambientais (antes das adições de nutrientes) de SRP nos riachos de referência (Broa e Canchim). Para cada caso, apresenta-se a equação da regressão linear, o coeficiente de determinação (R^2) e o p-valor (α = 95%).



As relações entre as concentrações ambientais de nutrientes e a taxa líquida de retenção (U_{net}) foram avaliadas por meio do ajuste dos modelos cinéticos de Michalies-Menten e de primeira ordem (Figura 12). No caso do Rio Monjolinho, os dados referentes à retenção de SRP não foram utilizados, pois neste corpo receptor, somente em uma coleta foi possível observar retenção (n = 1), o que impossibilitou o ajuste aos modelos avaliados (n > 2). U_{net} e NO_3-N no Rio Monjolinho (Figura 13B), e U_{net} e NH_4-N no Ribeirão Pinheiros (Figura 13C) apresentaram ajustes significativos ao modelo de primeira ordem, sugerindo que o aumento da retenção desses nutrientes é linearmente relacionado com a concentração a montante da ETE. Por outro lado, o ajuste ao modelo de Michaelis-Menten não foi significativo no Rio Monjolinho para o NH_4-N e NO_3-N (p = 0,728 e 0,713, respectivamente), e no Ribeirão Pinheiros, para o NH_4-N (p = 0,888), NO_3-N (p = 0,806) e SRP (p = 0,812). Juntos, esses resultados sugerem que a retenção em ambos os corpos receptores está distante de condições de saturação, contudo no Rio Monjolinho e no Ribeirão Pinheiros a retenção de NO_3-N e NH_4-N, respectivamente, aumentou linearmente com as concentrações desses nutrientes a montante das respectivas ETEs.

Figura 13. Relações entre a taxa líquida de retenção (U_{net}) e as concentrações ambientais de NH_4-N, NO_3-N e SRP (a montante da ETE) para (A-B) Rio Monjolinho, e (C-E) Ribeirão Pinheiros. Nos casos em que houve ajuste significativo do modelo de Michaelis-Menten ou de primeira ordem, apresenta-se a equação da regressão, o coeficiente de determinação (R^2) e o p-valor (α = 0,05).





Da mesma forma que nos corpos receptores, não foram encontradas evidências de saturação de concentrações para os riachos de referência. No caso do riacho Broa, foi observada retenção do NO_3-N em somente duas coletas (n = 2), portanto não foi possível realizar o ajuste dessas funções. O ajuste ao modelo de Michaelis-Menten não foi significativo para o NH_4-N (p = 0,931 e 0,961 para Broa e Canchim, respectivamente), NO_3-N (p = 0,884 para o riacho Canchim) e SRP (p = 0,930 e 0,902 para Broa e Canchim, respectivamente) para nenhum caso. Da mesma forma, os ajustes aos modelos de primeira ordem não foram significativos em nenhum riacho de referência para nenhuma forma de nutriente avaliada.

4.4. Metabolismo aquático

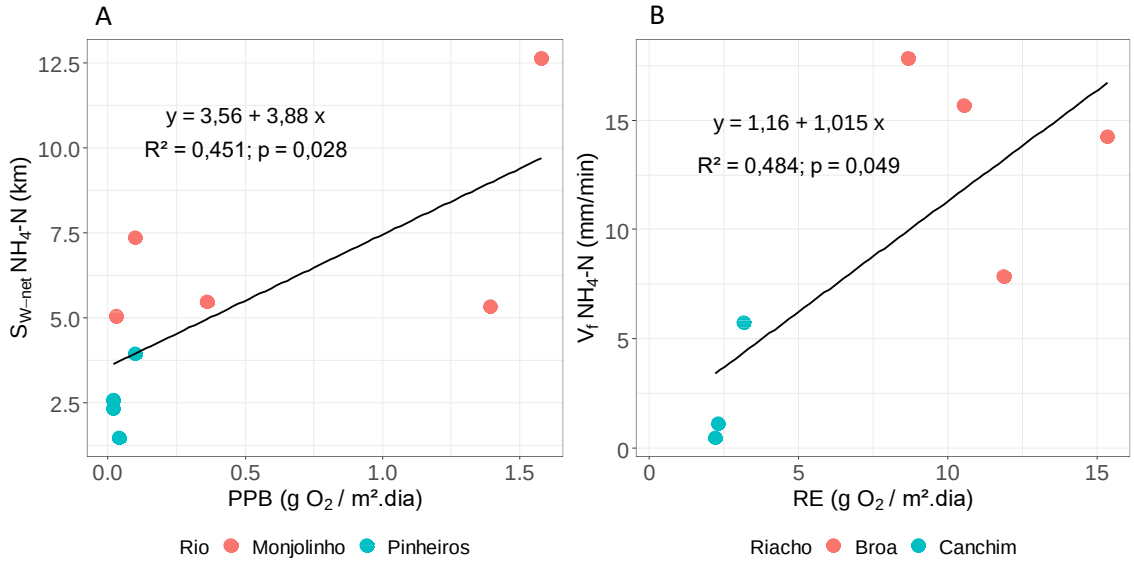
Nos corpos de água avaliados, houve a predominância de heterotrofia (RE > PPB) em todas as coletas (Tabela 10). Além disso, condições heterotróficas mais estritas (i.e., RE >> PPB) foram observadas nos corpos receptores (PPL = -11,7±10,96 g O_2/m².dia) em comparação aos riachos de referência (PPL = -6,9±5,36 g O_2/m².dia). No entanto, as diferenças nas taxas de PPL em corpos receptores e riachos de referência não foram estatisticamente significativas (teste t de duas amostras, p = 0,196). O Rio Monjolinho apresentou maior atividade heterotrófica (PPL = -15,3±15,41 g O_2/m².dia) entre os corpos da água deste estudo, sugerindo elevado consumo de OD e matéria orgânica, possivelmente como resultado da oxidação da matéria orgânica oriunda do lançamento de efluentes. O Rio Quilombo (-12,7±9,66 g O_2/m².dia) e o Ribeirão Pinheiros (-7,2±6,83 g O_2/m².dia), por sua vez, apresentaram taxas de PPL inferiores às do Rio Monjolinho. Entre os riachos de referência, o riacho Broa apresentou atividade heterotrófica comparável aos corpos receptores (-11,7±2,51 g O_2/m².dia), enquanto a PPL no riacho Canchim (-2,1±1,08 g O_2/m².dia) sugeriu a menor atividade heterotrófica entre os corpos da água estudados.

Tabela 10. Taxas de Produção Primária Bruta (PPB), Respiração Ecossistêmica (RE) e Produção Primária Líquida (PPL) nos corpos de água analisados neste estudo. Os valores são apresentados no formato taxa metabólica ± desvio padrão (DP), com exceção da PPL (PPB - RE). ND: não disponível.

Corpo de água	Coleta	PPB (g O_2/m².dia)	RE (g O_2/m².dia)	PPL (g O_2/m².dia)
Broa	Mar/19	0,12±0,01	10,53±0,57	-10,41
	Jul/19	0,34±0,03	11,87±0,62	-11,54
	Mar/20	0,10±0,01	12,92±3,70	-12,82
	Dez/20	0,20±0,03	15,36 0,10	-15,16
	Jun/21	0,16±0,11	8,66±0,26	-8,50
Canchim	Mar/19	0,00±0,00	3,17±0,12	-3,16
	Jul/19	0,00±0,00	2,19±0,01	-2,19
	Mar/20	0,001±0,01	0,30±0,02	-0,29
	Dez/20	0,04±0,01	2,31±0,14	-2,27
	Jun/21	0,00±0,001	2,61±0,08	-2,61
Monjolinho	Mar/19	0,10±0,09	10,11±1,37	-10,01
	Jul/19	0,36±0,11	6,75±0,97	-6,39
	Mar/20	0,03±0,003	6,35±0,05	-5,10
	Dez/20	1,58±0,61	44,20±4,54	-42,60
	Jun/21	1,39±0,21	12,70±1,23	-11,30
Pinheiros	Mar/19	0,02±0,02	5,10±0,31	-5,08
	Jul/19	0,02±0,02	10,32±1,10	-10,30
	Mar/20	0,04±0,03	17,67±0,02	-17,60
	Dez/20	0,10±0,02	2,42±0,23	-2,32
	Jun/21	0,01±0,001	0,88±0,06	-0,88
Quilombo	Mar/19	0,42±0,04	24,62±1,15	-24,20
	Jul/19	0,29±0,02	2,92±0,24	-2,64
	Mar/20	0,32±0,02	8,88±0,72	-8,57
	Dez/20	0,96±0,07	22,70±1,50	-21,73
	Jun/21	0,13±0,01	6,43±0,23	-6,29

Algumas relações significativas foram encontradas entre as taxas metabólicas e a retenção de nutrientes. No caso dos corpos receptores de efluentes de ETEs, observou-se que aumentos na PPB estiveram relacionados com a redução da retenção do NH_4-N, expressos em termos de $S_{W\text{-}net}$ (Figura 14A). No caso dos riachos de referência, observou-se que V_f do NH_4-N aumentou com o incremento da RE (Figura 14B).

Figura 14. Relações entre as taxas metabólicas de respiração ecossistêmica (RE) e produção primária bruta (PPB) e as distâncias (S_W e $S_{W\text{-}net}$) e velocidades de retenção (V_f e $V_{f\text{-}net}$) para o NH_4-N, NO_3-N e SRP nos (A-C) corpos receptores de efluentes de ETE e (D) riachos de referência. Para cada caso, apresenta-se a equação da regressão linear, o coeficiente de determinação (R^2) e o p-valor (α = 0,05).



5. DISCUSSÃO

5.1. Efeitos de efluentes de ETEs sobre os aspectos hidrológicos e a qualidade da água em corpos receptores

Ressalvado o efeito benéfico das ETEs para a melhoria da qualidade dos esgotos sanitários, o presente estudo destacou que elas, ainda assim, podem ter efeitos sobre os aspectos hidrológicos, a qualidade da água e os processos ecossistêmicos nos corpos receptores. A magnitude desses efeitos pareceu depender de uma combinação de três fatores principais: a qualidade do efluente da ETE, a vazão de lançamento em relação à vazão do corpo receptor e a qualidade da água a montante da entrada do efluente. Os resultados do presente estudo estiveram de certa forma, alinhados com estudos anteriores que reportaram que, dependendo do caso, as ETEs ainda podem gerar prejuízos para a qualidade da água de corpos receptores (Barrenha et al., 2018; Figueroa-Nieves et al., 2014; Martí et al., 2004; Santos et al., 2008; Waiser et al., 2011; Yang et al., 2019), por exemplo, representando uma fonte significativa de nutrientes (Acuña et al., 2019; Gibson & Meyer, 2007; Haggard et al., 2005a; Jarvie et al., 2006; Merseburger et al., 2011; Merseburger et al., 2005; Withers & Jarvie, 2008). A maioria dos estudos conduzidos até o momento foi realizada em regiões temperadas, portanto estudos em ambientes tropicais como este são necessários porque os efeitos do transporte de N e P para a jusante em regiões tropicais podem diferir daqueles em regiões temperadas (Tappin 2002). Além disso, esses impactos podem ser exacerbados pelas mudanças climáticas e pela tendência do aumento da população em países em desenvolvimento, como o Brasil (Galloway et al. 2008; UNFPA 2019).

Observou-se que de forma geral, a qualidade da água, em relação a algumas variáveis físico-químicas dos corpos receptores estudados (e.g., concentração de nutrientes e DOC, temperatura da água e turbidez), foi prejudicada à jusante das entradas da ETE, acarretando potenciais impactos significativos nos processos ambientais dos ecossistemas aquáticos a jusante. Alguns dos parâmetros de qualidade da água, especialmente nutrientes, excederam a concentração máxima que pode ser lançada em um corpo da água, mesmo para rios cujos usos da água são menos nobres, segundo os principais dispositivos que dispõem sobre a qualidade da água e o lançamento de efluentes no Brasil (Brasil 2005, 2011). Embora a restrição aos usos múltiplos da água causada pela elevada disponibilidade de nutrientes seja um problema

muito comum no Brasil, as consequências destes impactos nos corpos receptores brasileiros ainda não foram totalmente avaliadas. Os dados gerados por esta pesquisa, portanto, contribuem para caracterizar o efeito do esgoto tratado por diferentes tecnologias sobre a qualidade da água (avaliado em termos da físico-química e da retenção de nutrientes) e sobre a saúde de ecossistemas (avaliada em termos do metabolismo aquático) em corpos receptores brasileiros.

Com exceção do Rio Quilombo, no qual o efluente foi rapidamente diluído pela vazão do corpo receptor, os lançamentos das demais ETEs tiveram um efeito significativo sobre a vazão nos corpos receptores estudados (Tabela 7) bem como também relatado por outros estudos (Martí et al. 2004; Ekka et al. 2006; Figueroa-Nieves et al. 2014). O lançamento de efluentes, no entanto, não dominou a vazão total dos corpos receptores estudados para nenhum caso, conforme observado principalmente em ambientes intermitentes (Bruesewitz et al. 2017; Romero et al. 2019; Bernal et al. 2020). Uma razão para isso é que os corpos receptores selecionados eram ambientes perenes com vazões substanciais a montante das ETEs, caracterizando ambientes típicos do bioma Cerrado, onde os níveis de pluviosidades ao longo do ano e os reservatórios de água subterrânea são capazes de sustentar o fluxo de base durante as estações úmida e seca, respectivamente (Cabral et al. 2015).

Nesta pesquisa, foram observados maiores impactos do lançamento de efluentes sobre a vazão do Rio Monjolinho e Ribeirão Pinheiros em condições nas quais as vazões a montante da ETE foram menores em comparação a outras coletas deste estudo. Em julho de 2021, por exemplo, foi observada significativa produção de NH_4-N a jusante da ETE no Ribeirão Pinheiros, além do menor valor de $V_{f\text{-}net}$ para o NH_4-N no Rio Monjolinho. Nessa coleta, as vazões a montante foram as menores em comparação às outras coletas realizadas nestes corpos receptores (ANEXO 1). Maiores proporções de efluentes sendo transportados por corpos receptores podem representar, portanto, um risco para o aumento da exportação de nutrientes para jusante, especialmente nos casos em que a ETE não promove tratamento terciário. Além disso, em corpos receptores com variação natural de vazões (e.g., em escala horária ou diária), os lançamentos de ETE podem influenciar ainda mais o corpo receptor porque as vazões de lançamento podem permanecer relativamente constantes. Neste caso, espera-se que além de impactos sobre aspectos hidrodinâmicos do corpo receptor, elevadas cargas possam ser transportadas constantemente a partir da ETEs, especialmente em períodos de baixas vazões.

Em face à crescente demanda de água e a tendência do aumento da urbanização no interior do estado de São Paulo observada a partir da década de 1950 (Fracassi & Lollo 2013; Gomes et al. 2019), o tratamento centralizado de efluentes de esgoto pode aumentar nas próximas décadas. Com esta centralização, por exemplo, menos riachos serão afetados pelo lançamento de esgoto bruto, entretanto, naqueles que recebem efluentes tratados, ocorrerá um aumento na contribuição relativa dos lançamentos da ETE para a vazão a jusante como consequência do aumento da geração de esgotos tratados. Esse efeito pode ser potencializado nas próximas décadas, porque estudos já sugerem que com o aumento de eventos extremos devido às mudanças climáticas, como secas prolongadas, os corpos receptores podem ser cada vez mais dependentes das vazões de lançamento das ETEs como forma de manter o fluxo de água nos ecossistemas aquáticos (Jentsch & Beierkuhnlein 2008; Ledger et al. 2013). Portanto, os impactos do aumento da proporção das vazões de lançamento de ETEs em relação à vazão do corpo receptor sobre a dinâmica de nutrientes e de comunidades aquáticas devem ser aprofundados em estudos futuros em regiões tropicais.

A temperatura, uma variável físico-química fundamental para a atividade metabólica da biota aquática, também foi significativamente alterada com o lançamento de efluentes (Tabela 7). Foram observados incrementos de até 3,75°C nas temperaturas no primeiro ponto a jusante da saída da ETE nos corpos receptores. Alguns estudos já demonstraram que a temperatura da água é uma variável que pode ser diretamente afetada pelos lançamentos de efluentes (Boyle & Fraleigh 2003; Kinouchi et al. 2007; Canobbio et al. 2009). Além disso, a natureza contínua e substancial de lançamentos de ETEs pode trazer consequências em longo prazo no equilíbrio físico-químico do corpo receptor em relação à temperatura. Análises de longo prazo, por exemplo, já observaram elevações contínuas de temperaturas em rios urbanos a uma taxa de 0,11-0,22°C/ano, especialmente no inverno e no começo da primavera em zonas temperadas (Kinouchi et al. 2007), e que os efluentes de ETEs foram os principais responsáveis por esse aumento. Ainda que o presente estudo tenha sido conduzido em região tropical e que essas mudanças possam ser menos perceptíveis devido ao maior equilíbrio entre as temperaturas do ar e água e a entrada de águas subterrâneas, mesmo mudanças sutis na temperatura média da coluna da água podem trazer efeitos significativos especialmente sobre a dinâmica de produtores nas cadeias tróficas (Arias Font et al. 2021).

Em épocas de baixa vazão, por exemplo, o efeito do lançamento de efluentes sobre os aumentos na temperatura podem ser ainda mais perceptíveis. Nestas condições,

cria-se um gradiente espacial, no qual temperaturas mais altas são observadas próximas do ponto de lançamento, e vão decaindo à medida que o corpo receptor flui para jusante. De fato, a maior diferença entre temperaturas jusante/montante (3,75°C) foi observada no Ribeirão Pinheiros em julho de 2021 (inverno) com menores valores de vazão a montante da ETE (0,19 m^3/s), enquanto no Rio Monjolinho a maior diferença (2,64°C) foi também em condições de vazões a montante baixas (dezembro de 2020, Q = 0,70 m^3/s) em comparação a outras coletas. Existem evidências de que associações de algas podem ser afetadas com variações na temperatura da coluna da água em corpos receptores (Tornés et al. 2018), apresentando poucas espécies resistentes a poluição e menor produção de matéria orgânica, com potenciais influências sobre toda a estrutura da cadeia trófica. Outros estudos já caracterizaram comunidades bióticas, como macroinvertebrados e biofilmes, a jusante de ETEs, e sugeriram que a distribuição e a diversidade de espécies podem ser reduzidas com variações de 3-5°C na temperatura na coluna da água (Boyle & Fraleigh 2003; Canobbio et al. 2009).

Nesta pesquisa, observou-se efeito significativo dos efluentes das ETEs sobre as concentrações de DOC (Tabela 7). Foram observados incrementos, por exemplo, de até 9 vezes em relação às condições a montante, com maior efeito no Ribeirão Pinheiros em comparação ao Rio Monjolinho. Nesta pesquisa, no entanto, caracterizaram-se somente os impactos das ETEs sobre a disponibilidade em termos de concentrações de DOC e não sobre sua qualidade e composição. Em ambientes temperados, estudos indicaram que a qualidade do DOC em efluentes dependeu principalmente do processo de tratamento de esgoto utilizada na ETE (Imai et al. 2002; Krasner et al. 2009). Por exemplo, maiores % de remoção de matéria orgânica e principalmente nutrientes já estiveram relacionados com a redução da qualidade (labilidade) do DOC no efluente da ETE (Krasner et al. 2009). Neste caso, serão liberadas moléculas mais complexas e menos biodisponíveis de DOC que serão processadas de maneira mais lenta pela biota (bactérias, fungos e algas) do corpo receptor (Bechtold et al. 2012).

Dos estudos tropicais que já caracterizaram a dinâmica do DOC em termos de disponibilidade/concentrações em corpos receptores (e.g., Figueroa-Nieves et al. 2014; Barrenha et al. 2018; Rodríguez-Cardona et al. 2021), observou-se que a ETE pode ser responsável por aumentos nas concentrações no corpo receptor. Esse DOC em excesso permanece armazenado principalmente no banco de sedimentos, onde ocorrem as reações de consumo por parte da biota bentônica causando elevadas taxas de consumo e potencial depleção do OD, especialmente quando existem moléculas mais refratárias

(baixa biodegradabilidade) (Gammons et al. 2011; Bechtold et al. 2012). Por exemplo, em julho de 2019 e março de 2020, foram constatadas elevadas taxas de respiração (consumo de matéria orgânica) no Ribeirão Pinheiros em comparação a outras coletas (10,32 e 17,67 g O_2/m².dia, respectivamente, Tabela 9) e concentrações de OD próximas a 0 mg/L para os dois casos. Nestas situações, mesmo que as concentrações de DOC a montante da ETE estivessem baixas em comparação a outras coletas (3,5 e 5,25 mg/l, respectivamente), a elevada contribuição da ETE em termos de DOC provavelmente foi responsável por este consumo de matéria orgânica e baixas concentrações de OD. Da mesma forma, no Rio Monjolinho na coleta de julho de 2021, observou-se elevada concentração de DOC a jusante da ETE (34,41 mg/L) em comparação a montante (10,84 mg/L), e a maior taxa de respiração entre todas as coletas (44,2 g O_2/m².dia). Novamente, tal consumo elevado de OD por meio da respiração pode ser explicado pela elevada disponibilidade de DOC lançado pela ETE.

O DOC é uma fonte significativa de carbono e energia em ecossistemas (Findlay et al. 1993), e variações na sua quantidade e composição podem influenciar especialmente a dinâmica de comunidades heterotróficas em ecossistemas aquáticos (Atashgahi et al. 2015; Lupon et al. 2020). Pode-se esperar, por exemplo, que as comunidades dos corpos receptores estudados mudem progressivamente à medida que a expansão de algumas dessas ETEs ocorrer, como consequência do aumento das cargas de DOC lançados para trechos a jusante (Bernal et al. 2020). É provável ainda que ocorram aumentos na DBO e reduções ainda maiores nas concentrações de OD do que às observadas (Ruggiero et al., 2006). É importante reconhecer que os microrganismos podem mineralizar carbono e assimilar N quando o carbono não é limitante (razão C:N acima da necessidade metabólica microbiana), enquanto a nitrificação e desnitrificação são estimuladas quando o N é abundante e a relação C:N está abaixo da demanda microbiana (Taylor & Townsend, 2010). As atividades de gestão de ETEs que se concentrem na redução das cargas e na análise na composição específica do DOC lançados nos corpos receptores devem ser uma preocupação fundamental, considerando as possíveis alterações que a exportação e transporte de DOC podem ter especialmente em ecossistemas costeiros tropicais (e.g., aumento da demanda de oxigênio pelo metabolismo microbiano) (Tappin 2002; Zheng et al. 2021).

Além de serem capazes de aumentar substancialmente as concentrações de algumas formas de nutrientes, os efluentes também mudaram a importância relativa das formas de N e alteraram a razão DIN:SRP a jusante das ETEs. Por exemplo, no

Ribeirão Pinheiros e no Rio Monjolinho, NO_3-N era a forma dominante de N a montante para a maioria das coletas, porém com o lançamento, o NH_4-N tornou-se a forma dominante em todos os casos. Resultados similares foram encontrados em corpos receptores na Espanha (e.g., Martí et al., 2004; Merseburger et al., 2005), e em corpos receptores tropicais de Porto Rico (e.g., Figueroa-Nieves et al. 2014, 2016), cujas ETEs empregam tecnologias de tratamento por lodos ativados. Mudanças na predominância de NO_3-N para NH_4-N podem ter efeitos negativos sobre a biota aquática, particularmente peixes, que podem ser sensíveis a efeitos tóxicos crônicos do NH_3 (Camargo & Alonso 2006). No caso do Rio Monjolinho, essa mudança pode produzir efeitos negativos adicionais para jusante, porque este rio é um importante tributário do Rio Jacaré-Guaçu que está dentro da bacia do Rio Tietê (UGRHI-13), onde episódios de eutrofização e limitação dos usos da água causados pela elevada disponibilidade de nutrientes têm sido recorrentes nas últimas décadas (Tundisi et al. 2008). A variação da razão estequiométrica DIN:SRP, por outro lado, pode resultar em diferentes respostas de comunidades produtoras em face ao enriquecimento de nutrientes (Rosemond et al. 1993; Stelzer & Lamberti 2001), implicando em mudanças imediatas em toda a estrutura do ecossistema em outros níveis tróficos (Slavik et al. 2004). Ao longo das coletas, observou-se mudanças nas razões DIN:SRP com o lançamento de efluentes para todos os corpos receptores (Tabela 6) não retornando necessariamente às condições ambientais com o aumento da distância da ETE. Isso pode sugerir que o lançamento de efluentes pode induzir a alterações substanciais nas dinâmicas das comunidades em distâncias ainda maiores que os trechos analisados por este estudo.

Os efluentes proporcionaram ainda efeitos significativos sobre as cargas de nutrientes transportadas a jusante da ETE, especialmente de NH_4-N que foi 39 a 2142 vezes maior do que seria sem a entrada do efluente da ETE (considerando dados de concentrações e vazões a montante da ETE). No caso do NO_3-N, apesar do efluente diluir as cargas transportadas a montante da ETE (33-1069 kg NO_3-N/dia) na maioria das coletas, as cargas transportadas depois das ETEs (117-2368 kg NO_3-N/dia) denotam ainda aportes substanciais para jusante em ambos os corpos receptores. Para o SRP, a ETE Monjolinho lançou efluentes com reduzidas concentrações de SRP por causa de seu processo otimizado de coagulação, floculação e flotação por ar dissolvido que promove a remoção de P. Isso indicou redução das cargas transportadas por este corpo receptor a jusante da ETE (21±10 kg SRP/dia a montante, e 10±9 kg SRP/dia a jusante da ETE). No caso da ETE Pinheirinho, os efluentes tiveram efeito significativo sobre o

incremento do transporte de cargas de SRP no corpo receptor (3±2 kg SRP/dia a montante e 29±26 kg SRP/dia a jusante da ETE), aumentando potencialmente as chances desse nutriente ser exportado para ecossistemas a jusante.

O efeito nas cargas de nutrientes é qualitativamente maior para uma estação de tratamento onde a vazão e concentrações de lançamento são maiores. Por exemplo, um corpo receptor no Canadá que recebeu 400.000 m^3/dia de efluente de ETE, transportou cerca de 3.540 kg/dia de NO_3-N e 520 kg/dia de SRP para os ecossistemas a jusante (Vandenberg et al. 2005). Isso é pelo menos 10 e 5 vezes maior que a exportação diária de SRP e NO_3-N, respectivamente, a jusante da ETE Monjolinho a qual apresentou as maiores vazões de lançamento. A variabilidade temporal nas cargas diárias de N e P lançadas por ETEs pode denotar novamente a importância da vazão de lançamento em relação à do corpo receptor, esta última definida proporcionalmente ao tamanho de sua área de drenagem. Por exemplo, em situações de menores vazões a montante observou-se maiores cargas de SRP e NO_3-N transportadas para jusante das ETEs Pinheirinho e Monjolinho, respectivamente. As ETEs Pinheirinho e Monjolinho são responsáveis pela coleta e tratamento de esgotos de mais de 70% da população de diferentes áreas dos municípios de Vinhedo (SP) e São Carlos (SP), respectivamente, obtendo economias de escala que permitem o uso, por exemplo, de opções de tratamento mais eficazes que de outra forma não seriam possíveis em plantas individuais menores e dispersas. Nesse sentido, a qualidade geral dos corpos da água dos municípios está sendo melhorada, mas ao mesmo tempo essa centralização pode agravar os efeitos da ETE sobe à qualidade da água a jusante do corpo receptor, especialmente sobre o transporte de cargas de nutrientes. Este é um fator crítico a ser considerado ao estabelecer ETEs centralizadas que lancem grandes quantidades relativas de efluentes sem a remoção efetiva de nutrientes em um único corpo receptor. Elevadas cargas de nutrientes podem contribuir com a diminuição da capacidade autodepurativa em relação à nutrientes e o consequente aumento na exportação de nutrientes para jusante.

No Estado de São Paulo, a Companhia Ambiental do Estado de São Paulo (CETESB) realiza o licenciamento ambiental de todos os empreendimentos que lançam efluentes nos corpos hídricos do estado, incluindo ETEs. As licenças ambientais emitidas pelo órgão exigem monitoramento regular para garantir o cumprimento das condições e padrões de emissão e, simultaneamente, não desenquadrar os corpos hídricos receptores em relação aos padrões de qualidade em situações críticas de vazão, normalmente em termos de $Q_{7,10}$ (vazão mínima anual, média de 7 dias consecutivos,

com probabilidade de retorno de 10 anos). Os parâmetros e limites a serem obedecidos para as condições e padrões de emissão de efluentes líquidos constam no regulamento da Lei do Estado de São Paulo 997 (CETESB, 1976), aprovado pelo Decreto 8468 (CETESB, 1976), e também na Resolução Federal CONAMA 430 (Brasil 2011) que complementou e alterou a Resolução CONAMA 357 (Brasil 2005). No Estado de São Paulo, o regulamento utilizado é o Artigo 18 do Decreto Estadual 8468 o qual não contempla a remoção de nutrientes (N ou P). Portanto, no Estado de São Paulo, não se pode dizer que um efluente de ETE está em desconformidade em relação à remoção de nutrientes, pois, estes não são contemplados pela legislação.

Na maioria das coletas os efluentes de ambas as ETEs excederam os limites previstos para o nitrogênio amoniacal (20 mg/L, ANEXO 2) expostos na CONAMA 430, mesmo que tenha sido observada a retenção dessa forma de nutriente. Alguns estados considerados mais restritivos, como Pernambuco, Rio de Janeiro e Rio Grande do Sul, por outro lado, diversificam as concentrações de lançamento permitidas em função da carga ou da vazão do corpo receptor. No entanto, as concentrações de base tomadas como referência nestes locais ainda são consideradas em níveis muito acima das concentrações encontradas em ambientes naturais (Morais & Santos 2019). Neste sentido, os resultados desta pesquisa corroboram com descobertas anteriores de que os limites regulatórios fixos de nutrientes estabelecidos para efluentes podem não ser necessariamente a estratégia de gestão mais adequada e eficiente para reduzir os impactos da ETE na qualidade da água dos corpos receptores, e que a capacidade de diluição e de autodepuração de cargas de nutrientes do corpo receptor deveria ser considerada.

As atividades de gestão de águas residuárias que se concentrem no desenvolvimento de critérios mais realistas de nutrientes e sua remoção antes de serem lançados em corpos receptores devem ser uma prioridade em ambientes tropicais. Mesmo que não seja o caso das ETEs analisadas por este estudo, algumas ETEs podem estar localizadas a montante dos reservatórios de abastecimento, e outras próximas às zonas costeiras. Dessa forma, cargas elevadas de nutrientes podem ser uma preocupação para estes corpos receptores devido à potencial influência sobre a eutrofização nos ecossistemas a jusante. A escolha dos processos de tratamento utilizados na ETE, por outro lado, influencia fortemente as concentrações de nutrientes no efluente lançado (Metcalf & Eddy 2016; Rout et al. 2021). Portanto, o uso de diferentes processos de remoção de nutrientes nessas ETEs, como os apresentados no item 2.3, deve ser

explorado e, se viável, implementado para atingir os baixos níveis de N e P, como os que foram alcançados em várias ETEs dos Estados Unidos após alterações nas normas que dispõem sobre os limites de lançamento de efluentes em ETEs (Pagilla et al. 2006).

5.2. Variabilidade e principais mecanismos de retenção de nutrientes em corpos receptores

Neste estudo, a capacidade de transformar e reter nutrientes nos corpos receptores analisados esteve em nítido contraste com a dos riachos de referência, e de outros corpos da água preservados estudados anteriormente (e.g., Ensign & Doyle 2006). Essa condição ficou evidente ao longo dos corpos receptores a partir da análise dos padrões de retenção e produção de nutrientes especialmente para o NH_4-N e SRP em algumas coletas. Outros estudos também encontraram retenção limitada em corpos receptores (i.e., $S_{W\text{-}net}$ longos) (Gibson & Meyer, 2007; Haggard et al., 2005b; Martí et al., 2004; Merseburger et al., 2005), enfatizando assim problemas potenciais no funcionamento do ecossistema a jusante de ETEs causadas pelo lançamento de cargas excessivas de nutrientes.

Em geral, nesta pesquisa os valores de $S_{W\text{-}net}$ (Tabela 8) foram comparáveis aos de corpos da água menos retentivos (< 2 km) daqueles reunidos por uma revisão com mais de 52 estudos conduzidos em regiões temperadas (Ensign & Doyle 2006). No entanto, os métodos de espiral de nutrientes que foram usados no presente estudo diferem em certos aspectos daqueles usados em estudos típicos de adições de nutrientes, cujo trecho é pequeno e curto o suficiente para medir a retenção bruta (Mulholland et al., 2002; Stream Solute Workshop, 1990). A magnitude e a duração da adição de nutrientes em nossos corpos receptores (e.g., ETEs) exigiram a estimativa da retenção líquida de nutrientes (Gibson & Meyer 2007), cujos valores de $S_{W\text{-}net}$ possivelmente são superiores àqueles em adições típicas de nutrientes (S_W estimadas em e.g., adições em platô). Portanto, as análises comparativas entre a retenção dos corpos receptores e ambientes preservados devem ser interpretadas de acordo com tal premissa neste estudo. $V_{f\text{-}net}$ para o SRP, NH_4-N e NO_3-N, por sua vez, estiveram na faixa de valores relatados para locais que também recebem efluentes de ETEs em regiões temperadas (Gibson & Meyer, 2007; Gücker et al., 2006; Haggard et al., 2005b; Merseburger et al., 2005) e tropicais (Figueroa-Nieves et al. 2016).

Para o Rio Monjolinho e o Ribeirão Pinheiros, a entrada da ETE constituiu uma importante fonte de NH_4-N (Tabela 7). Na maioria dos casos, a concentração de NH_4-N diminuiu longitudinalmente depois da entrada da ETE (i.e., $k < 0$), entretanto, ela não retornou às condições de montante para nenhum caso (Figura 8). $S_{W\text{-}net}$ do NH_4-N foram na ordem de km, assim como em outros locais que recebem lançamentos de ETEs. Na comparação com riachos preservados, $S_{w\text{-}net}$ foi até 36 vezes superior que S_W. Além disso, $V_{f\text{-}net}$ do NH_4-N foram cerca de 7 vezes inferiores aos riachos de referência deste estudo e similares aos relatados por Figueroa-Nieves et al. (2016) em corpos receptores tropicais. Essa reduzida eficiência de retenção do NH_4-N em comparação a ambientes preservados já foi associada à menor disponibilidade de NH_4-N e NO_3-N em riachos de referência e, portanto, maior demanda por N (Ribot et al., 2017).

Em somente uma coleta, observou-se produção significativa de NH_4-N (i.e., $k > 0$) no Ribeirão Pinheiros em julho de 2021. Alguns estudos já sugeriram que a mineralização do N orgânico em NH_4-N ou NO_3-N é um processo comum que pode ocorrer em corpos receptores (Gibson & Meyer 2007) e que ele pode estar associado a elevada disponibilidade do N orgânico contido em sólidos suspensos ou no banco de sedimentos. Nestes casos, o N orgânico (oriundo ou não das ETEs) é armazenado nestes locais até atingir uma saturação de concentrações e logo ser transformado em NH_4-N, especialmente por organismos aeróbios e anaeróbios (Ribot et al., 2017). Essa produção de NH_4-N relatada para o Ribeirão Pinheiros coincidiu com a menor vazão a montante da ETE (0,19 m^3/s) e a maior contribuição da ETE em relação a vazão a montante (Q jusante/montante de 1,84). Essa baixa vazão pode ter diminuído a diluição e o transporte das cargas de matéria orgânica da ETE, e causado a saturação de concentrações e a mineralização desse N orgânico em excesso.

Por outro lado, o processamento e a retenção do NH_4-N em corpos receptores estiveram relacionados com as concentrações de NH_4-N a montante da ETE e presente no efluente. Por exemplo, foram observadas relações positivas entre $S_{W\text{-}net}$ e NH_4-N a montante e entre $V_{f\text{-}net}$ e NH_4-N efluente (Figura 11A e Figura 11E). Isso significa que a exportação de NH_4-N aumentou com maiores concentrações de NH_4-N a montante das ETEs, porém o aporte de NH_4-N a partir das ETEs foi capaz de estimular o consumo do NH_4-N. Alguns estudos já mostraram que as condições a montante das ETEs exercem influência sobre o processamento ambiental a jusante, especialmente de nutrientes (Figueroa-Nieves et al., 2016; Ruggiero et al., 2006). Essas condições podem ser decisivas para a diversidade de comunidades biológicas e suas demandas, além das

condições biogeoquímicas nas quais se sustentam os principais mecanismos bióticos e abióticos de retenção de nutrientes (Pereda et al. 2020). Rios altamente urbanizados, como é o caso do Rio Monjolinho e do Ribeirão Pinheiros, são conhecidos por transportarem elevadas cargas de NH_4-N, devido especialmente ao escoamento superficial urbano e a entradas ilegais de esgotos brutos ou oriundos de fossas sépticas (Booth et al. 2016). No caso dos corpos receptores deste estudo, a elevada carga de NH_4-N a partir das ETEs foi capaz de criar um meio ainda mais enriquecido com NH_4-N causando maior transporte do NH_4-N até ele ser retido.

Apesar de experimentos *in situ* e em mesocosmos já descreverem anteriormente a saturação da assimilação de N em condições crescentes de concentrações de N (Bernot & Dodds, 2005; O'Brien & Dodds, 2008; Ribot et al., 2013), outros pesquisadores não constataram saturação, ou seja, nenhuma alteração ou ainda aumento constante na assimilação de N com o incremento da concentração de N (Dodds et al., 2002; Kempes & Dodds, 2001; Ribot et al., 2013). Este foi o caso deste estudo, em que as $V_{f\text{-}net}$ para o NH_4-N aumentaram linearmente com maiores concentrações de NH_4-N lançadas no efluente (Figura 11E). Isso sugere que a demanda biológica por NH_4-N pode ter sido estimulada pelos constantes aportes de NH_4-N a partir das ETEs. Nos últimos tempos, vários fatores têm sido explorados para explicar tal estímulo da retenção do N com o incremento de suas concentrações em diferentes ambientes. Esses incluem diferenças na composição de estruturas microbianas (biofilmes) e aclimatação de microrganismos a aumentos nas concentrações de nutrientes (Bunch & Bernot 2012), além de mudanças na difusão física de solutos através de sedimentos e estruturas de biofilme (Earl et al., 2006; Johnson et al., 2015).

Em corpos receptores, no entanto, alguns estudos já sugeriram que incrementos lineares da retenção do NH_4-N em condições de aumento de concentrações podem estar relacionados à abundância e predominância de bactérias e archeas oxidantes de NH_4-N (bactérias nitrificantes) em biofilmes a jusante das ETEs (Mußmann et al. 2013; Merbt et al. 2014; Bernal et al. 2018). Esses estudos sugerem elevada colonização do biofilme por bactérias nitrificantes oriundas especialmente de ETEs cujo processo de tratamento vai até o nível secundário com sistemas aeróbios (e.g., lodos ativados). Essa explicação pode ser utilizada para explicar o aumento de $V_{f\text{-}net}$ com o aporte crescente de NH_4-N. De fato, no Ribeirão Pinheiros, cuja tecnologia é lodos ativados com aeração prolongada, a taxa líquida de retenção (U_{net}) do NH_4-N aumentou linearmente com sua disponibilidade a montante da ETE Pinheirinho (Figura 13C), o que pode corroborar

com essas afirmações. Em sistemas anaeróbios, por outro lado, a probabilidade de se encontrarem bactérias nitrificantes é menor, porém ela existe desde que esses organismos podem ser encontrados no solo, ar e na água, além de entrarem nos sistemas de tratamento através das águas residuárias e por infiltração (Von Sperling 2014). Na ETE Monjolinho, entretanto, o sistema de remoção do P por coagulação, floculação e flotação por ar dissolvido é subsequente às unidades de reatores biológicos anaeróbios, o que pode favorecer o surgimento de bactéria nitrificantes, devido a maior disponibilidade de OD e NH_4-N nesta unidade. Esse fato, portanto, também pode facilitar a colonização do biofilme do Rio Monjolinho por bactérias nitrificantes e o estímulo ao consumo do NH_4-N lançado pelos efluentes.

A velocidade e o metabolismo de bactérias nitrificantes é otimizada em ambiente básico, o que denota, por exemplo, a suplementação de alcalinidade em sistemas de tratamentos responsáveis pela remoção do NH_4-N (Metcalf & Eddy 2016). Alguns autores sugerem que a faixa de pH ótima para a nitrificação em ambientes naturais aquáticos varia entre 8 e 9, com 50% da nitrificação ocorrendo em pH 6-7, e sendo praticamente reduzida (menor que 10%) em pH próximos a 5-6 (Shammas 1986). Considerando que o pH do Rio Monjolinho aumentou a partir do lançamento (6,92±0,19 para 7,19±0,20), e no Ribeirão Pinheiros ele diminuiu (7,95±1,31 para 7,03±0,71), as condições de pH a jusante ainda se mantiveram em uma faixa razoável para a ocorrência da nitrificação (pH ~ 7), o que pode reforçar a ocorrência da nitrificação ao longo dos corpos receptores. Estudos que já sugeriram a ocorrência de nitrificação em sistemas aquáticos geralmente encontram relações significativas entre as concentrações ou a retenção de NH_4-N e concentrações de NO_3-N (Day &Hall 2017; Koenig et al. 2017). No entanto, tais relações não foram observadas neste estudo, considerando tanto corpos receptores individualmente ou em análise conjunta. Atribui-se essa falta de correlações entre as duas formas de N a elevada variabilidade espacial e temporal observada em corpos receptores, onde certas relações sinérgicas entre variáveis físico-químicas e biológicas podem encobrir algumas relações esperadas (Yang et al. 2019).

A elevada variabilidade da nitrificação em ecossistemas lóticos naturais já foi previamente descrita em estudos anteriores (Peterson et al. 2001). No entanto, em corpos da água que recebem efluentes, ela pode responder por uma proporção relevante da retenção do NH_4-N (Mußmann et al. 2013; Merbt et al. 2014). Além disso, alguns estudos mostraram que a nitrificação aumenta com a disponibilidade de NH_4-N e diminui com a disponibilidade de matéria orgânica altamente biodegradável (Strauss &

Lamberti 2000), e que esse processo pode ser ainda inibido pela disponibilidade de luz (Merbt et al. 2012). Apesar de a nitrificação parecer ser um processo significativo de retenção nos corpos receptores analisados, sua ocorrência deve ser vista com ressalva. Ela é uma forma incompleta da remoção total do N, pois ela ainda aporta N ao sistema, porém na forma NO_3-N. Alguns estudos já mostraram que as respostas da assimilação biológica do N ao aumento da concentração de NID diferem entre o NO_3-N e o NH_4-N, com menor assimilação do NO_3-N em condições crescentes de concentrações (Dodds et al., 2002; Ribot et al., 2013). Além disso, o NH_4-N é preferível ao NO_3-N para atender a demanda biótica de N devido ao menor custo energético para assimilar o N através do NH_4-N (Naldi & Wheeler 2002; Hildebrand 2005). Nestes casos, a nitrificação pode aportar ainda mais NO_3-N em ambientes onde sua retenção já não é significativa, aumentando as chances de ser transportado para jusante.

Os lançamentos das ETEs Monjolinho e Pinheirinho foram capazes de diluir as concentrações de NO_3-N nos respectivos corpos receptores na maioria dos casos (Figura 8), mesmo com concentrações efluentes elevadas em comparação às outras formas de nutrientes. Observaram-se declínios das concentrações de NO_3-N em 100% das coletas amostrais, e os resultados de $S_{W\text{-}net}$ e $V_{f\text{-}net}$ são comparáveis aos estudados em ambientes temperados e tropicais (Figueroa-Nieves et al., 2016; Gibson & Meyer, 2007; Gücker et al., 2006; Haggard et al., 2005b; Merseburger et al., 2005). A disponibilidade de NO_3-N foi elevada ao longo dos corpos receptores estudados a montante e a jusante das ETEs. Ainda que tenha sido possível estimar a retenção ao longo das coletas para essa forma de nutriente, $S_{W\text{-}net}$ foi significativamente mais longa que às estimativas para o NH_4-N e SRP. Isso denota a reduzida capacidade dos corpos receptores de reter o NO_3-N e caracteriza a exportação de NO_3-N como um impacto potencial para os ecossistemas a jusante de corpos receptores.

Maiores $S_{W\text{-}net}$ para o NO_3-N coincidiram com maiores vazões a montante e a jusante das ETEs (Figuras 4B-C), sugerindo que as modificações hidrológicas causadas pelo lançamento das ETEs em relação às condições a montante, foram capazes de influenciar negativamente a retenção desse nutriente. Em particular, já foi relatado anteriormente que a vazão do corpo da água afeta a eficiência da retenção de nutrientes (Martí &Sabater 1996; Martí et al. 2004). O fato da retenção diminuir com o aumento da vazão sugere que a maioria dos mecanismos de remoção do NO_3-N ocorrem nos sedimentos e não na coluna da água, e que elevadas vazões reduzem drasticamente a probabilidade do contato entre os solutos e superfícies reativas de sedimentos,

especialmente em corpos da água de porte médio e grande (Hall et al., 2013). Relações significativas entre vazão e a S_W sugerem ainda que as mudanças na eficiência de retenção de nutrientes podem ser explicadas principalmente por mecanismos bióticos afetados por mudanças na vazão ao longo da estação, como acúmulo de detritos ou desenvolvimento de algas (Ruggiero et al., 2006).

No caso do NO_3-N, alguns estudos já exploraram sua retenção em corpos receptores e citaram especialmente como relevantes os mecanismos bióticos, como a desnitrificação (Lofton et al. 2007) e a assimilação por plantas ou microrganismos (Gacia et al., 2019; Ribot et al., 2017). A desnitrificação já foi comprovada como um dos principais mecanismos de remoção permanente do N em sistemas preservados (Hill et al. 2004). Ela é realizada por bactérias heterotróficas sob determinadas condições ambientais em estruturas de comunidades microbianas (i.e., biofilmes) (Seitzinger et al. 2006). Os fatores primários que controlam a desnitrificação envolvem a disponibilidade de NO_3-N, uma fonte de DOC lábil e condições anóxicas, enquanto a temperatura, pH e características hidrológicas do rio e do sedimento também podem ser fatores importantes (Knowles 1982). É provável, portanto, que a desnitrificação ocorra em corpos receptores porque tais condições são esperadas a jusante de ETEs. Além disso, áreas com a presença de processos erosivos e com acúmulo de materiais particulados já foram apresentadas como *hotspots* da desnitrificação em corpos receptores (Lofton et al. 2007).

Apesar de alguns autores associarem elevadas taxas de desnitrificação em corpos receptores à disponibilidade do DOC lábil e do NO_3-N em estudos *in situ* (Gücker et al. 2006; Huang et al. 2019) e em mesocosmos (Ribot et al., 2017), outros atribuíram mínimas parcelas da remoção total do NID (e.g., 2-15%) a este mecanismo (Lofton et al. 2007; Bruesewitz et al. 2017). Essa reduzida desnitrificação em corpos receptores foi associada principalmente às elevadas cargas de NO_3-N lançadas continuamente na coluna da água dos corpos receptores, e à menor qualidade do DOC disponível (formas mais refratárias, menos biodisponíveis) (Lofton et al. 2007). Além disso, a assimilação biótica do NO_3-N pode ser limitada fortemente pelas elevadas concentrações de NID (Ribot et al., 2017). Neste contexto, a limitação da retenção do NO_3-N (i.e., maiores $S_{W\text{-}net}$) nos corpos receptores estudados esteve correlacionada com o aumento das concentrações de NH_4-N a montante da ETE e presente nos efluentes (Figura 11C-D, respectivamente). Isso pode sugerir tanto a preferência da assimilação do N na forma do

NH_4-N, e que a produção de NO_3-N via nitrificação pode ter sido significativa para a redução capacidade de retenção observada para o NO_3-N neste estudo.

Independente do mecanismo e dos principais controles responsáveis por essa reduzida retenção observada para o NO_3-N, é válido ressaltar, contudo, a elevada exportação dessa forma de nutriente a jusante das ETEs. Dentre as estudadas, os maiores lançamentos de NO_3-N a partir dos efluentes foram da ETE Pinheirinho em relação a ETE Monjolinho (aproximadamente 2 vezes mais). No entanto, as $S_{W\text{-}net}$ no Ribeirão Pinheiro foram em média 30% mais curtas em relação ao Rio Monjolinho. Isso sugere que no Rio Monjolinho, o NO_3-N viajou distâncias mais longas do que no Ribeirão Pinheiros antes de ser retido. Essas relações podem ser explicadas pelas condições hidromorfológicas do Rio Monjolinho que favorecem a aeração por meio de diversas quedas da água e áreas de corredeiras, o que podem limitar a desnitrificação além de favorecer a nitrificação (Ribot et al., 2017). No caso do Ribeirão Pinheiros, o fluxo é de fato mais lento, e foi possível observar diversas áreas de remanso e retenção de água, poças e zonas lênticas, além do acúmulo de materiais particulados finos e areia ao longo do trecho, favorecendo condições anóxicas, e consequentemente, a remoção de NO_3-N via desnitrificação (Lofton et al. 2007).

No caso do SRP, a retenção ($k < 0$) predominou sobre a liberação ou produção ($k > 0$) ao longo das coletas. Nos corpos receptores, $S_{W\text{-}net}$ do SRP foi mais curta em relação às formas de N, sugerindo menor exportação de P que de N para ecossistemas a jusante. A demanda biológica expressa em termos de $V_{f\text{-}net}$, por outro lado, sugeriu menor consumo de P em comparação ao de N a jusante das ETEs (Tabela 8). Em comparação a alguns estudos conduzidos em locais temperados e tropicais, as estimativas de $S_{W\text{-}net}$ e de $V_{f\text{-}net}$ sugeriram elevado potencial retentivo do SRP nos trechos analisados neste estudo. Por exemplo, as estimativas de $S_{W\text{-}net}$ para o SRP em Gibson & Meyer (2007), variaram entre 11 e 85 km a jusante de uma ETE dos EUA, enquanto Figueroa-Nieves et al. (2016) observaram retenção do SRP em apenas 2 das 23 coletas conduzidas em 6 corpos receptores tropicais de Porto Rico. Ao contrário do observado nesta pesquisa, a retenção do SRP pareceu ser esporádica nesses estudos, e geralmente a produção do SRP predominou sobre a retenção.

A disponibilidade de SRP na coluna da água e no sedimento desempenha um papel fundamental sobre a retenção, mineralização (da forma orgânica para inorgânica) e liberação em trechos a jusante de ETEs (Ekka et al., 2006; Merseburger et al., 2011; Pereda et al., 2019; Zhang et al., 2016). Considerando os elevados aportes de SRP a

partir dos efluentes das ETEs, alguns resultados desta pesquisa sugerem a influência dessas concentrações de SRP sobre as estimativas da retenção. Por exemplo, nas coletas de dezembro de 2020 e de julho de 2021, a ETE Pinheirinho lançou respectivamente 7,5 e 5,3 mg/L de SRP efluente no Ribeirão Pinheiros (maiores valores entre as coletas nesse local), o que gerou os $S_{W\text{-}net}$ mais longos e os menores $V_{f\text{-}net}$ dentre os observados (Tabela 8). Além disso, no Rio Monjolinho, os efluentes lançados apresentaram concentrações relativamente baixas de SRP (< 300 µg/L) em comparação ao Ribeirão Pinheiros, com exceção da coleta de dezembro de 2020, na qual o tratamento físico-químico não estava em pleno funcionamento, e cuja concentração no efluente foi de 1,8 mg/L. Nessa coleta não foi possível observar padrões longitudinais claros nas concentrações de SRP a jusante da ETE (Figura 8), sugerindo exportação em vez de retenção desse nutriente. Essas relações sugerem que maiores cargas de SRP lançadas no corpo receptor, implicam em um maior transporte e exportação de nutrientes para jusante.

No caso da ETE Monjolinho, a elevada remoção de P no tratamento fez com que esta ETE lançasse uma concentração de SRP em relação à vazão do rio baixa para a maioria das coletas, não sendo possível explorar as contribuições dessa ETE sobre as concentrações na coluna da água (com exceção de julho de 2019 e dezembro de 2020) (Figura 8). No entanto, as concentrações de SRP observadas na coluna da água deste corpo receptor foram elevadas em comparação a ambientes preservados, por exemplo, (ANEXO 2) e provavelmente oriundas do aporte a partir de seus tributários (Água Quente e Água Fria), onde o lançamento ilegal de esgotos brutos é elevado (Barrenha et al. 2018). Essa situação pode contribuir com o aporte de SRP e deterioração da qualidade da água nos ecossistemas a jusante do Rio Monjolinho.

Dentre os potenciais mecanismos de retenção do SRP, alguns resultados obtidos nesta pesquisa sugerem a predominância da adsorção do SRP aos sedimentos, como já sugerido em outros locais que recebem efluentes de ETE (Gücker et al. 2006; Figueroa-Nieves et al. 2016). A relação observada entre $S_{W\text{-}net}$ e ORP (assim como observado em Zambrano, 2021), e a ausência de relação entre a retenção do SRP com o DOC ou taxas metabólicas, sugerem a predominância de um mecanismo químico de retenção do SRP em vez da assimilação biótica ou reações de ligação do SRP a partículas orgânicas. Além disso, considerando maiores $V_{f\text{-}net}$ para o NO_3-N e menores $S_{W\text{-}net}$ para o SRP, pode-se dizer que a demanda biológica por SRP foi menor, porém houve maior

quantidade de SRP retido ao longo desses trechos, provavelmente nos sedimentos via mecanismos químicos.

A adsorção do SRP aos sedimentos já foi descrita como o principal mecanismo de retenção do SRP em diversos tipos de ambientes (Reddy et al. 1999; Withers & Jarvie 2008). A retenção via adsorção é capaz de diminuir a biodisponibilidade do SRP imediatamente, porém não pode ser considerado um sumidouro do P em longo prazo. O P pode ser rapidamente liberado dos sedimentos após sua retenção, porque o mecanismo adsorção-dessorção é uma reação de equilíbrio que depende das concentrações de SRP no sedimento e na coluna da água (House 2003). Stutter et al. (2010), por exemplo, observaram que o ecossistema mudou de um sumidouro de P (durante a entrada de efluentes) para uma fonte de P (quando o fluxo de efluentes parou) em um corpo receptor de uma ETE com sistemas de tratamento por batelada. Em sistemas de fluxo contínuo, a variação de cargas de SRP lançadas pela ETE pode ser determinante para a determinar a retenção ou produção do SRP (Ekka et al., 2006; Haggard et al., 2004). Além disso, Martì et al. (2004) observaram produção significativa do SRP em períodos de baixas vazões nos 16 corpos receptores analisados na Espanha, sugerindo influência da variação da vazão e diluição de efluentes sobre a adsorção/dessorção do SRP. Em baixas vazões geralmente o OD encontra-se em reduzida disponibilidade, por isso o potencial de oxidação-redução (redox) da água associada ao sedimento também determina se o P será adsorvido ou liberado pelo sedimento.

Apesar da adsorção do P não ser capaz de manter a qualidade da água em longo prazo, ela pode ser relevante para a retenção efetiva do P no caso em que a assimilação biológica do SRP é substancial no sedimento (Withers & Jarvie 2008) ou em locais nos quais existem elevadas taxas de PPB porque o P geralmente é limitante para a fotossíntese (Taube et al. 2016; Jarvie et al. 2018). Nesta pesquisa alguns indícios sugerem a ocorrência de mecanismos biológicos de retenção do SRP. Por exemplo, foram encontradas correlações entre o aumento de $V_{f\text{-}net}$ do SRP e ambos os NH_4-N efluente e a montante da ETE (Figura 11F-G). Isso indica que a retenção de SRP aumentou com o aumento da disponibilidade do NH_4-N no meio, sugerindo uma codependência entre as ciclagens do N e P nestes locais.

A colimitação de nutrientes já foi observada por outros estudos, especialmente em locais com baixas concentrações de nutrientes, como sistemas oligotróficos ou riachos preservados de primeira ordem (Griffiths & Johnson, 2018; Piper et al., 2017; Wang et al., 2020). Por outro lado, os poucos estudos que exploraram as influências das

relações estequiométricas N:P totais ou NID:SRP sobre a retenção de nutrientes em corpos receptores observaram que a variação dessas razões não foi significativa para a retenção (Figueroa-Nieves et al. 2016). Em sua essência, a colimitação é um estímulo à assimilação biótica de um nutriente limitante por meio do aporte de uma forma menos limitante ou vice-versa (Sterner & Elser 2002). No caso dos corpos receptores deste estudo, houve excessiva disponibilidade das formas de NID em comparação ao SRP que pode ser confirmada pelas razões estequiométricas NID:SRP observadas a montante (9-528) e a jusante das ETEs (6-526). Ou seja, mesmo que a disponibilidade de SRP em corpos receptores tenha sido elevada em comparação aos ambientes de referência, por exemplo, ela foi proporcionalmente inferior às formas de NID, sugerindo limitação por P em comparação ao N nestes locais. Além disso, o aporte excessivo de N em comparação ao de P observado a partir das ETEs pode ter limitado ainda mais o sistema em relação ao P, causando aumento da demanda por P das comunidades, e estimulado a retenção biológica do SRP disponível no meio. Estudos futuros devem buscar aprofundar tais relações especialmente em ambientes tropicais, onde estudos sobre colimitação são escassos mesmo em locais preservados (e.g., Tromboni et al., 2018).

5.3. Efeitos de efluentes de ETEs sobre o metabolismo aquático e suas relações com a retenção de nutrientes

Dentre as hipóteses desta pesquisa, esperava-se que uma maior disponibilidade de nutrientes, matéria orgânica, sólidos suspensos e particulados, elevada temperatura da água e condições ambientais para a formação de biofilmes nos corpos receptores tropicais estariam associadas com elevadas taxas de respiração, conforme já relatado por outros estudos (Izagirre et al. 2008; Demars et al. 2011). De acordo com nossos resultados, essas expectativas foram confirmadas. As taxas de RE sobressaíram-se em relação às de PPB, com maiores valores médios de RE nos corpos receptores (12,1±11,3 g O_2/m².dia) em comparação com riachos de referência (6,9±5,4 g O_2/m².dia). A PPB, por sua vez, apresentou valores aproximadamente 4 vezes superior em corpos receptores (0,100 e 0,385 g O_2/m².dia, respectivamente), possivelmente devido a maior incidência de luz em corpos receptores (maior porte e menor influência da vegetação ripária) em comparação a trechos de referência (menor porte e maior influência da vegetação ripária). Os valores das taxas de RE e PPB e a predominância de RE sobre a PPB observadas nos corpos receptores deste estudo foram similares aos relatados em regiões

temperadas e tropicais (Aristi et al., 2015; Bernal et al., 2020; Gücker et al., 2006; Ruggiero et al., 2006).

Observaram-se poucas relações entre a retenção de nutrientes e as taxas de metabolismo aquático. Uma possível explicação é que o método de estimativa de metabolismo não tenha conseguido captar todas as variabilidades temporais e espaciais do OD, matéria orgânica e nutrientes que podem ocorrer em ecossistemas aquáticos receptores de efluentes, especialmente em trechos longos como os considerados neste estudo, bem como já observado em outros ambientes (Arroita et al. 2019; Yang et al. 2019). Além disso, o baixo número de trechos de corpos receptores analisados e de réplicas obtidas em cada local pode limitar o poder estatístico das análises de correlação. A relação positiva entre $S_{W\text{-}net}$ do NH_4-N e PPB em corpos receptores pode indicar que a retenção do NH_4-N foi reduzida quando a atividade de produtores foi elevada. Esse resultado contraria alguns estudos que já observaram que a elevada disponibilidade de NH_4-N pode causar efeitos tóxicos em microrganismos produtores em riachos e reduzir as taxas de PPB (Baldy et al. 2002; Aristi et al. 2015).

A ocorrência da RE, por outro lado, tem sido constantemente atribuída a aportes antropogênicos de nutrientes e de matéria orgânica (Yates et al. 2013; Silva-Junior et al. 2014; Saltarelli et al. 2018). Em corpos receptores já foi demonstrado, por exemplo, que a disponibilidade desses elementos estimulou a RE, superando inclusive os efeitos negativos de contaminantes tóxicos como fármacos (Rosi-Marshall et al. 2013). A PPB, também pode ser associada com os elevados níveis de disponibilidade de nutrientes em trechos a jusante de ETEs, no entanto, essa relação só pode ser sustentada em condições em que a disponibilidade de luz não é limitante (Artigas et al. 2013; Aristi et al. 2015; Bernal et al. 2020). Nestes casos, a turbidez excessiva potencialmente causada por materiais suspensos oriundos dos sistemas de tratamento ou produzidos a jusante das ETEs pode reduzir os níveis de penetração de luz, limitando assim a fotossíntese. Nossos resultados, portanto, estão de acordo com estudos anteriores que mostram que a atividade heterotrófica (respiração ecossistêmica) frequentemente constitui a maior parte do metabolismo em corpos receptores de ETEs (Arroita et al., 2019; Ruggiero et al., 2006; Sánchez-Pérez et al., 2009).

Nos ambientes de referência, observou-se uma correlação positiva entre V_f para o NH_4-N e RE (Figura 14B), sugerindo que o aumento da atividade heterotrófica nestes locais foi capaz de aumentar a retenção do NH_4-N. Apesar da nitrificação também ser relevante em ambientes preservados (Peterson et al. 2001; Starry et al. 2005; Koenig et

al. 2017), ela é fortemente limitada pela quantidade e qualidade do DOC disponível (Strauss & Lamberti 2000). Por exemplo, quando a razão C:N do ambiente é alta, por exemplo em locais preservados com baixas concentrações de NID, as bactérias heterotróficas estão sujeitas à limitação por N e nessas condições competem com bactérias nitrificantes pelo N disponível. Bactérias heterotróficas de ocorrência natural são tipicamente mais abundantes e crescem mais rápido do que as bactérias nitrificantes (Prosser 1990) e, portanto, podem competir pelo NH_4-N disponível em ambientes limitados por N. Como resultado, as taxas de nitrificação podem diminuir e as de nitrificação heterotrófica aumentar. Neste caso, considerando a relação apresentada entre V_f do NH_4-N e RE, e a baixa disponibilidade NH_4-N nestes locais, é provável que nitrificação heterotrófica possa ter sido predominante sobre a nitrificação ao longo das coletas nos riachos de referência.

Em conclusão, os lançamentos de ETE pareceram subsidiar significativamente a atividade heterotrófica, ao passo que limitaram fortemente a atividade autotrófica. Os aportes substanciais de matéria orgânica, nutrientes conforme os dados deste estudo e a potencial limitação da disponibilidade de luz solar gerada pelos aportes de materiais particulados desde a ETE, já demonstrado em estudos anteriores, podem estar relacionados com a predominância da RE em corpos receptores. Nos estudos consultados, a PPB só foi predominante sobre a RE nos casos em que corpos receptores apresentaram elevada vazão (< 4 m^3/s) e elevada disponibilidade de radiação solar subaquática (e.g., Rodríguez-Castillo et al., 2017). Por outro lado, a limitação por NH_4-N em ambientes preservados pode ter favorecido a nitrificação heterotrófica. Em contrapartida, o menor número de relações significativas entre retenção e metabolismo aquático pode ter sido resultado de dados não representativos dos ambientes analisados ou ainda de recortes temporais que não foram capazes de captar de forma precisa os processos de consumo e produção de OD e matéria orgânica, principalmente em corpos receptores. Essas relações revelam a necessidade de dados de alta resolução e de longo prazo para obter informações sobre as respostas da variabilidade temporal e espacial das taxas metabólicas ao aporte de efluentes em corpos receptores tropicais.

5.4. Implicações sobre o gerenciamento de ETEs e de bacias hidrográficas em regiões tropicais

Os lançamentos a partir das ETEs analisadas por este estudo tiveram elevado impacto sobre o processamento de nutrientes nos seus respectivos corpos receptores. O efeito negativo se deve principalmente às elevadas concentrações de NH_4-N, NO_3-N e SRP presentes nos efluentes. Com exceção do SRP na ETE Monjolinho, nenhuma forma é efetivamente removida das águas residuárias, trazendo impactos potenciais sobre as dinâmicas dos nutrientes nos corpos receptores. Em geral, o N e P são transformados conforme o nível do tratamento das ETEs o que resulta em formas de N e P efluentes com composição química diferente daquelas encontradas no esgoto bruto (Metcalf &Eddy 2016). Por exemplo, processos anaeróbios como os utilizados na ETE Monjolinho possuem menor potencial de oxidação do N orgânico e, assim, maior chance de gerar NH_4-N ao longo do processo de tratamento (Oleszkiewicz et al. 2015). Por outro lado, processos aeróbios como os empregados na ETE Pinheirinho aumentam potencialmente as chances de formas de N orgânico, por exemplo, serem oxidadas e transformadas em NO_3-N ao longo do tratamento. Essas relações podem explicar as maiores concentrações de NH_4-N e NO_3-N efluentes observadas nas ETEs Monjolinho e Pinheirinho, respectivamente.

Os efeitos sobre tais formas de N e P ao longo do tratamento de esgotos podem ser fundamentais para diminuir o efeito de efluentes sobre a capacidade autodepurativa dos corpos receptores. Foi observado, por exemplo, efeito negativo do aumento das concentrações do NH_4-N efluente sobre sua ciclagem e retenção no Rio Monjolinho, onde o aporte a partir da ETE foi substancial em comparação a ETE Pinheirinho. Além disso, a elevada remoção de P na ETE Monjolinho pode estar relacionada com elevada $V_{f\text{-}net}$ para o SRP na única coleta que foi possível estimar sua retenção. Isso de certa forma significa que a demanda biológica por SRP foi maior onde existe a remoção de P na ETE, reduzindo a exportação desse nutriente e os impactos que podem ser causados à jusante. Embora a retenção fosse observada para todas as formas analisadas, as $S_{W\text{-}net}$ superaram as distâncias dos trechos escolhidos, denotando que os impactos dos lançamentos de efluentes vão além dos trechos analisados por esta pesquisa. Para isso, a implementação de processos de recuperação de nutrientes nas ETEs deveria ser fundamental na gestão dessas plantas de forma a reduzir os impactos observados sobre

os processos ambientais. A seguir, serão discutidas algumas possibilidades viáveis para a implementação de tratamento terciário nas ETEs estudadas.

Em sistemas de tratamento anaeróbios como os utilizados na ETE Monjolinho (i.e., reatores UASB) frequentemente um sistema aeróbio posterior pode ser um alternativa viável para a remoção completa de N com boa relação custo-benefício em regiões tropicais (Chernicharo 2006). Tratamentos anaeróbios apresentam elevada remoção de matéria orgânica biodegradável, no entanto, reduzida eficiência na remoção de N e P, como bem observado nos efluentes da ETE Monjolinho, especialmente sobre o NH_4-N (Tabela 5). Além disso, a elevada remoção de matéria orgânica nestes sistemas pode ser limitante para o tratamento biológico de nutrientes, por exemplo, porque o efluente do reator anaeróbio terá relações N/DQO e P/DQO (DQO: demanda química de oxigênio) muito superiores aos valores desejados para o bom desempenho dos processos de RBN (Metcalf & Eddy 2016). Nestes casos, o reator anaeróbio poderia ser usado para tratar inicialmente apenas uma parte da matéria orgânica do esgoto (possivelmente não mais que 50-70%), e a parte restante (30-50%) poderia ser direcionada ao tratamento biológico complementar, visando a nitrificação e desnitrificação, de modo que haja matéria orgânica suficiente para a desnitrificação e remoção completa do N. Nesse caso, a grande vantagem do uso do reator anaeróbio seria de receber e estabilizar o lodo gerado no tratamento complementar, dispensando a necessidade de um digestor de lodo anaeróbio, por exemplo (Von Sperling 2014).

O sistema de lodos ativados, por outro lado, é capaz de produzir, sem alterações de processo, conversão satisfatória de NH_4-N para NO_3-N via nitrificação (Jordão &Pessôa 2014; Rahimi et al. 2020). Nesse caso, há a remoção do NH_4-N, mas não do N, já que se tem apenas uma conversão da forma do N. Em regiões tropicais (i.e., elevadas temperaturas), a nitrificação ocorre quase que espontaneamente nestes sistemas, a menos que haja algum problema ambiental nos reatores, como a baixa disponibilidade de OD, baixo pH, reduzida biomassa ou presença de substâncias tóxicas ou inibidoras (Metcalf & Eddy 2016). As elevadas concentrações de NO_3-N e baixas de NH_4-N observadas na ETE Pinheirinho, em comparação com a ETE Monjolinho, podem sugerir a ocorrência da nitrificação ao longo do tratamento, mesmo que não exista uma unidade específica para a remoção de NH_4-N nesta estação. Em sistemas de lodos ativados nos quais ocorre a nitrificação, é interessante, no entanto, que se realize a desnitrificação, praticada intencionalmente no reator, diminuindo, por exemplo, os custos com unidades adicionais para o tratamento de NO_3-N (Fernández-Nava et al. 2010). As razões estão

associadas a aspectos puramente operacionais, bem como à qualidade do efluente final: (1) economia de oxigênio (economia de energia na aeração; uma vez que a matéria orgânica também pode ser estabilizada na ausência de oxigênio); (2) economia de alcalinidade (consumo de H^+, implicando na economia de alcalinidade e no aumento da capacidade tampão do meio); (3) operação do decantador secundário (evitar lodo ascendente) e (4) controle de nutrientes no lançamento (eutrofização) (Gerardi 2002; Jordão & Pessôa 2014; Metcalf & Eddy 2016). Para que a desnitrificação ocorra, tais microrganismos requerem uma fonte de carbono orgânico rapidamente biodegradável, tais como, metanol, acetato, glicose ou próprio carbono orgânico do esgoto.

A grande vantagem de se realizar a desnitrificação de forma intencional no sistema de lodos ativados é que o oxigênio liberado pela redução do NO_3-N pode tornar-se imediatamente disponível para a oxidação biológica da matéria orgânica, na própria massa líquida. Desta forma, caso se tenha desnitrificação total, pode-se ter economia teórica de até 62,5% no consumo do oxigênio utilizado (Gerardi 2002). Na operação da estação, a desnitrificação, portanto, implicará na possibilidade de economia do consumo de energia, desde que se controle o nível de aeração, de forma a se manter a concentração desejada de OD no reator. Além disso, outro aspecto relevante refere-se à economia de alcalinidade nestes sistemas. É de grande importância a manutenção de teor satisfatório de alcalinidade na massa líquida, de forma a preservar o pH dentro de uma faixa adequada para a nitrificação (~8-9). Caso se incorpore a desnitrificação no sistema de tratamento, pode-se obter redução teórica de até 50% na liberação de H^+, ou seja, em outras palavras, economia de 50% no consumo de produtos relacionados com o aumento da alcalinidade (Gerardi 2002).

Com o avanço de tecnologias de tratamento das formas mais predominantes de N incluindo NO_3-N, NH_4-N e N particulado, as concentrações de N orgânico dissolvido (NOD) principalmente em suas formas coloidais, por exemplo, podem ainda estar presentes em um percentual elevado (até 85%) no efluente (Pagilla et al. 2006). Alguns estudos sugerem que para reduzir os já discutidos impactos da elevada disponibilidade de N em corpos receptores ainda é essencial remover efetivamente as formas de NOD das águas residuárias (Pagilla et al. 2006; Zheng et al. 2021). O NOD lançado em corpos receptores pode ser de grande preocupação ambiental devido ao seu potencial em estimular o crescimento de algas (Bronk et al. 2007; Kissman et al. 2017) e em formar subprodutos tóxicos oriundas da desinfecção de matéria orgânica nitrogenada (Chang et al., 2011; Wang et al., 2007).

Além disso, é possível que o NOD em efluentes com baixas concentrações de N total, por exemplo, não seja biodegradável na ETE ou ainda, não esteja prontamente biodisponível para a biota do corpo receptor (Zheng et al. 2021). Isso pode ser útil não somente para o desenvolvimento de tecnologias para a remoção de N total, mas também para a regulação dos limites de NOD que podem ser lançados em corpos receptores. O NOD representa a maior fração da disponibilidade de N dissolvido total (cerca de 70%) em rios, estuários, litoral e oceanos (Sipler & Bronk 2015). A previsão da variabilidade espacial e temporal das concentrações de NOD em sistemas aquáticos é difícil porque as comunidades microbianas podem utilizar o NOD como fonte de nutrientes ou energia (Galloway et al. 2008). As mudanças nas concentrações de NID também contribuem para variações na concentração de NOD. Por exemplo, relações negativas significativas entre NOD e NH_4-N já foram relatadas em riachos temperados (Wymore et al. 2018), enquanto as relações entre NOD e NO_3-N são bastante complexas, porque o NOD pode alternar entre os papéis de fonte de N ou de energia (Lutz et al. 2011; Wymore et al. 2015). As interações entre NID e NOD, portanto, são críticas para determinar sua biodisponibilidade em diversos ambientes, e os seus efeitos devem ser aprofundados em corpos receptores tropicais.

No caso do P, apesar dos impactos diretos das elevadas concentrações sobre o funcionamento do ecossistema e especialmente sobre a exportação para jusante, estudos já demonstraram que o principal impacto do SRP no corpo receptor é em longo prazo na medida em que o SRP adsorvido pode ser gradualmente liberado para a coluna da água. Dentre as ETEs estudadas, observou-se impacto relevante do SRP efluente especialmente na ETE Pinherinho. Apesar das elevadas concentrações de SRP observadas no Rio Monjolinho, o aporte a montante e de seus tributários pareceram ser mais significativos que a própria ETE que foi capaz de lançar concentrações de SRP efluentes de até 10 µg/L (ANEXO 2). Com base na capacidade tecnológica de muitas ETEs em atingir baixas concentrações efluentes de P total (e.g., <0,1 mg/L) utilizando o tratamento biológico ou físico-químico, como o empregado na ETE Monjolinho, a questão não é se níveis ainda mais baixos de P total podem ser alcançados com os métodos existentes, mas sim em como torná-los mais econômicos e sustentáveis (Mo &Zhang 2013).

Em sistemas de remoção biológica de P, a disponibilidade de matéria orgânica em termos da razão DBO_5/P total é um fator importante que pode limitar a atividade dos microrganismos responsáveis pela remoção do P. Por exemplo, uma faixa de 30-100 mg

DBO_5/mg P total é bastante favorável para alcançar a remoção quase completa (Metcalf & Eddy 2016). A pré-fermentação do lodo primário é outro método viável que pode ser implementado para obter DBO_5 prontamente biodegradável para os processos de RBN (Bunce et al. 2018) diminuindo, por exemplo, o uso de produtos químicos visando a suplementação de carbono. No caso de processos físico-químicos de remoção do P, a otimização de fatores ambientais emoperacionais pode ser fundamental para aumentar a remoção do P, conforme aplicado na ETE Monjolinho. A localização do ponto de adição do coagulante, por exemplo, pode ser crítica para a operação bem-sucedida do sistema e a minimização da utilização de químicos nesta etapa (De-Bashan & Bashan 2004). A adição química aos sedimentadores primários remove P, bem como sólidos suspensos e DBO. Por outro lado, a remoção de DBO e P pode afetar a remoção de N e P em processos biológicos devido à baixa razão DBO/N total e DBO/P total, além da diminuição da alcalinidade (Jordão & Pessôa 2014; Metcalf & Eddy 2016). A adição de sais metálicos a montante dos sedimentadores secundários, como no sistema da ETE Monjolinho, fornece um alto nível de remoção de P, e promove a remoção de N devido à floculação do N coloidal (Jordão &Pessôa 2014; Metcalf &Eddy 2016). Se os níveis sólidos suspensos, por exemplo, forem baixos, o efluente secundário com adição de sal metálico pode ser enviado ao filtro terciário sem clarificação adicional ou adição de polímeros coagulantes. Um filtro terciário com adição química de P remove tanto P quanto N devido à floculação de sólidos coloidais no efluente antes da filtração (Bunce et al. 2018). Sob estes aspectos, é necessária, portanto, uma análise cuidadosa do impacto da adição de produtos químicos em diversos pontos do tratamento para aumentar os níveis de remoção de N e P.

Além dos efeitos dos lançamentos de ETEs sobre a elevação das concentrações de nutrientes e os processos ambientais, as concentrações de matéria orgânica, N e P nos corpos receptores podem ser aumentadas ainda como efeito da poluição difusa oriunda de regiões a montante da ETE. As concentrações a montante das ETEs representaram um fator significativo que favoreceu a redução da capacidade autodepurativa e aumentou a exportação de nutrientes dos corpos receptores. Na maioria das coletas, as concentrações para as formas inorgânicas de N e P a montante das ETEs foram superiores em várias ordens de grandeza às observadas em ambientes considerados de referência por este e outros estudos conduzidos em riachos tropicais brasileiros (Cunha et al., 2011; Cunha et al., 2020; Finkler et al., 2018; Fonseca et al., 2014; Tromboni et al., 2018). Estudos anteriores já demonstraram efeitos significativos do uso do solo na

área de drenagem sobre a qualidade da água de corpos da água brasileiros. Dentre esses, a urbanização já esteve relacionada com o aumento das concentrações de nutrientes através do escoamento urbano e lançamentos ilegais/não regulamentados de esgotos (Cerqueira et al., 2020; Silva et al., 2012; Silva et al., 2011; Tromboni & Dodds, 2017).

Nos corpos receptores deste estudo, as % de urbanização nas bacias de drenagem a montante das ETEs foram 44% e 63% para os Rio Monjolinho e Ribeirão Pinheiros, respectivamente. Elevadas concentrações de nutrientes, portanto, são esperadas nestes locais. Tromboni e Dodds (2017), por exemplo, identificaram fortes aumentos nas concentrações de nutrientes com aumentos moderados na urbanização, atingindo concentrações máximas de nutrientes entre 10-46% de cobertura do uso do solo urbano ao longo de 35 bacias altamente urbanizadas do Rio de Janeiro. Além disso, os autores sugeriram que a falta de tratamento de esgoto em conjunto com o desenvolvimento urbano especialmente em áreas ripárias levou à observação de que mesmo aumentos modestos no uso do solo urbano podem causar grandes aumentos nas concentrações de nutrientes. A urbanização, portanto, já foi reconhecida como um fator importante para o declínio da qualidade da água, em termos de concentrações de N e P em revisões de literatura (Duh et al. 2008), medidas diretas em corpos d'água (Ren et al. 2003; Mancini et al. 2005), uso de estações de amostragem (Cunha et al., 2011) ou por meio de técnicas de modelagem (He et al. 2008), índices bióticos (Donohue et al. 2006) e análises de dados espaciais (Tu 2011).

No caso de bacias urbanizadas e altamente impactadas, o controle de cargas difusas de nutrientes que podem atingir o corpo da água, portanto, são fundamentais para a garantia do equilíbrio e funcionamento de ecossistemas, seja por meio da coleta ou o tratamento de esgotos (Booth et al. 2016). Além disso, nas últimas décadas, alguns estudos têm mostrado que a manutenção e o estabelecimento de medidas estruturais diretamente sobre o corpo da água podem ajudar a restaurar ou potencializar algumas das funções ambientais relacionadas com a manutenção da qualidade da água (Wolf et al. 2013; Monteiro et al. 2016; Vidon et al. 2019). As áreas ripárias, por exemplo, constituem um compartimento fundamental do sistema aquático que pode apresentar efeitos positivos sobre a qualidade da água em locais altamente urbanizados, como os utilizados neste estudo. Estes áreas que circundam os corpos da água podem ser fatores chave para a determinação da qualidade da água em comparação com a área de drenagem (Johnson et al., 1997; Tromboni & Dodds, 2017), no entanto, dependendo do tipo e magnitude de impactos na bacia hidrográfica essa capacidade pode ser reduzida

(Allan 2004). Estudos anteriores já constataram que a presença de vegetação nativa em áreas ripárias tropicais e temperadas pode servir como uma barreira biogeoquímica que impede que as cargas de nutrientes oriundas do escoamento superficial urbano e agrícolas atinjam à rede de drenagem (Meynendonckx et al. 2006; Dosskey et al. 2010; Taniwaki et al. 2017; Valera et al. 2019; Lupon et al. 2020). Além disso, nos últimos tempos foi demonstrado que áreas ripárias vegetadas podem servir como um *hotspot* para o processamento de nutrientes. Essa condição pode ser controlada por meio da conectividade hidrológica lateral entre áreas ripárias e a água enriquecida por nutrientes do rio principal (Covino 2017).

Em ambos os corpos receptores foi observado um incremento de áreas com vegetação nativa no buffer de 100 m ao longo do trecho a jusante da ETE. Um estudo recente nos mesmos corpos receptores analisados por esta pesquisa (Finkler et al., 2021) sugeriu que a conectividade hidrológica entre os corpos receptores e margens vegetadas pode influenciar os padrões longitudinais de concentrações de nutrientes, favorecendo a retenção por meio de mecanismos como, por exemplo, a desnitrificação e a adsorção. Essas observações destacam os inúmeros benefícios proporcionados pela vegetação das áreas ripárias na manutenção da qualidade da água em rios tropicais sujeitos a diversas fontes de poluição. Atualmente, a conservação das matas ciliares é especialmente crítica no Brasil, pois o Código Florestal mais recente implicou em reduções nas exigências legais para a manutenção de áreas de proteção permanente e áreas de reserva legal. Mudanças importantes no marco legal incluem, por exemplo, a redução da largura da faixa ripária para rios de pequeno porte.

Essas conexões entre áreas ripárias e rios foram reduzidas em muitas paisagens e corpos da água ao redor do mundo como consequência de inúmeras circunstâncias nas últimas décadas (Kondolf et al. 2006). Por exemplo, a regulação da vazão (e.g., por barragens e reservatórios) diminuiu severamente a variabilidade dos níveis em muitos sistemas lóticos (Palmer &Ruhi 2019). A canalização eliminou a conectividade lateral dos rios, especialmente em áreas urbanas. Espera-se que tais intervenções criem efeitos parcialmente positivos, especialmente em áreas sujeitas a perdas sociais e econômicas e em locais predispostos a enchentes e inundações, no entanto, elas privam os rios dessa conexão biogeoquimicamente reativa. As mudanças climáticas têm alterado cada vez mais a frequência de eventos extremos e severos (e.g., secas ou chuvas fortes) levando à modificação dos regimes hidrológicos e a variabilidade dos níveis da água de rios em todo o mundo. Mudanças em eventos climáticos extremos podem representar ameaças

mais fortes ao funcionamento do ecossistema do que as tendências globais e mudanças nas condições médias (Jentsch & Beierkuhnlein 2008).

Nesse cenário, a probabilidade do rio se reconectar à área ripária torna-se cada vez mais improvável em sistemas de pequena e elevada ordem com implicações que podem ser significativas em nível do ecossistema (Wohl & Beckman, 2014; Wollheim et al., 2008). Muitos sistemas aquáticos requerem eventos de elevada variabilidade nos níveis da água com inundações nas margens como meio para transportar sedimentos, manter os níveis de água subterrânea e sustentar os corpos da água superficiais em planícies de inundação (ver conceito de pulso de inundação; Junk et al., 1989). A desconexão de rios e áreas ripárias, portanto, pode levar à perda da capacidade retentiva com sérias implicações no transporte e exportação de sedimentos, material orgânico e nutrientes para ecossistemas a jusante, principalmente em bacias hidrográficas altamente urbanizadas, como as estudadas nesta pesquisa. Em resumo, a desconexão de rios e áreas ripárias pode se tornar um desafio para a recuperação de áreas ripárias vegetadas e rios que recebem lançamentos de ETEs. As estratégias de restauração destes locais devem ter como objetivo reconstruir essa conexão reativa crítica e a dinâmica dos níveis de água (Johnson et al., 2016; Palmer & Ruhi, 2019) para aumentar sua capacidade de reter nutrientes e manter outras funções do ecossistema.

6. CONCLUSÕES

Esta pesquisa não visou esgotar o assunto, mas sim a servir como ponto de partida para discussões e reflexões sobre como as ETEs podem influenciar o processamento de nutrientes e o metabolismo aquático de corpos receptores de efluentes localizados em regiões tropicais. Apesar de outros estudos já explorarem a influência de lançamentos de ETEs sobre a qualidade da água em outros locais tropicais (Barrenha et al., 2018; Santos & De Paula, 2019; Santos et al., 2008), esta pesquisa está provavelmente entre as primeiras a analisar esses efeitos especificamente sobre indicadores funcionais do ecossistema, como a retenção de nutrientes e o metabolismo aquático. A presente pesquisa se baseou em quatro principais hipóteses. Pelas razões explicitadas abaixo, as três primeiras foram integralmente confirmadas e a quarta, considerada parcialmente válida:

1) do tratamento de efluentes e suas influências sobre o corpo receptor:

- Embora as ETEs possuam papel central sobre a melhoria da qualidade da água observada nas últimas décadas no Brasil, especialmente sobre a redução dos níveis de matéria orgânica, os resultados desta pesquisa mostraram que a falta de tratamento terciário elevou as concentrações de nutrientes no efluente e potencialmente reduziu a capacidade retentiva dos corpos receptores analisados. O tratamento empregado nas ETEs esteve relacionado com a predominância de algumas formas dissolvidas de nutrientes presentes nos efluentes e o processamento de nutrientes nos corpos receptores.

- As condições ambientais observadas a montante da ETE influenciaram a retenção nos corpos receptores. Dessa forma, pode-se caracterizar a drenagem urbana e o lançamento ilegal de esgotos brutos como impactos que se sobrepõem ao lançamento de efluentes tratados nestes corpos receptores. A influência das ETE sobre a dinâmica da retenção de nutrientes dos corpos receptores analisados esteve atrelada a fatores como a razão entre a vazão do efluente e do corpo receptor, as concentrações presentes no efluente e as condições ambientais a

montante da ETE. Essas relações já foram consistentemente evidenciadas por outros estudos, o que pode representar um padrão nesse tipo de ambientes.

2) das diferenças entre corpos receptores e riachos de referência:

- Nos riachos de referência, as distâncias de retenção foram significativamente menores que nos corpos receptores, implicando em um maior transporte e exportação de nutrientes nos últimos. Por outro lado, as velocidades de retenção para o NH_4-N foram significativamente maiores nos riachos de referência, ao passo que não foram encontradas diferenças para o NO_3-N e SRP entre os ambientes analisados. Muitos estudos já indicaram que ambientes próximos de suas condições naturais apresentam menores distâncias e maiores velocidades de retenção, decorrente da maior limitação por nutrientes. Este estudo corrobora parcialmente com tais achados na medida em que menores distâncias de retenção foram encontradas para os riachos de referência. As diferenças nas velocidades de retenção sugerem que existe maior limitação por NH_4-N em riachos de referência, provavelmente devido à sua menor disponibilidade. No entanto, mesmo com menores concentrações de NO_3-N e SRP, as velocidades de retenção não apresentaram diferenças significativas entre corpos receptores e riachos de referência.

3) da influência dos efluentes de ETEs sobre o metabolismo aquático e suas relações com a retenção de nutrientes:

- Os efluentes de ETE subsidiaram significativamente a atividade heterotrófica, ao passo que foram capazes de limitar a atividade autotrófica. Esses resultados podem estar relacionados com o aumento das concentrações de matéria orgânica, nutrientes e limitação da disponibilidade luz subaquática em corpos receptores, gerada pelo aporte de materiais suspensos e particulados de ETEs. Tais relações também foram predominantes em outros estudos, e os resultados desta presente pesquisa corroboram com os achados especialmente de locais temperados. Os impactos das ETEs sobre o metabolismo aquático podem ser transferidos para o nível de ecossistema, na medida em que a produção ou consumo de carbono e de nutrientes definem as bases e a estrutura das cadeias tróficas. Além disso, o

elevado consumo de OD por meio da respiração pode levar a níveis de oxigênio extremamente baixos, o que pode causar efeitos negativos especialmente em organismos aquáticos de maior porte, como por exemplo, peixes, ou em locais com reduzida aeração superficial (zonas lênticas).

4) dos principais mecanismos de retenção em corpos receptores:

- Apesar das elevadas concentrações de nutrientes lançadas pelas ETEs, a retenção foi observada para a maioria das coletas, o que de certa forma contrariou os resultados de outros estudos, especialmente em locais temperados, que sugerem que o transporte e exportação de nutrientes predominam sobre a retenção em corpos receptores. Dessa forma, pode-se destacar a capacidade retentiva dos corpos receptores tropicais desta pesquisa quando comparados com seus pares em regiões temperadas. Além disso, ao contrário de outros estudos não foram encontradas evidências de saturação de concentrações nestes locais.

- Nos corpos receptores, a ocorrência da adsorção e da nitrificação pareceu estar de acordo com outros estudos que associaram a elevada disponibilidade de nutrientes como o fator principal para a predominância desses mecanismos. De forma geral, tais mecanismos podem representar um risco em longo prazo sobre a qualidade da água, porque a adsorção não é considerada um sumidouro permanente do P e a nitrificação é uma forma incompleta da remoção do N. Para isso, medições diretas, por exemplo, de taxas de desnitrificação e de concentração de equilíbrio de SRP podem ser os próximos passos para confirmar a relevância destes processos sobre a retenção de nutrientes em corpos receptores tropicais. No entanto, independente do mecanismo responsável pelas relações encontradas, corpos receptores são amplamente conhecidos por serem transformadores em vez de sumidouros de nutrientes.

5) em relação ao gerenciamento de ETEs e para o manejo sustentável dos recursos hídricos em bacias hidrográficas:

- Os resultados desta pesquisa mostraram que a gestão das ETEs estudadas deve focar em processos que reduzam os níveis de nutrientes, uma vez que focar

somente na remoção de matéria orgânica, como atualmente ocorre para a maioria dos casos no Brasil, pode gerar implicações aos usos múltiplos da água dos corpos receptores, especialmente àqueles negativamente influenciados pela elevada disponibilidade de nutrientes. Adicionalmente, medidas estruturais ou não estruturais implantadas sobre a bacia de drenagem podem trazer efeitos benéficos, na medida em que cargas de nutrientes oriundas de regiões a montante podem ser interceptadas antes de chegarem à rede hidrográfica ou ainda encaminhadas diretamente para o tratamento de esgotos. Os padrões regulatórios vigentes de lançamento de efluentes também podem ser beneficiados, especialmente em locais ambientalmente vulneráveis ou quando a diluição de efluentes é reduzida, como por exemplo, na estação seca.

- Espera-se que as informações geradas possam servir para que outros estudos aprofundem as relações observadas nesta pesquisa, especialmente porque os efeitos dos efluentes sobre o processamento de nutrientes em regiões tropicais podem diferir daqueles de ambientes temperados e a quantidade de dados em ambientes tropicais ainda é escassa. Além disso, espera-se com estes resultados fornecer subsídios para a identificação de fatores envolvidos no papel destes sistemas aquáticos tropicais como exportadores ou sumidouros de nutrientes. A análise de processos como o metabolismo e a retenção de nutrientes em diferentes condições ambientais pode ainda contribuir para o conhecimento dos fluxos de energia em ecossistemas tropicais ao longo das cadeias tróficas. Por fim, este estudo pode ainda subsidiar, por exemplo, a definição de critérios de outorga de lançamento de efluentes e eventuais adequações tecnológicas em ETEs para maximizar a capacidade autodepurativa dos corpos receptores.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABNT (2011) Projeto de estações de tratamento de esgoto sanitário. Rio de Janeiro

Acevedo B, Oehmen A, Carvalho G, et al (2012) Metabolic shift of polyphosphate-accumulating organisms with different levels of polyphosphate storage. Water Res 46:1889–1900. https://doi.org/10.1016/j.watres.2012.01.003

Acuña V, Casellas M, Font C, et al (2019) Nutrient attenuation dynamics in effluent dominated watercourses. Water Res 160:330–338. https://doi.org/10.1016/j.watres.2019.05.093

Alexander RB, Smith R a, Schwarz GE (2000) Effect of stream channel size on the delivery of nitrogen to the Gulf of Mexico. Nature 403:758–762. https://doi.org/10.1038/35001562

Allan JD (2004) Landscapes and riverscapes: The influence of land use on stream ecosystems. Annu Rev Ecol Evol Syst 35:257–284. https://doi.org/10.1146/annurev.ecolsys.35.120202.110122

ANA (2017) Atlas esgotos: despoluição de bacias hidrográficas. Brasília-DF

Appling AP, Heffernan JB (2014) Nutrient Limitation and Physiology Mediate the Fine-Scale (De)coupling of Biogeochemical Cycles. Am Nat 184:384–406. https://doi.org/10.1086/677282

ARES-PCJ (2020) Agência Reguladora dos Serviços de Saneamento das Bacias dos Rios Piracicaba, Capivari e Jundiaí. In: Relatório Fisc. técnica dos Sist. água e esgoto do município Vinhedo. http://www.arespcj.com.br/arquivos/57190_relatório_de_não_conformidades_Vinhedo.pdf. Accessed 15 Jul 2021

Arias Font R, Khamis K, Milner AM, et al (2021) Low flow and heatwaves alter ecosystem functioning in a stream mesocosm experiment. Sci Total Environ 777:146067. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.146067

Aristi I, von Schiller D, Arroita M, et al (2015) Mixed effects of effluents from a wastewater treatment plant on river ecosystem metabolism: Subsidy or stress? Freshw Biol 60:1398–1410. https://doi.org/10.1111/fwb.12576

Arnon S, Avni N, Gafny S (2015) Nutrient uptake and macroinvertebrate community structure in a highly regulated Mediterranean stream receiving treated wastewater. Aquat Sci 77:623–637. https://doi.org/10.1007/s00027-015-0407-6

Arrigo KR (2005) Marine microorgansisms and global nutrient cycles. Nature 437:349–355. https://doi.org/10.1038/nature0415

Arroita M, Elosegi A, Hall RO (2019) Twenty years of daily metabolism show riverine recovery following sewage abatement. Limnol Oceanogr 64:S77–S92. https://doi.org/10.1002/lno.11053

Artigas J, García-Berthou E, Bauer DE, et al (2013) Global pressures, specific responses: Effects of nutrient enrichment in streams from different biomes.

Environ Res Lett 8:1–13. https://doi.org/10.1088/1748-9326/8/1/014002

Atashgahi S, Aydin R, Dimitrov MR, et al (2015) Impact of a wastewater treatment plant on microbial community composition and function in a hyporheic zone of a eutrophic river. Sci Rep 5:1–13. https://doi.org/10.1038/srep17284

Athanasoulia E, Melidis P, Aivasidis A (2012) Optimization of biogas production from waste activated sludge through serial digestion. Renew Energy 47:147–151. https://doi.org/10.1016/j.renene.2012.04.038

Baldy V, Chauvet E, Charcosset JY, Gessner MO (2002) Microbial dynamics associated with leaves decomposing in the mainstem and floodplain pond of a large river. Aquat Microb Ecol 28:25–36. https://doi.org/10.3354/ame028025

Barrenha PII, Tanaka MO, Hanai FY, et al (2018) Multivariate analyses of the effect of an urban wastewater treatment plant on spatial and temporal variation of water quality and nutrient distribution of a tropical mid-order river. Environ Monit Assess 190:. https://doi.org/10.1007/s10661-017-6386-4

Beaulieu JJ, Arango CP, Balz DA, Shuster WD (2013) Continuous monitoring reveals multiple controls on ecosystem metabolism in a suburban stream. Freshw Biol 58:918–937. https://doi.org/10.1111/fwb.12097

Bechtold HA, Marcarelli AM, Baxter C V., Inouye RS (2012) Effects of N, P, and organic carbon on stream biofilm nutrient limitation and uptake in a semi-arid watershed. Limnol Oceanogr 57:1544–1554. https://doi.org/10.4319/lo.2012.57.5.1544

Bernal S, Drummond J, Castelar S, et al (2020) Wastewater treatment plant effluent inputs induce large biogeochemical changes during low flows in an intermittent stream but small changes in day-night patterns. Sci Total Environ 714:1–10. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.136733

Bernal S, Segarra A, Merbt SN, Martí E (2018) Differences in ammonium oxidizer abundance and N uptake capacity between epilithic and epipsammic biofilms in an urban stream. Freshw Sci 37:13–22. https://doi.org/10.1086/696267

Bernhardt ES, Likens GE (2002) Dissolved organic carbon enrichment alters nitrogen dynamics in a forest stream. Ecology 83:1689–1700. https://doi.org/10.1890/0012-9658(2002)083[1689:DOCEAN]2.0.CO;2

Bernhardt ES, Savoy P, Vlah MJ, et al (2022) Light and flow regimes regulate the metabolism of rivers. Proc Natl Acad Sci U S A 119:1–5. https://doi.org/10.1073/pnas.2121976119

Bernot MJ, Dodds WK (2005) Nitrogen retention, removal, and saturation in lotic ecosystems. Ecosystems 8:442–453. https://doi.org/10.1007/s10021-003-0143-y

Bernot MJ, Tank JL, Royer T V., David MB (2006) Nutrient uptake in streams draining agricultural catchments of the midwestern United States. Freshw Biol 51:499–509. https://doi.org/10.1111/j.1365-2427.2006.01508.x

Booth DB, Roy AH, Smith B, Capps K (2016) Global perspectives on the urban stream syndrome. J Freshw Sci 35:412–420. https://doi.org/10.1086/684940.

Bouraoui F, Grizzetti B (2011) Long term change of nutrient concentrations of rivers discharging in European seas. Sci Total Environ 409:4899–4916. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2011.08.015

Boyle TP, Fraleigh HD (2003) Natural and anthropogenic factors affecting the structure of the benthic macroinvertebrate community in an effluent-dominated reach of the Santa Cruz River, AZ. Ecol Indic 3:93–117. https://doi.org/10.1016/S1470-160X(03)00014-1

Bracken MES, Hillebrand H, Borer ET, et al (2015) Signatures of nutrient limitation and co-limitation: Responses of autotroph internal nutrient concentrations to nitrogen and phosphorus additions. Oikos 124:113–121. https://doi.org/10.1111/oik.01215

Brasil (2005) Resolução CONAMA N. 357. Conselho Nacional do Meio Ambiente, Brasília-DF

Brasil (2011) Resolução CONAMA N. 430. Conselho Nacional do Meio Ambiente, Brasília-DF

Bronk DA, See JH, Bradley P, Killberg L (2007) DON as a source of bioavailable nitrogen for phytoplankton. Biogeosciences 4:283–296. https://doi.org/10.5194/bg-4-283-2007

Bruesewitz DA, Hoellein TJ, Mooney RF, et al (2017) Wastewater influences nitrogen dynamics in a coastal catchment during a prolonged drought. Limnol Oceanogr 62:S239–S257. https://doi.org/10.1002/lno.10576

Bunce JT, Ndam E, Ofiteru ID, et al (2018) A review of phosphorus removal technologies and their applicability to small-scale domestic wastewater treatment systems. Front Environ Sci 6:1–15. https://doi.org/10.3389/fenvs.2018.00008

Bunch ND, Bernot MJ (2012) Nitrate and ammonium uptake by natural stream sediment microbial communities in response to nutrient enrichment. Res Microbiol 163:137–141. https://doi.org/10.1016/j.resmic.2011.11.004

Cabral OMR, da Rocha HR, Gash JH, et al (2015) Water and energy fluxes from a woodland savanna (cerrado) in southeast Brazil. J Hydrol Reg Stud 4:22–40. https://doi.org/10.1016/j.ejrh.2015.04.010

Camargo JA, Alonso Á (2006) Ecological and toxicological effects of inorganic nitrogen pollution in aquatic ecosystems: A global assessment. Environ Int 32:831–849. https://doi.org/10.1016/j.envint.2006.05.002

Canobbio S, Mezzanotte V, Sanfilippo U, Benvenuto F (2009) Effect of Multiple Stressors on Water Quality and Macroinvertebrate Assemblages in an Effluent-Dominated Stream. Water Air Soil Pollut 198:359–371

Capodaglio AG, Hlavínek P, Raboni M (2015) Physico-chemical technologies for nitrogen removal from wastewaters: a review. Rev Ambient e Agua 10:481–498. https://doi.org/10.4136/1980-993X

Carey RO, Hochmuth GJ, Martinez CJ, et al (2013) Evaluating nutrient impacts in urban watersheds: Challenges and research opportunities. Environ Pollut 173:138–

149. https://doi.org/10.1016/j.envpol.2012.10.004

Carey RO, Migliaccio KW (2009) Contribution of wastewater treatment plant effluents to nutrient dynamics in aquatic systems: A review. Environ Manage 44:205–217. https://doi.org/10.1007/s00267-009-9309-5

Cerqueira TC, Mendonça RL, Gomes RL, et al (2020) Effects of urbanization on water quality in a watershed in northeastern Brazil. Environ Monit Assess 192:. https://doi.org/10.1007/s10661-019-8020-0

Chang H, Chen C, Wang G (2011) Identification of potential nitrogenous organic precursors for C-, N-DBPs and characterization of their DBPs formation. Water Res 45:3753–3764. https://doi.org/10.1016/j.watres.2011.04.027

Chen WH, Yang W Ben, Yuan CS, et al (2013) Influences of aeration and biological treatment on the fates of aromatic VOCs in wastewater treatment processes. Aerosol Air Qual Res 13:225–236. https://doi.org/10.4209/aaqr.2012.05.0126

Chernicharo CAL (2006) Post-treatment options for the anaerobic treatment of domestic wastewater. Rev Environ Sci Biotechnol 5:73–92. https://doi.org/10.1007/s11157-005-5683-5

Choudri BS, Charabi Y (2019) Health effects associated with wastewater treatment, reuse, and disposal. Water Environ Res 91:976–983. https://doi.org/10.1002/wer.1157

Connell JH (1978) Diversity in tropical rain forests and coral reefs. Science (80-) 199:1302–1310. https://doi.org/10.1126/science.199.4335.1302

Cope V, Thais C, Mercante J, Ferreira C (2011) Mass balance of nutrients during the filling phase of two reservoirs of Sistema Produtor Alto Tietê (SPAT). Acta Sci Biol Sci 33:49–57. https://doi.org/10.4025/actascibiolsci.v33i1.7313

Cornel P, Schaum C (2009) Phosphorus recovery from wastewater: Needs, technologies and costs. Water Sci Technol 59:1069–1076. https://doi.org/10.2166/wst.2009.045

Costanza R, D'Arge R, de Groot R, et al (1997) The value of the world's ecosystem services and natural capital. Nature 387:253–260. https://doi.org/10.1038/387253a0

Costanza R, de Groot R, Sutton P, et al (2014) Changes in the global value of ecosystem services. Glob Environ Chang 26:152–158. https://doi.org/10.1016/j.gloenvcha.2014.04.002

Covino TP (2017) Hydrologic connectivity as a framework for understanding biogeochemical flux through watersheds and along fluvial networks. Geomorphology 277:133–144. https://doi.org/10.1016/j.geomorph.2016.09.030

Covino TP, McGlynn BL, McNamara RA (2010) Tracer Additions for Spiraling Curve Characterization (TASCC): Quantifying stream nutrient uptake kinetics from ambient to saturation. Limnol Oceanogr Methods 8:484–498. https://doi.org/10.4319/lom.2010.8.484

Cunha DGF, Calijuri MC, Dodds WK (2014) Trends in nutrient and sediment retention

in Great Plains reservoirs (USA). Environ Monit Assess 186:1143–1155. https://doi.org/10.1007/s10661-013-3445-3

Cunha DGF, Dodds WK, Carmo Calijuri M Do (2011) Defining nutrient and biochemical oxygen demand baselines for tropical rivers and streams in São Paulo State (Brazil): A comparison between reference and impacted sites. Environ Manage 48:945–956. https://doi.org/10.1007/s00267-011-9739-8

Cunha DGF, Finkler NR, Gómez N, et al (2020) Agriculture influences ammonium and soluble reactive phosphorus retention in South American headwater streams. Ecohydrology 13:1–14. https://doi.org/10.1002/eco.2184

Dauwalter DC, Fesenmyer KA, Miller SW, Porter T (2018) Response of Riparian Vegetation, Instream Habitat, and Aquatic Biota to Riparian Grazing Exclosures. North Am J Fish Manag 38:1187–1200. https://doi.org/10.1002/nafm.10224

David MB, Wall LG, Royer T V., Tank JL (2006) Denitrification and the nitrogen budget of a reservoir in an agricultural landscape. Ecol Appl 16:2177–2190

Day NK, Hall RO (2017) Ammonium uptake kinetics and nitrification in mountain streams. Freshw Sci 36:000–000. https://doi.org/10.1086/690600

De-Bashan LE, Bashan Y (2004) Recent advances in removing phosphorus from wastewater and its future use as fertilizer (1997-2003). Water Res 38:4222–4246. https://doi.org/10.1016/j.watres.2004.07.014

Demars BOL, Russell Manson J, Ólafsson JS, et al (2011) Temperature and the metabolic balance of streams. Freshw Biol 56:1106–1121. https://doi.org/10.1111/j.1365-2427.2010.02554.x

Dodds WK, López AJ, Bowden WB, et al (2002) N uptake as a function of concentration in streams. J North Am Benthol Soc 21:206–220. https://doi.org/10.2307/1468410

Dodds WK, Perkin JS, Gerken JE (2013) Human impact on freshwater ecosystem services: A global perspective. Environ Sci Technol 47:9061–9068. https://doi.org/10.1021/es4021052

Dodds WK, Smith VH (2016) Nitrogen, phosphorus, and eutrophication in streams. Inl Waters 6:155–164. https://doi.org/10.5268/IW-6.2.909

Dodds WK, Tromboni F, Aparecido Saltarelli W, Fernandes Cunha DG (2017) The root of the problem: Direct influence of riparian vegetation on estimation of stream ecosystem metabolic rates. Limnol Oceanogr Lett 2:9–17. https://doi.org/10.1002/lol2.10032

Donohue I, McGarrigle ML, Mills P (2006) Linking catchment characteristics and water chemistry with the ecological status of Irish rivers. Water Res 40:91–98. https://doi.org/10.1016/j.watres.2005.10.027

Dosskey MG, Vidon P, Gurwick NP, et al (2010) The role of riparian vegetation in protecting and improving chemical water quality in streams. J Am Water Resour Assoc 46:261–277. https://doi.org/10.1111/j.1752-1688.2010.00419.x

Doyle MW (2005) Incorporating hydrologic variability into nutrient spiraling. J Geophys Res 110:1–11. https://doi.org/10.1029/2005jg000015

Duh J Der, Shandas V, Chang H, George LA (2008) Rates of urbanisation and the resiliency of air and water quality. Sci Total Environ 400:238–256. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2008.05.002

Earl SR, Valett HM, Webster JR (2006) Nitrogen saturation in stream ecosystems. Ecology 87:3140–3151. https://doi.org/10.1890/0012-9658(2006)87[3140:NSISE]2.0.CO;2

EEA (2020) Urban waste water treatment in Europe

Ekka SA, Haggard BE, Matlock MD, Chaubey I (2006) Dissolved phosphorus concentrations and sediment interactions in effluent-dominated Ozark streams. Ecol Eng 26:375–391. https://doi.org/10.1016/j.ecoleng.2006.01.002

Elser JJ, Bracken MES, Cleland EE, et al (2007) Global analysis of nitrogen and phosphorus limitation of primary producers in freshwater, marine and terrestrial ecosystems. Ecol Lett 10:1135–1142. https://doi.org/10.1111/j.1461-0248.2007.01113.x

Elser JJ, Kyle M, Steuer L, et al (2009) Nutrient availability and phytoplankton nutrient limitation across a gradient of atmospheric nitrogen deposition. Ecology 90:3062–3073. https://doi.org/10.1890/08-1742.1

Ensign SH, Doyle MW (2006) Nutrient spiraling in streams and river networks. J Geophys Res Biogeosciences 111:1–13. https://doi.org/10.1029/2005JG000114

Ensign SH, Doyle MW (2005) In-channel transient storage and associated nutrient retention: Evidence from experimental manipulations. Limnol Oceanogr 50:1740–1751. https://doi.org/10.4319/lo.2005.50.6.1740

Fellows CS, Valett HM, Dahm CN, et al (2006) Coupling nutrient uptake and energy flow in headwater streams. Ecosystems 9:788–804. https://doi.org/10.1007/s10021-006-0005-5

Fernández-Nava Y, Marañón E, Soons J, Castrillón L (2010) Denitrification of high nitrate concentration wastewater using alternative carbon sources. J Hazard Mater 173:682–688. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.08.140

Figueroa-Nieves D, McDowell WH, Potter JD, et al (2014) Effects of sewage effluents on water quality in tropical streams. J Environ Qual 43:2053–2063. https://doi.org/10.2134/jeq2014.03.0139

Figueroa-Nieves D, McDowell WH, Potter JD, Martínez G (2016) Limited uptake of nutrient input from sewage effluent in a tropical landscape. Freshw Sci 35:12–24. https://doi.org/10.1086/684992

Findlay S, Strayer D, Goumbala C, Gould K (1993) Metabolism of streamwater dissolved organic carbon in the shallow hyporheic zone. Limnol Oceanogr 38:1493–1499. https://doi.org/10.4319/lo.1993.38.7.1493

Finkler NR, Gücker B, Boëchat IG, et al (2021) Riparian Land Use and Hydrological

Connectivity Influence Nutrient Retention in Tropical Rivers Receiving Wastewater Treatment Plant Discharge. Front Environ Sci 9:1–15. https://doi.org/10.3389/fenvs.2021.709922

Finkler NR, Tromboni F, Boëchat I, et al (2018) Nitrogen and Phosphorus Uptake Dynamics in Tropical Cerrado Woodland Streams. Water 10:1080. https://doi.org/10.3390/w10081080

Finzi AC, Cole JJ, Doney SC, et al (2011) Research frontiers in the analysis of coupled biogeochemical cycles. Front Ecol Environ 9:74–80. https://doi.org/10.1890/100137

Fisher J, Acreman MC (2004) Wetland nutrient removal : a review of the Wetland nutrient removal : a review of the evidence. Hydrol Earch Syst Sci 8:673–685. https://doi.org/10.5194/hess-8-673-2004

Fonseca BM, De Mendonça-Galvão L, Padovesi-Fonseca C, et al (2014) Nutrient baselines of Cerrado low-order streams: Comparing natural and impacted sites in Central Brazil. Environ Monit Assess 186:19–33. https://doi.org/10.1007/s10661-013-3351-8

Fracassi PC, Lollo JA de (2013) Urban sprawl in small cities, analysis of the municipality of São Pedro (SP): potentials and constrains. J Urban Environ Eng 7:64–73

Gacia E, Bernal S, Nikolakopoulou M, et al (2019) The role of helophyte species on nitrogen and phosphorus retention from wastewater treatment plant effluents. J Environ Manage 252:109585. https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2019.109585

Galloway JN, Townsend AR, Erisman JW, et al (2008) Transformation of the Nitrogen Cycle: Recent Trends, Questions, and Potential Solutions. Science (80-) 320:889–892. https://doi.org/10.1126/science.1136674

Gammons CH, Babcock JN, Parker SR, Poulson SR (2011) Diel cycling and stable isotopes of dissolved oxygen, dissolved inorganic carbon, and nitrogenous species in a stream receiving treated municipal sewage. Chem Geol 283:44–55. https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2010.07.006

Gerardi MH (2002) Nitrification and Denitrification in the Activated Sludge Process, 1st edn. John Wiley & Sons, Inc, John Wiley & Sons, Inc

Gibson CA, Meyer JL (2007) Nutrient uptake in a large urban river. J Am Water Resour Assoc 43:576–587. https://doi.org/10.1111/j.1752-1688.2007.00041.x

Gomes L, Simões SJC, Dalla Nora EL, et al (2019) Agricultural expansion in the Brazilian Cerrado: Increased soil and nutrient losses and decreased agricultural productivity. Land 8:1–26. https://doi.org/10.3390/land8010012

González-Sanchis M, Comín F, Murillo J, García-Navarro P (2010) Experimental and numerical analysis of sediment nutrient uptake in a channel flow. Environ Hydraul 753–758. https://doi.org/10.1201/b10553-123

Grace MR, Giling DP, Hladyz S, et al (2015) Fast processing of diel oxygen curves: Estimating stream metabolism with BASE (BAyesian Single-station Estimation).

Limnol Oceanogr 13:103–114. https://doi.org/10.1002/lom.10011

Griffiths NA, Johnson LT (2018) Influence of dual nitrogen and phosphorus additions on nutrient uptake and saturation kinetics in a forested headwater stream. Freshw Sci 37:810–825. https://doi.org/10.1086/700700

Grimm NB, Petrone KC (1997) Nitrogen fixation in a desert stream ecosystem. Biogeochemistry 37:33–61

Grizzetti B, Lanzanova D, Liquete C, et al (2016) Assessing water ecosystem services for water resource management. Environ Sci Policy 61:194–203. https://doi.org/10.1016/j.envsci.2016.04.008

Gücker B, Boëchat IG (2004) Stream morphology controls ammonium retention in tropical headwaters. Ecology 85:2818–2827. https://doi.org/10.1890/04-0171

Gücker B, Boëchat IG, Giani A (2009) Impacts of agricultural land use on ecosystem structure and whole-stream metabolism of tropical Cerrado streams. Freshw Biol 54:2069–2085. https://doi.org/10.1111/j.1365-2427.2008.02069.x

Gücker B, Brauns M, Pusch MT (2006) Effects of wastewater treatment plant discharge on ecosystem structure and function of lowland streams. J North Am Benthol Soc 25:313–329

Gücker B, Brauns M, Solimini AG, et al (2011) Urban stressors alter the trophic basis of secondary production in an agricultural stream. Can J Fish Aquat Sci 68:74–88. https://doi.org/10.1139/F10-126

Haggard BE, Ekka SA, Matlock MD, Chaubey I (2004) Phosphate equilibrium between stream sediments and water: Potential effect of chemical amendments. Trans Am Soc Agric Eng 47:1113–1118. https://doi.org/10.13031/2013.16584

Haggard BE, Stanley EH, Storm DE (2005a) Nitrogen Limitation in a Sonoran Desert Stream. J North Am Benthol Soc 24:29–47

Haggard BE, Stanley EH, Storm DE (2005b) Nutrient retention in a point-source-enriched stream. J North Am Benthol Soc 24:29–47. https://doi.org/10.1899/0887-3593(2005)024<0029:NRIAPS>2.0.CO;2

Haggard BE, Storm DE, Stanley EH (2001) Effect of a point source input on stream nutrient retention. J Am Water Resour Assoc 37:1291–1299. https://doi.org/10.1111/j.1752-1688.2001.tb03639.x

Hall RJO, Tank JL (2003) Ecosystem metabolism controls nitrogen uptake in streams in Grand Teton National Park, Wyoming. Limnol Oceanogr 48:1120–1128. https://doi.org/10.4319/lo.2003.48.3.1120

Hall RO, Baker MA, Rosi-Marshall EJ, et al (2013) Solute-specific scaling of inorganic nitrogen and phosphorus uptake in streams. Biogeosciences 10:7323–7331. https://doi.org/10.5194/bg-10-7323-2013

Harpole WS, Ngai JT, Cleland EE, et al (2011) Nutrient co-limitation of primary producer communities. Ecol Lett 14:852–862. https://doi.org/10.1111/j.1461-0248.2011.01651.x

He H, Zhou J, Wu Y, et al (2008) Modelling the response of surface water quality to the urbanization in Xi'an, China. J Environ Manage 86:731–749. https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2006.12.043

Hildebrand M (2005) Cloning and functional characterization of ammonium transporters from the marine diatom Cylindrotheca fusiformis (Bacillariophyceae). J Phycol 41:105–113. https://doi.org/10.1111/j.1529-8817.2005.04108.x

Hill AR, Vidon PGF, Langat J (2004) Denitrification potential in relation to lithology in five headwater riparian zones. J Environ Qual 33:911–919. https://doi.org/10.2134/jeq2004.0911

Hille S, Larsen SE, Rubæk GH, et al (2018) Does regular harvesting increase plant diversity in buffer strips separating agricultural land and surface waters? Front Environ Sci 6:1–10. https://doi.org/10.3389/fenvs.2018.00058

Ho LT, Van Echelpoel W, Goethals PLM (2017) Design of waste stabilization pond systems: A review. Water Res 123:236–248. https://doi.org/10.1016/j.watres.2017.06.071

Hoffmann CC, Kjaergaard C, Uusi-Kämppä J, et al (2009) Phosphorus Retention in Riparian Buffers: Review of Their Efficiency. J Environ Qual 38:1942–1955. https://doi.org/10.2134/jeq2008.0087

House WA (2003) Geochemical cycling of phosphorus in rivers. Appl Geochemistry 18:739–748. https://doi.org/10.1016/S0883-2927(02)00158-0

House WA, Warwick MS (1999) Interactions of phosphorus with sediments in the River Swale, Yorkshire, UK. Hydrol Process 13:1103–1115

Howarth RW, Marino R, Lane J, Cole JJ (1988) Nitrogen fixation in freshwater, estuarine, and marine ecosystems. 1. Rates and importance. Limnol Oceanogr 33:669–687. https://doi.org/10.4319/lo.1988.33.4part2.0669

Huang J, Yin H, Jomaa S, et al (2019) Limited nitrogen retention in an urban river receiving raw sewage and wastewater treatment plant effluent. Environ Sci Process Impacts 21:1477–1488. https://doi.org/10.1039/c9em00201d

Huo Y, Bai Y, Qu J (2017) Unravelling riverine microbial communities under wastewater treatment plant effluent discharge in large urban areas. Appl Microbiol Biotechnol 101:6755–6764. https://doi.org/10.1007/s00253-017-8384-4

Imai A, Fukushima T, Matsushige K, Kim Y (2002) Characterization of dissolved organic matter in effluents from wastewater treatment plants. Water Res 36:859–870

INMET (2021) National Intitute of Metereology. In: Repos. Meteorol. data – BDMEP. https://bdmep.inmet.gov.br/. Accessed 15 Jul 2021

Izagirre O, Agirre U, Bermejo M, et al (2008) Environmental controls of whole-stream metabolism identified from continuous monitoring of Basque streams. J North Am Benthol Soc 27:252–268. https://doi.org/10.1899/07-022.1

Jarvie HP, Neal C, Withers PJA (2006) Sewage-effluent phosphorus: A greater risk to

river eutrophication than agricultural phosphorus? Sci Total Environ 360:246–253. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2005.08.038

Jarvie HP, Smith DR, Norton LR, et al (2018) Phosphorus and nitrogen limitation and impairment of headwater streams relative to rivers in Great Britain: A national perspective on eutrophication. Sci Total Environ 621:849–862. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.11.128

Jentsch A, Beierkuhnlein C (2008) Research frontiers in climate change: Effects of extreme meteorological events on ecosystems. Comptes Rendus - Geosci 340:621–628. https://doi.org/10.1016/j.crte.2008.07.002

Johnson LB, Richards C, Host GE, Arthur JW (1997) Landscape influences on water chemistry in Midwestern stream ecosystems. Freshw Biol 37:193–208. https://doi.org/10.1046/j.1365-2427.1997.d01-539.x

Johnson TAN, Kaushal SS, Mayer PM, et al (2016) Nutrient Retention in Restored Streams and Rivers : A Global Review and Synthesis. Water 8:1–28. https://doi.org/10.3390/w8040116

Johnson ZC, Warwick JJ, Schumer R (2015) Nitrogen retention in the main channel and two transient storage zones during nutrient addition experiments. Limnol Oceanogr 60:57–77. https://doi.org/10.1002/lno.10006

Jones ER, Van Vliet MTH, Qadir M, Bierkens MFP (2021) Country-level and gridded estimates of wastewater production, collection, treatment and reuse. Earth Syst Sci Data 13:237–254. https://doi.org/10.5194/essd-13-237-2021

Jordão EP, Pessôa CA (2014) Tratamento de Esgotos Domésticos, 7a edn. ABES, Rio de Janeiro

Junk WJ, Bayley PB, Sparks RE (1989) The flood pulse concept in River. Can Spec Publ Fish Aquat Sci 106:110–127

Kempes MJ, Dodds WK (2001) Centimeter-scale patterns in dissolved oxygen and nitrification rates in a prairie stream. J North Am Benthol Soc 20:347–357

Kinouchi T, Yagi H, Miyamoto M (2007) Increase in stream temperature related to anthropogenic heat input from urban wastewater. J Hydrol 335:78–88. https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2006.11.002

Kissman CEH, Williamson CE, Rose KC, Saros JE (2017) Nutrients associated with terrestrial dissolved organic matter drive changes in zooplankton:phytoplankton biomass ratios in an alpine lake. Freshw Biol 62:40–51. https://doi.org/10.1111/fwb.12847

Knowles R (1982) Denintrification. Microbiol Rev 46:43–70

Ko JY, Day JW, Lane RR, Day JN (2004) A comparative evaluation of money-based and energy-based cost-benefit analyses of tertiary municipal wastewater treatment using forested wetlands vs. sand filtration in Louisiana. Ecol Econ 49:331–347. https://doi.org/10.1016/j.ecolecon.2004.01.011

Koenig LE, Song C, Wollheim WM, et al (2017) Nitrification increases nitrogen export

from a tropical river network. Freshw Sci 36:698–712. https://doi.org/10.1086/694906.

Kondolf GM, Boulton AJ, O'Daniel S, et al (2006) Process-based ecological river restoration: Visualizing three-dimensional connectivity and dynamic vectors to recover lost linkages. Ecol Soc 11:. https://doi.org/10.5751/ES-01747-110205

Kosinski RJ (1984) A comparison of the accuracy and precision of several open-water oxygen productivity techniques. Hydrobiologia 119:139–148. https://doi.org/10.1007/BF00011953

Krasner SW, Westerhoff P, Chen B, et al (2009) Impact of wastewater treatment processes on organic carbon, organic nitrogen, and DBP precursors in effluent organic matter. Environ Sci Technol 43:2911–2918

Krzeminska D, Kerkhof T, Skaalsveen K, Stolte J (2019) Effect of riparian vegetation on stream bank stability in small agricultural catchments. Catena 172:87–96. https://doi.org/10.1016/j.catena.2018.08.014

Ledger ME, Brown LE, Edwards FK, et al (2013) Extreme Climatic Events Alter Aquatic Food Webs. A Synthesis of Evidence from a Mesocosm Drought Experiment, 1st edn. Elsevier Ltd.

Lehto LLP, Hill BH (2013) The effect of catchment urbanization on nutrient uptake and biofilm enzyme activity in Lake Superior (USA) tributary streams. Hydrobiologia 713:35–51. https://doi.org/10.1007/s10750-013-1491-z

Leopold LB, Wolman MG, Miller JP (1964) Fluvial processes in geomorphology. Dover Publications, Inc., New York, NY

Liang Z, Liu J (2008) Landfill leachate treatment with a novel process: Anaerobic ammonium oxidation (Anammox) combined with soil infiltration system. J Hazard Mater 151:202–212. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.05.068

Lofton DD, Hershey AE, Whalen SC (2007) Evaluation of denitrification in an urban stream receiving wastewater effluent. Biogeochemistry 86:77–90. https://doi.org/10.1007/s10533-007-9146-7

Lupon A, Catalán N, Martí E, Bernal S (2020) Influence of dissolved organic matter sources on in-stream net dissolved organic carbon uptake in a mediterranean stream. Water (Switzerland) 12:. https://doi.org/10.3390/W12061722

Lupon A, Gerber S, Sabater F, Bernal S (2015) Climate response of the soil nitrogen cycle in three forest types of a headwater Mediterranean catchment. J Geophys Res Biogeosciences 120:859–875. https://doi.org/10.1002/ 2014JG002791. Received

Lutz BD, Bernhardt ES, Roberts BJ, Mulholland PJ (2011) Examining the coupling of carbon and nitrogen cycles in Appalachian streams: The role of dissolved organic nitrogen. Ecology 92:720–732. https://doi.org/10.1890/10-0899.1

Mancini L, Formichetti P, D'Angelo AM, et al (2005) Freshwater quality in urban areas: A case study from Rome, Italy. Microchem J 79:177–183. https://doi.org/10.1016/j.microc.2004.08.009

Marklein AR, Houlton BZ (2012) Nitrogen inputs accelerate phosphorus cycling rates across a wide variety of terrestrial ecosystems. New Phytol 193:696–704. https://doi.org/10.1111/j.1469-8137.2011.03967.x

Martí E, Aumatell J, Godé L, et al (2004) Nutrient retention efficiency in streams receiving inputs from wastewater treatment plants. J Environ Qual 33:285–93. https://doi.org/10.2134/jeq2004.0285

Martí E, Sabater F (1996) High Variability in Temporal and Spatial Nutrient Retention in Mediterranean Streams. Ecology 77:854–869

Marzolf ER, Mulholland PJ, Steinman AD (1994) Improvements to the Diurnal Upstream–Downstream Dissolved Oxygen Change Technique for Determining Whole-Stream Metabolism in Small Streams. Can J Fish Aquat Sci 51:1591–1599

McCarty PL (2018) What is the Best Biological Process for Nitrogen Removal: When and Why? Environ Sci Technol 52:3835–3841. https://doi.org/10.1021/acs.est.7b05832

McIsaac GF, David MB, Gertner GZ, Goolsby DA (2001) Eutrophication: Nitrate flux in the Mississippi River. Nature 414:166–167. https://doi.org/10.1038/35102672

MEA (2005) Millennium Ecosystem Assessment. Ecosystems and Human Well Being: Synthesis. Island Press, Washington, DC

Merbt SN, Auguet JC, Blesa A, et al (2014) Wastewater Treatment Plant Effluents Change Abundance and Composition of Ammonia-Oxidizing Microorganisms in Mediterranean Urban Stream Biofilms. Microb Ecol 69:66–74. https://doi.org/10.1007/s00248-014-0464-8

Merbt SN, Stahl DA, Casamayor EO, et al (2012) Differential photoinhibition of bacterial and archaeal ammonia oxidation. FEMS Microbiol Lett 327:41–46. https://doi.org/10.1111/j.1574-6968.2011.02457.x

Merseburger G, Martí E, Sabater F, Ortiz JD (2011) Point-source effects on N and P uptake in a forested and an agricultural Mediterranean streams. Sci Total Environ 409:957–967. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2010.11.014

Merseburger GC, Martí E, Sabater F (2005) Net changes in nutrient concentrations below a point source input in two streams draining catchments with contrasting land uses. Sci Total Environ 347:217–229. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2004.12.022

Messager ML, Lehner B, Cockburn C, et al (2021) Global prevalence of non-perennial rivers and streams. Nature 594:391–397. https://doi.org/10.1038/s41586-021-03565-5

Metcalf L, Eddy HP (2016) Tratamento de Efluentes e Recuperação de Recursos., 5 ed. AMGH, Porto Alegre

Meynendonckx J, Heuvelmans G, Muys B, Feyen J (2006) Effects of watershed and riparian zone characteristics on nutrient concentrations in the River Scheldt Basin. Hydrol Earth Syst Sci 10:913–922. https://doi.org/10.5194/hess-10-913-2006

Mo W, Zhang Q (2013) Energy-nutrients-water nexus: Integrated resource recovery in municipal wastewater treatment plants. J Environ Manage 127:255–267. https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2013.05.007

Monteiro JAF, Kamali B, Srinivasan R, et al (2016) Modelling the effect of riparian vegetation restoration on sediment transport in a human-impacted Brazilian catchment. Ecohydrology 9:1289–1303. https://doi.org/10.1002/eco.1726

Morais NWS, Santos AB dos (2019) Análise dos padrões de lançamento de efluentes em corpos hídricos e de reúso de águas residuárias de diversos estados do Brasil. Rev DAE 67:40–55. https://doi.org/10.4322/dae.2019.004

Morales FI, Kellner E, Cordeiro JS (2014) Avaliação da qualidade do efluente de Lagoa De Estabilização em relação à Resolução Conama 430/2011: Estudo de caso da ETE Santa Eudóxia - São Carlos (Sp). Rev Nac Gerenciamento Cid 2:39–54. https://doi.org/10.17271/23188472282014726

Muga HE, Mihelcic JR (2008) Sustainability of wastewater treatment technologies. J Environ Manage 88:437–447. https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2007.03.008

Mulholland PJ, Fellows CS, Tank JL, et al (2001) Inter-biome comparision of factor cointrolling stream metabolism. Freshw Biol 46:1503–1517

Mulholland PJ, Helton AM, Poole GC, et al (2008) Stream denitrification across biomes and its response to anthropogenic nitrate loading. Nature 452:202–205. https://doi.org/10.1038/nature06686

Mulholland PJ, Newbold JD, Elwood JW, et al (1985) Phosphorus Spiralling in a Woodland Stream : Seasonal Variations. Ecology 66:1012–1023. https://doi.org/10.2307/1940562

Mulholland PJ, Tank JL, Webster JR, et al (2002) Can uptake length in streams be determined by nutrient addition experiments? Results from an interbiome comparison study. J North Am Benthol Soc 21:544–560. https://doi.org/10.2307/1468429

Mußmann M, Ribot M, von Schiller D, et al (2013) Colonization of freshwater biofilms by nitrifying bacteria from activated sludge. FEMS Microbiol Ecol 85:104–115. https://doi.org/10.1111/1574-6941.12103

Naldi M, Wheeler PA (2002) 15N measurements of ammonium and nitrate uptake by Ulva fenestrata (Chlorophyta) and Gracilaria pacifica (Rhodophyta): Comparison of net nutrient disappearance, release of ammonium and nitrate, and 15N accumulation in algal tissue. J Phycol 38:135–144. https://doi.org/10.1046/j.1529-8817.2002.01070.x

Newbold JD, Elwood JW, O'Neill RV, Sheldon AL (1983) Phosphorus Dynamics in a Woodland Stream Ecosystem: A Study of Nutrient Spiralling. Ecology 64:1249–1265. https://doi.org/10.2307/1937833

Newbold JD, Elwood JW, O'Neill R V., Winkle W Van (1981) Measuring nutrient spiraling in streams. Can J Fish Aquat Sci 38:860–863

Newbold JD, Thomas SA, Minshall GW, et al (2005) Deposition, benthic residence, and

resuspension of fine organic particles in a mountain stream. Limnol Oceanogr 50:1571–1580. https://doi.org/10.4319/lo.2005.50.5.1571

Nguyen TT, Ngo HH, Guo W (2013) Pilot scale study on a new membrane bioreactor hybrid system in municipal wastewater treatment. Bioresour Technol 141:8–12. https://doi.org/10.1016/j.biortech.2013.03.125

O'Brien JM, Dodds WK (2010) Saturation of NO3- uptake in prairie streams as a function of acute and chronic N exposure. J North Am Benthol Soc 29:627–635. https://doi.org/10.1899/09-021.1

O'Brien JM, Dodds WK (2008) Ammonium uptake and mineralization in prairie streams: Chamber incubation and short-term nutrient addition experiments. Freshw Biol 53:102–112. https://doi.org/10.1111/j.1365-2427.2007.01870.x

O'Brien JM, Dodds WK, Wilson KC, et al (2007) The saturation of N cycling in Central Plains streams: 15N experiments across a broad gradient of nitrate concentrations. Biogeochemistry 84:31–49. https://doi.org/10.1007/s10533-007-9073-7

Oleszkiewicz J, Kruk DJ, Devlin T, et al (2015) Options for Improved Nutrient Removal and Recovery from Municipal Wastewater in the Canadian Context. Winnipeg, MN

Oliveira SC, von Sperling M (2011) Performance evaluation of different wastewater treatment technologies operating in a developing country. J Water Sanit Hyg Dev 1:37–56. https://doi.org/10.2166/washdev.2011.022

Pagilla KR, Urgun-Demirtas M, Ramani R (2006) Low effluent nutrient technologies for wastewater treatment. Water Sci Technol 53:165–172. https://doi.org/10.2166/wst.2006.089

Palmer M, Ruhi A (2019) Linkages between flow regime, biota, and ecosystem processes: Implications for river restoration. Science (80-) 365:. https://doi.org/10.1126/science.aaw2087

Peralta-Maraver I, Stubbington R, Arnon S, et al (2021) The riverine bioreactor: An integrative perspective on biological decomposition of organic matter across riverine habitats. Sci Total Environ 772:145494. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.145494

Pereda O, Acuña V, von Schiller D, et al (2019) Immediate and legacy effects of urban pollution on river ecosystem functioning: A mesocosm experiment. Ecotoxicol Environ Saf 169:960–970. https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2018.11.103

Pereda O, Solagaistua L, Atristain M, et al (2020) Impact of wastewater effluent pollution on stream functioning: A whole-ecosystem manipulation experiment. Environ Pollut 258:. https://doi.org/10.1016/j.envpol.2019.113719

Peterson BJ, Wollheim WM, Mulholland PJ, et al (2001) Control of Nitrogen Export from Watersheds by Headwater Streams. Science (80-) 292:86–90

Pinay G, Bernal S, Abbott BW, et al (2018) Riparian corridors: A new conceptual framework for assessing nitrogen buffering across biomes. Front Environ Sci 6:1–

11. https://doi.org/10.3389/fenvs.2018.00047

Piper LR, Cross WF, McGlynn BL (2017) Colimitation and the coupling of N and P uptake kinetics in oligotrophic mountain streams. Biogeochemistry 132:165–184. https://doi.org/10.1007/s10533-017-0294-0

Pissarra TCT, Valera CA, Costa RCA, et al (2019) A regression model of stream water quality based on interactions between landscape composition and riparian buffer width in small catchments. Water (Switzerland) 11:. https://doi.org/10.3390/w11091757

Potter JD, McDowell WH, Merriam JL, et al (2010) Denitrification and total nitrate uptake in streams of a tropical landscape. Ecol Appl 20:2104–2115. https://doi.org/10.1890/09-1110.1

Prosser JI (1990) Autotrophic Nitrification in Bacteria

Pulou J, Tournebize J, Chaumont C, et al (2012) Carbon availability limits potential denitrification in watercress farm sediment. Ecol Eng 49:212–220. https://doi.org/10.1016/j.ecoleng.2012.08.002

Rabalais NN (2002) Nitrogen in Aquatic Ecosystems. AMBIO A J Hum Environ 31:102–112. https://doi.org/10.1579/0044-7447-31.2.102

Rahimi S, Modin O, Mijakovic I (2020) Technologies for biological removal and recovery of nitrogen from wastewater. Biotechnol Adv 43:107570. https://doi.org/10.1016/j.biotechadv.2020.107570

Reckendorfer W, Funk A, Gschöpf C, et al (2013) Aquatic ecosystem functions of an isolated floodplain and their implications for flood retention and management. J Appl Ecol 50:119–128. https://doi.org/10.1111/1365-2664.12029

Reddy KR, Kadlec RH, Flaig E, Gale PM (1999) Phosphorus retention in streams and wetlands: a review. Crit Rev Environ Sci Technol 29:83–146. https://doi.org/10.1080/10643389991259182

Ren W, Zhong Y, Meligrana J, et al (2003) Urbanization, land use, and water quality in Shanghai 1947-1996. Environ Int 29:649–659. https://doi.org/10.1016/S0160-4120(03)00051-5

Rezvani F, Sarrafzadeh MH, Ebrahimi S, Oh HM (2019) Nitrate removal from drinking water with a focus on biological methods: a review. Environ Sci Pollut Res 26:1124–1141. https://doi.org/10.1007/s11356-017-9185-0

Ribot M, Bernal S, Nikolakopoulou M, et al (2017a) Enhancement of carbon and nitrogen removal by helophytes along subsurface water flowpaths receiving treated wastewater. Sci Total Environ 599–600:1667–1676. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.05.114

Ribot M, von Schiller D, Martí E (2017b) Understanding pathways of dissimilatory and assimilatory dissolved inorganic nitrogen uptake in streams. Limnol Oceanogr 62:1166–1183. https://doi.org/10.1002/lno.10493

Ribot M, Von Schiller D, Peipoch M, et al (2013) Influence of nitrate and ammonium

availability on uptake kinetics of stream biofilms. Freshw Sci 32:1155–1167. https://doi.org/10.1899/12-209.1

Rodríguez-Cardona BM, Wymore AS, McDowell WH (2021) Nitrate uptake enhanced by availability of dissolved organic matter in tropical montane streams. Freshw Sci 40:65–76. https://doi.org/10.1086/713070

Rodríguez-Castillo T, Barquín J, Álvarez-Cabria M, et al (2017) Effects of sewage effluents and seasonal changes on the metabolism of three Atlantic rivers. Sci Total Environ 599–600:1108–1118. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.05.067

Romero F, Sabater S, Font C, et al (2019) Desiccation events change the microbial response to gradients of wastewater effluent pollution. Water Res 151:371–380. https://doi.org/10.1016/j.watres.2018.12.028

Rosemond AD, Mulholland PJ, Elwood JW (1993) Top-Down and Bottom-Up Control of Stream Periphyton : Effects of Nutrients and Herbivores. Ecology 74:1264–1280

Rosi-Marshall EJ, Kincaid DW, Bechtold HA, et al (2013) Pharmaceuticals suppress algal growth and microbial respiration and alter bacterial communities in stream biofilms. Ecol Appl 23:583–593. https://doi.org/10.1890/12-0491.1

Rout PR, Shahid MK, Dash RR, et al (2021) Nutrient removal from domestic wastewater: A comprehensive review on conventional and advanced technologies. J Environ Manage 296:113246. https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2021.113246

Ruggiero A, Solimini AG, Anello M, et al (2006a) Nitrogen and phosphorus retention in a human altered stream. Chem Ecol 22:S1–S13. https://doi.org/10.1080/02757540600556753

Ruggiero A, Solimini AG, Carchini G (2006b) Effects of a waste water treatment plant on organic matter dynamics and ecosystem functioning in a Mediterranean stream. Int J Limnol 42:97–107

Runkel RL (2007) Toward a transport-based analysis of nutrient spiraling and uptake in streams. Limnol Oceanogr Methods 5:50–62. https://doi.org/10.4319/lom.2007.5.50

SAAE (2020) Autonomous Service of Water and Wastewater of São Carlos. In: Relatório Qual. do Esgoto Tratado, São Carlos. https://www.saaesaocarlos.com.br/saaesc/index.php/esgoto/qualidade-do-esgoto-tratado.

Saltarelli WA, Dodds WK, Tromboni F, et al (2018) Variation of stream metabolism along a tropical environmental gradient. J Limnol 77:359–371. https://doi.org/10.4081/jlimnol.2018.

Sánchez-Pérez J-M, Gerino M, Sauvage S, et al (2009) Effects of wastewater treatment plant pollution on in-stream ecosystems functions in an agricultural watershed. Ann Limnol - Int J Limnol 45:79–92. https://doi.org/10.1051/limn/2009011

SANEBAVI (2019) SANEBAVI. http://www.sanebavi.com.br/tratamento-de-esgoto-ete-1-e-ete-2/. Accessed 26 Nov 2019

Santos DA, De Paula FCF (2019) Diel changes in aquatic biogeochemistry of a pristine stream receiving untreated urban sewage at Brazilian rainforest. Environ Sci Pollut Res 26:12324–12334. https://doi.org/10.1007/s11356-019-04386-w

Santos I, Fill HD, Sugai MRV, et al (2001) Hidrometria Aplicada. Instituto de Tecnologia para o Desenvolvimento, Curitiba-PR

Santos IR, Costa RC, Freitas U, Fillmann G (2008) Influence of effluents from a wastewater treatment plant on nutrient distribution in a coastal creek from southern Brazil. Brazilian Arch Biol Technol 51:153–162. https://doi.org/10.1590/S1516-89132008000100019

Schade JD, Macneill K, Thomas SA, et al (2011) The stoichiometry of nitrogen and phosphorus spiralling in heterotrophic and autotrophic streams. Freshw Biol 56:424–436. https://doi.org/10.1111/j.1365-2427.2010.02509.x

Schindler DW (2012) The dilemma of controlling cultural eutrophication of lakes. Proc R Soc B Biol Sci 279:4322–4333. https://doi.org/10.1098/rspb.2012.1032

Schlesinger WH, Cole JJ, Finzi AC, Holland EA (2011) Introduction to coupled biogeochemical cycles. Front Ecol Environ 9:5–8. https://doi.org/10.1890/090235

Seitzinger S, Harrison JA, Böhlke JK, et al (2006) Denitrification across landscapes and waterscapes: A synthesis. Ecol Appl 16:2064–2090. https://doi.org/10.1890/1051-0761(2006)016[2064:DALAWA]2.0.CO;2

Seviour RJ, Mino T, Onuki M (2003) The microbiology of biological phosphorus removal in activated sludge systems. FEMS Microbiol Rev 27:99–127. https://doi.org/10.1016/S0168-6445(03)00021-4

Shammas NK (1986) Interactions of Temperature, pH, and Biomass on the Nitrification Process. Water Pollut Control Fed 58:52–59

Sharpley A, Jarvie HP, Buda A, et al (2013) Phosphorus Legacy: Overcoming the Effects of Past Management Practices to Mitigate Future Water Quality Impairment. J Environ Qual 42:1308–1326. https://doi.org/10.2134/jeq2013.03.0098

Shewa WA, Dagnew M (2020) Revisiting chemically enhanced primary treatment of wastewater: A review. Sustain 12:. https://doi.org/10.3390/SU12155928

Sickman JO, Zanoli MJ, Mann HL (2007) Effects of urbanization on organic carbon loads in the Sacramento River, California. Water Resour Res 43:1–15. https://doi.org/10.1029/2007WR005954

Silva-Junior EF, Moulton TP, Boëchat IG, Gücker B (2014) Leaf decomposition and ecosystem metabolism as functional indicators of land use impacts on tropical streams. Ecol Indic 36:195–204. https://doi.org/10.1016/j.ecolind.2013.07.027

Silva DML da, Camargo PB, McDowell WH, et al (2012) Influence of land use changes on water chemistry in streams in the state of São Paulo, southeast Brazil. An Acad Bras Cienc 84:919–930. https://doi.org/10.1590/S0001-37652012000400007

Silva JSO, da Bustamante MMC, Markewitz D, et al (2011) Effects of land cover on

chemical characteristics of streams in the Cerrado region of Brazil. Biogeochemistry 105:75–88. https://doi.org/10.1007/s10533-010-9557-8

Singh KS, Viraraghavan T (2002) Effect of temperature on bio-kinetic coefficients in UASB treatment of municipal wastewater. Water Air Soil Pollut 136:243–254. https://doi.org/10.1023/A:1015212524720

Sipler RE, Bronk DA (2015) Dynamics of Dissolved Organic Nitrogen, Second Edi. Elsevier Inc.

Slavik K, Peterson BJ, Deegan LL, et al (2004) Long-Term Responses of the Kuparuk River Ecosystem to Phosphorus Fertilization. Ecology 85:939–954

Small GE, Ardón M, Duff JH, et al (2016) Phosphorus retention in a lowland Neotropical stream following an eight-year enrichment experiment. Freshw Sci 35:1–11. https://doi.org/10.1086/684491.

Solórzano L (1969) Determination of ammonia in natural waters by phenol hypochlorite method. Limnol Oceanogr 14:799–801. https://doi.org/10.4319/lo.1969.14.5.0799

Starry OS, Valett HM, Schreiber ME (2005) Nitrification rates in a headwater stream: influences of seasonal variation in C and N supply. J North Am Benthol Soc 24:753–768. https://doi.org/10.1899/05-015.1

Stelzer RS, Lamberti GA (2001) Effects of N:P ratio and total nutrient concentration on stream periphyton community structure, biomass and elemental composition. Limnol Oceanogr 46:356–367

Sterner RW (2008) On the phosphorus limitation paradigm for lakes. Int Rev Hydrobiol 93:433–445. https://doi.org/10.1002/iroh.200811068

Sterner RW, Elser JJ (2002) Ecological stoichiometry. Princeton University Press

Strauss EA, Lamberti GA (2000) Regulation of nitrification in aquatic sediments by organic carbon. Limnol Oceanogr 45:1854–1859. https://doi.org/10.4319/lo.2000.45.8.1854

Stream Solute Workshop (1990) Concepts and Methods for Assessing Solute Dynamics in Stream Ecosystems. J North Am Benthol Soc 9:95–119. https://doi.org/10.2307/1467445

Strous M, Heijnen JJ, Kuenen JG, Jetten MSM (1998) The sequencing batch reactor as a powerful tool for the study of slowly growing anaerobic ammonium-oxidizing microorganisms. Appl Microbiol Biotechnol 50:589–596. https://doi.org/10.1007/s002530051340

Stutter MI, Demars BOL, Langan SJ (2010) River phosphorus cycling: Separating biotic and abiotic uptake during short-term changes in sewage effluent loading. Water Res 44:4425–4436. https://doi.org/10.1016/j.watres.2010.06.014

Taniwaki RH, Cassiano CC, Filoso S, et al (2017) Impacts of converting low-intensity pastureland to high-intensity bioenergy cropland on the water quality of tropical streams in Brazil. Sci Total Environ 584–585:339–347. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.12.150

Tank JL, Bernot MJ, Rosi-Marshall EJ (2007) Nitrogen Limitation and Uptake. In: Methods in Stream Ecology, 2a edn. Elsevier Inc., Amsterdam, Netherlands, pp 213–238

Tappin AD (2002) An examination of the fluxes of nitrogen and phosphorus in temperate and tropical estuaries: Current estimates and uncertainties. Estuar Coast Shelf Sci 55:885–901. https://doi.org/10.1006/ecss.2002.1034

Taube N, He J, Ryan MC, Valeo C (2016) Relative importance of P and N in macrophyte and epilithic algae biomass in a wastewater-impacted oligotrophic river. Environ Monit Assess 188:. https://doi.org/10.1007/s10661-016-5493-y

Taylor PG, Townsend AR (2010) Stoichiometric control of organic carbon-nitrate relationships from soils to the sea. Nature 464:1178–1181. https://doi.org/10.1038/nature08985

Teodoru C, McGinnis DF, Wüest A, Wehrli B (2006) Nutrient Retention in the Danube's Iron Gate Reservoir. Eos (Washington DC) 87:385–400

Thomas SA, Valett HM, Webster JR, Mulholland PJ (2003) A regression approach to estimating reactive solute uptake in advective and transient storage zones of stream ecosystems. Adv Water Resour 26:965–976. https://doi.org/10.1016/S0309-1708(03)00083-6

Tornés E, Mor JR, Mandaric L, Sabater S (2018) Diatom responses to sewage inputs and hydrological alteration in Mediterranean streams. Environ Pollut 238:369–378. https://doi.org/10.1016/j.envpol.2018.03.037

Trentman MT, Dodds WK, Fencl JS, et al (2015) Quantifying ambient nitrogen uptake and functional relationships of uptake versus concentration in streams: a comparison of stable isotope, pulse, and plateau approaches. Biogeochemistry 125:65–79. https://doi.org/10.1007/s10533-015-0112-5

Triska FJ, Jackman AP, Duff JH, Avanzino RJ (1994) Ammonium sorption to channel and riparian sediments: A transient storage pool for dissolved inorganic nitrogen. Biogeochemistry 26:67–83. https://doi.org/10.1007/BF02182880

Tromboni F, Dodds WK (2017) Relationships Between Land Use and Stream Nutrient Concentrations in a Highly Urbanized Tropical Region of Brazil: Thresholds and Riparian Zones. Environ Manage 60:30–40. https://doi.org/10.1007/s00267-017-0858-8

Tromboni F, Thomas SA, Gücker B, et al (2018) Nutrient limitation and the stoichiometry of nutrient uptake in a tropical rainforest stream. J Geophys Res Biogeosciences 123:1–14. https://doi.org/10.1029/2018JG004538

Tu J (2011) Spatially varying relationships between land use and water quality across an urbanization gradient explored by geographically weighted regression. Appl Geogr 31:376–392. https://doi.org/10.1016/j.apgeog.2010.08.001

Tundisi JG, Matsumura-Tundisi T, Pareschi DC, et al (2008) A bacia hidrográfica do Tietê/Jacaré: estudo de caso em pesquisa e gerenciamento. Estud Avançados 22:159–171

UNFPA (2019) The State of World Population 2019. https://www.unfpa.org/sites/default/files/pub-pdf/UNFPA_PUB_2019_EN_State_of_World_Population.pdf

USEPA (2016) Clean Watersheds Needs Survey

Valera CA, Pissarra TCT, Filho MVM, et al (2019) The buffer capacity of riparian vegetation to control water quality in anthropogenic catchments from a legally protected area: A critical view over the Brazilian new forest code. Water (Switzerland) 11:. https://doi.org/10.3390/w11030549

Valett HM, Crenshaw CL, Wagner PF, Oct N (2002) Stream Nutrient Uptake, Forest Succession and Biogeochemical Theory. Ecology 83:2888–2901. https://doi.org/10.1890/0012-9658(2002)083[2888:SNUFSA]2.0.CO;2

Valett HM, Morrice J a., Dahm CN, Campana ME (1996) Parent lithology, surface-groundwater exchange, and nitrate retention in headwater streams. Limnol Oceanogr 41:333–345. https://doi.org/10.4319/lo.1996.41.2.0333

Vandenberg JA, Ryan MC, Nuell DD, Chu A (2005) Field evaluation of mixing length and attenuation of nutrients and fecal coliform in a wastewater effluent plume. Environ Monit Assess 107:45–57. https://doi.org/10.1007/s10661-005-2020-y

Vannote RL, Minshall GW, Cummins KW, et al (1980) The River Continuum Concept. Can J Fish Aquat Sci 37:130–137

Vidon PG, Welsh MK, Hassanzadeh YT (2019) Twenty Years of Riparian Zone Research (1997-2017): Where to Next? J Environ Qual 48:248–260. https://doi.org/10.2134/jeq2018.01.0009

Vigiak O, Malagó A, Bouraoui F, et al (2016) Impact of current riparian land on sediment retention in the Danube River Basin. Sustain Water Qual Ecol 8:30–49. https://doi.org/10.1016/j.swaqe.2016.08.001

Von Sperling M (2014) Introdução à Qualidade das Águas e ao Tratamento de Esgotos, 4th edn. Editora UFMG, Belo Horizonte

Waiser MJ, Tumber V, Holm J (2011) Effluent-dominated streams. Part 1: Presence and effects of excess nitrogen and phosphorus in Wascana Creek, Saskatchewan, Canada. Environ Toxicol Chem 30:496–507. https://doi.org/10.1002/etc.399

Wakelin SA, Colloff MJ, Kookana RS (2008) Effect of wastewater treatment plant effluent on microbial function and community structure in the sediment of a freshwater stream with variable seasonal flow. Appl Environ Microbiol 74:2659–2668. https://doi.org/10.1128/AEM.02348-07

Wang LS, Wei D Bin, Wei J, Hu HY (2007) Screening and estimating of toxicity formation with photobacterium bioassay during chlorine disinfection of wastewater. J Hazard Mater 141:289–294. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.07.001

Wang Z, Tian H, Yang J, et al (2020) Coupling of Phosphorus Processes With Carbon and Nitrogen Cycles in the Dynamic Land Ecosystem Model: Model Structure, Parameterization, and Evaluation in Tropical Forests. J Adv Model Earth Syst 12:.

https://doi.org/10.1029/2020MS002123

Ward J V., Stanford JA (1995) Ecological connectivity in alluvial river ecosystems and its disruption by flow regulation. Regul Rivers Res Manag 11:105–119. https://doi.org/10.1002/rrr.3450110109

Waskom RM (2013) Report to the Colorado Legislature HB12-1278 Study of the South Platte River Alluvial Aquifer

Webster JR (1975) Analysis of potassium and calcium dynamics in stream ecosystems on three Southern Appalachian watersheds of contrasting vegetation. University of Georgia, Athens

Webster JR, Mulholland PJ, Tank JL, et al (2003) Factors affecting ammonium uptake in streams–an inter-biome perspective. Freshw Biol 48:1329–1352. https://doi.org/10.1046/j.1365-2427.2003.01094.x

Webster JR, Valett HM (2006) Solute Dynamics. In: Hauer FR, Lamberti G (eds) Methods in Stream Ecology, Second Edi. Elsevier Inc., pp 169–185

Weigelhofer G, Preiner S, Funk A, et al (2015) The hydrochemical response of small and shallow floodplain water bodies to temporary surface water connections with the main river. Freshw Biol 60:781–793. https://doi.org/10.1111/fwb.12532

Weigelhofer G, Ramião JP, Puritscher A, Hein T (2018) How do chronic nutrient loading and the duration of nutrient pulses affect nutrient uptake in headwater streams? Biogeochemistry 141:249–263. https://doi.org/10.1007/s10533-018-0518-y

Williamson TJ, Cross WF, Benstead JP, et al (2016) Warming alters coupled carbon and nutrient cycles in experimental streams. Glob Chang Biol 22:2152–2164. https://doi.org/10.1111/gcb.13205

Withers PJA, Jarvie HP (2008) Delivery and cycling of phosphorus in rivers: A review. Sci Total Environ 400:379–395. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2008.08.002

Wohl E, Beckman ND (2014) Leaky rivers: Implications of the loss of longitudinal fluvial disconnectivity in headwater streams. Geomorphology 205:27–35. https://doi.org/10.1016/j.geomorph.2011.10.022

Wolf KL, Noe GB, Ahn C (2013) Hydrologic Connectivity to Streams Increases Nitrogen and Phosphorus Inputs and Cycling in Soils of Created and Natural Floodplain Wetlands. J Environ Qual 42:1245–1255. https://doi.org/10.2134/jeq2012.0466

Wollheim WM (2016) From Headwaters to Rivers to River Networks: Scaling in Stream Ecology. Scaling in Stream Ecology. Elsevier Inc.

Wollheim WM, Vörösmarty CJ, Bouwman AF, et al (2008) Global N removal by freshwater aquatic systems using a spatially distributed, within-basin approach. Global Biogeochem Cycles 22:1–14. https://doi.org/10.1029/2007GB002963

Wurtsbaugh WA, Paerl HW, Dodds WK (2019) Nutrients, eutrophication and harmful algal blooms along the freshwater to marine continuum. WIREs Water 6:1–27.

https://doi.org/10.1002/wat2.1373

Wymore AS, Potter J, Rodríguez-Cardona B, McDowell WH (2018) Using In-Situ Optical Sensors to Understand the Biogeochemistry of Dissolved Organic Matter Across a Stream Network. Water Resour Res 54:2949–2958. https://doi.org/10.1002/2017WR022168

Wymore AS, Rodríguez-Cardona B, McDowell WH (2015) Direct response of dissolved organic nitrogen to nitrate availability in headwater streams. Biogeochemistry 126:1–10. https://doi.org/10.1007/s10533-015-0153-9

Yang S, Büttner O, Kumar R, et al (2019) Spatial patterns of water quality impairments from point source nutrient loads in Germany's largest national River Basin (Weser River). Sci Total Environ 697:134145. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.134145

Yates AG, Brua RB, Culp JM, Chambers PA (2013) Multi-scaled drivers of rural prairie stream metabolism along human activity gradients. Freshw Biol 58:675–689. https://doi.org/10.1111/fwb.12072

Young RG, Huryn AD (1998) Comment: Improvements to the diurnal upstream-downstream dissolved oxygen change technique for determining whole-stream metabolism in small streams. Can J Fish Aquat Sci 55:1784–1785

Zambrano K (2021) O papel dos sedimentos de fundo de rios e riachos na dinâmica do fósforo: estado da arte e avaliação preliminar do equilíbrio água-sedimento em ambientes tropicais. Universidade de São Paulo

Zhang D, Tao Y, Liu X, et al (2016) Spatial and temporal variations of water quality in an artificial urban river receiving WWTP effluent in South China. Water Sci Technol 73:1243–1252. https://doi.org/10.2166/wst.2015.592

Zheng F, Wang J, Xiao R, et al (2021) Dissolved organic nitrogen in wastewater treatment processes: Transformation, biosynthesis and ecological impacts. Environ Pollut 273:116436. https://doi.org/10.1016/j.envpol.2021.116436

ANEXO 1. Variáveis físico-químicas e hidrodinâmicas obtidas ao longo das coletas em riacho de referência e corpos receptores

Resultados das medições *in situ* das variáveis físico-químicas e hidrodinâmicas dos corpos de água analisados nesta pesquisa. Nos corpos receptores, as variáveis são apresentadas para os pontos de amostragem localizados a montante ("mont") e no primeiro ponto jusante ("jus") das ETEs. Nos riachos de referência as variáveis foram medidas anteriormente às adições de nutrientes. As medições de largura e profundidades são apresentadas para o ponto de amostragem a montante da ETE em corpos receptores.

Corpo da água	Coleta	Q_{mont}	Q_{jus}	pH_{mont}	pH_{jus}	$Cond_{mont}$	$Cond_{jus}$	ORP_{mont}	ORP_{jus}	T_{mont}	T_{jus}	$Turb_{mont}$	$Turb_{jus}$	w	h
Monjolinho	Mar/19	1,81	2,48	6,93	7,11	286	359	40	54,4	23,42	24,40	12,1	27,5	12,0	0,37
Monjolinho	Jul/19	2,06	2,75	6,69	7,19	157	316	85,6	52,7	17,31	18,92	14,9	19,9	7,20	0,41
Monjolinho	Mar/20	2,63	3,09	6,66	6,78	205	225	75,2	59,4	21,10	21,99	21,6	63,3	17,0	0,30
Monjolinho	Dez/20	0,70	1,40	7,14	7,33	170	396	5,4	18,4	23,26	25,90	16,3	36,4	14,0	0,19
Monjolinho	Jul/21	0,43	1,03	6,92	7,21	167	402	43,6	41,8	20,90	22,70	16,2	27,9	6,60	0,20
Ribeirão Pinheiros	Mar/19	0,29	0,45	5,35	5,50	234	494	93,2	76,8	20,07	23,43	2,0	29,6	6,70	0,15
Ribeirão Pinheiros	Jul/19	0,18	0,25	7,95	7,15	194	405	48,6	116,2	17,29	19,85	138	202	7,40	0,09
Ribeirão Pinheiros	Mar/20	0,49	0,57	7,21	7,03	227	428	80,7	75,1	23,92	24,90	43,9	40,0	8,50	0,09
Ribeirão Pinheiros	Dez/20	0,24	0,25	8,03	7,22	184	442	11	8,7	27,00	27,03	47,2	24,3	8,10	0,06
Ribeirão Pinheiros	Jul/21	0,19	0,35	8,80	6,64	201	493	9,3	3,7	16,21	19,96	5,0	107,0	8,70	0,08
Quilombo	Mar/19	7,48	7,48	5,84	5,58	41	47	133,7	121,3	25,39	25,39	34,9	36,0	9,20	1,57
Quilombo	Jul/19	3,70	3,70	5,40	5,68	34	37	133,7	127,3	17,14	17,15	10,9	8,6	10,0	0,78
Quilombo	Mar/20	4,37	4,37	6,68	5,90	48	50	85,3	81,6	23,90	24,55	5,0	24,9	8,00	0,72
Quilombo	Dez/20	3,40	3,40	6,44	6,03	53	56	8,6	4	24,28	24,27	29,2	30,3	8,30	0,97
Quilombo	Jul/21	3,00	3,00	7,01	6,32	46	47	1,8	16	18,60	18,61	8,9	7,7	8,30	0,82
Broa	Mar/19	0,022	--	3,21	--	7	--	160	--	21,75	--	0,2	--	1,25	0,60
Broa	Jul/19	0,01	--	8,67	--	4	--	187	--	17,1	--	0,33	--	1,13	0,39
Broa	Mar/20	0,046	--	3,55	--	10	--	321	--	21,8	--	0,2	--	1,34	0,57
Broa	Dez/20	0,025	--	3,37	--	8	--	35,0	--	21,2	--	29,7	--	1,37	0,41
Broa	Jul/21	0,028	--	6,37	--	6	--	-114	--	16,1	--	5,1	--	1,42	0,41
Canchim	Mar/19	0,004	--	6,29	--	22	--	156	--	19,35	--	13,4	--	1,34	0,11
Canchim	Jul/19	0,003	--	5,03	--	19	--	36,4	--	17,65	--	5,7	--	1,76	0,10
Canchim	Mar/20	0,006	--	5,79	--	19	--	177	--	21,9	--	11,4	--	1,05	0,07
Canchim	Dez/20	0,003	--	5,87	--	28	--	6,00	--	21,66	--	7,8	--	0,78	0,08
Canchim	Jul/21	0,003	--	6,43	--	29	--	-113	--	15,8	--	7,8	--	0,90	0,05

Q: Vazão (m^3/s), **Cond**: Condutividade elétrica (µS/cm), **ORP**: Potencial de Oxidação/Redução (mV), **T**: Temperatura da água (ºC), **Turb**: Turbidez (UNT), **w**: largura média (m), e **h**: profundidade média (m).

ANEXO 2. Concentrações de nutrientes e cloretos medidas ao longo das coletas em corpos receptores

Concentrações de fósforo solúvel reativo (SRP em µg/L), nitrato (NO_3-N em mg/L), amônio (NH_4-N em µg/L) e cloretos (Cl^- em mg/L) observados nos pontos de amostragem no Rio Monjolinho (códigos MJ1-MJ4), nos tributários (Água Quente, Água Fria e Santa Maria, AQ, AF e SM, respectivamente), a montante (M) e na saída da ETE (ETE) para as cinco coletas realizadas por esta pesquisa.

Corpo receptor	Coleta	ponto	SRP	NO_3-N	NH_4-N	Cl^-
Monjolinho	Mar/19	M	239,9	6,9	5071,5	14,5
Monjolinho	Mar/19	ETE	10,4	11,1	20965,5	53,5
Monjolinho	Mar/19	MJ1	41,7	5,5	8084,8	29,3
Monjolinho	Mar/19	MJ2	35,6	4,6	5561,5	22,3
Monjolinho	Mar/19	MJ3	23,1	4,0	5747,3	20,5
Monjolinho	Mar/19	MJ4	60,0	3,8	5402,0	19,0
Monjolinho	Mar/19	AQ	417,8	6,4	9667,0	16,0
Monjolinho	Mar/19	AF	10,7	3,1	23,7	4,0
Monjolinho	Mar/19	SM	14,6	4,4	86,0	2,0
Monjolinho	Jul/19	M	258,2	3,3	3183,0	8,5
Monjolinho	Jul/19	ETE	23,3	3,6	44109,5	95,5
Monjolinho	Jul/19	MJ1	114,3	3,1	10799,3	26,1
Monjolinho	Jul/19	MJ2	47,0	2,9	7519,7	22,2
Monjolinho	Jul/19	MJ3	10,0	2,9	7463,5	22,1
Monjolinho	Jul/19	MJ4	10,0	2,7	4631,8	20,7
Monjolinho	Jul/19	AQ	318,7	2,7	13121,3	18,1
Monjolinho	Jul/19	AF	15,2	2,1	12,0	1,4
Monjolinho	Jul/19	SM	4,4	2,8	14,8	2,7
Monjolinho	Mar/20	M	11,2	2,1	1365,0	9,7
Monjolinho	Mar/20	ETE	5,2	2,0	43025,0	138,6
Monjolinho	Mar/20	MJ1	15,6	2,2	2248,3	14,0
Monjolinho	Mar/20	MJ2	15,2	2,0	1630,0	11,3
Monjolinho	Mar/20	MJ3	18,6	1,7	1230,0	10,0
Monjolinho	Mar/20	MJ4	26,5	1,8	1103,3	8,0
Monjolinho	Mar/20	AQ	173,0	2,3	5832,5	10,5
Monjolinho	Mar/20	AF	0,7	1,0	3,7	1,0
Monjolinho	Mar/20	SM	0,5	1,7	20,3	1,0
Monjolinho	Dez/20	M	124,7	1,3	4218,3	24,0
Monjolinho	Dez/20	ETE	1913,8	1,6	29116,7	49,0
Monjolinho	Dez/20	MJ1	28,3	0,7	14113,3	36,5
Monjolinho	Dez/20	MJ2	46,8	0,6	12435,0	31,0
Monjolinho	Dez/20	MJ3	36,5	0,4	10150,0	28,0
Monjolinho	Dez/20	MJ4	84,7	0,4	10393,3	26,5
Monjolinho	Dez/20	AQ	273,8	0,5	11107,5	23,0
Monjolinho	Dez/20	AF	21,4	0,5	29,7	7,0
Monjolinho	Dez/20	SM	9,4	1,1	27,1	7,0
Monjolinho	Jul/21	M	331,7	0,9	2168,3	18,0
Monjolinho	Jul/21	ETE	1,7	1,6	9716,7	127,5
Monjolinho	Jul/21	MJ1	58,2	0,8	5940,0	66,0
Monjolinho	Jul/21	MJ2	54,7	0,6	4418,3	50,5
Monjolinho	Jul/21	MJ3	57,2	0,5	4123,3	47,0
Monjolinho	Jul/21	MJ4	65,3	0,4	4446,7	37,0
Monjolinho	Jul/21	AQ	555,8	0,8	4072,5	19,0
Monjolinho	Jul/21	AF	1,8	0,8	10,2	1,0
Monjolinho	Jul/21	SM	11,2	0,8	25,3	1,0

Concentrações de fósforo solúvel reativo (SRP em µg/L), nitrato (NO_3-N em mg/L), amônio (NH_4-N em µg/L) e cloretos (Cl^- em mg/L) observados nos pontos de amostragem no Ribeirão Pinheiros (códigos PN1-PN5), no tributário (T), a montante (M) e na saída da ETE (ETE) para as cinco coletas realizadas por esta pesquisa.

Corpo receptor	Coleta	ponto	SRP	NO_3-N	NH_4-N	Cl^-
Ribeirão Pinheiros	Mar/19	M	11,2	5,6	283,5	11,4
Ribeirão Pinheiros	Mar/19	ETE	1180,2	5,0	21028,3	50,0
Ribeirão Pinheiros	Mar/19	PN1	859,6	3,9	15346,3	30,0
Ribeirão Pinheiros	Mar/19	PN2	825,1	3,2	16530,0	26,2
Ribeirão Pinheiros	Mar/19	PN3	727,5	2,5	12434,5	26,5
Ribeirão Pinheiros	Mar/19	PN4	204,4	2,2	5715,5	15,3
Ribeirão Pinheiros	Mar/19	PN5	166,3	2,5	8141,0	14,4
Ribeirão Pinheiros	Mar/19	T	13,2	1,9	1319,0	7,8
Ribeirão Pinheiros	Jul/19	M	19,5	5,2	145,4	15,4
Ribeirão Pinheiros	Jul/19	ETE	406,7	5,4	10174,5	59,5
Ribeirão Pinheiros	Jul/19	PN1	307,9	4,8	7648,3	36,5
Ribeirão Pinheiros	Jul/19	PN2	256,3	4,7	4850,8	35,5
Ribeirão Pinheiros	Jul/19	PN3	265,6	4,1	4392,5	28,3
Ribeirão Pinheiros	Jul/19	PN4	210,3	3,4	3880,0	21,5
Ribeirão Pinheiros	Jul/19	PN5	193,9	2,9	4043,3	19,8
Ribeirão Pinheiros	Jul/19	T	10,0	2,9	603,2	7,3
Ribeirão Pinheiros	Mar/20	M	199,6	4,5	1613,3	12,0
Ribeirão Pinheiros	Mar/20	ETE	190,3	10,0	6690,0	48,0
Ribeirão Pinheiros	Mar/20	PN1	567,2	5,7	6653,5	37,5
Ribeirão Pinheiros	Mar/20	PN2	492,0	5,2	6415,0	32,5
Ribeirão Pinheiros	Mar/20	PN3	216,0	4,7	6265,0	19,0
Ribeirão Pinheiros	Mar/20	PN4	201,0	4,4	2955,0	20,0
Ribeirão Pinheiros	Mar/20	PN5	104,8	4,0	2356,7	16,0
Ribeirão Pinheiros	Mar/20	T	19,6	2,9	1627,5	7,0
Ribeirão Pinheiros	Dez/20	M	77,4	2,9	424,0	18,0
Ribeirão Pinheiros	Dez/20	ETE	7500,0	7,2	7930,0	71,5
Ribeirão Pinheiros	Dez/20	PN1	558,3	4,2	5508,3	47,5
Ribeirão Pinheiros	Dez/20	PN2	390,0	3,2	5460,0	42,5
Ribeirão Pinheiros	Dez/20	PN3	255,0	1,4	3422,5	29,0
Ribeirão Pinheiros	Dez/20	PN4	316,7	1,2	4061,7	30,5
Ribeirão Pinheiros	Dez/20	PN5	495,0	0,7	4736,7	31,0
Ribeirão Pinheiros	Dez/20	T	5,1	1,8	102,5	41,0
Ribeirão Pinheiros	Jul/21	M	74,0	7,5	166,7	14,0
Ribeirão Pinheiros	Jul/21	ETE	5733,3	6,4	8291,7	59,5
Ribeirão Pinheiros	Jul/21	PN1	2098,0	6,2	5591,7	37,0
Ribeirão Pinheiros	Jul/21	PN2	2589,3	4,3	6622,5	38,0
Ribeirão Pinheiros	Jul/21	PN3	1536,8	3,3	4720,0	32,0
Ribeirão Pinheiros	Jul/21	PN4	1459,3	2,5	8732,5	46,0
Ribeirão Pinheiros	Jul/21	PN5	1572,8	1,1	9282,5	41,5
Ribeirão Pinheiros	Jul/21	T	3637,0	4,3	7657,5	37,0

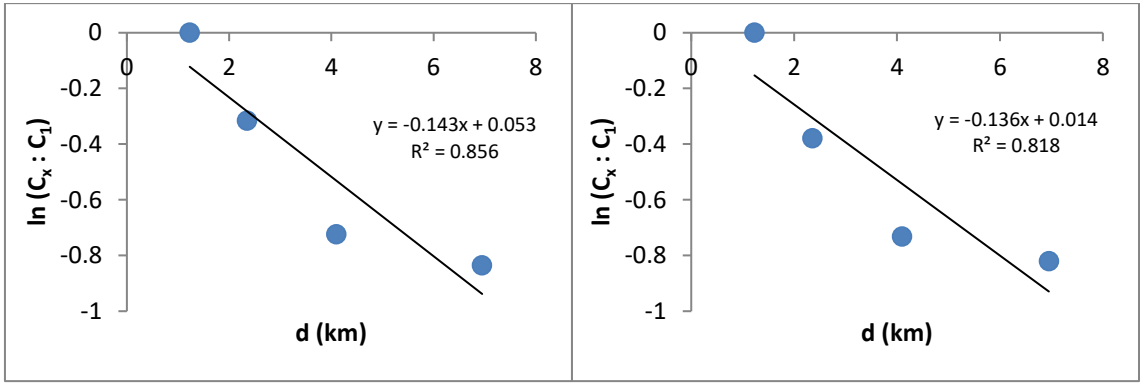
Concentrações de fósforo solúvel reativo (SRP em µg/L), nitrato (NO_3-N em mg/L), amônio (NH_4-N em µg/L) e cloretos (Cl^- em mg/L) observados nos pontos de amostragem no Rio Quilombo (códigos QU1-QU6), a montante (M) e na saída da ETE (ETE) para as cinco coletas realizadas por esta pesquisa.

Corpo receptor	**Coleta**	**ponto**	**SRP**	**NO_3-N**	**NH_4-N**	**Cl^-**
Quilombo	Mar/19	M	6,6	0,9	36,0	3,1
Quilombo	Mar/19	ETE	3812,7	4,4	20310,8	49,0
Quilombo	Mar/19	QU1	9,0	0,9	39,6	2,2
Quilombo	Mar/19	QU2	8,9	0,9	36,5	2,0
Quilombo	Mar/19	QU3	12,2	0,9	33,2	2,0
Quilombo	Mar/19	QU4	18,6	0,9	43,7	2,1
Quilombo	Jul/19	M	1,4	0,7	2,5	4,1
Quilombo	Jul/19	ETE	356,3	5,1	38504,0	50,0
Quilombo	Jul/19	QU1	2,4	0,7	85,0	1,7
Quilombo	Jul/19	QU2	1,9	0,7	--	1,8
Quilombo	Jul/19	QU3	--	0,7	90,8	1,8
Quilombo	Jul/19	QU4	0,8	0,7	80,6	2,0
Quilombo	Jul/19	QU5	0,7	0,7	38,2	1,9
Quilombo	Jul/19	QU6	0,7	0,7	96,9	5,4
Quilombo	Mar/20	M	13,6	1,0	21,5	1,0
Quilombo	Mar/20	ETE	605,7	4,2	15180,0	59,0
Quilombo	Mar/20	QU1	9,2	1,0	38,7	1,0
Quilombo	Mar/20	QU2	2,9	1,0	16,9	1,0
Quilombo	Mar/20	QU3	4,8	1,0	13,5	1,0
Quilombo	Mar/20	QU4	3,2	--	22,2	1,0
Quilombo	Dez/20	M	5,1	0,4	19,3	8,0
Quilombo	Dez/20	ETE	1516,7	1,2	32405,0	48,0
Quilombo	Dez/20	QU1	1,8	0,3	31,3	5,0
Quilombo	Dez/20	QU2	7,8	0,4	62,4	5,0
Quilombo	Dez/20	QU3	2,7	0,4	35,4	5,0
Quilombo	Dez/20	QU4	7,4	0,4	44,0	5,0
Quilombo	Jul/21	M	24,8	0,3	14,1	3,0
Quilombo	Jul/21	ETE	495,0	2,0	4617,3	3,0
Quilombo	Jul/21	QU1	1,9	0,3	37,3	3,0
Quilombo	Jul/21	QU2	2,1	0,3	24,6	3,0
Quilombo	Jul/21	QU3	4,3	0,3	35,5	4,0
Quilombo	Jul/21	QU4	6,0	0,4	29,9	5,0

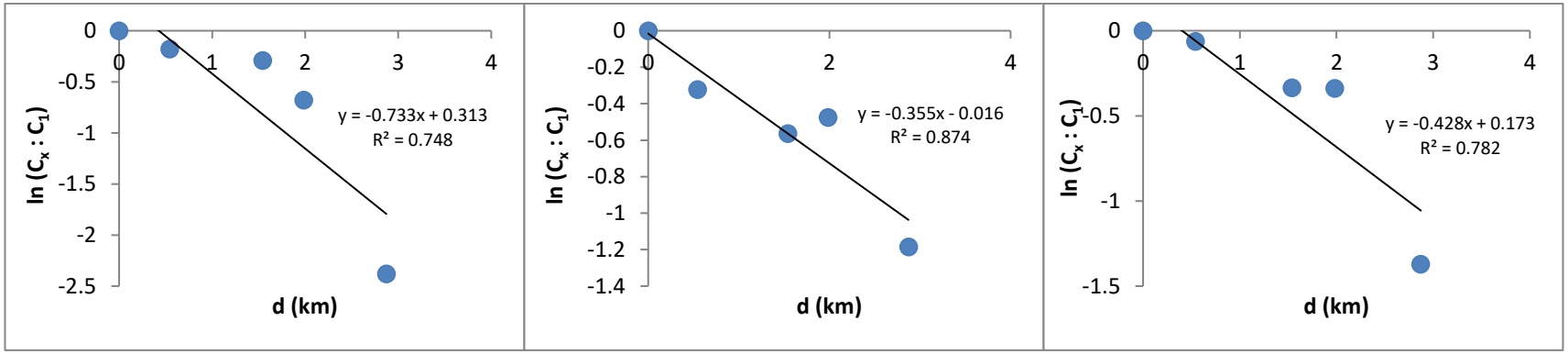
ANEXO 3. Regressões lineares utilizadas para as estimativas de $S_{W\text{-}net}$ em corpos receptores

Março 2019

Regressões lineares entre ln (C_x/C_1) das concentrações corrigidas pela diluição do Cl^- e pela entrada dos tributários para o (A) NO_3-N e (B) NH_4-N em função da distância ("d" em km) desde a ETE Monjolinho. $S_{W\text{-}net}$ é o inverso negativo do coeficiente angular de cada uma dessas regressões. Para cada caso é apresentado a equação da reta e o coeficiente de determinação (R^2).

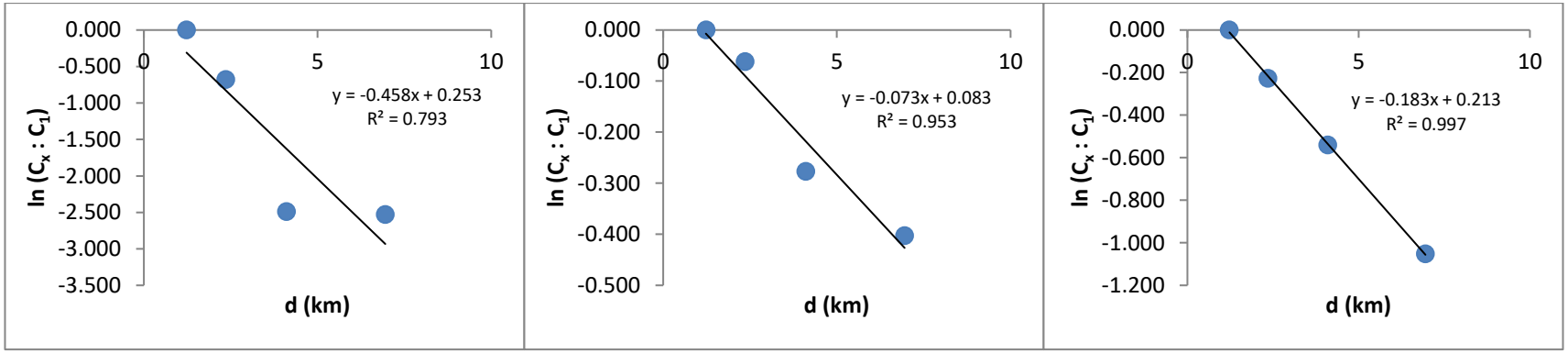


Regressões lineares entre ln (C_x/C_1) das concentrações corrigidas pela diluição do Cl^- e pela entrada dos tributários para o (A) SRP, (B) NO_3-N e (C) NH_4-N em função da distância ("d" em km) desde a ETE Pinheirinho. $S_{W\text{-}net}$ é o inverso negativo do coeficiente angular de cada uma dessas regressões. Para cada caso é apresentado a equação da reta e o coeficiente de determinação (R^2).

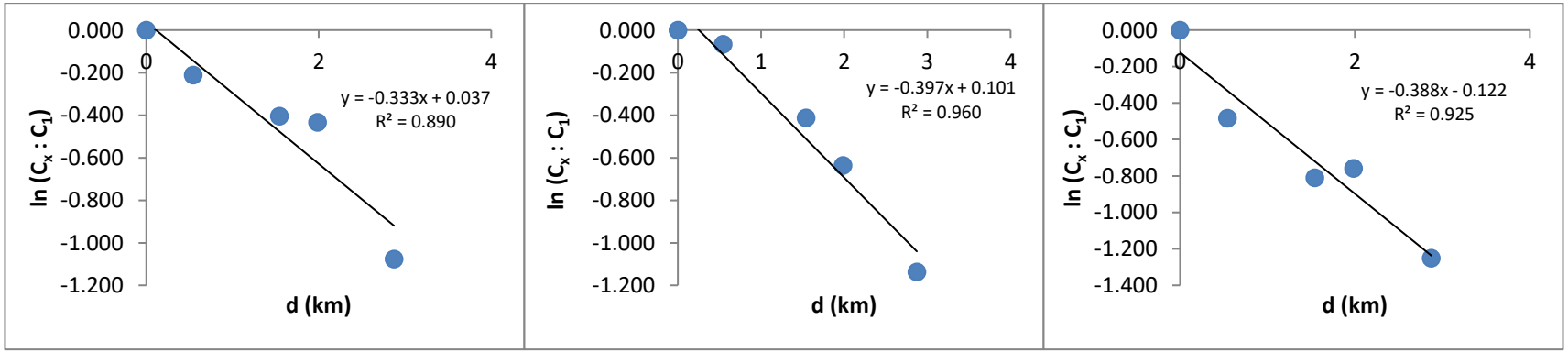


Julho 2019

Regressões lineares entre ln (C_x/C_1) das concentrações corrigidas pela diluição do Cl^- e pela entrada dos tributários para o (A) SRP, (B) NO_3-N e (C) NH_4-N em função da distância ("d" em km) desde a ETE Monjolinho. $S_{W\text{-}net}$ é o inverso negativo do coeficiente angular de cada uma dessas regressões. Para cada caso é apresentado a equação da reta e o coeficiente de determinação (R^2).

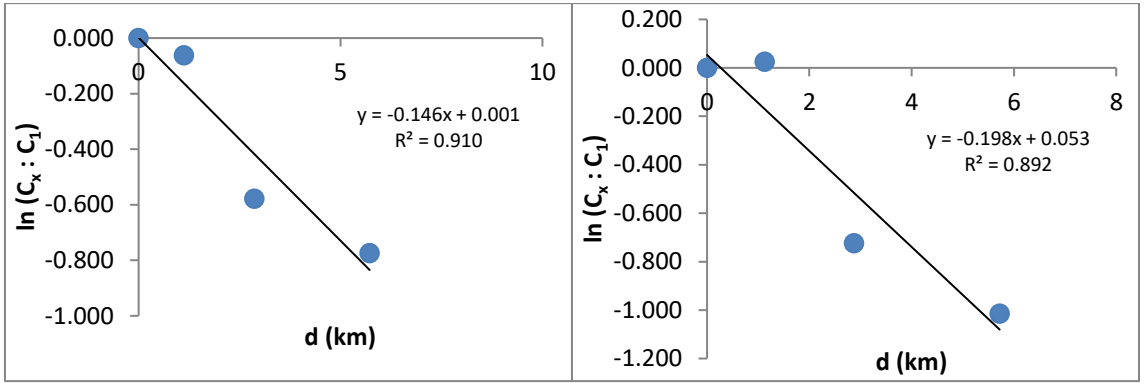


Regressões lineares entre ln (C_x/C_1) das concentrações corrigidas pela diluição do Cl^- e pela entrada dos tributários para o (A) SRP, (B) NO_3-N e (C) NH_4-N em função da distância ("d" em km) desde a ETE Pinheirinho. $S_{W\text{-}net}$ é o inverso negativo do coeficiente angular de cada uma dessas regressões. Para cada caso é apresentado a equação da reta e o coeficiente de determinação (R^2).

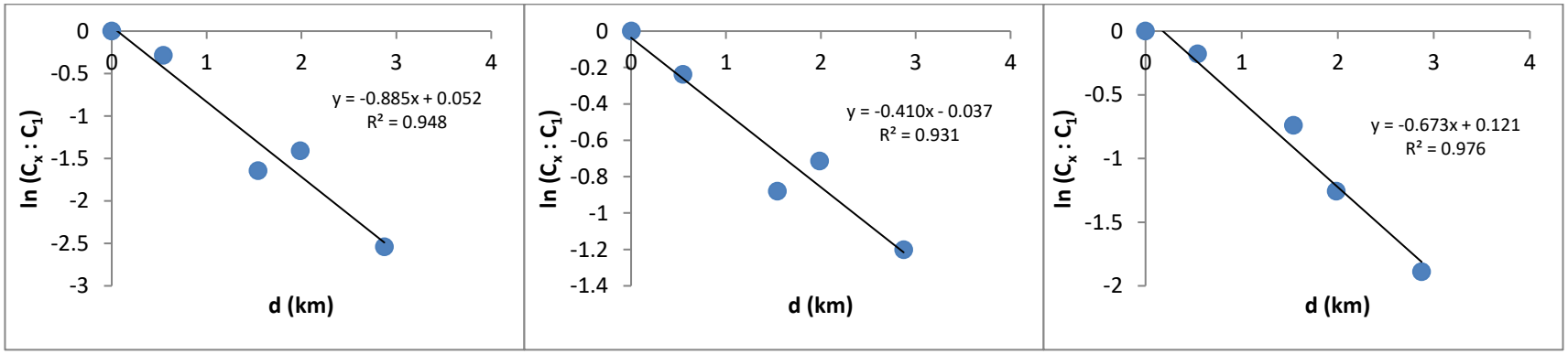


Março 2020

Regressões lineares entre ln (C_x/C_1) das concentrações corrigidas pela diluição do Cl^- e pela entrada dos tributários para o (A) NO_3-N e (B) NH_4-N em função da distância ("d" em km) desde a ETE Monjolinho. $S_{W\text{-}net}$ é o inverso negativo do coeficiente angular de cada uma dessas regressões. Para cada caso é apresentado a equação da reta e o coeficiente de determinação (R^2).

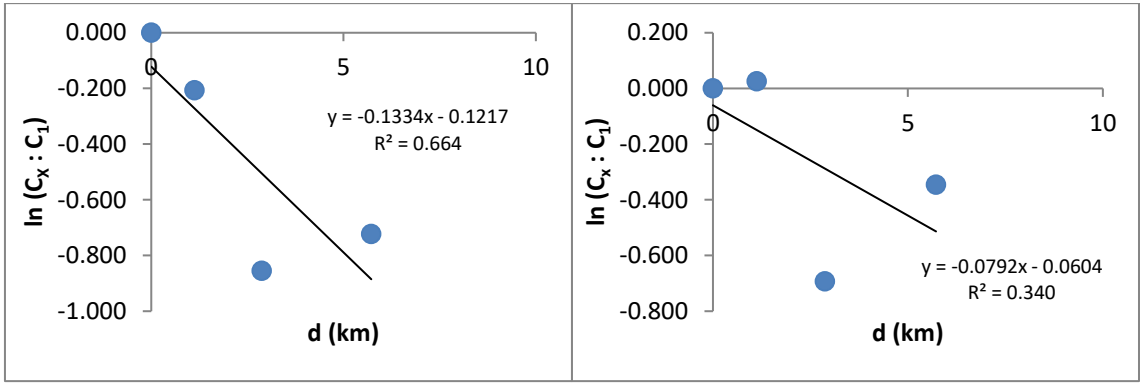


Regressões lineares entre ln (C_x/C_1) das concentrações corrigidas pela diluição do Cl^- e pela entrada dos tributários para o (A) SRP, (B) NO_3-N e (C) NH_4-N em função da distância ("d" em km) desde a ETE Pinheirinho. $S_{W\text{-}net}$ é o inverso negativo do coeficiente angular de cada uma dessas regressões. Para cada caso é apresentado a equação da reta e o coeficiente de determinação (R^2).

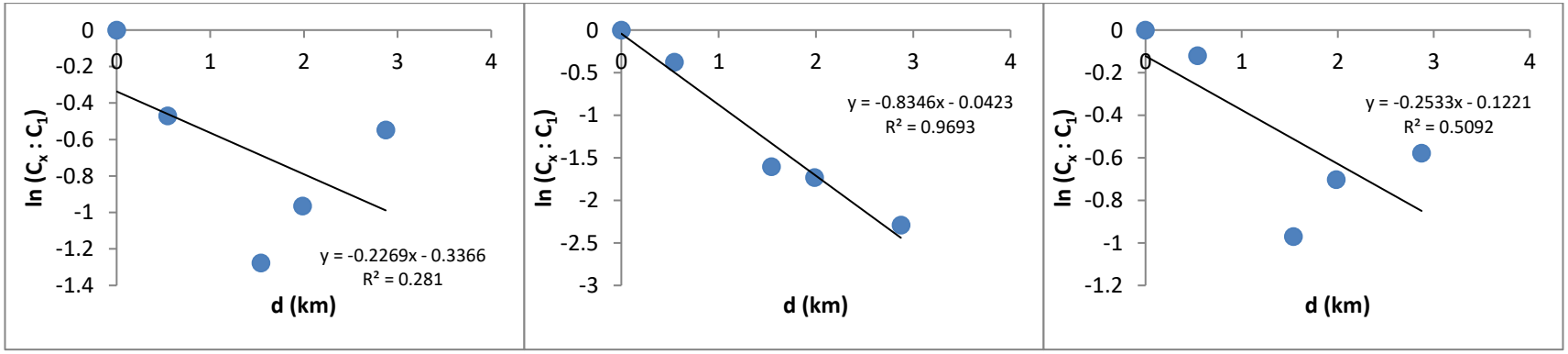


Dezembro 2020

Regressões lineares entre ln (C_x/C_1) das concentrações corrigidas pela diluição do Cl^- e pela entrada dos tributários para o (A) NO_3-N e (B) NH_4-N em função da distância ("d" em km) desde a ETE Monjolinho. $S_{W\text{-}net}$ é o inverso negativo do coeficiente angular de cada uma dessas regressões. Para cada caso é apresentado a equação da reta e o coeficiente de determinação (R^2).

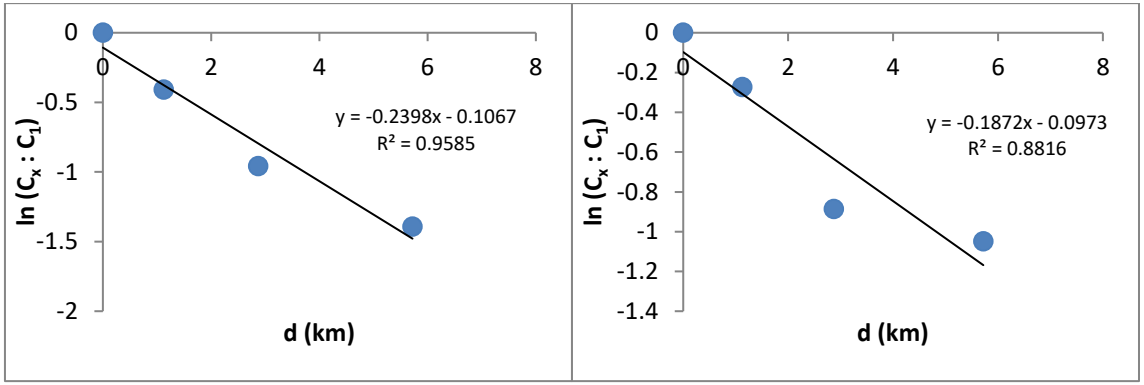


Regressões lineares entre ln (C_x/C_1) das concentrações corrigidas pela diluição do Cl^- e pela entrada dos tributários para o (A) SRP, (B) NO_3-N e (C) NH_4-N em função da distância ("d" em km) desde a ETE Pinheirinho. $S_{W\text{-}net}$ é o inverso negativo do coeficiente angular de cada uma dessas regressões. Para cada caso é apresentado a equação da reta e o coeficiente de determinação (R^2).

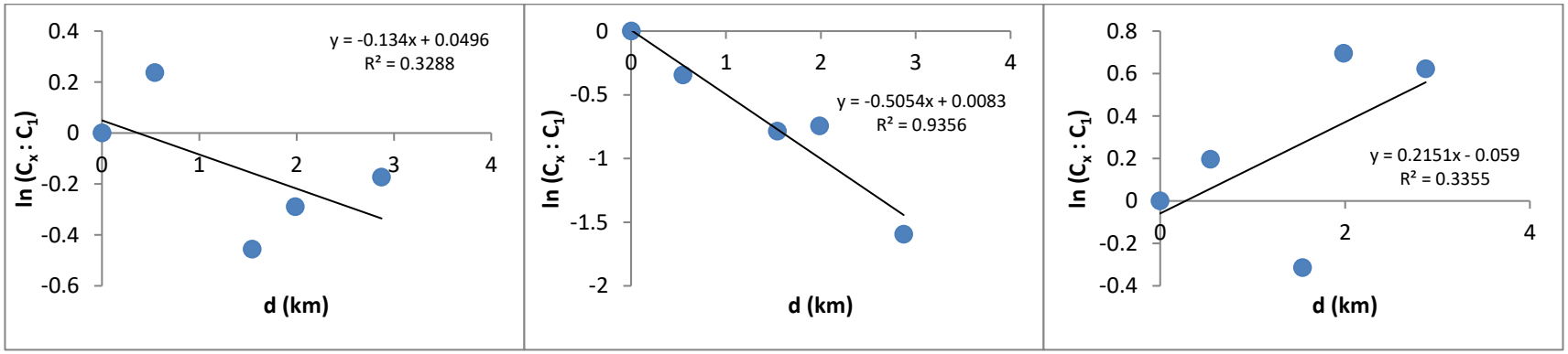


Junho 2021

Regressões lineares entre ln (C_x/C_1) das concentrações corrigidas pela diluição do Cl^- e pela entrada dos tributários para o (A) NO_3-N e (B) NH_4-N em função da distância ("d" em km) desde a ETE Monjolinho. $S_{W\text{-}net}$ é o inverso negativo do coeficiente angular de cada uma dessas regressões. Para cada caso é apresentado a equação da reta e o coeficiente de determinação (R^2).



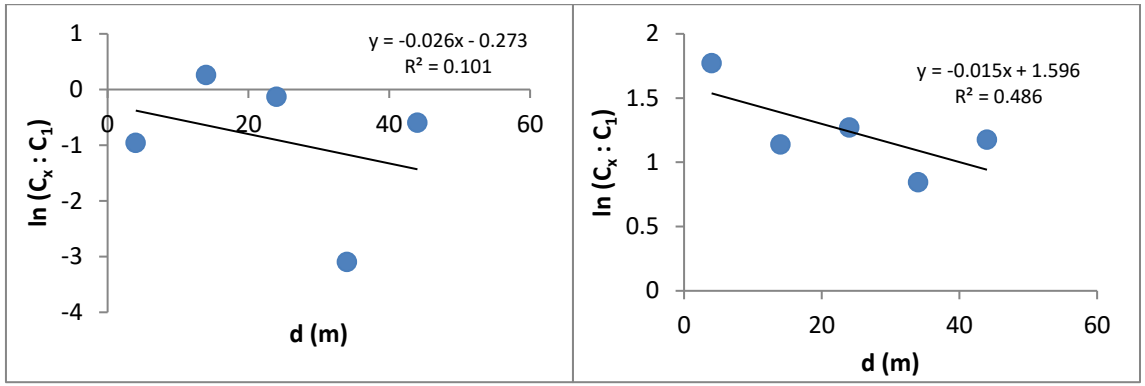
Regressões lineares entre ln (C_x/C_1) das concentrações corrigidas pela diluição do Cl^- e pela entrada dos tributários para o (A) SRP, (B) NO_3-N e (C) NH_4-N em função da distância ("d" em km) desde a ETE Pinheirinho. $S_{W\text{-}net}$ é o inverso negativo do coeficiente angular de cada uma dessas regressões. Para cada caso é apresentado a equação da reta e o coeficiente de determinação (R^2).



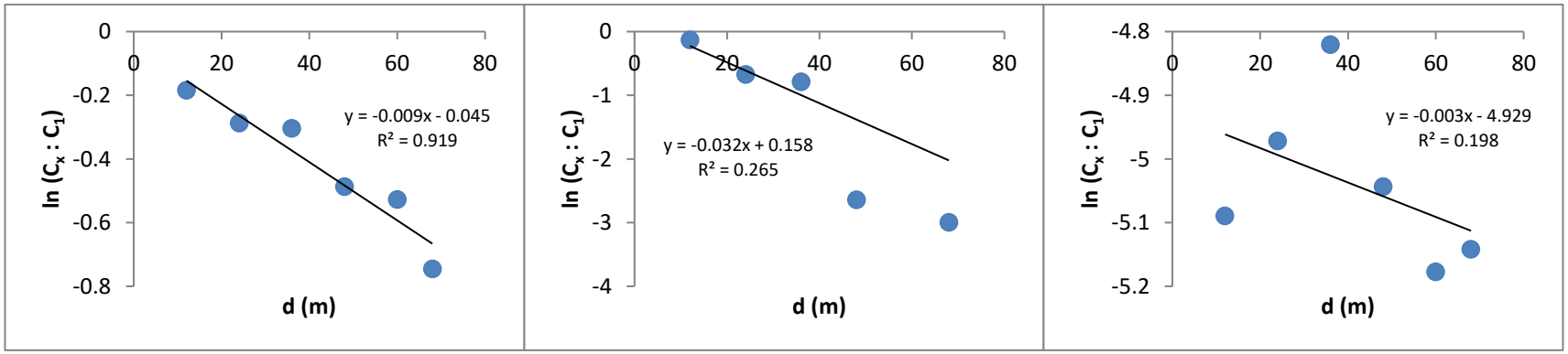
ANEXO 4. Regressões lineares utilizadas para as estimativas de S_W em riachos de referência

Março 2019

Regressões lineares entre ln (C_x/C_1) das concentrações corrigidas pela diluição para o (A) SRP e (B) NH_4-N em função da distância ("d" em m) desde a adição de nutrientes para o riacho Broa. S_W é o inverso negativo do coeficiente angular de cada uma dessas regressões. Para cada caso é apresentado a equação da reta e o coeficiente de determinação (R^2).

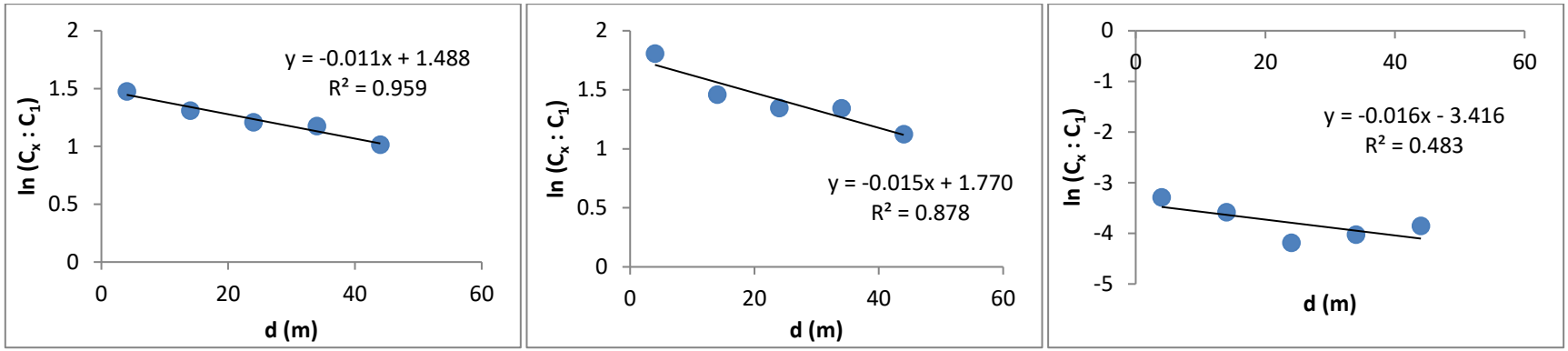


Regressões lineares entre ln (C_x/C_1) das concentrações corrigidas pela diluição para o (A) SRP e (B) NH_4-N e (C) NO_3-N em função da distância ("d" em m) desde a adição de nutrientes para o riacho Canchim. S_W é o inverso negativo do coeficiente angular de cada uma dessas regressões. Para cada caso é apresentado a equação da reta e o coeficiente de determinação (R^2).

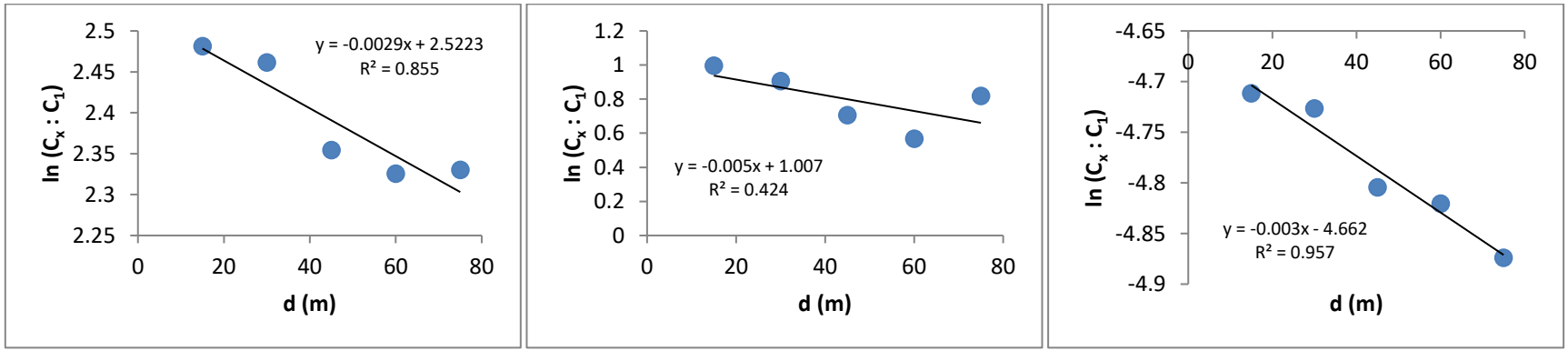


Julho 2019

Regressões lineares entre ln (C_x/C_1) das concentrações corrigidas pela diluição para o (A) SRP, (B) NH_4-N e (C) NO_3-N em função da distância ("d" em m) desde a adição de nutrientes para o riacho Broa. S_W é o inverso negativo do coeficiente angular de cada uma dessas regressões. Para cada caso é apresentado a equação da reta e o coeficiente de determinação (R^2).

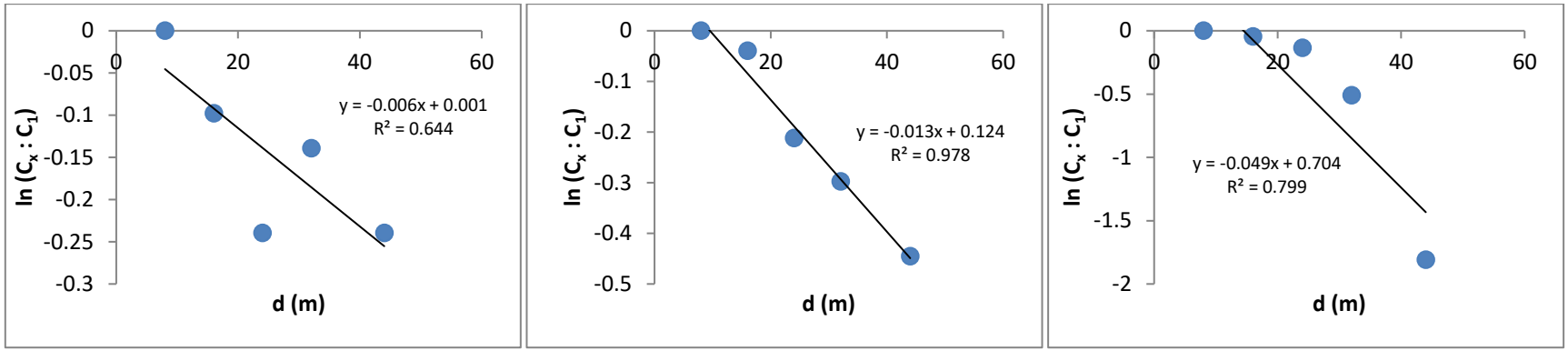


Regressões lineares entre ln (C_x/C_1) das concentrações corrigidas pela diluição para o (A) SRP e (B) NH_4-N e (C) NO_3-N em função da distância ("d" em m) desde a adição de nutrientes para o riacho Canchim. S_W é o inverso negativo do coeficiente angular de cada uma dessas regressões. Para cada caso é apresentado a equação da reta e o coeficiente de determinação (R^2).

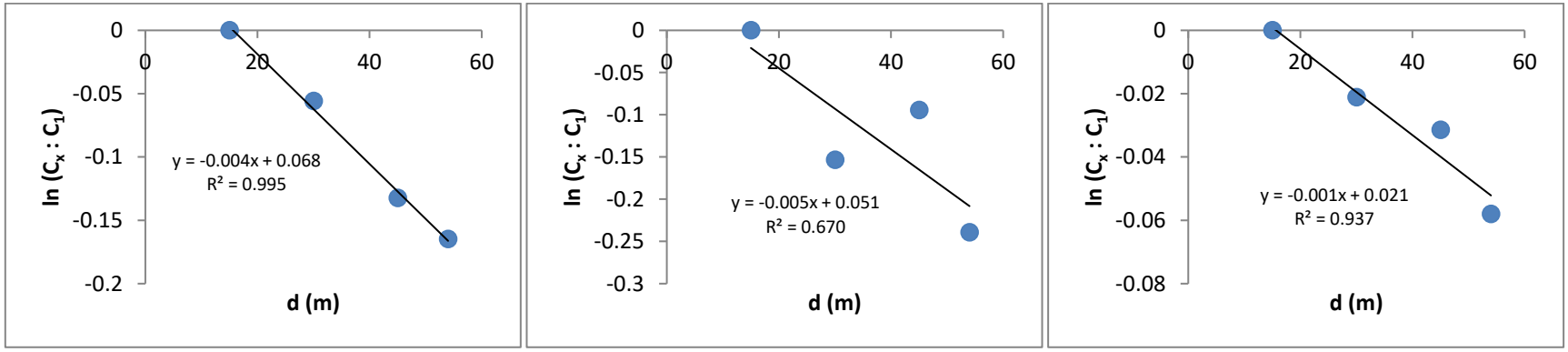


Dezembro 2020

Regressões lineares entre ln (C_x/C_1) das concentrações corrigidas pela diluição para o (A) SRP, (B) NH_4-N e (C) NO_3-N em função da distância ("d" em m) desde a adição de nutrientes para o riacho Broa. S_W é o inverso negativo do coeficiente angular de cada uma dessas regressões. Para cada caso é apresentado a equação da reta e o coeficiente de determinação (R^2).

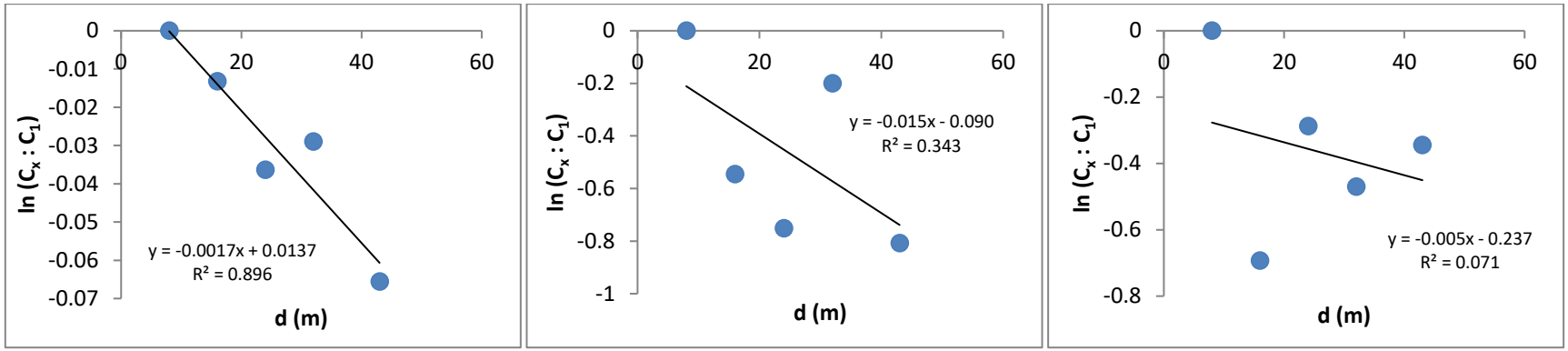
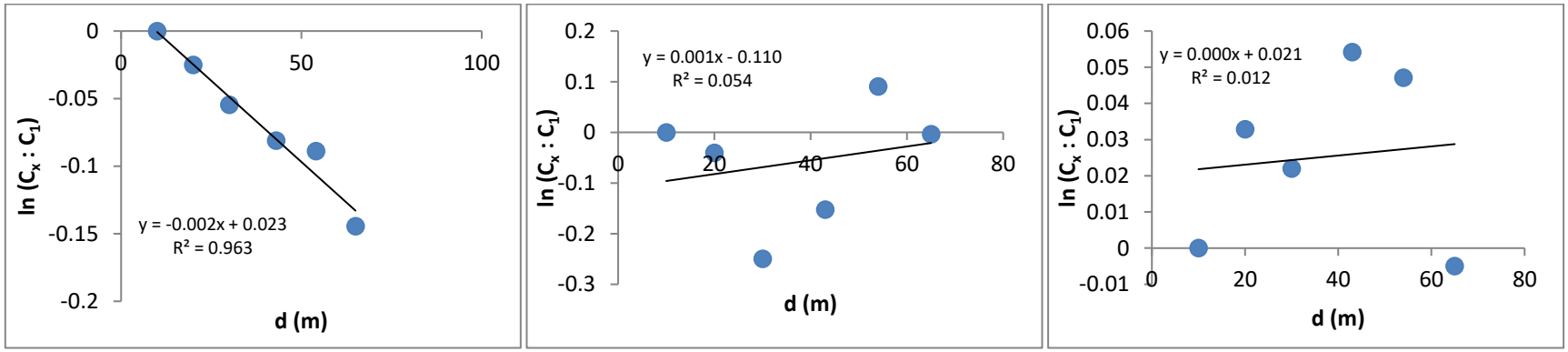


Regressões lineares entre ln (C_x/C_1) das concentrações corrigidas pela diluição para o (A) SRP e (B) NH_4-N e (C) NO_3-N em função da distância ("d" em m) desde a adição de nutrientes para o riacho Canchim. S_W é o inverso negativo do coeficiente angular de cada uma dessas regressões. Para cada caso é apresentado a equação da reta e o coeficiente de determinação (R^2).



Julho 2021

Regressões lineares entre ln (C_x/C_1) das concentrações corrigidas pela diluição para o (A) SRP, (B) NH_4-N e (C) NO_3-N em função da distância ("d" em m) desde a adição de nutrientes para o riacho Broa. S_W é o inverso negativo do coeficiente angular de cada uma dessas regressões. Para cada caso é apresentado a equação da reta e o coeficiente de determinação (R^2).



Regressões lineares entre ln (C_x/C_1) das concentrações corrigidas pela diluição para o (A) SRP e (B) NH_4-N e (C) NO_3-N em função da distância ("d" em m) desde a adição de nutrientes para o riacho Canchim. S_W é o inverso negativo do coeficiente angular de cada uma dessas regressões. Para cada caso é apresentado a equação da reta e o coeficiente de determinação (R^2).