

**CHARLES CARNEIRO**

**A MOVIMENTAÇÃO POR VEICULAÇÃO HÍDRICA DO FÓSFORO E  
OUTROS MACROCONSTITUINTES QUÍMICOS SOB A INFLUÊNCIA  
DE FATORES NATURAIS E TECNOGÊNICOS NA BACIA DO RIO  
TIMBU, TRIBUTÁRIO DO RESERVATÓRIO IRAÍ –  
REGIÃO METROPOLITANA DE CURITIBA**

Tese apresentada ao Curso de Pós-graduação em Geologia, área de concentração Geologia Ambiental, do Setor de Ciências da Terra da Universidade Federal do Paraná, como requisito parcial à obtenção do grau de “Doutor em Geologia Ambiental”.

Orientador: Prof. Dr. André V. L. Bittencourt

**CURITIBA**

**2008**

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ  
SISTEMA DE BIBLIOTECAS  
COORDENAÇÃO DE PROCESSOS TÉCNICOS

CARNEIRO, Charles

A movimentação por veiculação hídrica do fósforo e outros macroconstituintes químicos sob a influência de fatores naturais e tecnogênicos na bacia do rio Timbu, tributário do reservatório Iraí – Região Metropolitana de Curitiba. Tese de Doutorado - UFPR. Curitiba, 2008, 223 p.

Inclui bibliografia e anexos

Orientador: Prof. Dr. André Virmond Lima Bittencourt

Tese (doutorado) - Universidade Federal do Paraná, Setor de Ciências da Terra, Programa de Pós-graduação em Geologia, Área de concentração Geologia Ambiental, Linha de Pesquisa Recursos Hídricos

I. 1. Geoquímica de água. 2. Poluição difusa. 3. Eutrofização 4. Fósforo. II. Universidade Federal do Paraná, Setor de Ciências da Terra, Programa de Pós-graduação em Geologia. III. Título.

## DEDICATÓRIA

*Não apenas neste trabalho, mas para tudo em  
minha vida sempre tive o apoio e a força da  
minha família...*

*A meus pais*

*Sebastião Rosa Carneiro & Lydía Carneiro,  
e minha irmã Giséli Carneiro Lammel...*

*E a minha esposa*

*Taiane Dagostin Darós Carneiro,  
Que como uma benção surgiu em minha vida...*

*Dedico!*

## AGRADECIMENTOS

Este espaço destina-se a agradecer, elogiar, enaltecer, assim como, “puxar o saco”, daqueles que de uma forma ou outra participaram da elaboração deste filho. Alguns, dignos de louvores pois foram fundamentais no desenvolvimento do trabalho, outros somente por terem me agüentado, merecem mais louvores ainda... Em suma, houve dedicação e responsabilidade desse povo, não apenas para comigo, mas para com o trabalho realizado. E, no intuito comum, de que este fosse além de uma contribuição científica, realmente um instrumento de apoio e base técnico-científica aos gestores, tomadores de decisão, técnicos e pesquisadores.

A lista é grande... la vai...quero nominar todos!

Inicialmente claro, meu orientador e amigo André Bittencourt. Uma das conclusões desta tese: - eu devia ter explorado mais o André... um lord gramatical, sem falar no conhecimento técnico... muito obrigado pela confiança!

Cleverson Andreoli, grande incentivador, desorientador e amigo, você sabe que teve uma imensa participação nesta empreitada, dicas, orientações técnicas (uma sumidade...) e sentimentais também, quantas horas de trabalho perdoadas, te devo essa (e mais algumas outras...)!

Família (Seba, Lyly, Gi) = Força + Segurança + Estímulo... a minha família foi isso, durante todo tempo... sem palavras... Tai, você me deu novo ânimo na reta final... fundamental... Amo vocês todos!

Pessoal da SANEPAR: grande Fábio Cunha, você foi muito além de um estagiário dedicado, responsável e inteligente (leia-se gênio), você foi/é um grande amigo, que tenho na mais alta estima. Tenha certeza, sem você esta tese não teria saído.

Maurício Scheer, Josete F. de Sá, Rafael Cabral, Patrícia Lagos, Rafaela Mussi, incluo aqui também o Júlio Valaski, o Gabriel Fares, a Camila Scucato e a Valérie Buffard, como eu teria feito as coletas simultâneas na chuva sem vocês? Em pleno domingo?! Impossível... portanto, este trabalho tem os dedos, ou melhor, as mãos, de vocês todos! Obrigado de coração! Inclusive, o Júlio e a Patrícia, me ajudaram com as coletas de solo e água, a Rafaela com a formatação, a Josete com os tempos de concentração, o Fábio

então... enfim, muitas ajudas mesmo! O meu nobre amigo Paulo Neves, óbvio que eu não iria esquecer, você me presenteou com o seu magnífico atolamento até o pescoço no lodo, após três dias de coleta na bacia.

E as engenheiras do Geoprocessamento, Débora Kimura e Luciana Borges, báhhh, como me ajudaram com os mapas da bacia, eu as incomodei significativamente... Depois o Barão também ajudou... Muito grato!

E aos demais colegas e amigos da SANEPAR, Mari, Péricles, Lilian, Ary, Ana, Lia, Simone, Giancarlo, Cinthia, Fernanda, Amanda, Francis, Gil, Carmen, que também tiveram suas parcelas de participação neste trabalho. Agradeço também à Lina, responsável pelo Laboratório da Sanepar, que possibilitou análises, muitas vezes, fora de programação (culpa de São Pedro que não permitia prever a chuva...). E claro, a nossa Diretora de Meio Ambiente Maria Arlete Rosa, que viabilizou a execução deste projeto, muitíssimo obrigado!

Um agradecimento muito especial ao professor e co-orientador (e hoje amigo) Ricardo H. M. Godoi, que tornou viável a análise das partículas individuais na Bélgica, e a você Dionete G. Meger, que sob a orientação do Ricardo realizou as análises e ainda disponibilizou-me material bibliográfico, enriquecendo muito o escopo deste trabalho. Obrigado pessoal!

Falando em material bibliográfico, Christine Xavier, obrigado! Seus estudos anteriores na bacia do Iraí (e que você não teve ciúme de disponibilizar) foram bastante importantes para a realização do meu trabalho!

Sarita (responsável pela Secretaria do programa de pós-graduação da Geologia da UFPR) não esqueci de você, obrigado pelas dicas, por permitir atrasos e pelo seu enorme trabalho em acompanhar-nos e viabilizar burocraticamente o desenvolvimento de nossos doutoramentos.

E finalmente, devo também agradecer enormemente às instituições que permitiram e subsidiaram a realização do estudo: SANEPAR- Companhia de Saneamento do Paraná, UFPR – Universidade Federal do Paraná, especialmente o departamento de pós-graduação da Geologia e Universidade Positivo, obrigado!

## SUMARIO

|   |           |
|---|-----------|
| LISTA DE FIGURAS .....  | IX        |
| LISTA DE QUADROS.....   | XIV       |
| RESUMO .....  | XV        |
| ABSTRACT .....  | XVI       |
| <b>1. INTRODUÇÃO .....</b>  | <b>1</b>  |
| <b>2. REFERENCIAL BIBLIOGRÁFICO .....</b>   | <b>4</b>  |
| 2.1 GEOLOGIA DA FORMAÇÃO GUABIROTUBA .....  | 4         |
| 2.2 O SOLO.....   | 10        |
| <b>2.2.1 Principais Fatores de Influência no Potencial de Uso e Fragilidade dos Solos .....</b> | <b>12</b> |
| <b>2.2.2 Solo da Bacia do rio Timbu .....</b>   | <b>13</b> |
| 2.3 FÓSFORO NO SOLO .....   | 17        |
| <b>2.3.1 Fontes de Fósforo nos Sistemas .....</b>   | <b>19</b> |
| <b>2.3.2 Geoquímica do Fósforo no Solo .....</b>  | <b>21</b> |
| <b>2.3.3 Fósforo Relacionado a Matéria Orgânica .....</b>                                       | <b>25</b> |
| <b>2.3.4 Fósforo Relacionado a Argilas e Colóides .....</b>                                     | <b>26</b> |
| 2.4.4.1. Caracterização das Partículas.....   | 27        |
| 2.4.4.2. A Estrutura das Argilas.....   | 29        |
| 2.4.4.3. Capacidade de Troca de Cátions de Argilas - CTC .....                                  | 32        |
| 2.4.4.4. Capacidade de Troca de Ânions de Argilas - CTA.....                                    | 36        |
| <b>2.3.5 Deslocamento de Fósforo aos Cursos Hídricos .....</b>                                  | <b>37</b> |
| <b>2.3.6 Escoamentos de Água .....</b>  | <b>38</b> |
| <b>2.3.7 Escoamento Superficial e Erosão .....</b>  | <b>38</b> |
| <b>2.3.8 Fluxo de Sub-superfície.....</b>   | <b>44</b> |
| 2.4 FÓSFORO EM ÁGUA.....  | 46        |
| <b>2.4.1 Fatores de Influência sobre a Dinâmica em Água .....</b>                               | <b>46</b> |
| <b>2.4.2 Dinâmica e Formas de Fósforo em Água.....</b>  | <b>47</b> |
| <b>2.4.3 Fatores Intervenientes com a Disponibilidade de P em Água.....</b>                     | <b>51</b> |
| <b>2.4.4 Fatores de Clima.....</b>  | <b>54</b> |
| 2.5.4.1. Pluviosidade: .....  | 54        |
| 2.5.4.2. Radiação e Temperatura.....  | 55        |
| 2.5.4.3. Vento .....  | 56        |
| <b>3. MATERIAL E MÉTODOS .....</b>  | <b>58</b> |
| 3.1 CARACTERIZAÇÃO DA ÁREA DE ESTUDO .....  | 58        |
| <b>3.1.1 Localização .....</b>  | <b>58</b> |

|   |            |
|---|------------|
| <b>3.1.2 Geologia</b> .....   | <b>59</b>  |
| 3.1.2.1. Formação Guabirota.....  | 59         |
| 3.1.2.2. Os Aluviões.....   | 60         |
| <b>3.1.3 Altimetria</b> .....   | <b>61</b>  |
| <b>3.1.4 Relevo</b> .....   | <b>63</b>  |
| <b>3.1.5 Solo</b> .....   | <b>63</b>  |
| <b>3.1.6 Uso e Ocupação do Solo</b> .....   | <b>65</b>  |
| <b>3.1.7 Hidrologia</b> .....   | <b>66</b>  |
| <b>3.1.8 Vegetação</b> .....  | <b>67</b>  |
| 3.1.8.1. Composição florística .....  | 67         |
| 3.1.8.2. Mata ciliar.....   | 69         |
| 3.2 CARACTERIZAÇÃO DAS VARIÁVEIS CLIMÁTICAS.....  | 70         |
| <b>3.2.1 Precipitação</b> .....   | <b>70</b>  |
| <b>3.2.2 Radiação</b> .....   | <b>72</b>  |
| <b>3.2.3 Temperatura</b> .....  | <b>73</b>  |
| 3.3 CARACTERIZAÇÃO DAS AVALIAÇÕES DE CAMPO .....  | 76         |
| <b>3.3.1 Avaliação da composição química e mineralógica das formações superficiais</b> .....              | <b>77</b>  |
| 3.3.1.1. Procedimento Analítico.....  | 79         |
| 3.3.1.2. Parâmetros avaliados:.....   | 79         |
| <b>3.3.2 Avaliação do Material Particulado Suspenso em Água – Análise de Partículas Individuais</b> ..... | <b>82</b>  |
| 3.3.2.1. Técnica de Partículas Individuais.....   | 83         |
| 3.3.2.2. Procedimento Analítico.....  | 83         |
| 3.3.2.3. Relação Material Particulado da Bacia x Material Particulado da Água .....                       | 84         |
| 3.3.2.4. Análise da Água dos Pontos de Avaliação do Material Particulado.....                             | 84         |
| <b>3.3.3 Avaliação de Cargas Pontuais e Difusas</b> .....   | <b>86</b>  |
| 3.3.3.1. Avaliação sob Condição de Estiagem - SITUAÇÃO A.....   | 86         |
| 3.3.3.2. Avaliação sob Condição de Baixa Pluviosidade (4,9 mm) - SITUAÇÃO “B” .....                       | 88         |
| 3.3.3.3. Avaliação sob Condição de Média Pluviosidade (16,8 mm) - SITUAÇÃO C.....                         | 99         |
| 3.3.3.4. Tempo de Concentração .....  | 101        |
| <b>3.3.4 Análises de Sazonalidade climática</b> .....   | <b>104</b> |
| 3.3.4.1. Procedimento de Análise.....   | 104        |
| 3.4 ANÁLISES ESTATÍSTICAS .....   | 105        |
| <b>4. RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....  | <b>106</b> |
| 4.1 AVALIAÇÃO DA COMPOSIÇÃO QUÍMICA E MINERALÓGICA DAS FORMAÇÕES SUPERFICIAIS .....                       | 107        |
| <b>4.1.1 Avaliação Mineralógica</b> .....   | <b>107</b> |
| 4.1.1.1. Relação das variáveis mineralógicas .....  | 118        |

|  |            |
|--|------------|
| <b>4.1.2 Avaliação Química – (teores lábeis)</b> .....   | <b>120</b> |
| 4.1.2.1. Relação das variáveis químicas.....   | 125        |
| 4.2 ANÁLISE DE MATERIAL PARTICULADO SUSPENSO EM ÁGUA - (ANÁLISE DE<br>PARTÍCULAS INDIVIDUAIS)..... | 127        |
| <b>4.2.1 Grupos de Partículas contendo Fósforo</b> .....   | <b>141</b> |
| <b>4.2.2 Avaliação Química da Água Amostrada para Análise do Material Particulado</b> .....        | <b>144</b> |
| 4.3 AVALIAÇÃO DE CARGAS PONTUAIS E DIFUSAS.....  | 147        |
| <b>4.3.1 Índice de Sazonalidade Pluviométrica</b> .....  | <b>149</b> |
| <b>4.3.2 Situação A) sob condições de estiagem (10 dias sem chuva)</b> .....                       | <b>150</b> |
| <b>4.3.3 Situação B) sob condições de baixa pluviosidade (4,9 mm)</b> .....                        | <b>151</b> |
| <b>4.3.4 Situação C) sob condições de média pluviosidade (16,8 mm)</b> .....                       | <b>153</b> |
| <b>4.3.5 Evolução comportamental das Variáveis Analisadas</b> .....                                | <b>155</b> |
| 4.3.5.1. Fósforo .....   | 155        |
| 4.3.5.2. Nitrogênio .....  | 169        |
| 4.3.5.3. Cálcio, Magnésio, Potássio e Sódio.....   | 183        |
| 4.3.5.4. Condutividade Elétrica.....   | 190        |
| 4.3.5.5. Alumínio, Ferro e Cobre .....   | 194        |
| 4.3.5.6. Sólidos .....   | 196        |
| 4.3.5.7. pH .....  | 197        |
| 4.3.5.8. Alcalinidade .....  | 198        |
| <b>5. CONCLUSÕES</b> .....   | <b>201</b> |
| <b>6. REFERENCIAL BIBLIOGRÁFICO</b> .....  | <b>205</b> |
| <b>ANEXOS</b> .....  | <b>216</b> |



## LISTA DE FIGURAS

|   |    |
|---|----|
| FIGURA 01 – PERFIL TÍPICO DE ALTERAÇÃO DA FORMAÇÃO GUABIROTUBA .....  | 8  |
| FIGURA 02 – DISSOCIAÇÃO DO H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> EM FUNÇÃO DO pH. ....   | 18 |
| FIGURA 03 – CICLO DO FÓSFORO – VISAO SISTÊMICA DOS PRINCIPAIS COMPARTIMENTOS .....  | 19 |
| FIGURA 04 – DISPONIBILIDADE DE NUTRIENTES E ORGANISMOS DE SOLO EM FUNCAO DO pH. ....  | 33 |
| FIGURA 05 – REPRESENTACAO DA ADSORCAO DE FOSFATO EM UM OXI-HIDRÓXIDO DE FE,<br>LIGACAO MONO E BIDENTADA, LEVANDO A FORMACAO DE P-NÃO-LÁBIL..... | 35 |
| FIGURA 06 – FATORES DE INFLUÊNCIA SOBRE AS CONCENTRAÇÕES DE FÓSFORO EM ÁGUA.....  | 51 |
| FIGURA 07 – LOCALIZAÇÃO DA BACIA DO RIO TIMBU.....  | 58 |
| FIGURA 08 – ABRANGÊNCIA DA FORMAÇÃO GUABIROTUBA. ....   | 60 |
| FIGURA 09 – DISPOSIÇÃO LITOLÓGICA NA BACIA DO TIMBU: FORMAÇÃO GUABIROTUBA E<br>DEPÓSITOS ALUVIONARES. ....                                      | 61 |
| FIGURA 10 – ALTIMETRIA DA BACIA E GRADIENTE TOPOGRÁFICO DOS 02 PRINCIPAIS CANAIS<br>DO RIO TIMBU E APÓS SUA CONFLUÊNCIA. ....                   | 62 |
| FIGURA 11 – CLASSES DE DECLIVE DA BACIA DO RIO TIMBU.....   | 63 |
| FIGURA 12 – DISPOSIÇÃO DOS TIPOS DE SOLOS NA BACIA DO RIO TIMBU. ....   | 64 |
| FIGURA 13– CARACTERIZAÇÃO DO USO E OCUPAÇÃO DO SOLO NA BACIA DO RIO TIMBU.....  | 65 |
| FIGURA 14– VALORES DE VAZÃO E COTA NO RIO TIMBU NO PERÍODO DE MARÇO DE 2003 A<br>MAIO DE 2004: A) COTAS ALTAS; B) COTAS BAIXAS .....            | 67 |
| FIGURA 15 – DISPOSIÇÃO E CONDIÇÃO DA MATA CILIAR NA BACIA DO RIO TIMBU – ANO 2005. ....   | 69 |
| FIGURA 16 – ÍNDICES PLUVIOMÉTRICOS PARA O PERÍODO DE JANEIRO DE 2000 A JUNHO DE<br>2007. ....   | 71 |
| FIGURA 17 - INTENSIDADE DE CHUVA MÉDIA MENSAL PARA O PERÍODO DE JANEIRO DE 2000 A<br>JUNHO DE 2007.....   | 71 |
| FIGURA 18 - RADIAÇÃO SOLAR ACUMULADA MENSAL PARA O PERÍODO DE JANEIRO DE 2000 A<br>JUNHO DE 2007.....   | 72 |
| FIGURA 19 - RADIAÇÃO SOLAR MÉDIA MENSAL PARA O PERÍODO DE JANEIRO DE 2000 A<br>JUNHO DE 2007.....   | 73 |
| FIGURA 20 - TEMPERATURAS MÉDIAS MENSAIS PARA O PERÍODO DE JANEIRO DE 2000 A<br>JUNHO DE 2007.....   | 74 |
| FIGURA 21 - TEMPERATURAS MÍNIMAS MENSAIS PARA O PERÍODO DE JANEIRO DE 2000 A<br>JUNHO DE 2007.....  | 74 |
| FIGURA 22 - TEMPERATURAS MÁXIMAS MENSAIS PARA O PERÍODO DE JANEIRO DE 2000 A<br>JUNHO DE 2007.....  | 75 |

|   |            |
|---|------------|
| FIGURA 23 - PONTOS AMOSTRAIS PARA ANÁLISE LITOPEDOLÓGICA – BACIA TIMBU.....   | <b>77</b>  |
| FIGURA 24 - PONTOS AMOSTRAIS PARA AVALIAÇÃO DO MATERIAL PARTICULADO EM ÁGUA –<br>BACIA DO RIO TIMBU. ....   | <b>82</b>  |
| FIGURA 25 - PONTOS AMOSTRAIS PARA SITUAÇÃO “A” - PERÍODO DE ESTIAGEM – BACIA<br>TIMBU. ....   | <b>87</b>  |
| FIGURA 26 – DETERMINAÇÃO DAS SEÇÕES VERTICAIS PARA POSTERIOR MEDIÇÃO DE VAZÃO<br>- PONTO 80DU – CANAL DIREITO - RIO TIMBU. ....   | <b>88</b>  |
| FIGURA 27 - PONTOS AMOSTRAIS PARA SITUAÇÃO “B” - PLUVIOSIDADE BAIXA – BACIA TIMBU.....  | <b>90</b>  |
| FIGURA 28 - REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DA SEÇÃO CIRCULAR DEFINIDA DO RIO TIMBU<br>NO PONTO 27IU. ....  | <b>94</b>  |
| FIGURA 29 - REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DA SEÇÃO DO RIO TIMBU NO PONTO 52FZ. ....   | <b>95</b>  |
| FIGURA 30 - BACIA DO RIO TIMBU SUBDIVIDIDA EM 04 COMPARTIMENTOS EM FUNÇÃO DO USO<br>E OCUPAÇÃO DO SOLO. ....  | <b>102</b> |
| FIGURA 31 - DIFRATOGRAMA DE RAIOS-X PARA COTA ALTA - PONTO CA-B .....   | <b>109</b> |
| FIGURA 32 - DIFRATOGRAMA DE RAIOS-X PARA COTA ALTA - PONTO CA-C .....   | <b>109</b> |
| FIGURA 33 - DIFRATOGRAMA DE RAIOS-X PARA COTA ALTA - PONTO CA-D .....   | <b>109</b> |
| FIGURA 34 - DIFRATOGRAMA DE RAIOS-X - COTA INTERMEDIÁRIA – PONTO CI-B .....   | <b>110</b> |
| FIGURA 35 - DIFRATOGRAMA DE RAIOS-X - COTA INTERMEDIÁRIA – PONTO CI-C .....   | <b>110</b> |
| FIGURA 36 - DIFRATOGRAMA DE RAIOS-X - COTA INTERMEDIÁRIA – PONTO CI-D .....   | <b>110</b> |
| FIGURA 37 - DIFRATOGRAMA DE RAIOS-X PARA COTA BAIXA – PONTO CB-B .....  | <b>111</b> |
| FIGURA 38 - DIFRATOGRAMA DE RAIOS-X PARA COTA BAIXA – PONTO CB-BC.....  | <b>111</b> |
| FIGURA 39 - DIFRATOGRAMA DE RAIOS-X PARA COTA BAIXA – PONTO CB-D .....  | <b>111</b> |
| FIGURA 40 – TEORES DE Si, Al E Fe OBSERVADOS NOS HORIZONTES B, C E D PARA<br>DIFERENTES POSIÇÕES PLANIALTIMÉTRICAS (CA, CI E CB) NA BACIA DO RIO<br>TIMBU. ....                     | <b>113</b> |
| FIGURA 41 – PERFIL NO PONTO CA - COTA ALTA - ASPECTO E COLORAÇÃO<br>PROPORCIONADOS PELO FE NOS HORIZONTES C E D. ....   | <b>113</b> |
| FIGURA 42 – TEORES DE Ti, Ca, Mg, Na, K, Mn e P OBSERVADOS NOS HORIZONTES B, C E D<br>PARA DIFERENTES POSIÇÕES PLANIALTIMÉTRICAS (CA, CI E CB) NA BACIA DO<br>RIO TIMBU.....        | <b>115</b> |
| FIGURA 43 – TEORES DE P OBSERVADOS NOS HORIZONTES B, C E D PARA DIFERENTES<br>POSIÇÕES PLANIALTIMÉTRICAS (CA, CI E CB) NA BACIA DO RIO TIMBU.....                                   | <b>116</b> |
| FIGURA 44– TEORES DE Cu, Ga, Nb, Ni, Pb, Th, Br e Co OBSERVADOS NOS HORIZONTES B, C E<br>D PARA DIFERENTES POSIÇÕES PLANIALTIMÉTRICAS (CA, CI E CB) NA BACIA DO<br>RIO TIMBU.....   | <b>117</b> |
| FIGURA 45 – TEORES DE Ba, Cl, Zr, Zn, V, Y, Cr, S e Sr OBSERVADOS NOS HORIZONTES B, C E<br>D PARA DIFERENTES POSIÇÕES PLANIALTIMÉTRICAS (CA, CI E CB) NA BACIA DO<br>RIO TIMBU..... | <b>117</b> |

|   |     |
|---|-----|
| FIGURA 46 – A) PROPORÇÃO RELATIVA DE CADA ELEMENTO QUÍMICO EM FUNÇÃO DOS GRUPOS DE PARTÍCULAS CARACTERIZADOS PARA O PONTO 60NT. ....  | 131 |
| FIGURA 47 – B) PROPORCIONALIDADE DOS GRUPOS DE PARTÍCULAS EM FUNÇÃO DO TIPO DE PARTÍCULA (CRITÉRIO CAIC) E OS ELEMENTOS QUÍMICOS PREDOMINANTES EM CADA GRUPO PARA O PONTO 60NT. ....  | 131 |
| FIGURA 48 – A) PROPORÇÃO RELATIVA DE CADA ELEMENTO QUÍMICO EM FUNÇÃO DOS GRUPOS DE PARTÍCULAS CARACTERIZADOS PARA O PONTO 27IU . ....   | 133 |
| FIGURA 49 – B) PROPORCIONALIDADE DOS GRUPOS DE PARTÍCULAS EM FUNÇÃO DO TIPO DE PARTÍCULA (CRITÉRIO CAIC) E OS ELEMENTOS QUÍMICOS PREDOMINANTES EM CADA GRUPO PARA O PONTO 27IU. ....  | 133 |
| FIGURA 50 – A) PROPORÇÃO RELATIVA DE CADA ELEMENTO QUÍMICO EM FUNÇÃO DOS GRUPOS DE PARTÍCULAS CARACTERIZADOS PARA O PONTO 29DU.....   | 134 |
| FIGURA 51 – B) PROPORCIONALIDADE DOS GRUPOS DE PARTÍCULAS EM FUNÇÃO DO TIPO DE PARTÍCULA (CRITÉRIO CAIC) E OS ELEMENTOS QUÍMICOS PREDOMINANTES EM CADA GRUPO PARA O PONTO 29DU.....   | 135 |
| FIGURA 52 – A) PROPORÇÃO RELATIVA DE CADA ELEMENTO QUÍMICO EM FUNÇÃO DOS GRUPOS DE PARTÍCULAS CARACTERIZADOS PARA O PONTO 80DU.....   | 136 |
| FIGURA 53 – B) PROPORCIONALIDADE DOS GRUPOS DE PARTÍCULAS EM FUNÇÃO DO TIPO DE PARTÍCULA (CRITÉRIO CAIC) E OS ELEMENTOS QUÍMICOS PREDOMINANTES EM CADA GRUPO PARA O PONTO 80DU.....   | 137 |
| FIGURA 54 – A) PROPORÇÃO RELATIVA DE CADA ELEMENTO QUÍMICO EM FUNÇÃO DOS GRUPOS DE PARTÍCULAS CARACTERIZADOS PARA O PONTO 12AA. ....  | 138 |
| FIGURA 55 – B) PROPORCIONALIDADE DOS GRUPOS DE PARTÍCULAS EM FUNÇÃO DO TIPO DE PARTÍCULA (CRITÉRIO CAIC) E OS ELEMENTOS QUÍMICOS PREDOMINANTES EM CADA GRUPO PARA O PONTO 12AA. ....  | 138 |
| FIGURA 56 – A) PROPORÇÃO RELATIVA DE CADA ELEMENTO QUÍMICO EM FUNÇÃO DOS GRUPOS DE PARTÍCULAS CARACTERIZADOS PARA O PONTO 52FZ. ....  | 139 |
| FIGURA 57 – B) PROPORCIONALIDADE DOS GRUPOS DE PARTÍCULAS EM FUNÇÃO DO TIPO DE PARTÍCULA (CRITÉRIO CAIC) E OS ELEMENTOS QUÍMICOS PREDOMINANTES EM CADA GRUPO PARA O PONTO 52FZ. ....  | 140 |
| FIGURA 58 – VALORES PARA A CONCENTRAÇÃO E DESVIO PADRÃO DE P NA COMPOSIÇÃO DAS PARTÍCULAS EM FUNÇÃO DO GRUPO PARA OS PONTOS 60NT, 12AA E 80DU. ....   | 141 |
| FIGURA 59 – DISTRIBUIÇÃO CATIÔNICA E ANIÔNICA, ATRAVÉS DO DIAGRAMA DE DUROV MODIFICADO, DA SOLUÇÃO QUÍMICA DA ÁGUA AMOSTRADA PARA ANÁLISE DO MATERIAL PARTICULADO – ANÁLISE DE PARTÍCULAS INDIVIDUAIS, NA BACIA DO RIO TIMBU..... | 146 |
| FIGURA 60 - ÍNDICE DE SAZONALIDADE PLUVIOMÉTRICA PARA O PERÍODO 2000 – 2007, BACIA DO RIO TIMBU. ....   | 149 |
| FIGURA 61 - ÍNDICE DE SAZONALIDADE DA INTENSIDADE PLUVIOMÉTRICA PARA O PERÍODO 2000 – 2007, BACIA DO RIO TIMBU. ....  | 150 |
| FIGURA 62 - MALHA HÍDRICA, PONTOS AMOSTRAIS NO PERÍODO DE ESTIAGEM E PRINCIPAIS USOS DO SOLO – BACIA RIO TIMBU .....  | 151 |
| FIGURA 63 – EVOLUCAO DA PRECIPITACAO ACUMULADA E DA VAZÃO EM FUNÇÃO DO TEMPO (MINUTOS) NOS 4 PONTOS AMOSTRAIS DO RIO TIMBU – BAIXA PLUVIOSIDADE 4,9 MM. ....  | 152 |

|  |     |
|--|-----|
| FIGURA 64 - EVOLUCAO DA PRECIPITACAO PLUVIOMÉTRICA E VAZÃO EM FUNÇÃO DO TEMPO (MINUTOS) NOS 4 PONTOS AMOSTRAIS DO RIO TIMBU – MÉDIA PLUVIOSIDADE - 16,8 MM. ....   | 154 |
| FIGURA 65 – TEORES DE P-TOTAL E P-REATIVO NA MALHA HÍDRICA DO RIO TIMBU EM FUNÇÃO DA LOCALIZAÇÃO DO PONTO AMOSTRAL, SOB CONDIÇÃO DE ESTIAGEM. ....   | 157 |
| FIGURA 66 – VALORES DE VAZÃO NA MALHA HÍDRICA DO RIO TIMBU EM FUNÇÃO DO PONTO AMOSTRAL, SOB CONDIÇÃO DE ESTIAGEM. ....   | 159 |
| FIGURA 67 – EVOLUCAO DE P-TOTAL, P-REATIVO, P-TOTAL DISSOLVIDO E P-REATIVO DISSOLVIDO EM 4 COMPARTIMENTOS NO RIO TIMBU EM FUNCAO DO TEMPO E CHUVA DE 4,9 MM. ....  | 160 |
| FIGURA 68 - EVOLUCAO DA CONCENTRAÇÃO DE P-TOTAL E VAZÃO EM FUNÇÃO DO TEMPO (MINUTOS) NOS 4 PONTOS AMOSTRAIS DO RIO TIMBU – SOB MÉDIA PLUVIOSIDADE - 16,8 MM. ....  | 162 |
| FIGURA 69 – EVOLUCAO DAS CONCENTRAÇÕES DE P-TOTAL DISSOLVIDO, P-REATIVO E P-REATIVO DISSOLVIDO E VAZÃO EM FUNÇÃO DO TEMPO (MINUTOS) NOS 4 PONTOS AMOSTRAIS DO RIO TIMBU – SOB MÉDIA PLUVIOSIDADE - 16,8 MM. .... | 164 |
| FIGURA 70 – CARGA DE P-TOTAL NO CURSO PRINCIPAL DO RIO TIMBU EM FUNÇÃO DA POSIÇÃO DO PONTO AMOSTRAL, SOB CONDIÇÃO DE ESTIAGEM. ....  | 166 |
| FIGURA 71 - EVOLUÇÃO DAS CARGAS DE P-TOTAL E VAZÃO EM FUNÇÃO DO TEMPO (MINUTOS) NOS 4 PONTOS AMOSTRAIS DO RIO TIMBU – SOB MÉDIA PLUVIOSIDADE - 16,8 MM. ....   | 168 |
| FIGURA 72 – TEORES DE N-TOTAL, N-AMONÍACAL, N-ORGÂNICO E N-NITRATO NA MALHA HÍDRICA DO RIO TIMBU EM FUNÇÃO DA LOCALIZAÇÃO DO PONTO AMOSTRAL, SOB CONDIÇÃO DE ESTIAGEM. ....                                      | 170 |
| FIGURA 73 – DIAGRAMA DE RELAÇÕES INTER-ESPÉCIES NITROGENADAS NA MALHA HÍDRICA DO RIO TIMBU, SOB PERÍODO DE ESTIAGEM (% - mg L <sup>-1</sup> ). ....  | 171 |
| FIGURA 74 – EVOLUCAO DE N-TOTAL, N-NÍTRICO, N-AMONÍACAL E N-ORGÂNICO EM FUNÇÃO DO TEMPO (MINUTOS) NOS 4 PONTOS AMOSTRAIS DO RIO TIMBU – SOB MÉDIA PLUVIOSIDADE 4,9 MM. ....                                      | 173 |
| FIGURA 75 - EVOLUÇÃO DAS CONCENTRAÇÕES DE N-KJELDHAL EM FUNÇÃO DO TEMPO (MINUTOS) NOS 4 PONTOS AMOSTRAIS DO RIO TIMBU – SOB MÉDIA PLUVIOSIDADE 16,8 MM. ....   | 176 |
| FIGURA 76 - EVOLUÇÃO DAS CONCENTRAÇÕES DE N-AMONÍACAL E N-NÍTRICO EM FUNÇÃO DO TEMPO (MINUTOS) NOS 4 PONTOS AMOSTRAIS DO RIO TIMBU – SOB MÉDIA PLUVIOSIDADE 16,8 MM. ....  | 178 |
| FIGURA 77 – DIAGRAMA DE RELAÇÕES INTER-ESPÉCIES NITROGENADAS EM AMOSTRAS DE ÁGUA EM UM EVENTO DE MÉDIA PLUVIOSIDADE 16,8 MM, NA BACIA DO RIO TIMBU (% N – mg L <sup>-1</sup> ). ....                             | 180 |
| FIGURA 78 - EVOLUÇÃO DAS CARGAS DE N-KJELDHAL EM FUNÇÃO DO TEMPO (MINUTOS) NOS 4 PONTOS AMOSTRAIS DO RIO TIMBU – SOB MÉDIA PLUVIOSIDADE 16,8 MM. ....  | 181 |
| FIGURA 79 – TEORES DE Ca e Mg NA MALHA HÍDRICA DO RIO TIMBU EM FUNÇÃO DA LOCALIZAÇÃO DO PONTO AMOSTRAL, SOB CONDIÇÃO DE ESTIAGEM. ....   | 183 |
| FIGURA 80 – TEORES DE Na e K NA MALHA HÍDRICA DO RIO TIMBU EM FUNÇÃO DA LOCALIZAÇÃO DO PONTO AMOSTRAL, SOB CONDIÇÃO DE ESTIAGEM. ....  | 183 |

|   |            |
|---|------------|
| FIGURA 81 – DIAGRAMA TRIANGULAR DE RELAÇÕES INTER-ESPÉCIES CATIÔNICAS SOB CONDIÇÃO DE ESTIAGEM NA BACIA DO RIO TIMBU. ....  | <b>185</b> |
| FIGURA 82 – EVOLUCAO DE Ca DISSOLVIDO, Mg DISSOLVIDO, Na DISSOLVIDO E K DISSOLVIDO* EM FUNÇÃO DO TEMPO (MINUTOS) NOS 4 PONTOS AMOSTRAIS DO RIO TIMBU – SOB BAIXA PLUVIOSIDADE 4,9 MM..... | <b>187</b> |
| FIGURA 83 - EVOLUÇÃO DAS CONCENTRAÇÕES* DE Ca, Mg, Na e K EM FUNÇÃO DO TEMPO (MINUTOS) NOS 4 PONTOS AMOSTRAIS DO RIO TIMBU – SOB MÉDIA PLUVIOSIDADE 16,8 MM.....                          | <b>189</b> |
| FIGURA 84 – VALORES DE CONDUTIVIDADE ELÉTRICA NA MALHA HÍDRICA DO RIO TIMBU EM FUNÇÃO DA LOCALIZAÇÃO DO PONTO AMOSTRAL, SOB CONDIÇÃO DE ESTIAGEM.....                                     | <b>191</b> |
| FIGURA 85 – VALORES PARA A CONDUTIVIDADE ELÉTRICA EM FUNÇÃO DO TEMPO (MINUTOS) NOS 4 PONTOS AMOSTRAIS DO RIO TIMBU – SOB BAIXA PLUVIOSIDADE 4,9 MM.....                                   | <b>192</b> |
| FIGURA 86 - EVOLUÇÃO DA CONDUTIVIDADE ELÉTRICA EM FUNÇÃO DO TEMPO (MINUTOS) NOS 4 PONTOS AMOSTRAIS DO RIO TIMBU – SOB MÉDIA PLUVIOSIDADE 16,8 MM. ....                                    | <b>193</b> |
| FIGURA 87 – EVOLUCAO DE Fe DISSOLVIDO, Al DISSOLVIDO E Cu DISSOLVIDO EM FUNÇÃO DO TEMPO (MINUTOS) NOS 4 PONTOS AMOSTRAIS DO RIO TIMBU – SOB BAIXA PLUVIOSIDADE 4,9 MM.....                | <b>195</b> |
| FIGURA 88 – EVOLUCAO DE Fe DISSOLVIDO, Al DISSOLVIDO E Cu DISSOLVIDO EM FUNÇÃO DO TEMPO (MINUTOS) NOS 4 PONTOS AMOSTRAIS DO RIO TIMBU – SOB MÉDIA PLUVIOSIDADE 16,8 MM.....               | <b>196</b> |
| FIGURA 89 - TEORES DE SÓLIDOS TOTAIS, SÓLIDOS PARTICULADOS E SÓLIDOS DISSOLVIDOS NA MALHA HÍDRICA DO RIO TIMBU EM FUNÇÃO DA LOCALIZAÇÃO DO PONTO AMOSTRAL, SOB CONDIÇÃO DE ESTIAGEM. .... | <b>197</b> |
| FIGURA 90 – VALORES DE pH NA MALHA HÍDRICA DO RIO TIMBU EM FUNÇÃO DA LOCALIZAÇÃO DO PONTO AMOSTRAL, SOB CONDIÇÃO DE ESTIAGEM.....   | <b>198</b> |
| FIGURA 91 – VALORES DE ALCALINIDADE TOTAL NA MALHA HÍDRICA DO RIO TIMBU EM FUNÇÃO DA LOCALIZAÇÃO DO PONTO AMOSTRAL, SOB CONDIÇÃO DE ESTIAGEM.....   | <b>199</b> |

## LISTA DE QUADROS

|  |     |
|--|-----|
| QUADRO 01 - RAIOS IÔNICOS DE ALGUNS ELEMENTOS QUÍMICOS ENCONTRADOS EM ARGILAS SILICATAS. ....  | 31  |
| QUADRO 02 - CAPACIDADE DE TROCA DE CÁTIOS DE ALGUNS COLÓIDES DO SOLO. ....   | 34  |
| QUADRO 03 - CARGAS NEGATIVAS PERMANENTES E VARIÁVEIS E CARGAS POSITIVAS DOS COLÓIDES DO SOLO .....   | 34  |
| QUADRO 04- VALORES DE EXPORTAÇÃO DE P-TOTAL (MG M <sup>2</sup> ANO <sup>-1</sup> ).....  | 44  |
| QUADRO 06 - ESPÉCIES ARBÓREAS NATIVAS - LEVANTAMENTO FLORÍSTICO DE CAPÕES, ASSOCIADAS AO NÍVEL DE HIDROMORFIA DOS SOLOS – PINHAIS/PR. ....                       | 67  |
| QUADRO 07 - PARÂMETROS ANALÍTICOS, SOLUÇÃO EXTRATORA E MÉTODO DE DETERMINAÇÃO PARA ANÁLISE DE SOLO. ....   | 80  |
| QUADRO 08 – ORDENAÇÃO DAS AMOSTRAGENS, TEMPOS DE COLETA E PARAMETROS ANALISADOS EM CADA PONTO AMOSTRAL PARA UMA CHUVA DE BAIXA PLUVIOSIDADE 4 – 4,9 MM.....      | 93  |
| QUADRO 09 - ESTIMATIVA DO COEFICIENTE DE MANNING PELO MÉTODO DE COWAN.....   | 97  |
| QUADRO 10 – ORDENAÇÃO DAS AMOSTRAGENS, TEMPOS DE COLETA E PARAMETROS ANALISADOS EM CADA PONTO AMOSTRAL – PARA UMA CHUVA DE MÉDIA PLUVIOSIDADE 15 – 16,8 MM. .... | 100 |
| QUADRO 11 – ÁREA DOS COMPARTIMENTOS NA BACIA DO RIO TIMBU.....   | 103 |
| QUADRO 12 - MATRIZ DE CORRELAÇÕES PARA TEORES QUANTIFICADOS POR FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X A PARTIR DE 09 AMOSTRAGENS NA BACIA DO RIO TIMBU. ....                  | 119 |
| QUADRO 13 - VALORES DA ANÁLISE QUÍMICA E FÍSICA DO SOLO DOS PERFIS AMOSTRAIS. ....   | 121 |
| QUADRO 14 – VALORES DE CORRELAÇÃO (R) PARA ALGUMAS RELACOES IMPORTANTES DE P COM PARAMETROS FISICO-QUÍMICOS PEDOLÓGICOS, EM 09 AMOSTRAGENS NA BACIA.....         | 126 |
| QUADRO 15 – CONCENTRAÇÃO QUÍMICA RELATIVA (%) DOS ELEMENTOS PREDOMINANTES EM FUNÇÃO DO TIPO DE PARTÍCULA E PONTO AMOSTRAL*.....                                  | 132 |
| QUADRO 16 - SOLUÇÃO QUÍMICA DA ÁGUA AMOSTRADA PARA ANÁLISE DO MATERIAL PARTICULADO – ANÁLISE DE PARTÍCULAS INDIVIDUAIS. ....                                     | 144 |
| QUADRO 17 - COEFICIENTES DE CORRELAÇÃO CHUVA / VAZÃO NO RIO TIMBU – MÉDIA PLUVIOSIDADE 16,8 MM. ....   | 153 |
| QUADRO 18 - MATRIZ DE CORRELAÇÕES PARA A CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DO RIO TIMBU EM PERÍODO DE ESTIAGEM. ....   | 158 |
| QUADRO 19 - CARGAS DE P-TOTAL SOB CONDIÇÃO DE PLUVIOSIDADE DE 4,9 MM*. ....  | 167 |
| QUADRO 20 – TEMPOS DE CONCENTRAÇÃO PARA A BACIA DO RIO TIMBU, EM FUNÇÃO DO PONTO AMOSTRAL E USO E OCUPAÇÃO DO SOLO. ....   | 173 |
| QUADRO 21 – CARGAS DE N-KJELDHAL E N-AMONÍACAL NO PONTO 52FZ (FOZ) SOB MÉDIA PLUVIOSIDADE 16,8 MM, DURANTE UM PERÍODO DE 107 MINUTOS. ....                       | 182 |

## RESUMO

O presente trabalho foi realizado na bacia do rio Timbu, localizada nos municípios de Campina Grande do Sul e Quatro Barras, na região metropolitana de Curitiba/PR e teve como objetivos principais: avaliar a litopedologia da bacia; relacionar o material particulado, bem como, dissolvido na água com os componentes litopedológicos da bacia e avaliar a poluição pontual e difusa através da análise de macroatômicos em condição de estiagem e diferentes pluviosidades, com ênfase em fósforo. Foram realizadas análises físicas, químicas, de difração e fluorescência de raios-X, nos horizontes B, C e D, em 3 diferentes altitudes na bacia. Também foi avaliado o material particulado presente na água através da análise de partículas individuais com microscopia eletrônica de varredura, em 6 pontos da bacia que buscavam representar os principais usos das áreas adjacentes: uso agropecuário e uso urbano. Ainda, foi verificada a relação do material particulado com a composição litopedológica da bacia e com a água presente na amostra para verificação da solubilização. Para avaliação comportamental de macroatômicos sob condições de estiagem e de diferentes pluviosidades foram realizadas análises seqüenciais quali-quantitativas da água da bacia. O período de estiagem correspondeu a 10 dias anteriores sem chuva e as pluviosidades: 4,9 mm - baixa e 16,8 mm - média. Os principais resultados observados na avaliação litopedológica indicaram a ocorrência de variadas composições cristalográficas nos cristais sugerindo diferentes graus de intemperismo na bacia. A presença significativa de gibsita e goetita nos horizontes perfilados pode estar associada aos baixos teores de P-lábil; assim, mesmo o elevado valor para P-total determinado no horizonte C na maior altitude da bacia também deve estar sob formas não-lábeis. O estudo do material particulado no rio mostrou que todos os pontos avaliados apresentaram partículas ricas em Si-Al-Fe, caracterizando bem a presença de aluminossilicatos e óxidos e hidróxidos de Fe e Al no material em suspensão. Mg, P, S, K, Cl, Ca, Ti, Mn, Cr, Ni, Cu, Zn e Ba aparecem em menor quantidade, possivelmente na forma absorvida e/ou incorporados a estrutura cristalográfica das partículas nucleadoras. Na avaliação da poluição pontual – estiagem - foram verificadas elevadas concentrações de P-total, P-reativo, N-total e condutividade elétrica em vários compartimentos de rio, contudo, somente após a passagem por áreas antropizadas, sugerindo presença de esgoto. A carga de fósforo no ponto de foz 52FZ na vazão de estiagem foi 2,82 kg dia<sup>-1</sup>, cinco vezes menor à carga com vazão média 8,83 kg dia<sup>-1</sup>. Já durante a chuva média - 16,8 mm a carga chegou a 175,29 kg dia<sup>-1</sup>, afirmando a importância da avaliação da carga difusa nos processos de eutrofização. O escoamento superficial de áreas urbanas proporcionou uma elevação significativa nos teores das formas reativas de fósforo. O pico de carga nos pontos 12AA e 52FZ ocorreu após a vazão já ter aumentado, demonstrando que a grande parte desta carga vem de áreas a montante e não da própria área de contribuição.

## ABSTRACT

This current work was done over the Timbu river basin, which is placed in Campina Grande do Sul and Quatro Barras, cities located in the area of the metropolitan region of Curitiba/PR and aimed to: evaluate the litopedology of the river basin; relate the particular and dissolved material in the water to the litopedologic components of the basin and to evaluate the pontual and diffuse pollution through the macroelements analyses during drought and different rain intensities, always emphasizing in phosphorus. Chemical, physical, diffraction, X-ray fluorescence and soil analyses were carried through in horizons B, C and D under three different altitude. It was also evaluated individual particles of the water's particular material through the SEM/EDX methods in six sites of the basin, that represented the principal occupation of the adjacent areas: Agropecuary and Urban occupation. In addition, it was established a relation among the particular material, the basin's litopedologic composition and the water of the sample, in order to check the solubilization. To evaluate the behavior of macroelements under drought and different rainfall, sequential chemical and physical analyses of water were made in the basin. The drought period corresponds to 10 days on which it didn't rain, and the rainfall of the period that rained was: 4,9mm – low and 16,8mm – medium. The principal results found on the litopedologic evaluation showed the occurrence of various crystallographic compositions on the crystals indicating different levels of intemperism on the basin. The presence of goethite and gibbsite in the tillered horizons may be associated to the low levels of labile P, thereby, even the high value of total P found in a C horizon on the highest altitude of the basin may be non-labile. The study of the particular material on the river showed that all the locations evaluated contained particles with plenty of Si-Al-Fe, showing the presence of aluminosilicates, oxides and hydroxides of Fe and Al in the suspended material. The elements Mg, P, S, K, Cl, Ca Ti, Mn, Cr, Ni Cu, Zn and Ba appear in lower amounts, possibly absorbed and/or embodied in the crystallographic structure of the nucleating particles. On the pontual pollution evaluation (drought) high concentrations of total P, reactive P, total N and electric conductivity were found in several river compartments, however, only after passing by anthropized areas, suggesting presence of sewage. The load of P, evaluated in site 52FZ (estuary), was 2,82 kg day<sup>-1</sup> on the drought outflow, 5 times lower than annual average outflow, 8,83 kg day<sup>-1</sup> in the normal outflow and 175,29 kg day<sup>-1</sup> in a monthly average of rain precipitation of 16,8 mm, this shows the importance of the diffuse pollution evaluation on the process of eutrophisation. The runoff of urban areas provided significant elevation in the levels of reactive forms of phosphorus. The load-in the sites 12AA and 52FZ occurred after the outflow increase, this indicates the majority of the load comes from an upstream area and not from the own basin contribution area.



## 1. INTRODUÇÃO

A posição geográfica da Região Metropolitana de Curitiba, muito próxima a Serra do Mar onde se localizam as cabeceiras dos principais cursos d' água, determina que a disponibilidade hídrica será um dos principais fatores limitantes do desenvolvimento da região, especialmente quando se considera o crescimento acelerado da demanda por água, para os mais diversos fins, paralelo à redução da disponibilidade de água, resultado da degradação dos mananciais.

As estações de tratamento de água Iguaçu e Iraí produzem hoje cerca de 70% do total da água distribuída na região da Grande Curitiba, respondendo pelo abastecimento direto de 2 milhões de habitantes; destes, aproximadamente 24% somente com o reservatório Iraí.

Devido às características morfológicas dos reservatórios de Curitiba e Região Metropolitana como baixa profundidade média, extensa distribuição areal e grande tempo de residência da água, há grande susceptibilidade à eutrofização. Além disso, algumas áreas de influência das bacias sofrem a pressão da ocupação urbana e agropastoril, determinando o aporte de nutrientes, que pode se refletir em intensas florações algais.

Os ambientes eutróficos caracterizam-se por apresentar transparência limitada, são rasos, possuem alto teor de nutrientes (especialmente fósforo), altos teores de matéria orgânica no sedimento e na água, bem como, alta produção de biomassa, comumente desencadeando florações de algas. Em caso de microalgas cianobactérias, o problema torna-se especialmente preocupante, face à potencialidade de produção e liberação de substâncias tóxicas destes organismos ao meio.

Este é um problema crescente à medida que as pressões urbanas sobre áreas de mananciais e utilização incorreta das áreas de influência das bacias têm substancialmente aumentado nos últimos anos em todo o mundo. No Brasil, uma série de reservatórios já apresenta gravíssimos problemas com florações algais como os reservatórios de Guarapiranga em São Paulo e o de Caruaru em Pernambuco. Neste último, dezenas de pessoas morreram devido

à presença de cianotoxinas na água utilizada para hemodiálise (AZEVEDO et al., 2002). No estado do Paraná, além de Curitiba, Londrina, Foz do Iguaçu e Ponta Grossa já apresentam problemas semelhantes.

O reservatório Iraí vem apresentando freqüentes florações de cianobactérias, *Microcystis aeruginosa*, *Anabaena solitaria* e *Cylindrospermopsis raciborskii*, associadas a altos valores de clorofila-a e P-total. O rio Timbu é o afluente com maior concentração de cargas organominerais que aportam ao Reservatório Iraí. De acordo com estudos anteriores neste lago (BOLLMANN & ANDREOLI, 2005) 93% da contribuição da carga total de fósforo, que é o principal nutriente limitador do crescimento algal, é aportada através do Rio Timbu.

O excesso de nutrientes no meio aquático se dá em razão do aporte pontual e/ou difuso. O aporte difuso é de difícil quantificação e o controle está relacionado diretamente com os fatores de clima, fundamentalmente, precipitação pluviométrica; que é responsável por grande parte da solubilização e aporte de nutrientes aos cursos d'água.

Neste contexto, as partículas orgânicas e minerais desempenham um papel estratégico na disponibilidade ou retenção de inúmeras substâncias e nutrientes, dentre os quais destaca-se o fósforo por estar sempre presente em substâncias orgânicas e pela forte afinidade com argilas. Portanto, a compreensão da dinâmica de sedimentos, composição e origem do material particulado, bem como, os mecanismos de desprendimento, transporte e deposição, são fundamentais para o entendimento e quantificação da poluição difusa.

A caracterização do material particulado em água freqüentemente reflete os padrões de ocupação, uso e manejo da bacia adjacente. Através da identificação e conhecimento da estrutura cristalina e de composição das partículas presentes na água é possível inferir sobre a origem destes materiais, desde que sejam conhecidos os padrões quali-quantitativos, podendo, subsidiar as ações e tomadas de decisão por gerenciadores de recursos hídricos.

Este trabalho tem como *objetivo principal*:

Avaliar a influência de fatores naturais e tecnogênicos no comportamento de fósforo e outros macroconstituintes químicos movimentados por veiculação hídrica em uma bacia hidrográfica sobre a Formação Guabirota.

*Objetivos específicos:*

- avaliar a composição química e mineralógica das formações superficiais;
- verificar a composição e a relação entre o material particulado suspenso na água e os componentes litopedológicos da bacia;
- avaliar a composição físico-química da massa d'água do Rio Timbu sob condições de estiagem (poluição pontual) e sob diferentes intensidades de chuva (poluição difusa), com ênfase no elemento fósforo;
- verificar a influência do uso da terra, tipos de solo e litologia da bacia sobre a qualidade da água;

## 2. REFERENCIAL BIBLIOGRÁFICO

### 2.1 GEOLOGIA DA FORMAÇÃO GUABIROTUBA

A bacia do rio Timbu esta inserida em sua maior extensão na Formação Guabirota, integrante da Bacia Sedimentar de Curitiba, além ainda, das deposições aluvionares próximas à calha do rio.

A partir de estudos de BECKER (1982), ARCHELA (1986), SALAMUNI (1999) e RIFFEL (2005), foi possível definir três unidades litológicas presentes na bacia sedimentar de Curitiba:

- a) metamorfitos de alto e médio grau, de idade arqueana a proterozóica no embasamento, especialmente o complexo gnáissico-migmatítico;
- b) sedimentos cenozóicos inconsolidados mio-pleistocênicos, com diamictitos, arenitos arcóianos e conglomerados e camadas de argilitos maciços e laminados da Formação Guabirota e Tinguis, esta que é caracterizada como o retrabalhamento de superfície da Formação Guabirota em clima semi-árido;
- c) depósitos alúvio-coluvionares holocênicos de fundo de vale. O contorno estrutural do embasamento mostra uma calha estrutural de pequena profundidade alongada para NE-SW.

A Formação Guabirota foi descrita inicialmente por BIGARELLA & SALAMUNI (1962), posteriormente foi detalhada por BECKER (1982) que propôs a sub-divisão denominada Formação Tinguis; citada posteriormente também por SALAMUNI (1998). A Formação Guabirota apresenta área de cerca de 3.000 km<sup>2</sup>. É composta por bancos inconsolidados de argilas, arcóios, depósitos rudáceos (conglomeráticos com predominância de quartzo) e de finos depósitos carbonáticos (caliches), bem como areias arcóianas e cascalhos. As camadas argílicas e siltíticas, geralmente, são maciças, de coloração cinza a cinza esverdeada (SALAMUNI & STELLFELD, 2001).

A subdivisão Formação Tinguis foi proposta após observações em campo de inconformidades erosivas na Formação Guabirota. Assim, a unidade subjacente à Formação Tinguis corresponderia a Formação

Guabirotuba, composta por areias arcossianas e argilitos cinza-esverdeados. Os horizontes avermelhados acima, antes considerados produtos do intemperismo da Formação Guabirotuba, comporiam uma seqüência sedimentar retrabalhada, com sedimentos arcossianos, arenosos e siltico-argilosos, englobando a Formação Tinguis. Por conseguinte, a coloração cinza-esverdeada caracterizaria a unidade inferior (Formação Guabirotuba) e a coloração avermelhada seria própria da unidade superior (Formação Tinguis); (BECKER, 1982; PEREIRA, 2004).

As argilas compactadas com orientação de minerais foliados possuem granulação finíssima, de coloração cinza até preta, amarela, verde ou avermelhada, na Formação Guabirotuba. BECKER (1982) cita a coloração cinza-esverdeada destes argilitos como cor original, evoluindo a uma coloração avermelhada após oxidação. LOPES (1966) menciona a presença de seixos de migmatitos, quartzitos, quartzo e diabásio ocorrendo na porção de argilito. Os principais constituintes destes argilitos são aluminossilicatos, provenientes em geral, da alteração de feldspatos, piroxênios e anfibólios, conferindo grande plasticidade à rocha (POPP, 1998).

Os arcósios da Formação Guabirotuba possuem mais de 25% de feldspato, chegando a 40%, e pouca argila (BECKER, 1982). A área onde é mais notável a ocorrência de areias arcossianas é a região nordeste da cidade de Curitiba, nas proximidades do Parque de Exposição Castelo Branco, no município de Pinhais – PR. SALAMUNI (1998) relaciona a maior presença das lentes arcossianas entre a porção central e a as áreas periféricas da bacia;

Os depósitos rudáceos conglomeráticos, possuem seixos sub-arredondados e sub-angulosos de quartzo e feldspato isolado ou unidos no mesmo seixo, que se distribuem na porção periférica da bacia em contato com o embasamento, entremeio ao material argiloso, sendo praticamente ausentes no centro da bacia (SALAMUNI, 1998). Segundo ARCHELA (1986), predominam na Formação Guabirotuba, frações argilosas com argilas silticas e silte argiloso, muito embora, sejam observadas ocorrências de frações granulométricas mais grosseiras constituídas por areias de diferentes granulometrias, mas com predomínio da fração grossa. COUTINHO (1955), FUJIMORI & BITTENCOURT (1972), FORTIN (1989) relatam a presença de lantanita, mineral que é um carbonato hidratado do grupo terras raras.

BECKER (1982) cita a presença de elementos como neodímio, preseodímio, gadolínio, samário e európio em minerais. Estas ocorrências são conseqüências de deposições fluviais meandrantas, alternando regimes de alta e baixa energia de recorrências cíclicas.

Os carbonatos de cálcio, de difícil decomposição, exceto em presença de soluções ácidas ou acidificadas, aparecem nas cotas mais baixas e centrais da bacia. O mineral carbonatado predominante é a calcita.

Na Bacia de Curitiba ocorrem, ainda, inclusões de sedimentos aluvionares permeando leitos e margens de rios. Estes sedimentos são constituídos predominantemente por argilas, siltes, areias e material orgânico, incluindo solos turfosos, com espessura máxima de 4 metros, e encontram-se em porções de terrenos mais elevadas comparativamente aos talwegues dos rios.

A litologia da Formação Guabirotuba, composta de rochas de fácil intemperização, reflete-se sobre a constituição dos solos e a geomorfologia da região, caracterizada por um relevo irregular, com topos convexos, encostas suaves até íngremes e vales profundos. O manto de alteração das rochas em geral é composto por material fino (areia, silte e argila) e espesso, podendo atingir nas porções com menor declive até 60 metros de espessura. Para este tipo de condição, o uso do solo é o principal fator determinante da intensidade de erosão. Além da intensidade e freqüência de chuva, movimentos de massa, tais como escorregamentos e solapamentos, podem intensificar a atuação dos processos erosivos.

FELIPE (1999) descreveu o processo de alteração de um perfil típico da Formação Guabirotuba (FIGURA 01), como segue:

- i) neossolo fluvíco argilo-arenoso, laterítico, poroso, marrom escuro a negro (presença de matéria orgânica), espessura variável: centimétrica a métrica, bem estruturado, não compactado;
- ii) linha de seixos de quartzo sub-angulosos, espessura variável: centimétrica a métrica;
- iii) solo bem desenvolvido (latossolos - argissolos), hematitizado, perfil homogêneo variando de 0,5 a 5,0m, textura argilosa a muito argilosa, argilomineral predominante caulinita;

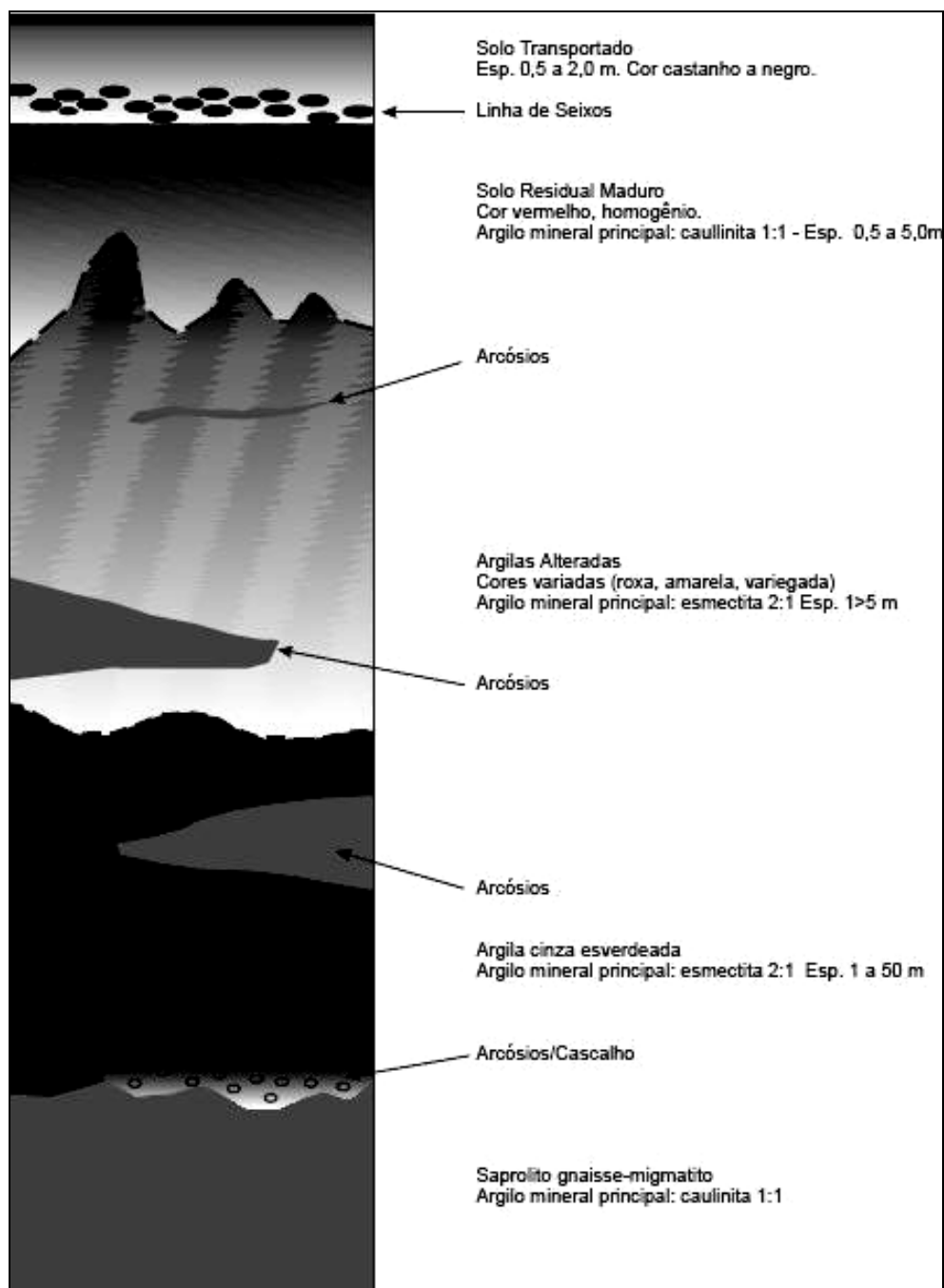
- iv) argilas alteradas, saprólito, cor variegada (vermelha-roxa-amarela), algumas vezes contendo grãos de quartzo e feldspato alterados, textura argilosa, espessura variando de 1,0 a 5,0m, argilomineral predominante grupo esmectitas – minerais expansivos; resistência à pressão mediana a rija;
- v) argilas cinza-esverdeadas, com grãos de quartzo e feldspato alterados, textura argilosa a muito argilosa, espessura variando de 1,0 a 5,0m, resistência à pressão mediana a rija, argilomineral predominante grupo esmectitas – minerais expansivos-retrativos;
- vi) lentes de arcósio (quartzo e feldspato), granulometria variada de fina a grossa, espessura de até 3,0m, ocorrendo em diferentes profundidades, e com maior ocorrência na periferia da bacia;
- vii) os arcósios e cascalhos ocorrem na base da Formação Guabirota, normalmente em contato com os saprólitos do gnaisse-migmatito.

A estruturação e a composição litoestratigráfica da bacia hidrográfica do rio Timbu podem ser verificadas tanto por litotipos das bacias de drenagem, quanto pelos alinhamentos estruturais.

Estas considerações contemplam toda a Formação Tinguis e Formação Guabirota, desta forma, a bacia do rio Timbu, objeto específico deste estudo, é litologicamente caracterizada de forma generalizada. A abordagem considera toda a abrangência e tipificação destas formações, sem no entanto, adentrar a área que considera o complexo gnáissico-migmatítico.

As composições minerais características das Formações Guabirota e Tinguis historicamente não apresentam fósforo em quantidades significativas na estrutura, também diversos trabalhos e levantamentos geológicos não indicaram a presença de rochas fosfatadas na região. Entretanto, a significância dos materiais de argila e oxi-hidróxidos, com enorme afinidade junto a compostos fosfatados, ressaltam a importância da avaliação destes compartimentos para o ecossistema aquático.

FIGURA 01 – PERFIL TÍPICO DE ALTERAÇÃO DA FORMAÇÃO GUABIROTUBA



FONTE: FELIPE (1999).

O levantamento realizado por SUDERHSA (2004), indicou que os teores de STD (sólidos totais dissolvidos) variaram de um máximo de  $180 \text{ mg L}^{-1}$  a um mínimo de  $40 \text{ mg L}^{-1}$ , apresentando como valor médio  $60 \text{ mg L}^{-1}$ . Observou-se, teores anômalos de Fe e Mn,  $0,5$  e  $5 \text{ mg L}^{-1}$ , respectivamente. Estes teores, supõem-se, estavam associados às argilas orgânicas que ocorrem intercaladas



aos níveis de areias arcoseanas. A água deste aquífero foi classificada como bicarbonatada cálcio-sódica, sendo maior o grau de mineralização proporcional ao maior grau de confinamento das areias arcoseanas pela cobertura argilosa (ROSA FILHO et al., 1998; SUDERHSA, 2004). Por outro lado, o grau de vulnerabilidade do aquífero quanto à contaminação orgânica é baixo em razão de estar, na maior parte de sua extensão, capeado por cobertura argilosa, o que permite a ação dos processos de depuração dos eventuais efluentes lançados na superfície do terreno.

Assim, no que se refere à qualidade em relação ao uso, as águas raramente apresentam restrições para fins industriais e, via de regra, não necessitam de tratamentos para abastecimento doméstico.

## 2.2 O SOLO

A avaliação das características dos solos, bem como sua distribuição na paisagem, fornece subsídios e diretrizes importantes para o planejamento do uso da bacia, permitindo compatibilizar o uso com a aptidão da área. Independentemente do uso, se agrícola ou urbano, o impacto na qualidade da água, embora diferenciado, é bastante significativo. Von SPERLING (1995) cita que a qualidade de uma determinada água geralmente é função do uso e ocupação do solo na bacia hidrográfica, porém, a qualidade da água desejável está em razão de sua previsão de uso.

As atividades urbanas, além da impermeabilização do solo, inicialmente promovem intensas movimentações como cortes, terraplanagens, aterros e compactações, operações que expõem camadas de solo de baixa fertilidade, com estruturação incipiente e fraca; o carreamento deste material pode ocasionar assoreamento, eutrofização, entre outros, visto que mínimos aportes de nutrientes podem ser suficientes para alterar o nível de trofismo da água.

A impermeabilização tem influência sobre vários problemas voltados ao clima urbano e suas implicações como: concentração de calor, inversão térmica, enchentes, poluição do ar pela retirada da vegetação e dificuldade para trocas gasosas necessárias ao equilíbrio ecodinâmico, entre outros. Na água o impacto também é percebido de forma bastante intensa, notadamente poluição, assoreamento, carreamento de material particulado, lixo e nutrientes, levando a alterações no ciclo hidrológico. Já o impacto da impermeabilização no solo, acontece ainda que não ocorra pavimentação. O solo exposto sem cobertura vegetal apresenta a superfície mais susceptível à concentração de calor do que quando coberto pela vegetação. Outro aspecto a considerar é que em solos descobertos a movimentação de água é mais rápida dificultando a infiltração. Este problema é significativamente intensificado em solos argilosos, onde a infiltração de água é mínima.

Além do potencial erosivo diferenciado entre os tipos de solos, a retirada da vegetação, uso inadequado do solo e canais fluviais obstruídos, aceleram e intensificam os processos erosivos. Quando o nível do freático é superficial, especificamente em terrenos planos e/ou suavemente ondulados, a

drenabilidade é precária tornando muitas áreas alagadas e/ou permanentemente encharcadas, podendo conduzir a um comprometimento da qualidade da água, dependendo das características do material/líquido percolado. De maneira geral, as atividades urbanas determinam grandes problemas ambientais de forma potencial e concentrada.

A agricultura, por outro lado, se caracteriza por causar impactos em amplas áreas, de forma difusa. O uso agrícola, sem a utilização de adequadas práticas conservacionistas e de manejo, também pode ocasionar processos erosivos. A agricultura é responsável por perdas significativas de nitrogênio e fósforo, e por quase todo potássio lançado aos rios brasileiros, principalmente através de poluição difusa, que é de difícil quantificação e controle.

O emprego de fertilizantes e agrotóxicos no Brasil tem aumentado significativamente nos últimos anos. Apesar dos diferentes níveis de tecnificação dos produtores agrícolas, invariavelmente, em menor ou maior quantidade, os defensivos e fertilizantes são sempre utilizados. Além disso, a movimentação excessiva e inadequada do solo aumenta as perdas de material por erosão.

Os adubos químicos são fontes de nutrientes, os quais por sua vez são essenciais para que os vegetais cresçam e possam se desenvolver. Todavia, por desinformação ou mesmo por falta de assistência técnica especializada, estes nutrientes são dispostos indiscriminadamente no solo, onde começam a aparecer os problemas decorrentes do uso inadequado. Quando os problemas são ocasionados pelo uso excessivo, pode haver acúmulo de elemento químico ou desequilíbrio de nutrientes. Estes acúmulos podem ocorrer nos produtos a serem consumidos, no próprio solo, ou ainda, nos corpos d'água, pela lixiviação e/ou erosão. Com o aumento da concentração de nutrientes na água, há uma predisposição do ambiente aquático para o desenvolvimento de algas, em razão do ambiente eutrofizado.

### 2.2.1 Principais Fatores de Influência no Potencial de Uso e Fragilidade dos Solos

Independentemente do tipo de atividade desenvolvida sobre o solo, se de cunho agropecuário ou urbano, alguns fatores e propriedades dos solos devem ser observados e analisados para promover o menor impacto possível ao meio. Diversos trabalhos já descreveram como estes fatores são importantes para o planejamento de uso e práticas de conservação, sua potencialidades e limitações (MALAVOLTA, 1980; MELLO, 1984; IAP - instrução normativa, 2008)

- Profundidade: espessura da camada de solo, com melhor indicação de uso e facilidade para retrabalho.
- Textura: é a proporção entre areia, silte e argila na composição do solo. A textura tem influência direta na taxa de infiltração da água, no armazenamento da água, na aeração, na facilidade de compactação/mecanização, na fertilidade do solo e na susceptibilidade à erosão
- Declividade: tem influência direta sobre a susceptibilidade dos solos à erosão, velocidade de escoamento de calhas e escoamentos, e riscos de solapamentos e deslizamentos.
- Pedregosidade: presença de afloramentos, pedras, matacões e cascalho no perfil do solo, proporcionam maior grau de dificuldade à intervenção mecânica ou braçal.
- Hidromorfismo: excesso de água no solo, geralmente caracterizado pela presença de lençol freático oscilante em profundidades bastante próximas à superfície do solo.
- Fase de erosão: identifica a quantidade de horizonte superficial removido e grau de desenvolvimento erosivo e a predisposição à erosão.
- Grau de degradação: áreas que apresentam alto grau de alteração, infertilidade, predisposição à erosão e compactação, como consequência de ações de origem antrópica ou natural.

- Porosidade: vazios entre os agregados em função da proporção de ar e água no solo e dependem muito do teor e tipo de argila e da estrutura. A intensidade de porosidade pode variar em função da força e velocidade de movimentação da água, da força de penetração radicial, da presença e tipo organismos (micro, meso e macrofauna), da expansão de gases, da organização dos agregados e da própria porosidade da partícula.
- Cobertura de solo: a presença de vegetação ou cobertura morta minimiza significativamente os processos erosivos e velocidade de escoamento. Solos descobertos promovem grandes arrastes de sedimentos pelo afluxo de água.
- Estrutura: forma como as partículas de areia, silte ou argila estão arranjadas juntamente com a matéria orgânica. Influencia o crescimento radicial, o movimento da água e do ar e a atividade microbiana. Os fatores climáticos, ciclos de encharcamento e estiagem, intensidade e tipo da atividade biológica e a atividade antrópica, podem promover alterações na textura.

Alguns destes fatores, além de outros atributos físicos, químicos e mineralógicos (descrição morfológica e dados analíticos) relacionados ao uso e manejo dos solos, são levados em consideração para a classificação dos solos segundo o Sistema Brasileiro de Classificação de Solos (EMBRAPA, 1999). Em nível de ordem (mais alto da classificação) existem 14 classes de solos, que se diferenciam na sub ordem pela cor, ou por outra característica, e no grande grupo pela condição química abaixo da camada arável.

### **2.2.2 Solo da Bacia do rio Timbu**

A bacia sedimentar de Curitiba, onde está inserida a Formação Guabirota, apresenta depósitos recentes, argilitos, que são rochas sedimentares, além das deposições aluvionares, dando origem a solos hidromórficos, organossolos, principalmente nas planícies aluviais dos rios, a

latossolos, argissolos, cambissolos e neossolos litólicos, apresentando diferenciados graus de fragilidade e susceptibilidade à erosão em função das características pedológicas de cada tipo de solo.

De acordo com LIMA (2005), na bacia do rio Timbu são encontrados os seguintes tipos de solos, isolados ou em associações e inclusões: Cambissolo Háplico Ta Distrófico típico, Cambissolo Húmico Alumínico típico, Cambissolo Húmico Distrófico típico, Neossolo Litólico Distrófico típico, Gleissolo Háplico Ta Eutrófico típico, Organossolo Mésico Sáprico típico e Latossolo Vermelho Distrófico típico; todos em substrato argilito, com arcósios e deposições aluvioanares, além de significativas áreas da bacia alteradas pela urbanização.

EMBRAPA (1999), PRADO (1996) e PRADO (2005) caracterizaram os principais tipos de solos brasileiros. Destes, ocorrem na bacia do rio Timbu:

Os cambissolos são solos rasos, compreendem solos minerais, não hidromórficos, relativamente bem drenados; apresentam transições geralmente claras entre horizontes, são solos pouco desenvolvidos, portanto, com uma maior porcentagem de minerais primários em relação à latossolos. As características relacionadas ao relevo são variáveis, aparecem tanto em relevo plano como em ondulado a montanhoso, nestes últimos, apresentam uma susceptibilidade maior a erosão. Podem estar associados aos latossolos, podzólicos e solos litólicos. Desta forma, podem ser subdivididos em rasos, pouco profundos e profundos. Quanto à fertilidade, são bastante variáveis e dependem do material de origem. Quando apresentar indícios de gleização ou gleização evidente entre 50 e 100 cm, é caracterizado como cambissolo gleico, considerado então semi-hidromórfico. Embora ocorram similaridades pedológicas entre cambissolo e cambissolo gleico, a cobertura vegetal existente é significativamente distinta quanto maior for a hidromorfia.

Neossolos Litólicos são solos minerais ainda pouco desenvolvidos, são rasos e apresentam rochas ou cascalhos à pequena profundidade, portanto, com elevada concentração de minerais primários de fácil intemperização. O horizonte A freqüentemente não apresenta espessura maior que 40 cm, pode estar localizado diretamente sobre o horizonte C, ou ainda sobre o horizonte B, sendo que este quando existir terá espessura reduzida. Dependendo da natureza do substrato de origem podem ser eutróficos, no entanto, em sua

maioria são álicos. A textura é extremamente variável. Os neossolos têm várias limitações, dentre as quais destaca-se o relevo fortemente ondulado a montanhoso, conseqüentemente elevado grau de susceptibilidade à erosão. Também o fator pedregosidade pode ser limitante. A pouca profundidade destes solos também restringe sua utilização. Também aparecem os afloramentos de rochas que mais são uma condição de superfície do que propriamente um tipo de solo. Têm características de pedregosidade excessiva e com afloramentos.

Gleissolos são solos hidromórficos gleizados, mal drenados. Os horizontes subsuperficiais apresentam coloração acinzentada e mosqueada em função do excesso de água no perfil causando a redução de ferro, que é um indicativo de gleyzação - horizonte glei - resultado de modificações sofridas pelos óxidos de ferro existentes no solo sob condições de encharcamento e dificultando a atividade microbiana. A textura é variável predominando argila devido a granulometria fina dos sedimentos que podem ser aluviais ou colúvio-aluviais, resultando numa fertilidade também bastante variável. Estes solos têm como limitação drenagem e hidromorfismo, já que se encontram em locais mais baixos, passíveis de inundações. Mesmo que artificialmente drenados devem ser priorizados com vegetação nativa permanente. Podem apresentar tanto argila de baixa atividade, quanto de alta atividade, são solos pobres ou ricos em bases ou com teores de alumínio elevado. Como estão localizados em baixadas, próximas às drenagens, suas características são influenciadas pela contribuição de partículas provenientes dos solos das posições mais altas e da água de drenagem, uma vez que são formados em áreas de recepção ou trânsito de produtos transportados

Organossolos são solos hidromórficos essencialmente orgânicos, com grau variado de decomposição. O horizonte superficial é de coloração preta em função dos altos teores de carbono orgânico. É um solo pouco evoluído, também conhecido como turfa. Freqüentemente o ambiente permanece úmido tendo o freático próximo à superfície, portanto, mal drenado e limitado à altura do lençol. Em geral, tem caráter álico e baixa saturação por bases. Além da limitação quanto ao excesso de água que confere baixa aeração e dificulta a entrada de máquinas agrícolas, estes solos apresentam baixa fertilidade em

função da baixa mineralização. Estes solos dividem-se em quatro sub-grupamentos: Tiomórficos (horizonte sulfúrico, potencialmente acidificadores quando em situação de drenagem); fólicos saturados com água no máximo 30 dias, (horizonte O hístico com acúmulo de material orgânico); méxicos (teor de matéria orgânica entre 0,20 e  $<0,65 \text{ kg kg}^{-1}$  de solo); e háplicos (teor de matéria orgânica  $>0,65 \text{ kg kg}^{-1}$  de solo)

Latossolos são solos minerais, não-hidromórficos, profundos (normalmente superiores a 2 m), horizontes B muito espesso ( $> 50 \text{ cm}$ ) com seqüência de horizontes A, B e C pouco diferenciados; as cores variam de vermelhas muito escuras a amareladas, geralmente escuras no A, vivas no B e mais claras no C. A sílica ( $\text{SiO}_2$ ) e as bases trocáveis (em particular Ca, Mg e K) são removidas do sistema, levando ao enriquecimento com óxidos de ferro e de alumínio que são agentes agregantes, dando à massa do solo aspecto maciço poroso; apresentam estrutura granular muito pequena; são macios quando secos e altamente friáveis quando úmidos. São definidas 7 diferentes classes de latossolo, diferenciadas com base na combinação de características com teor de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , cor do solo e relação Ki ( $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ). Apresentam teor de silte inferior a 20% e argila variando entre 15% e 80%. São solos com alta permeabilidade à água, podendo ser trabalhados em grande amplitude de umidade. Os latossolos são muito intemperizados, com pequena reserva de nutrientes para as plantas, representados normalmente por sua baixa a média capacidade de troca de cátions. Mais de 95% dos latossolos são distróficos e ácidos, com pH entre 4,0 e 5,5 e teores de fósforo disponível extremamente baixos, quase sempre inferiores a  $1 \text{ mg dm}^{-3}$ . Em geral, são solos com grandes problemas de fertilidade. A fração argila dos latossolos é composta principalmente por caulinita, óxidos de ferro (goethita e hematita) e óxidos de alumínio (gibbsita). Alguns latossolos, formados de rochas ricas em ferro, apresentam, na fração argila, a maghemita e , na fração areia, a magnetita e a ilmenita. A esses últimos, estão associados os elementos-traço (micronutrientes) como o cobre e o zinco, importantes para o desenvolvimento das plantas.



## 2.3 FÓSFORO NO SOLO

Invariavelmente o elemento fósforo (P) ocorre naturalmente na forma de sais fosfatados e minerais. Existem mais de 150 diferentes minerais contendo P na litosfera, com variações na solubilidade e na capacidade de fornecer P para a solução do solo. As fontes primárias de fósforo inorgânico (Pi) são rochas contendo formas de apatita  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  em solos levemente ácidos ou formas dos minerais strengita -  $\text{FePO}_4$  e variscita -  $\text{AlPO}_4$  em solos mais ácidos, que se caracterizam pela sua baixa solubilidade em soluções aquosas com pH acima de 5,5. Nas rochas ígneas e nas fosforitas (fosfatos solúveis que precipitam com Ca, formando depósitos sedimentares), o P é encontrado na forma de apatita, geralmente como fluorapatita  $[\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}]$ , nas rochas sedimentares na forma de hidroxiapatita  $[\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}]$ , como carboxiapatita  $[\text{Ca}(\text{PO}_4\text{CO}_3\text{OH})_3\text{F}]$  e, quantidade menores como fosfatos de Fe e Al (BRADY, 1989; GRAETZ & NAIR, 1999). Todas estas estruturas fosfatadas apresentam elevada estabilidade, resultando em baixa solubilidade, por conseguinte, déficit de P-lábil no sistema solo-planta.

Em razão disso, com frequência, é necessário nos sistemas agrícolas, a suplementação fosfatada para aumentar as concentrações de fósforo inorgânico (Pi) na solução do solo. O excesso de P no solo não causa maiores problemas, exceto, se carregado em altas concentrações para os ecossistemas aquáticos.

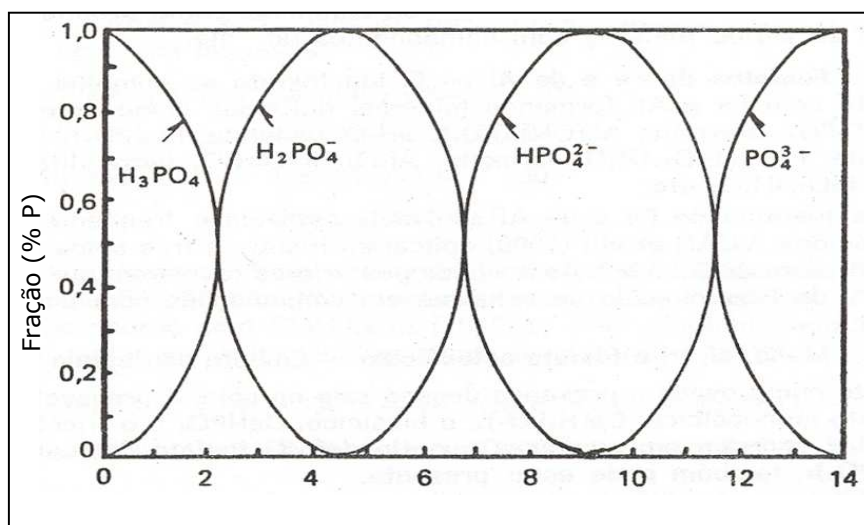
As concentrações consideradas ideais para o adequado suprimento vegetal são variáveis nos diferentes solos, atribuindo à porcentagem da fração argila o fator determinante; obviamente, a espécie vegetal também é fator preponderante na quantidade a ser assimilada. Concentrações variando de 10 a 100  $\mu\text{M}$  ou 0,3 a 3,0  $\text{mg dm}^{-3}$  de P inorgânico, constituem a faixa ótima de absorção de P pela maioria das culturas. O conteúdo de P-total no solo, incluindo formas orgânicas e inorgânicas, varia de 0,01 até 0,3% aproximadamente. A maior parte desse fósforo, até 90%, está na forma não lábil, fixada na fração argila, conseqüentemente, não prontamente disponível.

Estudos de PIERZINZKY et al. (2000) indicaram 50 a 70% de P na forma inorgânica, e ligações relativamente estáveis.

Assim, a quantidade de fosfato inorgânico na solução do solo é muito baixa na maioria dos solos, sendo comum a concentração próxima a  $1,0 \mu\text{M}$  ( $0,03 \text{ mg dm}^{-3}$ ), e fósforo lábil em torno de  $1 \text{ mg dm}^{-3}$ , que correspondem a teores críticos para o desenvolvimento de plantas. Este valor também é limitador do desenvolvimento de fitoplâncton em ecossistemas aquáticos.

As plantas absorvem preferencialmente  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  e  $\text{HPO}_4^{2-}$ . A predominância de uma forma iônica depende do pH em solução. O  $\text{H}_3\text{PO}_4$  é um ácido poliprótico com três constantes de dissociação ( $\text{pK}'$ ) de 2,12 , 7,20 , 12,40 (NOVAIS & SMYTH, 1999). Assim, no pH 6,0 a disponibilidade do íon  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  é de 94% do fosfato na solução e em pH 7,0, 61%. O P fracamente adsorvido à fase sólida é denominado P lábil e está em equilíbrio com o P da solução, possibilitando a recomposição dos níveis de P da solução do solo consumido pelas plantas e microrganismos (NOVAIS & SMYTH, 1999). Segundo MELLO et al. (1984), os ortofosfatos, que são os diferentes graus de protonização do  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , têm sua protonização influenciada diretamente pelo pH (FIGURA 02). Como nos solos o pH geralmente está abaixo de 6,5, predominam as formas  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  e  $\text{HPO}_4^{2-}$ , com ínfimos teores do ânion  $\text{PO}_4^{3-}$ , que apenas tem relevância para valores de pH superiores a 10.

FIGURA 02 – DISSOCIAÇÃO DO  $\text{H}_3\text{PO}_4$  EM FUNÇÃO DO pH.



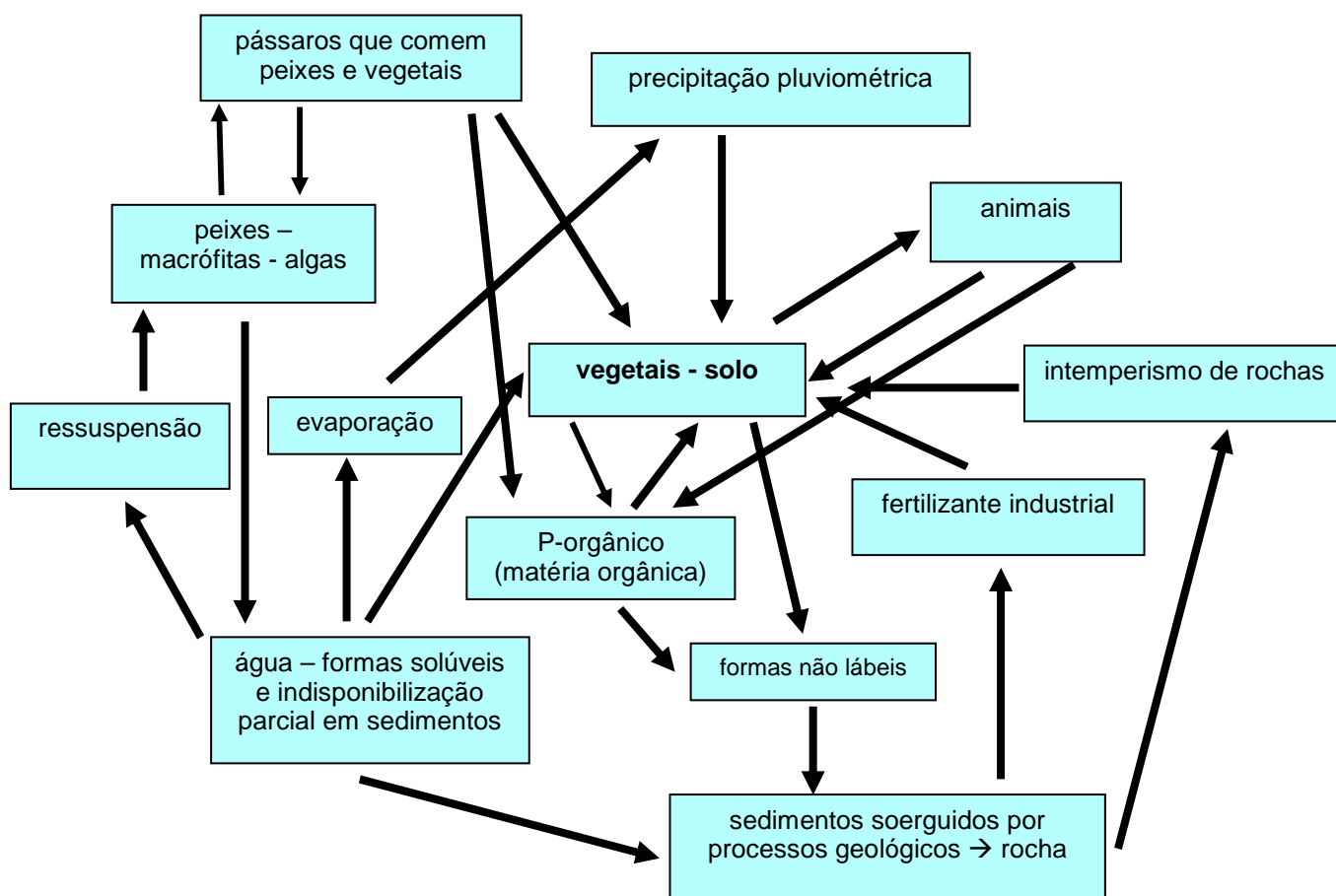
FONTE: adaptado de MELLO et al. (1984).

Vários fatores exercem influência sobre as concentrações e condições de estado de P, pois muitas transformações cíclicas ocorrem com o P. Estas transformações podem ocorrer em meio líquido e/ou meio sólido, envolvendo transformações físico-químicas e processos biológicos (FIGURA 03 – Ciclo de P) sob a forte influência das diversas variáveis atuantes no sistema, como precipitação pluviométrica por exemplo.

### 2.3.1 Fontes de Fósforo nos Sistemas

O estoque e fornecimento de P se dá a partir do solo e rochas e a quantidade deste elemento não é naturalmente abundante, conforme já relatado. De acordo com NOVAIS & SMYTH (1999); ESTEVES (1998); MELLO et al. (1984), dentre as principais fontes responsáveis por promover significativos aportes de P aos rios, podem ser destacadas:

FIGURA 03 – CICLO DO FÓSFORO – VISOAO SISTÊMICA DOS PRINCIPAIS COMPARTIMENTOS



NOTA: texto base a partir de NOVAIS & SMYTH (1999).

- rochas fosfatadas (contendo minerais especialmente do grupo apatitas);
- solos: escoamento (*run-off*) de superfície e sub-superfície, solo-base da calha e erosão de áreas fertilizadas por adubos orgânicos e/ou minerais;
- drenagem urbana: material orgânico e/ou mineral;
- esgotos: compostos com P, como proteínas e especialmente detergentes sintéticos, domésticos e industriais;
- deposição atmosférica através da chuva (baixa concentração);

As fontes minerais de fósforo são todas originadas de rochas fosfatadas, conhecidas como “fosfatos naturais”, que são encontrados na forma de compostos de Fe, Al e de Ca. Os fosfatos de Fe e de Al têm sua solubilidade aumentada com a elevação do pH do solo (MELLO et al, 1984). Os fosfatos de cálcio (apatitas em geral), por sua vez, são mais solúveis em solos com pH ácido.

Existem fontes naturais de P e fontes antropogênicas, especialmente fertilizantes industriais obtidos a partir das fontes naturais; representando as principais fontes de adição de P aos solos. A eficiência dos fertilizantes varia conforme a solubilidade: solúveis em água (superfosfatos e amônio-fosfatos); insolúveis em água e solúveis em citrato de amônio (termofosfatos); e insolúveis em água e citrato de amônio (fosfatos naturais). Dentre as fontes de P, NOVAIS & SMYTH (1999) citam os materiais com maior importância:

- Fosfatos naturais: as apatitas são as principais fontes e os minerais que tem a maior quantidade de P na composição química. Estes fosfatos têm teores bastante razoáveis de P, entretanto a liberação é lenta (24 a 27% de  $P_2O_5$  total). A solubilidade desses materiais é aumentada em meio ácido.
- Superfosfato simples: combinação de  $H_2SO_4$  com fosfatos naturais. Possui, no mínimo, 18% de  $P_2O_5$  solúvel em solução de citrato neutro de amônio, 11% de S e 19% de Ca.

- Superfosfato triplo ou concentrado: combinação de  $\text{H}_3\text{PO}_4$  com fosfatos naturais. Possui 43% de  $\text{P}_2\text{O}_5$  solúvel em citrato neutro de amônio e 13% de Ca.
- Fosfato monoamônio (MAP): obtido pela neutralização parcial de  $\text{H}_3\text{PO}_4$  através de amônia. Possui 48% de  $\text{P}_2\text{O}_5$  solúvel em citrato neutro de amônio e 9% de N.
- Fosfato diamônio (DAP): obtido pela neutralização parcial de  $\text{H}_3\text{PO}_4$  através de amônia. Possui 45% de  $\text{P}_2\text{O}_5$  solúvel em solúvel em citrato neutro de amônio e 16% de N.
- Escória de Thomas: considerado um subproduto da indústria do aço, com teores significativos de P: 17% de  $\text{P}_2\text{O}_5$  total, 12% de  $\text{P}_2\text{O}_5$  solúvel em ácido cítrico - 2%, ainda, 25% de Ca e pequenas quantidades de Si, Mg, Fe e Mn.
- Termofosfato: produto da fusão de fosfato natural com uma rocha com Mg (serpentinó) a  $1.450^\circ\text{C}$ . Contém 18% de  $\text{P}_2\text{O}_5$  total, 16,5% de  $\text{P}_2\text{O}_5$  solúvel em ácido cítrico - 2%, ainda, 20% de Ca e 9% de Mg.
- Farinha de ossos: possui 20% de  $\text{P}_2\text{O}_5$  total, 16% de  $\text{P}_2\text{O}_5$  solúvel em ácido cítrico - 2%, ainda, 1,5% de N e 22% de Ca.

Quanto às formas orgânicas de P, as mais comuns encontradas no solo são: fitina (inositol), fosfolipídeos, ácidos nucleicos, huminas, ácidos fúlvicos e húmicos.

### 2.3.2 Geoquímica do Fósforo no Solo

A solubilização de P no solo é bastante complexa e a maior parte do P-inorgânico encontrado no solo encontra-se indisponível. Nos minerais, segundo Mc CLELLAN & GREMILLION (1980), o P estaria ligado em três formas principais: i) composições com P – Fe – Al; ii) composições com P – Ca – Fe – Al e iii) composições P – Ca, sendo os minerais P – Fe – Al os de mais difícil intemperização. A solubilidade dos minerais varia em função do pH, das concentrações de Al, Fe, Ca, e Mg, da superfície específica das partículas e da

umidade (BARCELLOS, 2006). LINDSAY (1979), *apud* McDOWELL (2001), sugere que em  $\text{pH} < 5,8$  os fosfatos de Fe e Al controlam a concentração do P em solução; e em  $\text{pH} \geq 5,8$ , os fosfatos de Ca e Mg que exercem esse controle.

As quatro principais formas inorgânicas de P no solo são:

- solúvel: ortofosfatos e alguns compostos de P como o fosfato monocálcico;
- adsorvido: nas arestas e superfícies de colóides;
- imobilizado: ligações bastante estáveis, onde P encontra-se ocluso e quimiossorvido;
- precipitado: combinações como fosfato de Ca, fosfato de Fe, fosfato de Mg e outros íons;

A forma orgânica de P pode estar solúvel ou indisponibilizada, entretanto, ambas dependem de mineralização para serem assimiladas;

Vários processos podem promover a subtração de P-lábil do solo (MELLO et al., 1984; NOVAIS & SMYTH, 1999):

- Fixação: conversão de formas lábeis de fósforo em solução, para formas não-lábeis e indisponíveis;
- Difusão: é o principal mecanismo de movimentação de fósforo no solo no sentido de ser absorvido pelos vegetais;
- Imobilização: consumo por microrganismos presentes;
- Lixiviação: transporte do fósforo para o freático.

SAMPLE et al. (1980) citaram como principais mecanismos de retenção de fósforo no solo a adsorção física, a quimiossorção, a capacidade de troca de ânions (CTA), a precipitação em superfície e a precipitação de fases sólidas separadas. Tais mecanismos são detalhados a seguir:

1 – argilas – aluminossilicatos: O processo de adsorção é um fenômeno físico-químico que consiste na atração de íons ou compostos pela superfície de partículas sólidas do sedimento dotadas de cargas elétricas. Estes processos estão predominantemente associados a partículas coloidais minerais e orgânicas com dimensões em geral inferiores a 1 (um) micrômetro. Entre as partículas minerais dotadas desta capacidade destacam-se as argilas silicatadas ( $\text{AlO}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), transportadas pelos sedimentos minerais

erodidos juntamente com óxidos e hidróxidos de ferro e alumínio. As argilas são produto de alteração de rochas devido ao intemperismo deutérico ou hidrotermal compondo os sedimentos flúvio-lacustres, com facilidade de dispersão em água (SANTOS, 1989). Estas partículas em geral desenvolvem em superfície cargas negativas que atraem e retêm frouxamente um "enxame" de cátions (BRADY, 1989).

2 - óxidos e óxidos hidratados de Fe e Al: os óxidos hidratados de Fe e Al têm ocorrência discreta no corpo do solo ou como revestimento de partículas de solo, também podem aparecer entre camadas de silicatos de Al nas argilas expandidas, entretanto, a intensidade de intemperismo é fator determinante neste caso. Nesta forma retêm quantidades consideráveis de fosfato, entretanto, fatores como pH, temperatura, e concentração de equilíbrio na solução do solo, terão influência sobre a porção adsorvida. Segundo WILD (1950), em baixas concentrações de Fe e Al em solução, a adsorção pode prevalecer à precipitação. A adsorção consiste numa reação de troca entre os íons fosfato e íons hidroxila associados a um metal, no caso, os íons Al e Fe da borda dos cristais. Ainda segundo o autor, a distinção entre precipitação e adsorção é difícil nesta situação.

Os óxidos de Fe e Al quando hidratados adsorvem íons facilmente, em arranjos octaédricos com hidroxilas e água, porém, quando no interior da estrutura cristalina, as ligações do fosfato podem dar-se com dois átomos de Al, obviamente uma ligação mais estável. Já nas bordas dos cristais as ligações da água e hidroxila podem acontecer apenas com um átomo, ou Fe ou Al.

3 – Ocorre uma grande associação de P com Ca. Os minerais da família da apatita são os mais abundantes com ligações do tipo P-Ca, entretanto, de difícil intemperização e solubilização. Os compostos de P-Ca de fácil assimilação, são também facilmente convertidos a compostos insolúveis de P, desta forma, encontram-se em pequenas quantidades nos solos.

4 – O P-orgânico: Além dos colóides minerais, estes processos ocorrem de forma semelhante também nas partículas orgânicas. Estas partículas são constituídas por compostos orgânicos de tamanho e forma complexos, onde as cargas são resultantes principalmente da dissociação de grupos funcionais

como carboxílico (-COOH), enólico (-OH) e Fenólico (benzeno - OH). O P-orgânico é pouco estudado nos solos comparativamente a P-mineral, especialmente face à importância e representatividade deste, que chega a alcançar, em alguns solos, até 80% do P-total (BRADY, 1989). Os três principais grupos de com P-orgânico são: i) fitina, éster hexafosfórico de inositol, onde duas moléculas de fitato são unidas por cátions produzindo a fórmula aproximada:  $Ca_5 Mg$  (ou  $K$ )  $(C_6 H_{12} O_{24} P_{6.3} H_2O)_2$  e seus derivados; ii) ácidos nucleicos e, iii) compostos fosfolipídicos, ATP/ADP, fosfocreatina, fosfoarginina e polimetafosfato. Estas correspondem às principais formas em que o P-org é encontrado nos vegetais. Existem vários outros grupamentos fosfatados, tanto em solo como em planta, porém, pouco conhecidos e estudados.

Vários fatores influenciam a solubilização de fosfatos no solo. NOVAIS & SMYTH (1999) reportam:

- Teor e tipo de argilas e colóides: substituição isomórfica e adsorção/absorção nas arestas quebradas
- Micorriza (dreno para P)
- Utilização biológica nas atividades metabólicas: bactérias, algas, fungos e actinomicetos
- Mineralogia do fosfato (material cristalino x amorfo; substituição isomórfica:  $PO_4^{3-}$  x  $CO_3^{2-}$ )
- Textura do fosfato (superfície específica - contato)
- Solo (dreno para os produtos da dissolução)
- $H_2O$  (hidrólise)
- CTC efetiva e CTC pH-dependente
- Capacidade máxima de adsorção de fósforo
- Teores de Ca e de P no solo
- Intemperismo do solo - variação das grandezas dos drenos-P e Ca
- Acidez do solo ativa e potencial (tampão) - (condição química para solubilização)
- Planta (dreno para Ca e P)
- Acidez da rizosfera (condição para solubilização - diferença entre plantas)
- Exsudação de ácidos orgânicos pela raiz - agentes complexantes



- Ciclo da planta (plantas anuais x perenes)
- Contato com o solo (incorporação)
- Tempo de contato com o solo (tempo de reação)
- Aração e gradagem (renovação do dreno)

### **2.3.3 Fósforo Relacionado a Matéria Orgânica**

A fração orgânica é considerada fundamental para a nutrição de plantas. Um simples processo de mineralização pode prontamente disponibilizar formas que estariam na condição orgânica. Assim, em regiões onde ocorrem taxas elevadas de mineralização a porção orgânica estoque necessita de reposição, sob risco de falta do nutriente em condições de absorção pelas plantas.

As estruturas orgânicas são basicamente compostas por C, H e O. Embora o tamanho das moléculas dos compostos orgânicos seja variado, algumas partículas podem ser bastante pequenas, com estrutura coloidal e tamanho comparável às argilas. São carregados eletricamente com predominância de cargas negativas, portanto, com alta capacidade de retenção de cátions, porém, não apresentam a mesma estabilidade que os aluminossilicatos (BRADY, 1989; MELLO et al., 1984).

A carga tem origem a partir de dissociações de grupos carboxílicos, enólicos e fenólicos, associados com unidades centrais de tamanho e complexidade variáveis e é dependente do pH. Desta forma, em solos ácidos a capacidade de adsorção dos compostos orgânicos é reduzida comparativamente a solos de pH elevados, pela maior dificuldade de desprotonização de  $H^+$ . A ordem de dissociação e substituição catiônica tem início nos grupos carboxílicos, posteriormente os grupos enólicos e depois os fenólicos. Sob condições alcalinas a capacidade sorbitiva dos complexos orgânicos excede consideravelmente a da maioria das argilas silicatadas (BRADY, 1989).

Os principais fatores que afetam a mineralização da porção orgânica são de ordem climática e de solo, e ainda, fatores relacionados a resíduos orgânicos. Os fatores clima e solo afetam de forma preponderante os compartimentos de reserva de P-orgânico. A condição de disponibilidade para mineralização é variada e pode ser fracionada em P-lábil, moderadamente lábil, moderadamente resistente e resistente. Um trabalho realizado por SHARPLEY (1985) aponta números na ordem de 15 a 33 kg de P-orgânico mineralizado por hectare por ano, destes aproximadamente 10% resistentes e o restante moderadamente lábeis. Entretanto este dado foi obtido sob condições de clima temperado, já em climas tropicais observaram-se valores de até 157 kg ha<sup>-1</sup> ano<sup>-1</sup> de P-orgânico mineralizado.

#### **2.3.4 Fósforo Relacionado a Argilas e Colóides**

As frações mais ativas de um solo são aquelas que encontram-se em estado coloidal, via de regra, partículas menores do que 1 µm de diâmetro. Como a fração argila atinge tamanho de até 2 µm, segundo a Sociedade Internacional de Ciência do Solo (BRADY, 1989), algumas argilas maiores não são essencialmente coloidais, contudo, possuem propriedades de colóides, como os óxidos, caulinitas e montmorilonitas.

Os colóides são divididos em: orgânico (húmus) e inorgânico; enquanto a fração argila em: argilas silicatadas (esmectitas e caulinitas) e óxido-hidratados de Fe e Al, principalmente gibsitais e goetitas. Argilas que contém óxidos ou hidróxidos de Fe e Al ocorrem juntamente com argilas silicatadas e predominam em solos bastante intemperizados. Gibsita e goetita podem aparecer como óxidos ou hidróxidos:  $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$  /  $Al(OH)_3$  e  $Fe_2O_3 \cdot 3H_2O$  /  $FeOOH$ , respectivamente. As argilas constituídas de material coloidal não-cristalino ou amorfo são chamadas de alofanas. Os óxidos hidratados de Fe e Al de alguns solos também são parcialmente amorfos. Da mesma forma, acontece com algumas argilas silicatadas, especialmente as que se encontram em solos formados com cinza vulcânica. O alofânio é um silicato de alumínio,

com forma não bem definida ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ), e que é comumente encontrado em solos originários de cinzas vulcânicas.

Especialmente em relação ao P, a presença do grupo caulinita e óxi-hidroxidos que são responsáveis pela capacidade de adsorção de ânions (CTA), tornam estes solos aptos há promover estoques de P, com a adsorção de ortofosfatos inicialmente, posteriormente a absorção, dependendo do tipo de rede cristalina do argilo-mineral. Em trabalho de BAHIA FILHO (1982), utilizando regressão múltipla tendo como variáveis diferentes argilo-minerais, observou-se que a goetita foi responsável por 86% do P não-lábil (adsorvido), adicionando hematita e gibsita à equação, o valor subiu para 95%. Outro trabalho que caracterizou a influência dos oxi-hidróxidos sobre a adsorção de P foi desenvolvido por SMITH (1996) *apud* NOVAIS & SMYTH (1999); que testando dois diferentes latossolos: A) 65% argila, 7,5% de óxido de Fe livre e 36% de gibsita e B) 75% argila, 0,26% de óxido de Fe livre e traços de gibsita, onde o primeiro (A), observou que foi necessário adicionar o dobro da dosagem de P ao solo (A) para que se pudesse obter a mesma concentração final de P-lábil, utilizando Mehlich-1 como extrator. Também FERNANDEZ, (1995), observou que gibsita e goetita reponderam por 29,2 e 70,8% respectivamente, da adsorção de P considerando a fração argilosa do solo. Ainda, FERNANDEZ observou também que a gibsita apresentou valores negativos de correlação com P-lábil, indicando sua forte sorção com este argilo-mineral. Desta forma, possíveis reduções do potencial redox (Eh), assim como saturação por água e déficit de  $\text{O}_2$ , podem aumentar as reduções de Fe, forma móvel em que não precipita com P, aumentando P-solúvel no meio, mesmo a partir de formas não-lábeis.

#### 2.4.4.1. Caracterização das Partículas

As argilas e colóides são constituídos de placas que possuem um ordenamento interno de orientação laminar. As placas possuem as mais variadas formas em função do tipo e ligação do elemento químico constituinte. A extensão horizontal das partículas é maior que a extensão vertical. Essa é a forma que possibilita maior área de adsorção por unidade de volume (superfície

específica), e que confere às partículas argilo-coloidais grande capacidade de adsorver e/ou absorver elementos químicos. As argilas ou aluminossilicatos têm uma estrutura extremamente estável, de forma que os 4 oxigênios ligados ao Si localizado no centro da camada tetraédrica são praticamente eqüidistantes, independentemente das interligações com outros elementos (BRADY, 1989).

Apesar da estabilidade, a grande variedade de silicatos presentes naturalmente nos solos e em água se deve em razão da grande facilidade de substituição isomórfica do Si, considerando o tamanho e a atividade química do íon, além dos pontos de compensação das cargas elétricas, vários metais podem promover substituições (MELLO et al., 1984). Segundo SANTOS (1989), Be, Ti, Al, Mg, Li, Fe, Na, Ca e K são os principais elementos substituintes de Si nos retículos cristalinos.

A retenção/absorção ocorre nas áreas externas e algumas vezes também internas dos cristais. Em algumas argilas há também extensas áreas de exposição interna (interfaces), onde inserem-se ou ficam retidos íons.

Segundo BRADY (1989), as partículas coloidais dos argilominerais, possuem, em geral, carga negativa, onde os íons com carga positiva ( $H^+$ ,  $Al^{3+}$ ,  $Ca^{2+}$  e  $Mg^{2+}$ ), são atraídos para cada cristal do colóide. Associada à camada de cátions adsorvidos na superfície aparecem moléculas de água. Parte destas moléculas de água é carregada pelos cátions adsorvidos.

Algumas argilas podem apresentar dilatação e contração, resultado da movimentação de água entre as camadas de cristal. A espessura entre as placas varia em função do cátion de ligação e do teor de água disponível. Esta variação intercamadas faz com que cátions trocáveis e moléculas de água entrem entre estas camadas; e quando esta variação é superior a 40Å, pode ocorrer separação total do argilo-mineral (BRADY, 1989). A intensidade de dilatação/contração varia de acordo com o tipo de aluminossilicato: a montmorilonita é bastante expansiva, tem o retículo cristalográfico pequeno, a vermiculita apresenta dilatação, porém menor que a montmorilonita; já caulinita, illita, clorita, mica fina e a maioria dos óxidos hidratados apresentam reticulado cristalográfico estático, e não apresentam expansividade.

#### 2.4.4.2. A Estrutura das Argilas

As argilas silicatadas são compostas por lâminas alternadas, com cátions na superfície ligados entre si por oxigênio (O) e/ou hidroxila (OH<sup>-</sup>). As lâminas que contem silício (Si) associado a oxigênio têm formato tetraédrico e aquelas em que predominam alumínio (Al) ou magnésio (Mg), associado a O ou OH<sup>-</sup>, têm formato octaédrico.

As argilas silicatadas são originadas principalmente de minerais como feldspatos, micas, bem como, alguns anfibólios e piroxênios. Aparentemente, a transformação desses minerais em argilominerais se processou nos solos mediante, pelo menos, dois processos distintos: i) alteração física e química dos minerais primários e; ii) por decomposição dos minerais originários, com subsequente recristalização em aluminossilicatos hidratados (BRADY, 1989).

Ainda segundo BRADY (1989), as argilas são classificadas de acordo com o arranjo estrutural dos cristais, como segue:

- Argilas Minerais tipo 1:1: possuem uma placa tetraédrica de sílica para uma octaédrica de gibsita (Al), hidroxilas nos vértices, carga elétrica neutra dentro da estrutura cristalina e a estrutura tem forte característica polar. São argilas não-expansivas, uma vez que não ocorre expansão entre as camadas quando a argila é exposta a hidratação. A caulinita é o aluminossilicato mais importante do grupo, que inclui haloisita, nacrita e diquita. A área com reatividade da caulinita fica assim condicionada às suas faces exteriores e alguma substituição isomórfica, portanto, reduzida capacidade adsorviva. Quanto ao tamanho estas argilas variam de 0,10 a 5µm, com a maioria entre 0,2 e 2µm.
- Argilas minerais do tipo 2:1: as argilas 2:1 possuem duas placas tetraédricas de Si para uma placa octaédrica de Al. Três grupos gerais são bastante representativos: esmectita e vermiculita (minerais expansivos) e micas de granulação finas – illita (minerais não-expansivos).

*Minerais expansíveis:* grupo esmectita: inclui montmorilonita, beidelita, nontronita e saponita. Apresentam camadas não fortemente retidas por ligações O - O e de O - M (cátion). Os íons trocáveis, geralmente associados a H<sub>2</sub>O são atraídos para o interior das camadas, ocasionando expansão do reticulado cristalográfico. O tamanho médio dos cristais de esmectita fica entre 0,01 e 1µm. A montmorilonita (bastante pequena) possui tamanho desde 0,001 até 1 µm. A expansão proporciona uma grande aumento na superfície específica das esmectitas. A área total de exposição por unidade de massa (interna e externa) da montmorilonita é de 700-800 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>, enquanto a caulinita é apenas 15 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>. Nestes cristais ocorrem significativas substituições isomórficas; Al por Mg na lâmina dioctaédrica e de Si por Al na lâmina tetraédrica, deixa os cristais de eletricamente negativos com capacidade para adsorver/absorver cátions.

Grupo vermiculita: possuem características estruturais semelhantes ao grupo esmectita, quanto ao arrajamento cristalino e substituição isomórfica. Entretanto, nas vermiculitas trioctaédricas, a lâmina octaédrica é dominada por Mg em lugar de Al; três íons Mg substituindo dois íons Al. Nos tetraedros, Si já foi substituído em grande parte por Al, o que responde por grande parte do saldo de carga negativa. H<sub>2</sub>O e outros elementos catiônicos são fortemente adsorvidos nos espaços entre as camadas da vermiculita, porém com característica maior de união das placas, do que efetivamente promover a dilatação. Desta forma, o grau de expansão é consideravelmente menor na vermiculita do que na esmectita.

*Minerais não expansíveis:* as micas possuem granulometria maior que as esmectitas. Moscovita e biotita são os tipos de micas freqüentemente encontradas nas frações granulométricas de areia e de silte. Quando as micas aparecem nas frações argilosas dos solos; portanto de granulometria menor, são chamadas ilitas, que têm origem da carga elétrica principalmente nos tetraedros;

substituição de Si por Al, gerando mais carga que as vermiculitas. O K tem grande afinidade para permear as intercamadas tetraédricas. Sendo assim, o K atua como agente aglutinador, evitando a expansão do cristal, não conferindo às micas de granulação fina (ilitas) a propriedade de expansividade.

- Argilas Minerais do tipo 2:1:1: as cloritas são associadas a esse grupo de aluminossilicatos. As cloritas são basicamente silicatos de Mg, em presença de Fe e de Al. As camadas do tipo 2:1 da clorita (semelhante as da vermiculita) alternam-se com camadas trioctaédricas dominadas por Mg, resultando na proporção 2:1:1. Assim, a unidade cristalográfica de clorita contém 2 lâminas tetraédricas de Si e 2 lâminas trioctaédricas dominadas por Mg. Esta estruturação também é algumas vezes chamada de 2:2.

O Si na lâmina tetraédrica, o Al e o Mg na lâmina octaédrica estão sujeitos a substituição (substituição isomórfica) por outros íons de tamanho semelhante, em função principalmente do raio iônico (QUADRO 01; BRADY, 1989). Em ambas as lâminas podem ocorrer substituições, que resultam numa grande variabilidade de minerais de argila. Esse tipo de substituição é responsável pelo total de cargas negativa (CTC) presente em várias argilas silicatadas e por outro lado, pela capacidade de adsorção de cátions. Por outro lado, a substituição de um cátion  $Mg^{2+}$  por outro de trivalente, como  $Al^{3+}$  ou  $Fe^{3+}$ , numa lâmina trioctaédrica, deixa um saldo de carga positiva.

QUADRO 01 - RAIOS IÔNICOS DE ALGUNS ELEMENTOS QUÍMICOS ENCONTRADOS EM ARGILAS SILICATADAS.

| Elemento           | Raio iônico A (nm) <sup>1</sup> | Ocorrência                                  |
|--------------------|---------------------------------|---|
| Si <sup>++++</sup> | 0,41                            | tetraedro Si                                |
| Al <sup>+++</sup>  | 0,50                            | tetraedro Si; octaedro Al                   |
| Fe <sup>+++</sup>  | 0,64                            | octaedro Al                                 |
| Mg <sup>++</sup>   | 0,65                            | octaedro Al                                 |
| Zn <sup>++</sup>   | 0,70                            | octaedro Al                                 |
| Fe <sup>++</sup>   | 0,75                            | octaedro Al; pontos de troca                |
| Ca <sup>++</sup>   | 0,94                            | octaedro Al; pontos de troca                |
| Na <sup>+</sup>    | 0,98                            | octaedro Al; pontos de troca                |
| K <sup>+</sup>     | 1,33                            | pontos de troca;                            |
| O <sup>-</sup>     | 1,45                            | tetraedro Si; octaedro Al e pontos de troca |

FONTE: BRADY (1989).

NOTA: <sup>1</sup>: 1nm = 10<sup>-9</sup>m.

Embora tais cargas positivas sejam, via de regra, contrabalançadas pelas cargas negativas, elas exercem real influência sobre a capacidade de adsorção das argilas e promovem a chamada CTA – capacidade de troca de ânions. As argilas 2:1, considerando as proporções das folhas tetraédricas e octaédricas de Si e Al respectivamente, apresentam até 15% de substituições isomórficas por Fe, Al, Mg, Si, entre outros (BRADY, 1989; NOVAIS & SMYTH, 1999). Ainda, somente Al e  $\text{OH}^-$  podem promover substituições, independente do tipo de lâmina (QUADRO 01).

#### 2.4.4.3. Capacidade de Troca de Cátions de Argilas - CTC

As cargas negativas das argilas são geradas de duas formas principais: substituição isomórfica e arestas quebradas dos cristais.

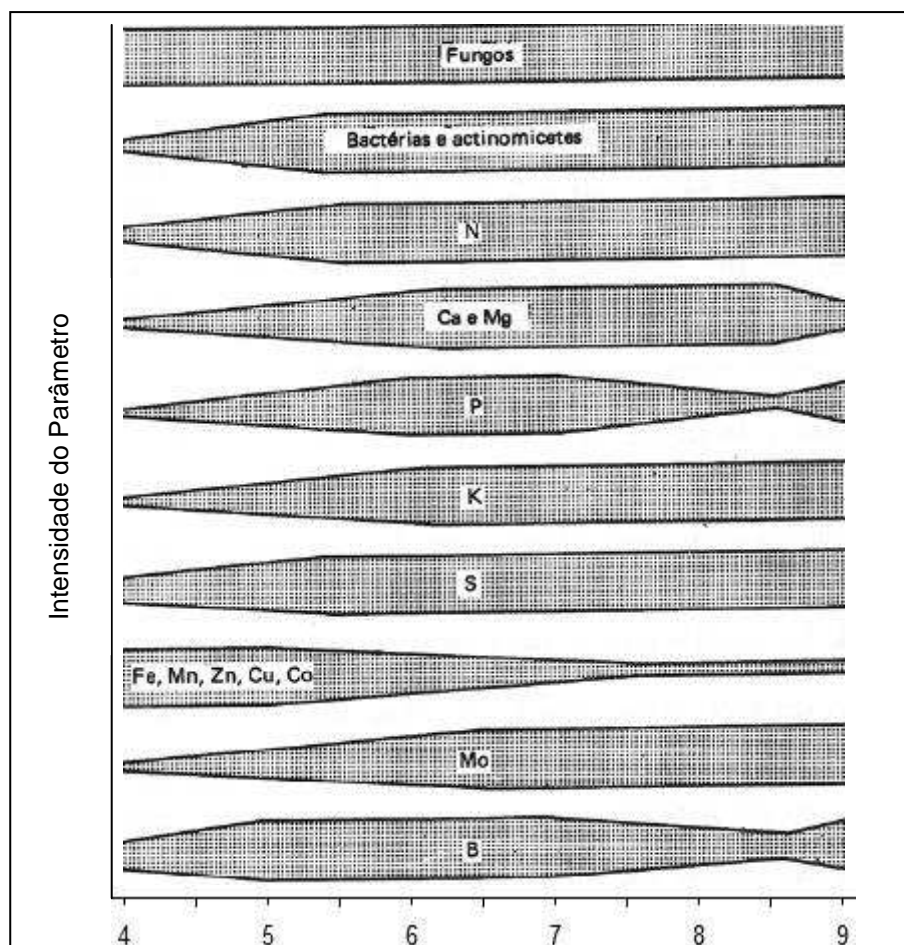
Conforme já discutido na estruturação dos minerais de argila, a substituição isomórfica é um processo que faz com que ocorra um desbalanceamento no equilíbrio iônico das argilas gerando carga: quando o saldo é positivo há predisposição para adsorção de ânions (CTA); quando o saldo é negativo, a adsorção acontece com íons catiônicos (CTC) – (BRADY, 1989; MELLO et al., 1984).

As cargas geradas pelas arestas quebradas dos cristais (superfícies externas reativas) promovem significativa troca de íons, especialmente pela saída de  $\text{H}^+$  fracamente retido, quando ocorre elevação do pH. Os grupos  $\text{O}^{2-}$  e  $\text{OH}^-$  estão ligados a Si e Al no interior dos cristais, no entanto, com a desprotonização, a superfície externa mantém-se eletricamente carregada em função do  $\text{O}^-$ , com possibilidade de adsorção.

Também como já reportado para as micelas orgânicas, a carga de alguns dos colóides de solo, como é o caso de alguns argilominerais, óxidos e hidróxidos, é significativamente dependente do pH. Quanto mais ácidas as condições do meio mais fortemente o íon  $\text{H}^+$  é retido por estas estruturas, dificultando sua substituição por outros cátions. Com a elevação do pH, ionizam-se os hidrogênios destes grupos, possibilitando sua substituição por outros cátions (BRADY, 1989). Assim, a disponibilidade dos elementos nutrientes é significativamente influenciada pelo pH, conforme a FIGURA 04.



FIGURA 04 – DISPONIBILIDADE DE NUTRIENTES E ORGANISMOS DE SOLO EM FUNCAO DO pH.



FONTE: BRADY (1989).

Quanto mais argiloso o solo, maior a retenção de P. Considerando aluminossilicatos 2:1, esta retenção é significativamente aumentada, conforme estudo de PRATT (1966) e DEMATTÊ (1976). As alofanas também possuem capacidade elevada de adsorção de cátions e também de adsorção de ânions. Os óxidos de Fe e Al, em valores elevados de pH, podem apresentar uma certa carga negativa e assim funcionar como um aluminossilicato comum, promovendo a adsorção de cátions. Porém, em função do ainda reduzido número de cargas negativas, a adsorção é significativamente menor que em uma argila silicatada, como a ilita, por exemplo (QUADRO 02). Em solos ácidos alguns óxidos de Fe e Al podem estar carregados positivamente, desse modo irão contrabalançar a eletronegatividade dos argilominerais, reduzindo assim a capacidade de adsorção de cátions e proporcionando a retenção de ânions também.

QUADRO 02 - CAPACIDADE DE TROCA DE CÁTIOS DE ALGUNS COLÓIDES DO SOLO.

| Colóide           | CTC (cmol <sub>c</sub> kg <sup>-1</sup> ) |
|-------------------|---|
| Caulinita         | 5 – 15                                    |
| Montmorilonita    | 50 – 100                                  |
| Ilita             | 10 – 50                                   |
| Vermiculita       | 100 – 150                                 |
| Alofana           | 25 - 70                                   |
| Óxidos de Fe e Al | 2 – 5                                     |
| Húmus             | 150 - 500                                 |

NOTA: Adaptado de PRATT (1966) e DEMATTÉ (1976).

Em geral, os solos apresentam vários tipos de colóides, com cargas que são variáveis e estruturas com cargas permanentes. Contudo, em solos com climas mais temperados, geralmente predominam argilas 2:1, em função do intemperismo menos intenso, via de regra, com cargas permanentes negativas. Já solos mais intemperizados, geralmente com predomínio de argilas 1:1 e óxidos de Fe e de Al, as cargas negativas é que são variáveis. Os solos que apresentam elevados teores de matéria orgânica, também as cargas negativas são as que apresentam maior variabilidade (MELLO et al, 1984; BRADY, 1989). O Quadro 03 mostra valores das cargas variáveis (dependentes de pH) e permanentes (constantes) de um colóide orgânico e dos principais minerais de argila.

QUADRO 03 - CARGAS NEGATIVAS PERMANENTES E VARIÁVEIS E CARGAS POSITIVAS DOS COLÓIDES DO SOLO

| Tipo de colóide | Carga Negativa |               |                                | Carga positiva (cmol <sub>c</sub> kg <sup>-1</sup> ) |
|-----------------|----------------|---------------|--------------------------------|--|
|                 | Variável (%)   | Constante (%) | Total (cmol kg <sup>-1</sup> ) |  |
| Orgânico        | 75             | 25            | 240                            | 1  |
| Esmectita       | 5              | 95            | 118                            | 1  |
| Vermiculita *   | 0              | 100           | 85                             | 0  |
| Ilita           | 40             | 60            | 19                             | 3  |
| Alofana         | 80             | 20            | 51                             | 17   |
| Caulinita       | 57             | 43            | 7                              | 4  |
| Gibsita         | 100            | 0             | 6                              | 6  |
| Goetita         | 100            | 0             | 4                              | 4  |

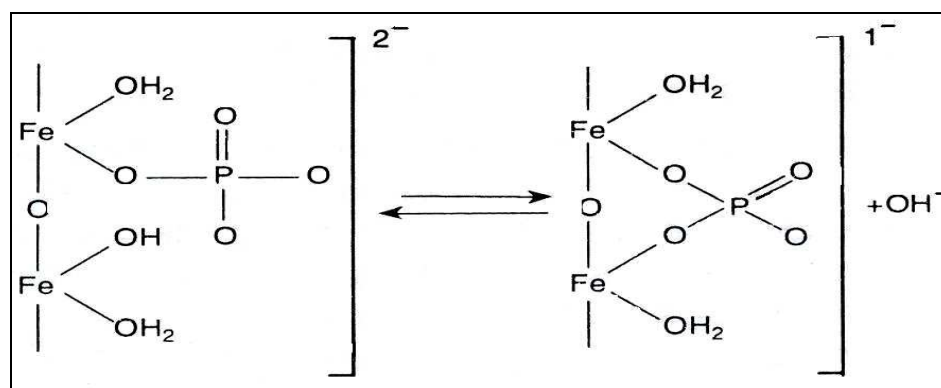
FONTE: BRADY (1989).

NOTA: geralmente os valores de vermiculita são maiores do que os amostrados neste estudo.

Predominam no complexo coloidal a adsorção de cátions ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$ , metais pesados,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{3+}$ , etc). A ordem do arranjo da retenção destes íons segue uma categorização preferencial em função do raio iônico e da carga elétrica com a seguinte ordem de capacidade de adsorção:  $\text{Al} > \text{Ca} > \text{Mg} > \text{K} > \text{Na}$  (RAIJ, 1983). Em condições especiais, principalmente associadas a pH ácido nos sedimentos, estes complexos podem desenvolver cargas positivas e reter fracamente também ânions, entre eles formas de fosfato, nitrato, sulfato, etc.

A retenção eletrostática realizada nestes colóides pode ser considerada fraca, mantendo os elementos sujeitos ao intercâmbio com outros elementos (CTC). A CTC é importante para a manutenção de elementos adsorvidos em equilíbrio com a concentração na solução atuando de forma tamponante (FIGURA 05). Porém, para P, a adsorção pode ser uma fase inicial para o processo de formação e P não-lábil. Segundo BARROW (1983 e 1985) apud NOVAIS & SMYTH (1999), inicialmente, ligações coordenadas simples na superfície de oxi-hidróxidos e aluminossilicatos, posteriormente, de forma mais lenta, ocorre a penetração do fosfato nas imperfeições dos cristais ou entre cristais, tendendo ao desbalanceamento e relação a solução do solo

FIGURA 05 – REPRESENTACAO DA ADSORCAO DE FOSFATO EM UM OXI-HIDRÓXIDO DE Fe, LIGACAO MONO E BIDENTADA, LEVANDO A FORMACAO DE P-NÃO-LÁBIL.



FONTE: NOVAIS & SMYTH (1999).

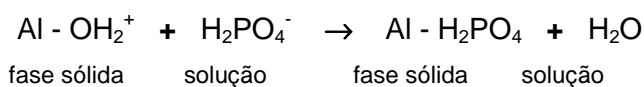
De acordo com SANTOS (1989), a CTC das esmectitas é devida à substituição isomórfica na camada tetraédrica, na caulinita é devido às arestas

quebradas das argilas, para as ilitas e cloritas a CTC é atribuída às ligações rompidas entre cristais e ainda, substituição de K nas arestas de ilitas e Mg na superfície de cloritas.

#### 2.4.4.4. Capacidade de Troca de Ânions de Argilas - CTA

A adsorção de ânions complexos de P, S e N é realizada pelas cargas negativas (grupos OH<sup>-</sup>) dos colóides e minerais de argila do solo que estão associadas à oxi-hidróxidos de Fe e Al, algumas argilas tipo 1:1 e alofanas. As cargas positivas resultam da substituição isomórfica nas argilas tetraédricas dos cátions de baixa valência por outros de valência elevada, especialmente em solos submetidos a alto intemperismo. A fonte destas cargas é a protonização dos grupos OH em superfície e arestas quebradas, condicionada ao aumento da acidez nos solos, portanto, extremamente dependente do pH.

Embora, a adsorção e a troca de certos ânions ocorram através de reações simples, algumas vezes, as reações são mais complexas, como para fosfatos e sulfatos, devido a reações específicas entre estes ânions e certos componentes do solo; como na equação abaixo, onde o íon H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup> reage com um grupo hidroxílico protonado saindo da solução, e se tornando uma molécula mais complexa na fase sólida, deixando de permanecer apenas sob uma forma aniônica de fácil adsorção.



Em razão do tipo de mineral de argila presente no solo relacionado à intensidade de intemperismo, as diferentes substituições isomórficas decorrentes é que serão responsáveis, via de regra, por proporcionar predomínio de cargas negativas em solos de regiões temperadas, e predomínio de cargas positivas em alguns solos tropicais mais intemperizados.

Todos os ânions adsorvidos estão sujeitos a substituições, muito embora, a capacidade de troca de cátions seja mais ocorrente que a capacidade de troca de ânions.

Ocorre ainda uma relativa adsorção aniônica na matéria orgânica, muito associada ao tipo de material orgânico ocorrente

### **2.3.5 Deslocamento de Fósforo aos Cursos Hídricos**

De maneira geral, a poluição chega aos cursos de água de duas formas: fontes pontuais e/ou fontes difusas. As cargas pontuais correspondem aos aportes localizados, independentemente da origem, se antrópica ou natural. As cargas difusas são aportes que ocorrem de forma dispersa no meio, portanto, de mais difícil controle. Trabalhos têm evidenciado a relevância das fontes antrópicas, tanto pontuais quanto difusas, como contribuintes de P nos corpos d'água, especialmente as atividades agropecuárias e os esgotos clandestinos (CORDEIRO NETTO & DUTRA FILHO, 1981). Nos esgotos domésticos os teores de P geralmente ficam em torno de 6,5 – 9,0 mg L<sup>-1</sup> de P-total e 2,0 – 7,0 mg L<sup>-1</sup> de ortofosfatos (METCALF & EDDY, 2003; SPERLING, 1996). Estes valores para ortofosfatos são bastante significativos, visto que, são formas prontamente assimiláveis. Outras contribuições difusas de origem não-antrópica em menor quantidade, e também de difícil controle, como solos, rochas e minerais, podem exercer uma ação bastante significativa sobre incrementos no estado trófico de ambientes aquáticos.

A poluição difusa é toda carga de poluição aportada para os corpos d'água durante os eventos chuvosos. Devido à intensa urbanização ocorrida nas últimas décadas, houve uma crescente impermeabilização do solo nas cidades levando a um significativo aumento do escoamento superficial. Por outro lado, as áreas agrícolas também promovem um aporte difuso de nutrientes bastante significativo, especialmente em razão da grande quantidade de fertilizantes utilizados em algumas culturas. O problema se intensifica quando há falta de práticas de manejo e conservação adequadas. Estas condições potencializam os efeitos de degradação da qualidade da água pelas cargas difusas.

Devido às suas características, a poluição difusa é um fenômeno aleatório (essencialmente determinado pela chuva) da mesma maneira que o evento de precipitação pluvial. Assim, torna-se extremamente difícil determinar a distribuição temporal das concentrações dos poluentes, assim como prever e quantificar o aporte difuso, onde na grande maioria dos casos, ele é o principal fator causador da eutrofização.

### 2.3.6 Escoamentos de Água

Os escoamentos de água geralmente são separados em:

- escoamento superficial ou *runoff*, que representa o fluxo sobre a superfície do solo e pelos seus múltiplos canais;
- fluxo sub-superficial ou *interflow*, que representa o escoamento que se dá sob a superfície, ou seja, no perfil do solo
- escoamento subterrâneo ou *groundwater flow* que representa o fluxo de água em razão da contribuição do aquífero.

Predominam nos sistemas em geral, os fluxos de superfície e subterrâneos.

### 2.3.7 Escoamento Superficial e Erosão

Escoamento superficial é o deslocamento das águas sobre a superfície do solo. Esse deslocamento de água ocorre quando a água adicionada ao solo (por precipitação ou irrigação) excede a taxa de infiltração, resultando em acúmulo. Portanto, sob uma intensidade de chuva constante, a quantidade infiltrada é inversamente proporcional a quantidade escoada.

Segundo CHOW (1964) os principais aspectos inerentes e que influenciam diretamente o processo de escoamento superficial:

- o próprio escoamento superficial: águas de chuva transformando-se em fluxo horizontal de escoamento;

- movimentação da água no solo (água no perfil, água subterrânea, infiltração, evapotranspiração, percolação para zonas mais profundas);
- erosão do solo (tipo de erosão, erosividade e erodibilidade);
- uso e ocupação do solo (áreas mais ou menos permeáveis, rugosidade);
- áreas urbanas impermeabilizadas: partículas arrastadas por chuvas ou atividades de limpeza urbanas;
- tipo de solo, estrutura, componentes, material de origem, reações físico-químicas;

O processo de escoamento superficial apresenta as seguintes fases, entre a precipitação pluvial e o escoamento no rio: i) antes da chuva, a capacidade de campo do solo está bastante reduzida, e a vegetação com possível déficit hídrico, desta forma, na fase inicial da chuva, parte da água é interceptada pela vegetação e boa parte infiltra no solo. Com exceção da parcela de chuva que cai diretamente sobre o curso de água, nesta fase não existe nenhuma contribuição da chuva para o escoamento superficial; (ii) durante a chuva, a capacidade de retenção da vegetação diminui significativamente permitindo que a água atinja mais diretamente ou de forma mais rápida, o solo. Quando a capacidade de campo do solo chegar a saturação, ocorre o excedente de água e tem início o acúmulo em depressões e áreas mais baixas do solo, conseqüentemente, estes filmes de água tendem a se unir pela polaridade da molécula da água e declividade do terreno, iniciando o deslocamento da massa em função da geomorfologia da área. A velocidade e intensidade desse fluxo estão relacionadas diretamente com a intensidade e duração da chuva; (iii) com a interrupção da chuva, o escoamento superficial progressivamente cessa (também em função da intensidade e duração da chuva), a evapotranspiração, a evaporação e a infiltração são os fenômenos que após a descontinuidade da chuva continuam a atuar no processo. Aos poucos, o sistema retorna à condição inicial (CHOW, 1964; GRH, 2007).

A água que escorre pela superfície pode apenas solubilizar elementos de solo, como também promover o arraste de partículas, depende de uma série de variáveis de solo e clima. Segundo (ICOLD, 1989; OWENS, 1994;

SHARPLEY & HALVORSON, 1994), os principais fatores que afetam a geração e intensidade de arraste de sedimentos em uma determinada área de drenagem são: quantidade, intensidade e frequência da precipitação pluviométrica; tipo de solo; formação geológica; cobertura do solo: vegetação, rochas aparentes e outros; uso do solo: práticas de cultivo, pastagens, exploração de florestas, atividades de construção, urbanização; topografia e geomorfologia; conformação da rede de drenagem – densidade, declividade, forma, tamanho e forma dos canais; escoamento superficial, escoamento de sub-superfície e erosão; características granulométricas, mineralógicas, pedológicas dos sedimentos e intensidade de compactação.

Dentre os fatores já relacionados como influenciadores da intensidade de escoamento superficial, alguns favorecem a infiltração, enquanto outros o escoamento. Quanto maior for a área e a declividade da bacia, maior deverá ser a vazão máxima de escoamento superficial que ocorrerá na seção de desagüe. A declividade e intensidade de chuva determinam diretamente a capacidade de transporte das partículas de solo e a capacidade de desagregar solo pelo escoamento superficial.

A ocorrência de uma camada de menor permeabilidade de água no perfil do solo limita a capacidade de infiltração do perfil do solo, especialmente nos argissolos, que apresentam um teor de argila no horizonte B significativamente maior ao do horizonte A. Embora, camadas muito arenosas também possam limitar a infiltração, devido à alta permeabilidade e facilidade de movimentação do lençol freático também de modo ascendente (CARLESSO & ZIMMERMANN, 2000).

A intensidade e duração das precipitações pluviais são os principais fatores que influenciam o escoamento superficial (CHOW, 1964). Quanto maior a intensidade mais facilmente a taxa de infiltração de água no solo é superada, provocando assim o excesso de água que escoará superficialmente. Quanto à duração da chuva, à medida que esta se prolonga, a capacidade de infiltração de água no solo se reduz, favorecendo o escoamento superficial.

O aspecto uso e cobertura de solo também são determinantes na intensidade do escoamento superficial. Áreas agricultadas e áreas urbanizadas têm permeabilidade e infiltrabilidade diferenciadas.



Quanto ao tipo de sistema agrícola de cultivo, o plantio direto, que praticamente não faz nenhum revolvimento (ou muito pouco) de solo e ainda mantém uma cobertura morta sobre o mesmo, apresenta uma maior taxa de infiltração. BARCELOS et al. (1999) verificaram que no preparo convencional, a taxa de infiltração de água foi 18% inferior àquela observada no sistema plantio direto, tendo como conseqüências um maior escoamento superficial, e maiores riscos de perda de solo e nutrientes por erosão. No entanto, vários aspectos devem ser considerados em relação a taxa de infiltração em plantios diretos, especialmente textura e estrutura do solo. Em algumas situações, por exemplo, solos muito argilosos e com elevados teores de matéria orgânica e CTC, em função da qualidade dos agregados e cargas elétricas, podem apresentar uma maior dificuldade a percolação da água. Em trabalho de SPOHR (2007), estudando solos no Brasil e Uruguai, verificou diferentes variáveis como principais fatores determinantes da taxa constante de escoamento superficial: intensidade de chuva, declividade e porosidade para solos do Brasil e; intensidade de chuva e textura para solos uruguaios. KERTZMANN (1996) apud SPOHR (2007) verificou que sob sistema plantio direto, o solo apresentou uma menor taxa de infiltração comparativamente a um mesmo solo, sob plantio convencional. De acordo com MELLO et al (1984) e BRADY (1989), a textura do solo é uma característica pouco variável no tempo e pouco afetada pelo manejo. Assim, as modificações físicas dos solos são essencialmente associadas à sua estrutura.

A estrutura está relacionada à compactação do solo, que pode limitar a infiltração de água, ocasionando escoamento superficial, erosão ou mesmo acúmulo de água no solo. Se por um lado, a compactação pode promover uma maior agregação de partículas e diminuir perdas por erosão; por outro, dependendo da intensidade de chuva, a água com dificuldade de infiltração resulta em escoamento superficial e possivelmente algumas perdas por erosão. O plantio direto com intenso tráfego agrícola facilmente pode apresentar problemas com compactação, visto que, não há revolvimento do solo.

Em relação ao P na dinâmica de escoamento superficial, há duas formas sob as quais P pode ser perdido: P-particulado e P-dissolvido. O P-particulado envolve as formas de P sólidas, tanto minerais, quanto orgânicas e responde

por grande parte do P perdido por escoamento superficial nas áreas que não apresentam o sistema de cultivo plantio direto, ou que não são vegetadas por gramíneas ou florestas. UUSITALO et al. (2001) estudando águas de escoamento superficial, observaram valores entre 45 - 82 mg L<sup>-1</sup> para P-particulado lábil no escoamento de superfície.

O P-dissolvido também apresenta porções orgânicas e inorgânicas, entretanto, o predomínio das formas dissolvidas é inorgânico, em função dos tamanhos das moléculas originadas. UUSITALO et al. (2001) estudando águas de escoamento superficial, verificaram que 47% do P biologicamente disponível foi determinado como P lábil.

O escoamento superficial é o principal mecanismo de arraste de partículas de solo para os cursos d'água. O processo mecânico-físico-químico que determina a perda de solo caracteriza-se como erosão, que ocorre principalmente em superfície, porém, pode ocorrer também em sub-superfície, através da percolação de colóides e outros materiais dissolvidos para águas subterrâneas.

A erosão do solo constitui a principal causa do empobrecimento precoce das terras produtivas. Segundo BERTONI & LOMBARDI NETO (1999), o Brasil perde anualmente, pelo menos 500 milhões de toneladas de solo em função da erosão. No Paraná as perdas de solo por erosão são estimadas em torno de 13,4 t ha<sup>-1</sup> ano<sup>-1</sup> (ANDREOLI, 1992).

Vários fatores podem promover perdas de solos por erosão. Estes fatores estão relacionados ou à ação antrópica, ou à ação de agentes naturais como chuva, vento, etc, ou ainda à ação de ambos. Esses fatores podem ser medidos e são contemplados pela Equação Universal de Perda de Solo, que permite estimar estas perdas. Variáveis medidas: erodibilidade do solo, uso e manejo do solo, práticas conservacionistas, fator energético de chuva e fator topográfico.

Dentre os vários tipos e classificações para a erosão podemos destacar:

Erosão superficial é causada principalmente pela água. O desprendimento das partículas ocorre especialmente pelo impacto da gota de chuva diretamente sobre o solo. Muito freqüentemente ocorre a erosão laminar,

que é o desprendimento de uma fina camada superficial, muitas vezes imperceptível, mas que solapa o potencial produtivo. Erosão em sulco ocorre quando a água superficial atinge pequenas depressões, ganha velocidade e profundidade e começa a transportar produtos de erosão. Erosão em voçoroca pode ser formada rapidamente em função da profundidade, velocidade e volume da água. As voçorocas normalmente iniciam quando o fluxo sub-superficial emerge em encostas de colinas. Basicamente, observamos dois tipos de voçoroca: em forma de V, que ocorrem em solos rasos, de erodibilidade uniforme e são relativamente fáceis de serem controladas com cobertura vegetal no canal; e voçoroca em forma de U, que são formadas quando as camadas mais profundas são mais facilmente erodidas que as de superfície, como em solos com B textural, onde o teor de argila em sub-superfície é maior comparativamente às camadas superiores. Portanto, são de mais difícil controle, requerendo uma atenção especial quanto a medidas para sua conservação.

O processo erosivo tem como reflexo o assoreamento de corpos d'água, que podem levar a condições de trofismo das águas, sendo a eutrofização a condição essencial para florações de algas potencialmente tóxicas aos seres humanos. Assoreamento é o aporte de material sólido do solo (especialmente areia, silte e argila) para dentro dos corpos hídricos. A deposição será maior ou menor em função da dinâmica de circulação das águas. Independentemente, o assoreamento prejudica seriamente a movimentação natural da água, ocasionando muitas enchentes de grandes proporções. O uso do corpo d'água fica comprometido e tem seu período de vida útil significativamente diminuído.

JORGENSEN (1989) compilou alguns estudos sobre estimativas de exportação de P a partir de diferentes substratos geológicos, considerando distintos usos de solo (QUADRO 04). O estudo, embora não realizado sob condições e bioclimas tropicais, demonstra a maior susceptibilidade a processos erosivos e de arraste dos materiais de origem sedimentar comparativamente a materiais de origem ígnea, relacionada obviamente às características de textura e dureza (consistência) dos diferentes agregados cristalinos.

QUADRO 04- VALORES DE EXPORTAÇÃO DE P-TOTAL ( $\text{mg m}^{-2} \text{ano}^{-1}$ )

|                              | Tipologia de Rocha |            |
|------------------------------|--------------------|------------|
|                              | ÍGNEA              | SEDIMENTAR |
| <b>Drenagem de florestas</b> |                    |            |
| Intervalo                    | 0,7 - 9            | 7 - 18     |
| Média                        | 4,7                | 11,7       |
| <b>Florestas + Pastos</b>    |                    |            |
| Intervalo                    | 6 - 12             | 11 - 37    |
| Média                        | 10,2               | 23,3       |
| <b>Áreas agrícolas</b>       |                    |            |
| Cítrica                      | 18                 |            |
| Pastos                       | 15 - 75            |            |
| Áreas de cultivo             | 22 - 100           |            |

FONTE: JORGENSEN (1989).

Outro fator avaliado neste estudo foi o uso e manejo do solo, evidenciando também a alta susceptibilidade das áreas agrícolas, especialmente as com culturas de ciclo anual, que requerem intervenções freqüentes de preparo de solo e condução de tratamentos culturais, comparativamente a áreas florestadas e/ou com culturas permanentes

### 2.3.8 Fluxo de Sub-superfície

Embora, muito menos significativo que o escoamento superficial e a percolação de água entre o perfil de solo e o freático, o fluxo de sub-superfície pode assumir uma importância bastante significativa no balanço do escoamento, principalmente em argissolos e solos com textura predominantemente arenosa (CHOW, 1964). O fluxo de sub-superfície pode solubilizar e deslocar quantidade significativa de nutrientes.

Dificilmente as concentrações de P no fluxo de sub-superfície serão superiores a  $0,05 \text{ mg L}^{-1}$ , exceto nos locais ricos em rochas fosfatadas e/ou com elevados teores de matéria orgânica. As ligações de P com componentes orgânicos favorece seu deslocamento em profundidade, principalmente em solos com altos teores de material orgânico (NOVAIS & SMYTH, 1999).

Em trabalho de TAYLOR & KILMER (1980), já mencionado anteriormente, avaliando fluxos sub-superficiais, verificaram que uma chuva

que promova um escoamento de sub-superfície de 10 cm de espessura necessita diluir apenas  $30\text{g P ha}^{-1}$  para promover uma concentração na água de aproximadamente  $0,03\text{ mg L}^{-1}$  (nível base médio para considerar o ambiente eutrófico, segundo VOLLENWEIDER, 1968). Se ainda, o material erodido e arrastado fosse considerado, esta concentração poderia ser alcançada com um valor a ser diluído, provavelmente bem menor. Isto fortalece a importância de estudos litopedológicos, especialmente em se tratando de eutrofização de ambientes aquáticos. Em estudo de UUSITALO et al. (2001) foram observados fluxos de sub-superfície na ordem de  $47\text{-}79\text{ mg L}^{-1}$  para P-particulado lábil.

## 2.4 FÓSFORO EM ÁGUA

### 2.4.1 Fatores de Influência sobre a Dinâmica em Água

Diversas variáveis atuam sobre o equilíbrio o influenciam o dinamismo de P nos ecossistemas aquáticos. Todos estes fatores interagem e são influenciadores das concentrações. Com certa dificuldade é possível quantificar a influencia da maioria destas variáveis, e relacioná-las em um balanço de massa. Isto permite subsidiar melhor o controle da qualidade dos mananciais e principalmente o auxílio à tomada de decisões. Os parâmetros comumente usados para o monitoramento de lagos e reservatórios podem ser agrupados em (BOLLMANN, CARNEIRO & PEGORINI, 2005):

- Físicos: luz solar, temperatura, turbidez, transparência, material particulado e cor;
- Químicos: oxigênio dissolvido, salinidade, potencial hidrogeniônico, alcalinidade, carbono, teor de nutrientes (principalmente compostos de nitrogênio e fósforo), metais pesados e sólidos, entre outros;
- Bióticos: as principais comunidades bióticas podem ser apresentadas como sendo o fitoplâncton, zooplâncton, ictiofauna, crustáceos e invertebrados aquáticos;
- Hidrológicos: Área superficial (que afeta uma série de importantes relações, dentre as quais pode-se citar a razão entre a área superficial e seu perímetro, a porcentagem do volume total de água que é influenciado pela luz solar e a razão da área da bacia com a área do lago), descargas líquidas (que influem no padrão de circulação da água nos corpos d'água), o tempo de retenção e concentração hídricos, a flutuação do nível da água no reservatório, a profundidade e a continuidade do seu espelho d'água;

- Geomorfológicos: tipo e a extensão da cobertura vegetal da bacia, o tipo de solo e material de origem geológica, área e localização dos aglomerados urbanos, a existência de matas ciliar e ripária e a evolução da paisagem;
- Climáticos: fatores de clima, como precipitação, temperatura, radiações, umidade relativa;
- Morfométricos: há que se considerar ainda os parâmetros morfométricos, especialmente volume útil, profundidade e extensão de lâmina de água.

A interação destes parâmetros rege os ciclos bioquímicos do sistema, assim como, a variabilidade estacional e espacial condiciona a organização da comunidade aquática.

Como principal fator para a deterioração da qualidade das águas, a partir do aporte de elementos orgânicos e inorgânicos da área de contribuição da bacia, destaca-se o carreamento de elementos químicos das áreas urbanizadas, através dos esgotos lançados nos rios com ou sem tratamento parcial e as atividades agropecuárias sem o devido rigor técnico nas práticas de manejo e controle. O carreamento de elementos químicos do solo agrícola pelas chuvas geralmente é bastante significativo. O transporte de material particulado (areia, silte e argila) da área de drenagem da bacia é relacionado às condições particulares de erosão do solo (em função do uso e manejo) e do regime de chuvas.

#### **2.4.2 Dinâmica e Formas de Fósforo em Água**

Os solos, rochas e minerais são fontes de contínua liberação de fósforo em áreas de drenagem de bacias. Muitas vezes, mesmo com a minimização das fontes antrópicas, os teores observados e solubilizados no meio líquido, pelas características naturais da área de influência, por si só são suficientes para manutenção das condições de trofismo em um determinado sistema.

A interação da água com as rochas e as intervenções climáticas tem grande influência sobre a concentração do P e outros elementos químicos

dissolvidos em função das diferentes composições de textura, mineralogia e, ainda, no dinamismo dos processos. Os principais processos que interagem no sistema são principalmente as reações de oxi-redução, de hidratação e desidratação, as que envolvem diretamente os carbonatos, e as de hidrólise de silicatos. Obviamente as reações que envolvem a biota também são significativas sobre o sistema. Basta considerar a fotossíntese, que afeta as concentrações de  $O_2$  e  $CO_2$ , entre outras várias reações bióticas de grande importância como a fermentação.

Mesmo imóvel ou fixado o P pode ser carregado aos corpos d'água. Os processos de tração, suspensão e solubilização podem transportar praticamente todas as formas fosfatadas, cada qual imprimindo características típicas de deposição no sistema. Devido à forte afinidade do P com os materiais constituintes do solo, especialmente aluminossilicatos, este elemento apresenta uma baixa mobilidade, conseqüentemente, pequenas perdas por lixiviação, sendo o escoamento superficial e erosão as principais formas de transporte do P aos cursos d'água.

Existem várias classificações para as diferentes formas químicas do P presentes na água. Fundamentalmente: P-particulado inorgânico, P-particulado orgânico, P-dissolvido e P-total. Uma classificação bastante utilizada foi a proposta por STUMM & MORGAN (1981) – QUADRO 05, entretanto, apesar de quimicamente aceitável, do ponto de vista fisio-ecológico, é pouco acurada, visto que não distingue, entre as formas solúveis, o fosfato assimilável pelos produtores primários.

QUADRO 05 – PRINCIPAIS FORMAS DE P NOS ECOSISTEMAS AQUÁTICOS.

| <b>Fósforo</b>    | <b>Formas Solúveis</b>  | <b>Formas Insolúveis</b>   |
|-------------------|---|--|
| <b>Inorgânico</b> | $H_2PO_4^-$ , $HPO_4^{2-}$ , $PO_4^{3-}$ (ortofosfatos)<br>$FeHPO_4^+$ (fosfato férrico)<br>$CaH_2PO_4^+$ (fosfato de cálcio) | Complexos fosfato-argilas<br>Complexos metal-hidróxidos<br>Minerais (ex: apatita – $Ca_{10}(OH)_2(PO_4)_6$ ) |
| <b>Orgânico</b>   | Compostos orgânicos dissolvidos:<br>fosfatases, fosfolipídios, inositol,<br>fosfoproteínas, etc.                              | Fósforo complexado a matéria orgânica  |

FONTE: STUMM & MORGAN (1981).



Atualmente, grande parte dos pesquisadores tem utilizado uma classificação mais sucinta, que agrupa as várias formas de P em água em:

- fósforo particulado (P – particulado);
- fósforo orgânico dissolvido (P – orgânico dissolvido);
- fósforo inorgânico dissolvido ou ortofosfato ou fosfato reativo (P – orto);
- fósforo total dissolvido (P – total dissolvido);
- fósforo total (P – total).

As formas mais comuns de P em água são os ortofosfatos ( $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ,  $\text{HPO}_4^{2-}$  e  $\text{PO}_4^{3-}$ ), que são formas inorgânicas solúveis. Entre os fatores que interferem na solubilização dos ortofosfatos, merecem destaque o potencial hidrogeniônico do meio (pH), o potencial de oxi-redução, a composição e o teor de matéria orgânica, a concentração dos metais (Al, Fe e Mn), a concentração dos carbonatos e sulfetos, além da concentração de cálcio (ESTEVEES, 1998).

A faixa de pH das águas continentais normalmente situa-se entre 5 e 8, desta forma, predominam as formas  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  e  $\text{HPO}_4^{2-}$ , com baixos teores do ânion  $\text{PO}_4^{3-}$ , que apenas tem significância para valores de pH superiores a 10. A concentração de ortofosfatos em água também depende da densidade e da atividade dos organismos aquáticos, especialmente do fitoplâncton e das macrófitas aquáticas que, durante seus processos metabólicos, podem assimilar grandes quantidades destes íons (ESTEVEES, 1998).

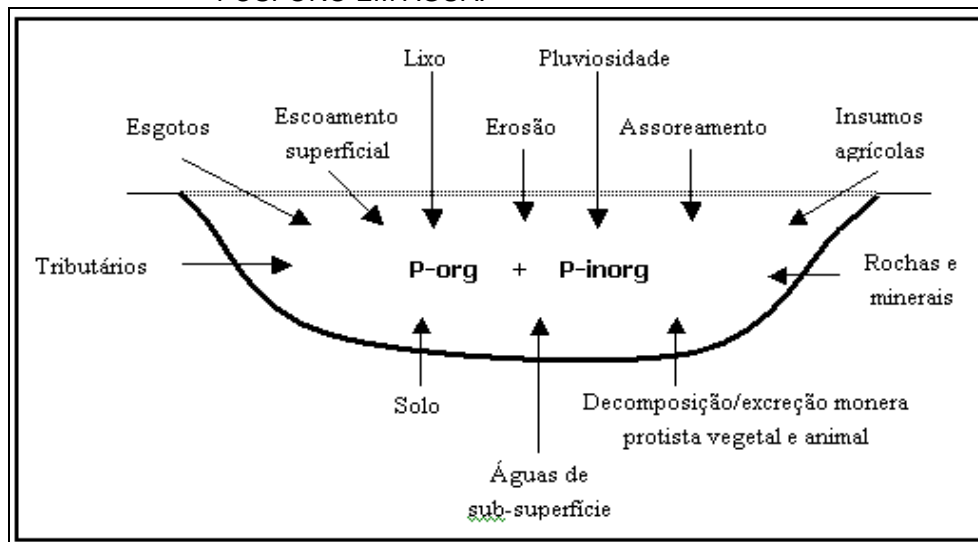
O consumo de P pelo fitoplâncton não difere de forma significativa entre ambientes lênticos e lóticos. Entretanto, microalgas cianobactérias, que são potencialmente tóxicas, preferem ambientes lênticos, ou no mínimo lóticos com remanso ou épocas de estiagem onde a velocidade de fluxo diminui, para que possam melhor se desenvolver. Elevações nas quantidades de biomassa fitoplanctônica freqüentemente são precedidas por altas concentrações de P. Posteriormente, entretanto, ocorrem decréscimos nos teores de ortofosfatos em razão do elevado consumo pelos organismos (BOLLMANN, CARNEIRO & PEGORINI, 2005). A necessidade intracelular de fosfato em cianobactérias é sete vezes menor que nitrogênio, entretanto, em razão da propriedade de alguns gêneros em fixar nitrogênio atmosférico e também do armazenamento de P na célula, suficientes pra até 3 ou 4 divisões celulares (CHORUS & MUR,

1999), freqüentemente o P é o principal fator limitante ao desenvolvimento algal. Desta forma, geralmente o crescimento algal não apresenta relação próxima com os teores dos ortofosfatos dissolvidos. EKHOLM (1998) verificou que aproximadamente 5% do P particulado da água foi assimilado por algas em teste. Em lagos tropicais e subtropicais, devido à alta temperatura, o metabolismo dos organismos aumenta consideravelmente, fazendo com que estes fosfatos sejam ainda mais rapidamente assimilados e incorporados à biomassa (ESTEVES, 1998). Isto explica a baixa concentração de ortofosfatos em lagos tropicais, excetuando-se os constantemente eutrofizados. Segundo JANSSON; OLSSON; PETTERSSON (1988) as enzimas fosfatases alcalinas catalizam a lise de inúmeros compostos orgânicos contendo P, gerando álcoois e ortofosfatos, estes últimos, prontamente disponíveis a biota aquática. Altos valores destas fosfatases em água indicam a possibilidade de P-orgânico ser rapidamente hidrolizado a fosfatos. Portanto, onde há ocorrência P-orgânico e fosfatases alcalinas em abundância, há grande predisposição para a disponibilização de ortofosfatos ao meio líquido.

Além das variáveis físicas, químicas e biológicas que afetam a disponibilidade do P nos ambientes aquáticos, cabe ressaltar a importância dos fatores climáticos, como temperatura, precipitação, luminosidade e regime de ventos sobre a ciclagem de nutrientes do ambiente aquático, além de uma série de outras variáveis demonstradas na Figura 06. De maneira bastante genérica, podemos citar a temperatura influenciando a densidade da água, a precipitação atuando sobre o fluxo hídrico, a luminosidade afetando a produção de biomassa e em ambientes lênticos, o regime de ventos influenciando o processo de estratificação e desestratificação térmica das massas de água (ESTEVES, 1998; BOLLMANN, CARNEIRO & PEGORINI, 2005; FERREIRA et al., 2005).

Os ortofosfatos dissolvidos são quantitativamente insignificantes se comparados às demais frações. Os ortofosfatos estão estreitamente associados à intensidade de atividade de organismos, tais como fitoplânctons e macrófitas aquáticas, que podem assimilar grandes quantidades do íon durante a fotossíntese. Muito embora, atividades agropecuárias e escoamentos superficiais de áreas urbanas possam ser bastante significativos (ESTEVES, 1998).

FIGURA 06 – FATORES DE INFLUÊNCIA SOBRE AS CONCENTRAÇÕES DE FÓSFORO EM ÁGUA.



FONTE: BOLLMANN, CARNEIRO & PEGORINI (2005)

### 2.4.3 Fatores Intervenientes com a Disponibilidade de P em Água

As considerações apresentadas para a química de P em água referem-se a ambientes lênticos, lóticos e intermediários, considerando que os processos de estratificação química e física, importantes na dinâmica de P, ocorrem principalmente em ambientes lênticos.

O P é assimilado principalmente na forma de ortofosfato e é liberado para o meio também nesta forma através da hidrólise de compostos orgânicos excretados pelos microorganismos, aporte químico exógeno, autólise e mineralização da matéria orgânica. O P liberado pode ser novamente assimilado, pode permanecer em solução temporariamente ou ficar retido no material particulado suspenso e dissolvido via precipitação química ou reações de adsorção. Quando ocorre sedimentação do material particulado, este tem um importante papel no ciclo do fósforo atuando principalmente como um ambiente de retenção. No entanto, sob certas condições, os sedimentos podem liberar nutrientes para a massa líquida, atuando como uma fonte interna de fósforo, dificultando, por exemplo, a recuperação de um ambiente aquático após o corte do aporte externo de nutrientes.

A saturação de  $O_2$ , juntamente com a temperatura e a densidade da água, são os principais fatores que afetam a disponibilidade dos ortofosfatos, além da concentração iônica de vários sais e elementos metálicos, especialmente Fe, Al e Ca.

Quando há estratificação térmica da água, levando à subdivisão de camadas, conseqüentemente, ocorre também estratificação química. Desta forma, os extratos superiores caracterizam-se, pela proximidade com a atmosfera, em ambientes mais oxidantes, comparativamente aos extratos inferiores, mais redutores. Nesta condição prevalece no hipolímnio íons e complexos hidratados de Fe  $[Fe(OH)(H_2O)_n]^{n+}$  sob a forma reduzida  $Fe^{2+}$ , que neste estado de oxidação, tem pouca afinidade com os ortofosfatos, permitindo com que fiquem solúveis no meio. Sob a condição aeróbia de ambiente, o Fe encontra-se na forma oxidada ( $Fe^{3+}$  em solução ou complexado) onde tem a taxa de co-precipitação com ortofosfatos aumentada significativamente. Portanto, a saturação de oxigênio influencia diretamente as concentrações de Fe reativo, que por sua vez, tem alta afinidade com os ortofosfatos. Por outro lado, o Fe tem facilidade de reação com sulfetos do hipolímnio ( $H_2S$ ), reduzindo ainda mais a concentração de Fe reativo (ESTEVES, 1999; BOLLMANN, CARNEIRO & PEGORINI, 2005).

A distribuição vertical dos cátions e ânions na coluna d'água também depende da ocorrência ou não de estratificação térmica. Quando o perfil não se encontra estratificado, os íons dissolvidos distribuem-se de forma relativamente homogênea na coluna. Quando há estratificação, ocorre uma tendência de maior concentração na região hipolímica. Os íons  $Al^{3+}$ ,  $Mn^{2+}$  e  $Mn^{3+}$ , em solução ou precipitados sob a forma de óxidos e hidróxidos, podem co-precipitar os ortofosfatos, sendo que este processo se torna mais efetivo em pH inferior a 5,0. Em pH mais elevado, os cátions  $Ca^{2+}$  e  $Mg^{2+}$  também são bastante significativos quanto à ligação com P reativo, constituindo precipitados estáveis e de pouca solubilidade (BOLLMANN, CARNEIRO & PEGORINI, 2005).

Para hipolímnicos aeróbios, a camada de oxidação que se forma na superfície do sedimento é fundamental para a manutenção do P retido no sedimento. Porém, a intensidade de co-precipitação depende diretamente da concentração de  $Fe^{3+}$  e  $PO_4^{3-}$  no meio. Segundo ESTEVES (1998), quando a

concentração de íons  $\text{Fe}^{3+}$  for superior a de íons  $\text{PO}_4^{3-}$  ocorre a totalidade de precipitação dos ortofosfatos; por outro lado, quando a concentração de  $\text{Fe}^{3+}$  for igual ou inferior a de íons  $\text{PO}_4^{3-}$  os Ortofosfatos não são inteiramente precipitados, permanecendo parte em solução, mesmo em condições de disponibilidade de Oxigênio no meio.

Assim, a precipitação de P pode ser freqüente em corpos d'água desde que seja mantido meio aeróbico. Nos tratamentos de água, vários floculantes são utilizados com boa eficiência na retenção de P, como os sais férricos e de Al, argilominerais e complexos alcalinos, como calcário e cales. Por exemplo, os sais férricos para que permaneçam complexados aos fosfatos necessitam de constante aeração para manter o Fe no estado férrico-oxidado. Para os materiais alcalinos, o  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  parece ter uma eficiência maior que os calcários na retenção de P, além de promover também uma precipitação com as células de cianobactérias, com o diferencial de não promover lise celular, diferentemente do sulfato de cobre.

O pH também pode influenciar a liberação de P, mesmo sob condições óxicas em ambientes lóticos e lênticos não-estratificados. Já em função da desestratificação pode ocorrer aumento da temperatura na superfície do sedimento, o que pode resultar em um aumento na taxa de liberação de P. A ressuspensão de P do sedimento para a coluna d'água pode ser bastante significativa, especialmente quando os aportes externos de P são minimizados. O sedimento requer condição aeróbica, onde há manutenção de camada de oxidação na zona interfacial água-sedimento, para que o P mantenha-se retido e com o mínimo de revolvimento, neste aspecto os peixes e bentos tem um papel significativo. De acordo com FILIPPELLI (1996) e BOERS (1998), a retenção do P em sistemas aquáticos inicia-se com a deposição de compostos particulados nos sedimentos. Efetivamente, a grande maioria dos processos hidroquímicos acontece no sedimento, tanto suspenso como sedimentado e na interface água-sedimento (ESTEVES, 1998; SANTOS, 2003, TUNDISI, 2000). Em seus estudos, STUMM E MORGAN (1996) e ESTEVES (1998) consideraram que a interface água-sedimento pode atuar como depósito permanente ou temporário de P e a sua liberação costuma ocorrer em ambientes anóxicos, sendo esta condição comumente observada em valores de potenciais de oxi-redução muito baixos, quando ocorre predominância do

íon ferroso ( $\text{Fe}^{2+}$ ), impossibilitando a precipitação de fosfato pelo  $\text{Fe}^{3+}$ , conforme já discutido anteriormente.

Além dos próprios fatores inerentes à água e ao sedimento que interferem na liberação ou complexação do P, outros aspectos como desenvolvimento de macrófitas aquáticas e fitoplâncton, densidade da comunidade zooplânctônica, distribuição populacional da ictiofauna, turbidez da água, podem ser também bastante significativos no dinamismo do fósforo na coluna d'água.

#### **2.4.4 Fatores de Clima**

Os aspectos climatológicos de uma região influenciam diretamente o corpo d'água seja de ambiente lântico ou lótico, provocando sensíveis alterações no seu metabolismo e equilíbrio.

Num período de maior precipitação pode ocorrer um aumento na turbidez e trofia em função do grande aporte de material que é carregado pelas chuvas para o corpo d'água. A temperatura pode afetar as taxas de evaporação e o dinamismo de plâncton e da do perfil d'água. Já o vento por sua vez pode provocar uma mistura na água, sobretudo em reservatórios, desestratificando a coluna d'água e/ou ocasionando uma ressuspensão de nutrientes das partes mais profundas

Existem inúmeras variáveis que atuam no balanço, entretanto, algumas com maior relevância, como chuva, e descargas pontuais. As fontes de influencia de origem não-antrópica serão discutidas mais especificamente:

##### **2.5.4.1. Pluviosidade:**

É fundamental para avaliar o aporte difuso de nutrientes em uma bacia, levar em conta as condições de clima, principalmente precipitação pluviométrica; antes, durante e depois das chuvas, considerando os fatores quantidade e intensidade.

As águas de chuva promovem o arraste de material particulado, como de material dissolvido. A intensidade de chuva, associada a propriedades químicas e físicas (textura) do solo, umidade e tipo de cobertura de solo, determina a força e magnitude do arraste de superfície. De acordo com estudos desenvolvidos em bacias hidrográficas dos Estados Unidos, o tipo de cultivo pode influenciar a parcela de P-solúvel que aporta aos corpos de água. Como forma de comparação, em áreas com 90% de cobertura florestal a concentração de fósforo solúvel na água da enxurrada superficial pode chegar a  $0,009 \text{ mg L}^{-1}$ , enquanto que em áreas com 90% de cultivo agrícola esta concentração pode chegar a  $0,071 \text{ mg L}^{-1}$  (SHARPLEY & HALVORSON, 1994).

#### 2.5.4.2. Radiação e Temperatura

Em relação ao objeto deste trabalho a importância da radiação se dá sob dois aspectos, ambos relacionados a sua incidência sobre a água: i) promoção de evaporação; e ii) efeitos sobre o ecossistema aquático.

A evaporação, dependendo da intensidade de radiação e condições de nebulosidade, pode ser bastante significativa. A evaporação somada à transpiração responde por grande parte do vapor d'água levado a atmosfera. A sublimação é pouca significativa.

Da radiação que atinge a superfície da água, parte penetra e parte é refletida, voltando para a atmosfera. A quantidade de radiação refletida depende das condições da superfície da água, que pode ser plana ou ondulada, e principalmente, do ângulo de incidência da radiação sobre esta.

Ao penetrar na coluna d'água, a radiação sofre alterações significativas, tanto na sua intensidade quanto na sua qualidade espectral. Estas alterações dependem de vários fatores, especialmente quantidade de material dissolvido e quantidade de material em suspensão. A primeira alteração sofrida é a mudança de direção devido à refração provocada pela redução da velocidade ao penetrar no meio líquido. Em seguida, parte da radiação é absorvida e transformada em outras formas de energia, por exemplo, química pela fotossíntese e calorífica pelo aquecimento da água. Outra parte da radiação sofre dispersão devido ao "choque" com partículas suspensas ou dissolvidas na água. Assim, a absorção e a dispersão são os dois fatores principais,

responsáveis pela atenuação da radiação com a profundidade nos ecossistemas aquáticos.

Em relação ao fósforo, a temperatura da água afeta a taxa de liberação deste do sedimento para a coluna d'água quando ocorre estratificação térmica com hipolímnio anóxico, como já foi discutido.

Nos ecossistemas aquáticos continentais, a quase totalidade da propagação do calor ocorre por transporte de massa d'água, sendo a eficiência deste em função da ausência ou presença de camadas de diferentes densidades.

Em lagos que apresentam temperaturas uniformes em toda a coluna, a propagação do calor através de toda a massa líquida pode ocorrer de maneira bastante eficiente, uma vez que a densidade da água nessas condições é praticamente igual em todas as profundidades, sendo o vento o agente fornecedor da energia indispensável para a mistura das massas d'água.

Por outro lado, quando as diferenças de temperatura geram camadas d'água com diferentes densidades, que em si já formam uma barreira física, impedindo que se misturem, e se a energia do vento não for suficiente para misturá-las, o calor não se distribui uniformemente, criando a condição de estabilidade térmica. Quando ocorre este fenômeno, o ecossistema aquático está estratificado termicamente, conseqüentemente, os estratos formados com freqüência estão diferenciados física, química e biologicamente. A estratificação química, especialmente quando os teores de oxigênio disponível estão reduzidos no hipolímnio, é que então promovem a liberação de P para a coluna d'água.

#### 2.5.4.3. Vento

Os ventos são gerados pela diferença de temperatura da terra e das águas, das planícies e das montanhas, das regiões equatoriais e dos pólos do planeta.

A quantidade de energia disponível no vento varia de acordo com as estações do ano e as horas do dia. A topografia e a rugosidade do terreno também têm grande influência na distribuição de freqüência de ocorrência dos ventos e de sua velocidade em um local.



O principal impacto dos ventos sobre os ecossistemas aquáticos é a turbulência, conseqüentemente, reaeração e desestratificação térmica, afetando diretamente a composição físico-química da coluna d'água, além de influenciar o desenvolvimento de microrganismos fitoplanctônicos. Desta forma, a intensidade da rajada tem grande relevância na hidrodinâmica do ecossistema. A temperatura da água também é afetada pelo vento.

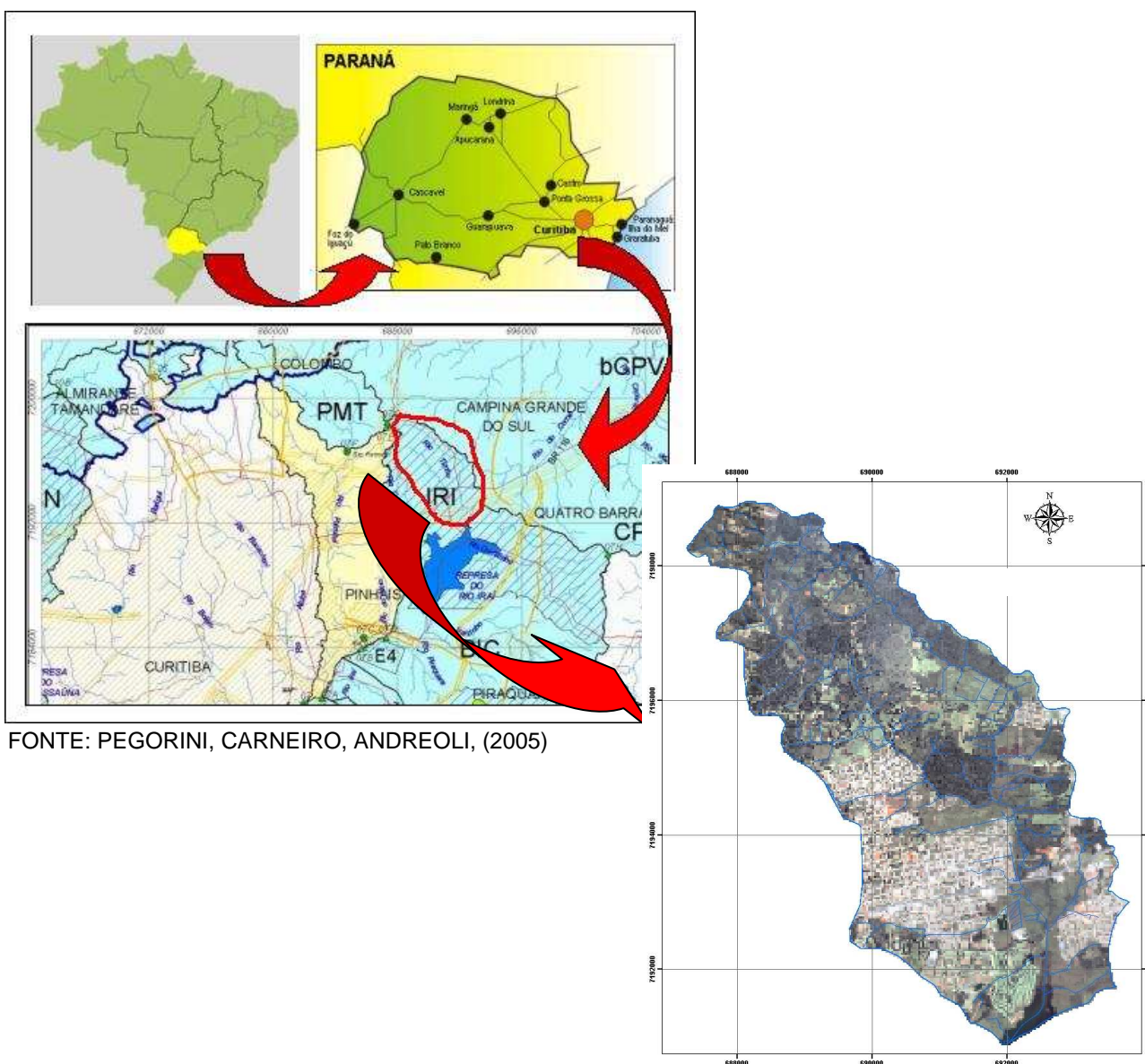
### 3. MATERIAL E MÉTODOS

#### 3.1 CARACTERIZAÇÃO DA ÁREA DE ESTUDO

##### 3.1.1 Localização

A área da bacia do rio Timbu tem 25,685 km<sup>2</sup>, e localiza-se entre as coordenadas: oeste 49°00' e 49°35' e sul 25°20' e 25°46', centro-sul do primeiro planalto paranaense, abrangendo parte dos municípios de Campina Grande do Sul/PR e Quatro Barras/PR, região da Grande Curitiba (FIGURA 07).

FIGURA 07 – LOCALIZAÇÃO DA BACIA DO RIO TIMBU.



FONTE: PEGORINI, CARNEIRO, ANDREOLI, (2005)

Os compartimentos geológicos-geográficos de localização da bacia, em ordem hierárquica são: Primeiro Planalto Paranaense → Bacia sedimentar de Curitiba → Bacia do rio Iraí → Bacia do rio Timbu.

### **3.1.2 Geologia**

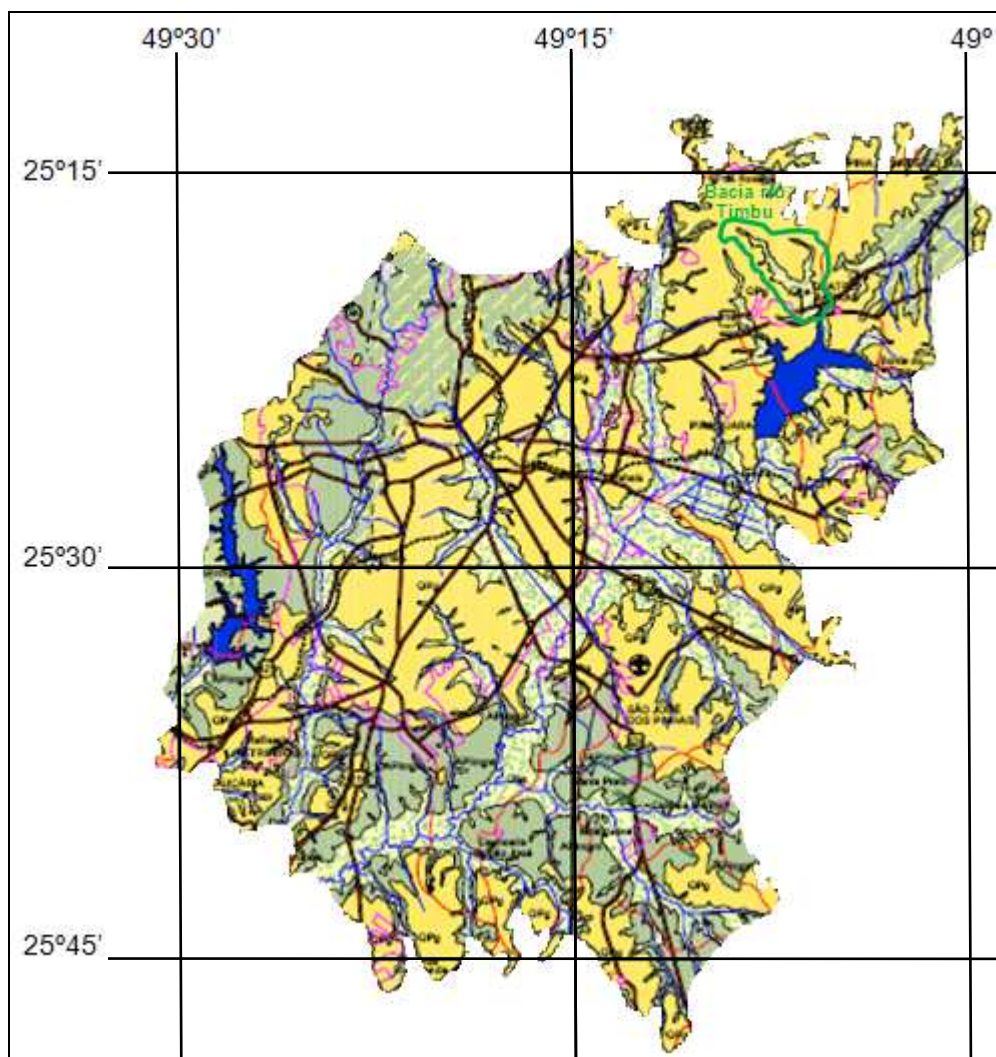
A unidade geológica em que está inserida a bacia do rio Timbu é a Formação Guabirota (BIGARELLA & SALAMUNI, 1962), associada à Bacia Sedimentar de Curitiba, além ainda, das deposições aluvionares próximas à calha do rio.

#### **3.1.2.1. Formação Guabirota**

Os sedimentos associados à Formação Guabirota, exceto os depósitos aluvionares recentes, constituem a bacia do rio Timbu, entretanto, a área de abrangência Formação Guabirota compreende 900 km<sup>2</sup>, grande parte na cidade de Curitiba, estendendo-se também para os demais municípios da região metropolitana (FIGURA 08). As espessuras máximas da Formação Guabirota são da ordem de 60 a 80 m na porção central da Bacia de Curitiba (BIGARELLA & SALAMUNI, 1962).





Os principais componentes litológicos da bacia do rio Timbu são os argilitos, seguidos pelos arcósios - lentes de areias arcoseanas, geralmente na porção basal. Há presença de sedimentos pelíticos, situados em sua maior parte na seqüência de topo. Aparecem ainda, os depósitos rudáceos (sedimentos grosseiros > 2,0 mm) e impregnações de carbonatos de cálcio (argilas carbonatadas, margas ou caliche) (BIGARELLA & SALAMUNI (1962); ARCHELA (1986), BECKER (1982); (FIGURA 09).

FIGURA 08 – ABRANGÊNCIA DA FORMAÇÃO GUABIROTUBA.



FONTE: MINEROPAR, 2007

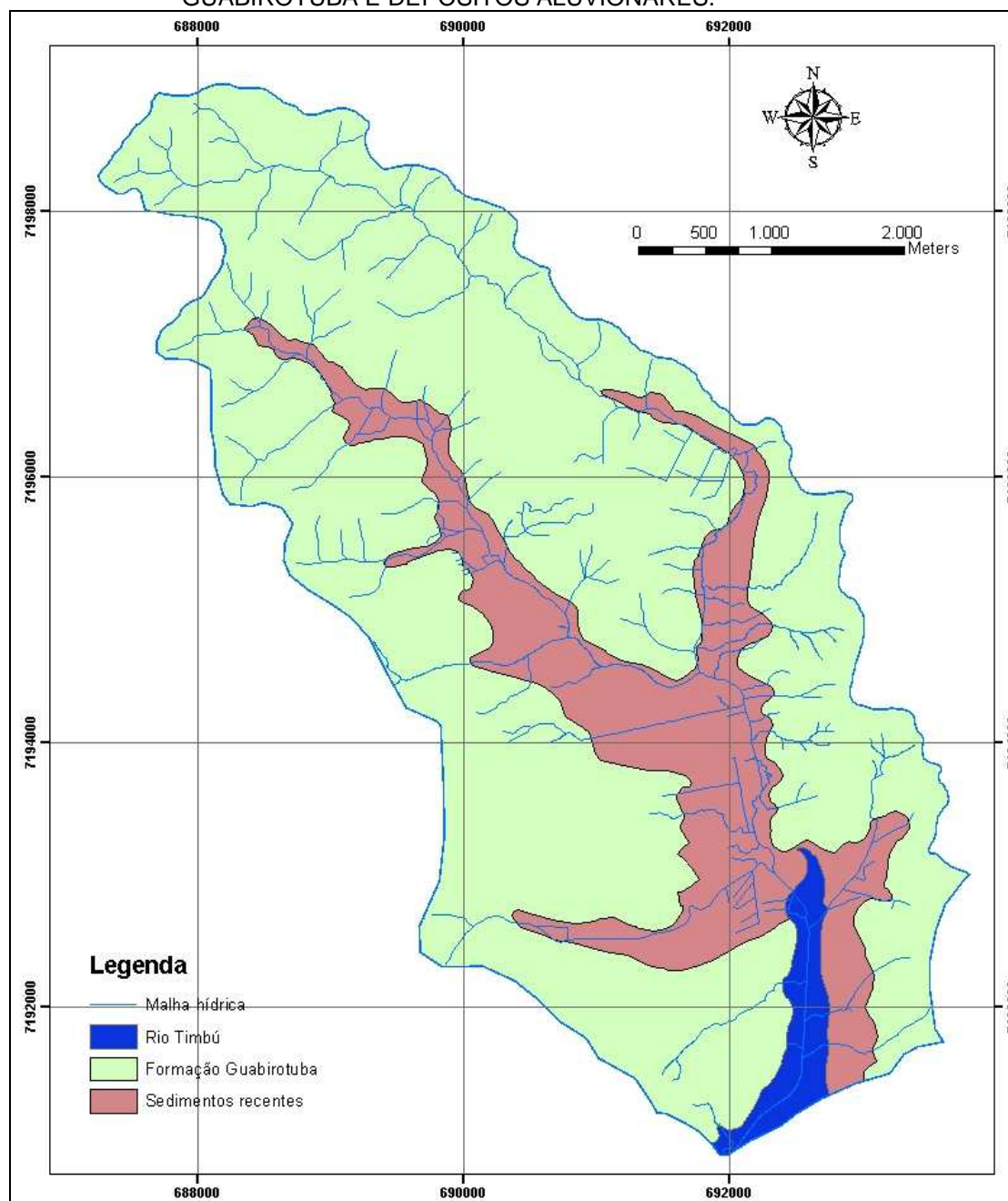
NOTA:

|   |                                |
|---|--------------------------------|
|  | Formação Guabirota;            |
|  | Complexo Gnáissico Migmatítico |
|  | Sedimentos recentes – aluviões |
|  | Bacia do rio Timbu             |

### 3.1.2.2. Os Aluviões

São depósitos de sedimentos recentes provenientes de deposição fluvial. Os sedimentos aluvionares ocorrem nas margens e áreas próximas ao leito do rio (FIGURA 09). Estes sedimentos são constituídos por argilas, siltes, areias e material orgânico, incluindo solos turfosos, com espessura máxima de 3m, e encontram-se em porções de terrenos mais elevadas comparativamente aos talwegues dos rios (BIGARELLA & SALAMUNI, 1962).

FIGURA 09 – DISPOSIÇÃO LITOLÓGICA NA BACIA DO TIMBU: FORMAÇÃO GUABIROTUBA E DEPÓSITOS ALUVIONARES.



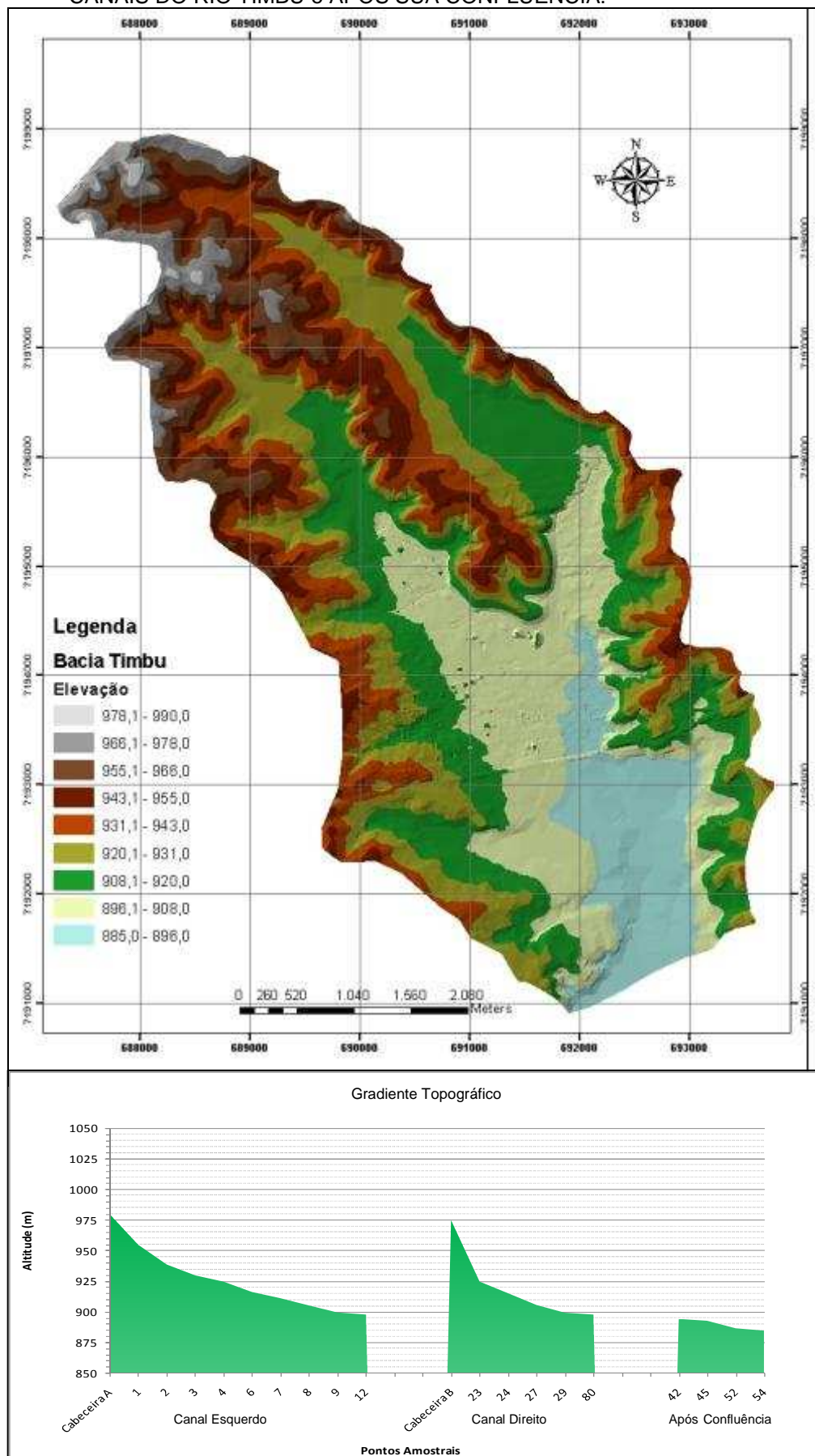
NOTA: informações da composição da Formação Guabirota por BIGARELLA & SALAMUNI (1962).

### 3.1.3 Altimetria

As altitudes da bacia do rio Timbu variam entre 885 e 990m am. Os canais esquerdo e direito que compõem o rio Timbu têm suas nascentes em altitudes semelhantes, entretanto, o talvegue do canal esquerdo é mais extenso, fazendo com que o declínio de altitude até a confluência seja percebido de forma mais branda (FIGURA 10).



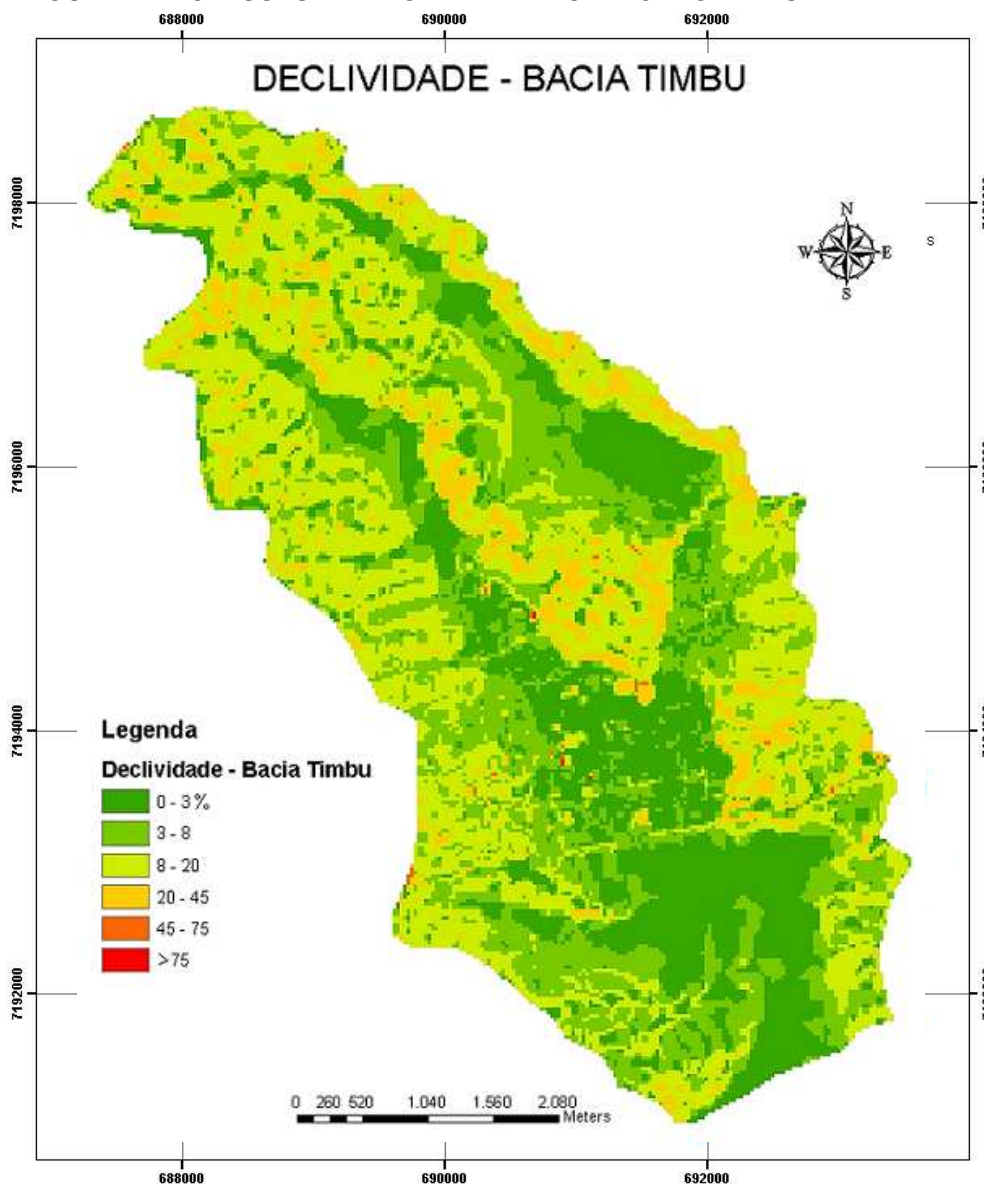
FIGURA 10 – ALTIMETRIA DA BACIA E GRADIENTE TOPOGRÁFICO DOS 02 PRINCIPAIS CANAIS DO RIO TIMBU e APÓS SUA CONFLUÊNCIA.



### 3.1.4 Relevo

São observadas todas as classes de relevo na bacia do rio Timbu (FIGURA 11). As áreas mais íngremes obviamente nas áreas de cabeceira. O 1/3 mais jusante, próximo ao reservatório, apresenta grande quantidade de área planas.

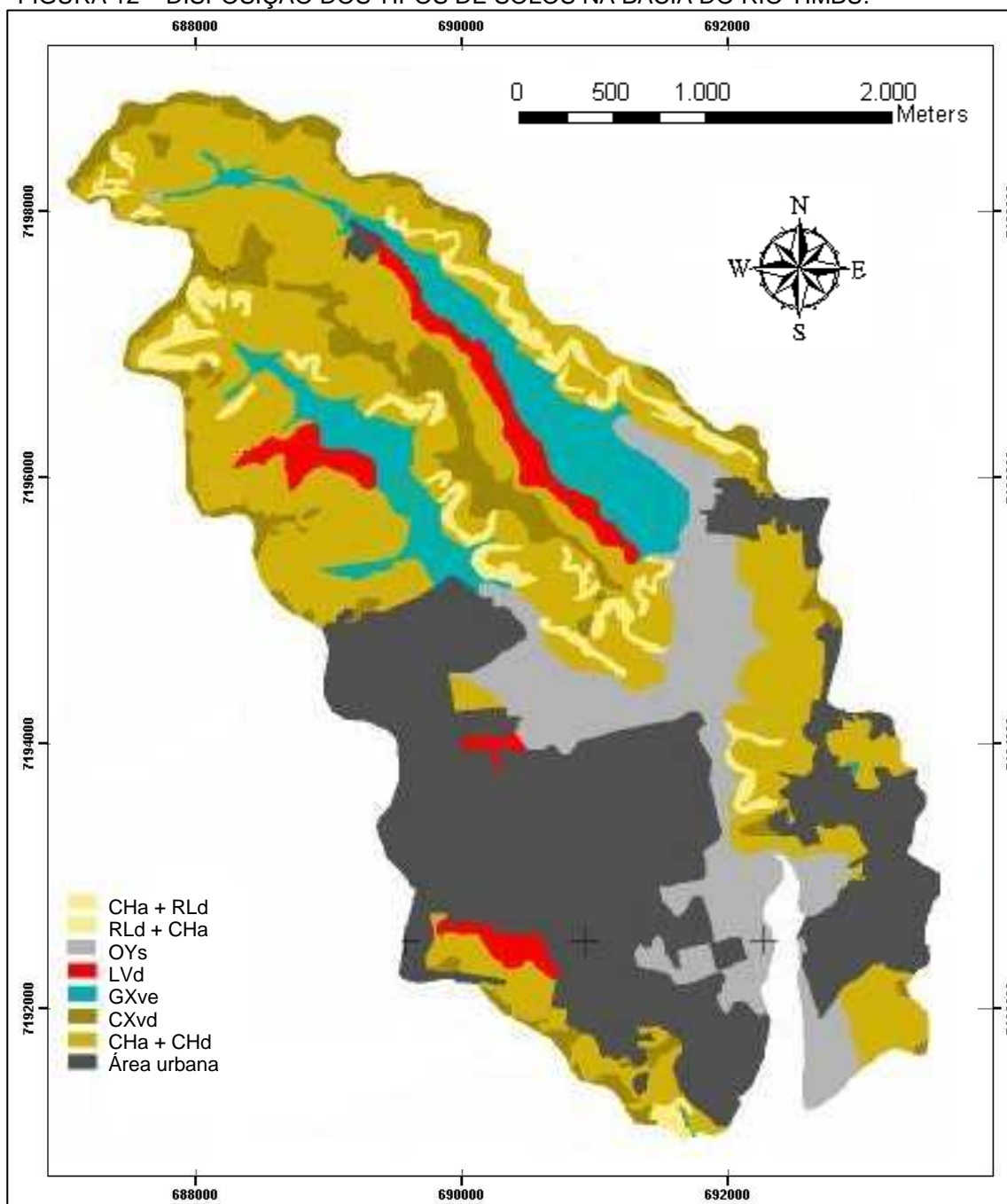
FIGURA 11 – CLASSES DE DECLIVE DA BACIA DO RIO TIMBU.



### 3.1.5 Solo

De acordo com LIMA (2005), a bacia do rio Timbu apresenta 10 tipologias principais de solos observando o 4º nível hierárquico da classificação atual (EMBRAPA, 1999), isolados ou em associações, podendo ainda, serem observadas inclusões, em diferentes intensidades (FIGURA 12).

FIGURA 12 – DISPOSIÇÃO DOS TIPOS DE SOLOS NA BACIA DO RIO TIMBU.



FONTES: LIMA (2005).

NOTA: Os solos apresentam a seguinte orientação e percentual de ocorrência (LIMA, 2005):

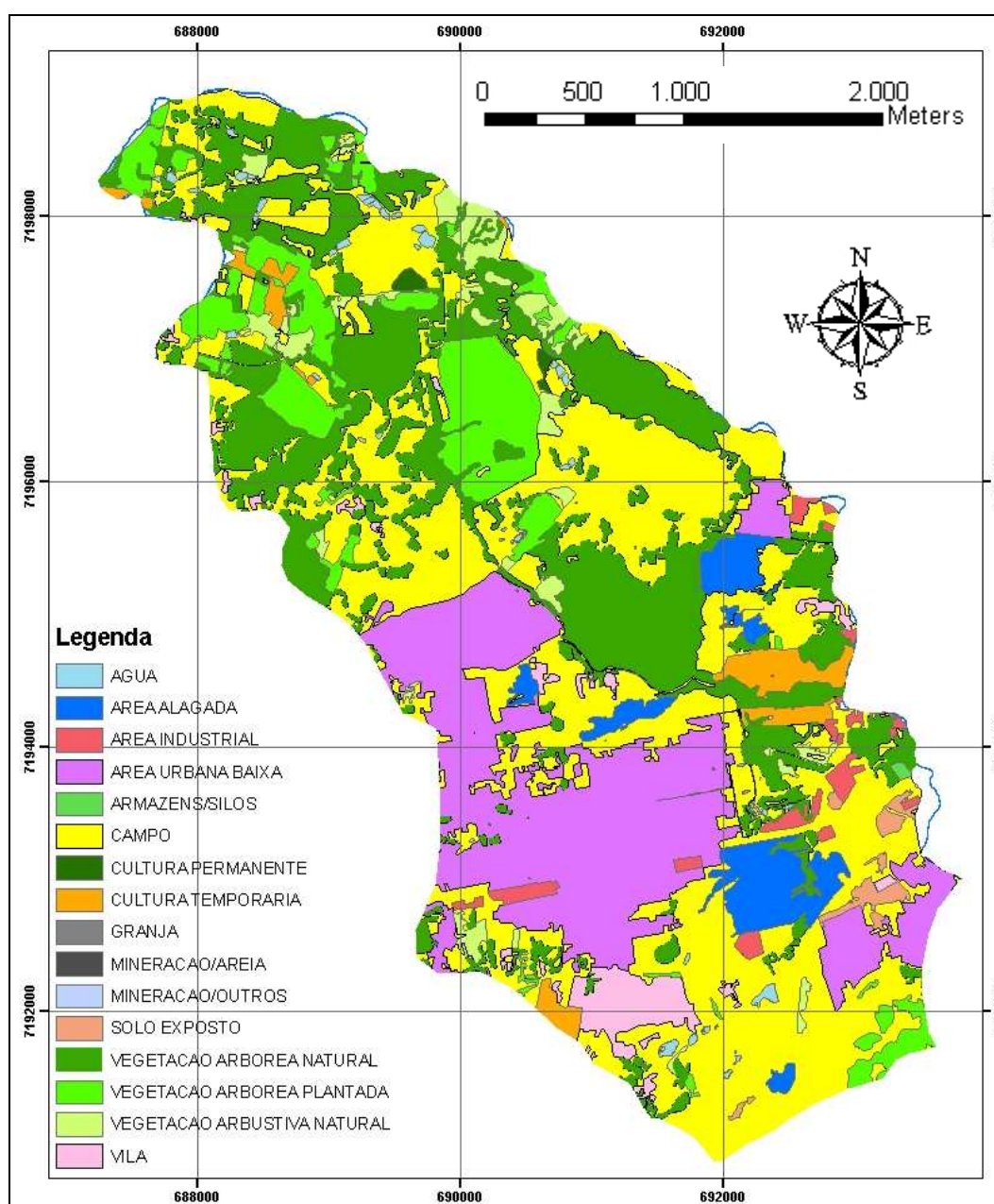
- CHa+RLd – associação Cambissolo Húmico Alumínico típico + Neossolo Litólico Distrófico típico ambos substrato argilito e arcósio = 4,5%;
- OYs – Organossolo Mésico Sápico típico = 11,93%;
- LVd – Latossolo Vermelho Distrófico típico = 3,23%;
- GXve – Gleissolo Háplico Ta Eutrófico típico = 7,2%;
- CXvd – Cambissolo Háplico Ta Distrófico típico substrato argilito = 6,75%;
- CHa+CHd – associação Cambissolo Húmico Alumínico típico + Cambissolo Húmico Distrófico típico ambos substrato argilito = 34,91%;
- Área urbana = 30,76 %;
- Água = 0,72%.



### 3.1.6 Uso e Ocupação do Solo

A área da bacia do rio Timbu apresenta vários tipos de uso, porém, fundamentalmente, é possível visualizar dois usos preponderantes: a) áreas com atividades relacionadas à agropecuária e b) áreas com progressivos processos de urbanização. As atividades industriais presentes na bacia são de caráter seco, sem emissão de resíduos líquidos. (FIGURA 13).

FIGURA 13– CARACTERIZAÇÃO DO USO E OCUPAÇÃO DO SOLO NA BACIA DO RIO TIMBU



FONTE: XAVIER, 2005

As atividades de mineração e de granja estão encerradas na bacia. De modo geral, a bacia apresenta-se bem preservada com significativas áreas compostas por campo nativo, vegetação de gramíneas, arbustos e árvores e culturas permanentes. Há muitas chácaras em ambos os canais, onde predominam campos e florestamentos naturais. Ocorrem algumas áreas com cultivos de *pinus* sp. As áreas com solo exposto são pouco expressivas.

As áreas com culturas temporárias, ou seja, culturas de ciclos curtos são as que demandam maior quantidade de fertilizantes, incluindo fosfatados. Estas áreas encontram-se na cabeceira do canal direito, com predomínio de cultivos de milho; e no terço final do canal esquerdo, antes da confluência, onde ascendem cultivos de gramas para jardinagem. Ambos os cultivos, demandam maiores cuidados quanto ao deslocamento de P ao curso de água.

Já as áreas urbanizadas (área urbana baixa e vila) indicam maior velocidade de escoamento em função da impermeabilização, promovendo significativos aportes iniciais de vazão.

As várzeas no canal direito estão bem preservadas, enquanto a área úmida no canal esquerdo encontra-se em processo de aterramento para urbanização.

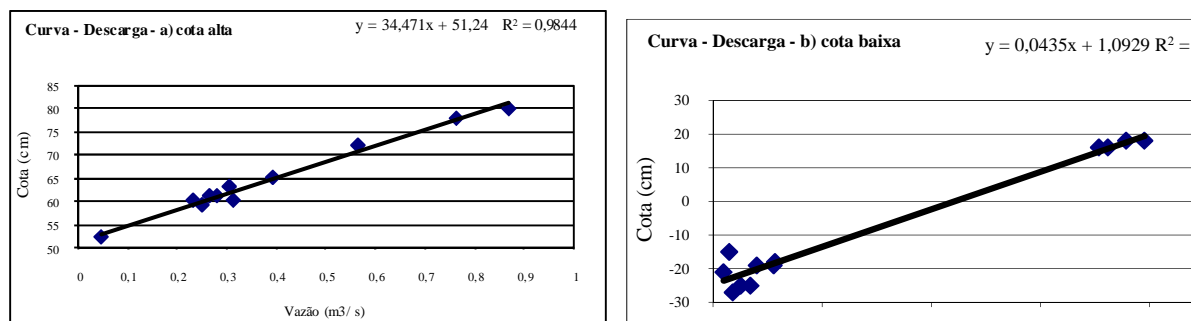
### 3.1.7 Hidrologia

A vazão média do rio Timbu no ponto de foz com o reservatório Iraí, segundo monitoramentos realizados pela Superintendência de Desenvolvimento de Recursos Hídricos e Saneamento Ambiental do Paraná – SUDERHSA, é  $0,43 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$  (PARANÁ, 2000).

No período compreendido entre março de 2003 e maio de 2004, BOLLMANN & ANDREOLI (2005) monitoraram o rio Timbu durante 14 meses e neste mesmo ponto de foz com o reservatório. Houve variações significativas nas variáveis cota e vazão, devido à sazonalidade e intervenções para

desassoreamento do rio. Os valores das vazões neste período são apresentados abaixo, através das curvas-chave estabelecidas (FIGURA 14).

FIGURA 14– VALORES DE VAZÃO E COTA NO RIO TIMBU NO PERÍODO DE MARÇO DE 2003 A MAIO DE 2004: a) COTAS ALTAS; b) COTAS BAIXAS



FONTE: BOLLMANN & ANDREOLI (2005)

### 3.1.8 Vegetação

#### 3.1.8.1. Composição florística

Segundo CURCIO et al. (2005), os capões que caracterizam o entorno do reservatório Irai (incluindo a bacia do rio Timbu) apresentam a seguinte composição florística: predomínio de 36 espécies, pertencentes a 24 famílias botânicas, onde *Myrtaceae* e *Fabaceae* apresentam o maior número de espécies; seis espécies pertencem ao ambiente com solos hidromórficos (hidrófilas), e as demais são espécies mesófilas (solos não-hidromórficos); (QUADRO 06).

QUADRO 06 - ESPÉCIES ARBÓREAS NATIVAS - LEVANTAMENTO FLORÍSTICO DE CAPÕES, ASSOCIADAS AO NÍVEL DE HIDROMORFIA DOS SOLOS – PINHAIS/PR.

| Famílias/Espécies                              | NOME COMUM         | H | SH | NH |
|--|--------------------|---|----|----|
| ANACARDIACEAE                                  |                    |   |    |    |
| <i>Lithraea molleoides</i> Engler              | bugreiro           |   | X  | X  |
| <i>Schinus terebinthifolius</i> Raddi          | aroeira -          |   | X  | X  |
| AQUIFOLIACEAE                                  |                    |   |    |    |
| <i>Ilex theezans</i> Mart.                     | caúna              |   |    | X  |
| ARAUCARIACEAE                                  |                    |   |    |    |
| <i>Araucaria angustifolia</i> (Bertol.) Kuntze | pinheiro-do-paraná |   |    | X  |

Continua...

Continua...

| Famílias/Espécies  | NOME COMUM              | H | SH | NH |
|--|-------------------------|---|----|----|
| ARECACEAE  |                         |   |    |    |
| <i>Syagrus romanzoffiana</i> (Cham.) Glassman                  | jerivá                  |   | X  | X  |
| ASTERACEAE   |                         |   |    |    |
| <i>Gochnatia polymorpha</i> (Less.) Cabrera                    | cambará                 |   | X  | X  |
| <i>Vernonia discolor</i> (Spreng.) Less                        | vassourão-preto         |   |    | X  |
| BIGNONIACEAE   |                         |   |    |    |
| <i>Tabebuia alba</i> (Cham.) Sandwith                          | ipê-amarelo             |   |    | X  |
| CANELLACEAE  |                         |   |    |    |
| <i>Capsicodendron dinisii</i> (Schwacke) Occhioni              | pimenteira              |   | X  | X  |
| ERYTHROXYLACEAE  |                         |   |    |    |
| <i>Erythroxylum argentinum</i> O. E. Schulz                    | cocão                   |   | X  | X  |
| EUPHORBIACEAE  |                         |   |    |    |
| <i>Sapium glandulatum</i> Pax                                  | leiteiro                |   | X  | X  |
| <i>Sebastiania commersoniana</i> (Baillon) L.B. Sm. R.J. Downs | branquilha              | X |    |    |
| FABACEAE   |                         |   |    |    |
| <i>Erythrina crista-galli</i> L.                               | corticeira-do-banhado** | X |    |    |
| <i>Erythrina falcata</i> Benth.                                | corticeira-do-mato      |   | X  | X  |
| <i>Machaerium stipitatum</i> Vog.                              | sapuva                  |   | X  | X  |
| FLACOURTIACEAE   |                         |   |    |    |
| <i>Casearia sylvestris</i> Sw.                                 | guaçatunga              |   | X  | X  |
| <i>Xylosma pseudosalzmannii</i> Sleumer                        | sucará                  | X | X  | X  |
| LYTHRACEAE   |                         |   |    |    |
| <i>Lafoensia pacari</i> St. Hil.                               | dedaleiro               |   |    | X  |
| MIMOSACEAE   |                         |   |    |    |
| <i>Mimosa scabrella</i> Benth                                  | bracatinga              |   |    | X  |
| MYRSINACEAE  |                         |   |    |    |
| <i>Myrsine coriacea</i> R.Br.                                  | capororoquinha          |   | X  | X  |
| <i>Myrsine umbellata</i> G. Don                                | capororooca             |   | X  | X  |
| MYRTACEAE  |                         |   |    |    |
| <i>Blepharocalyx salicifolius</i> (Kunth) O. Berg              | murta                   | X | X  |    |
| <i>Myrciaria tenella</i> (DC.) O. Ber                          | cambuí                  | X | X  | X  |
| <i>Campomanesia xanthocarpa</i> O. Berg                        | guabirobeira            |   | X  | X  |
| <i>Psidium cattleianum</i> Sabine                              | araçazeiro              |   | X  | X  |
| LAURACEAE  |                         |   |    |    |
| <i>Nectandra grandiflora</i> Ness & Mart. ex Ness              | canela-amarela          |   |    | X  |
| <i>Ocotea pulchella</i> Mart.                                  | canela-lageana          |   | X  | X  |
| PODOCARPACEAE  |                         |   |    |    |
| <i>Podocarpus lambertii</i> Klotz ex Endl.                     | pinheiro-bravo          |   | X  | X  |
| RUBIACEAE  |                         |   |    |    |
| <i>Rudgea jasminoides</i> (Cham.) Müll. Arg.                   | pimenteira              |   | X  | X  |
| RUTACEAE   |                         |   |    |    |
| <i>Zanthoxylum kleinii</i> (R.S. Cowan) P. G. Waterman         | mamica-de-cadela        |   |    | X  |
| SAPINDACEAE  |                         |   |    |    |
| <i>Allophylus edulis</i> Radlk. Ex Warm.                       | vacum                   |   | X  | X  |
| <i>Matayba elaeagnoides</i> Radlk.                             | miguel-pintado          |   |    | X  |
| SAXIFRAGACEAE  |                         |   |    |    |
| <i>Escallonia montevidensis</i> PC.                            | canudo-de-pito          | X | X  |    |
| SOLANACEAE   |                         |   |    |    |
| <i>Solanum granuloso-leprosum</i> Dunal                        | fumo-bravo              |   |    | X  |
| TILIACEAE  |                         |   |    |    |
| <i>Luehea divaricata</i> Mart.                                 | açoita-cavalo           |   | X  | X  |
| VERBENACEAE  |                         |   |    |    |
| <i>Vitex megapotamica</i> (Spreng.) Moldenke                   | tarumã                  |   |    | X  |

FONTE: CURCIO et al. (2005).

NOTA: H: hidromórfico; SH: semi-hidromórfico; NH: não-hidromórfico;

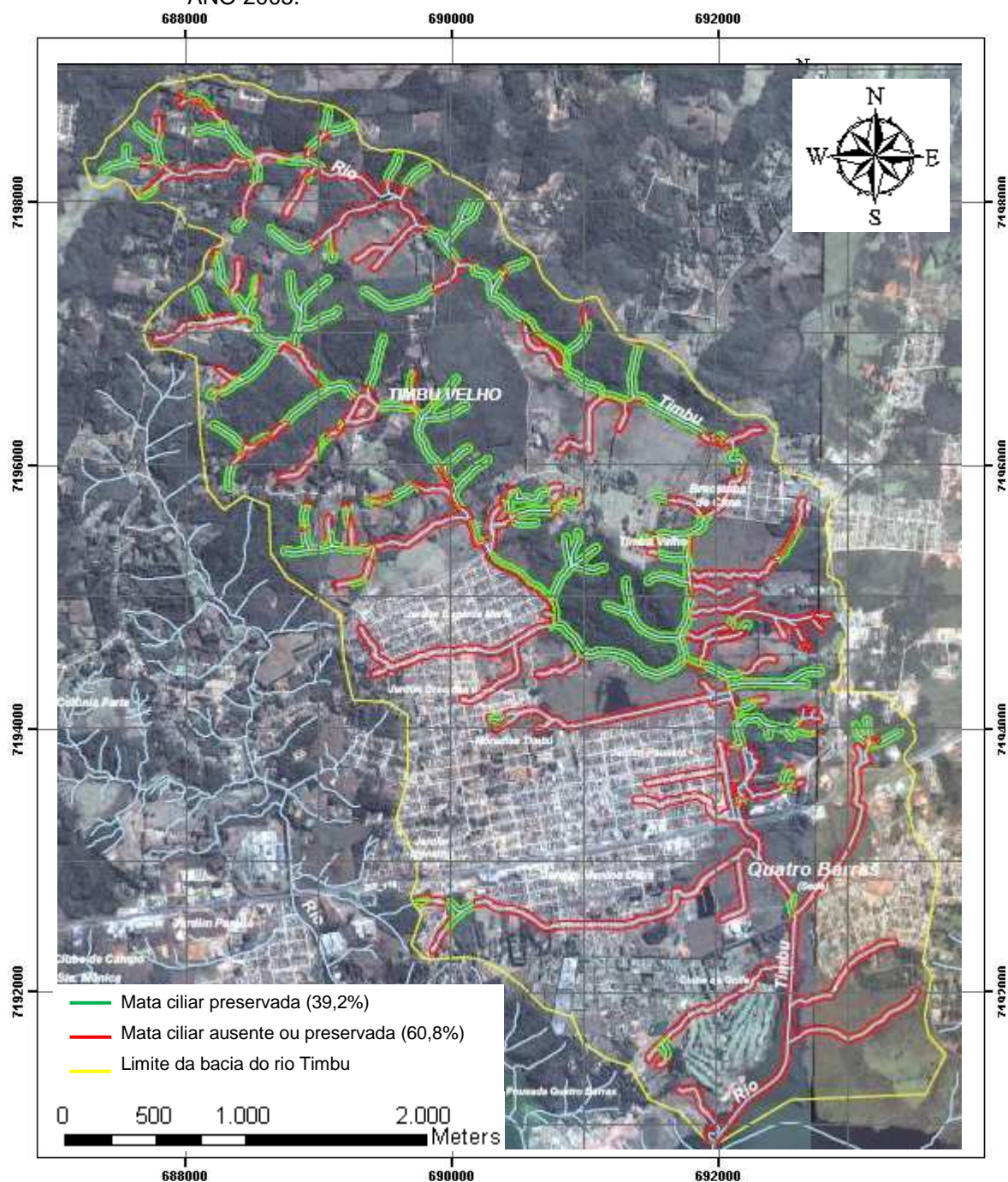
\*\* espécie encontrada somente em campos hidrófilos.



### 3.1.8.2. Mata ciliar

A bacia apresenta aproximadamente 39% de mata ciliar em bom estado de conservação, enquanto as áreas ciliares, com algum tipo de dano ou ausentes, representam cerca de 61% (FIGURA 15). As áreas mais deficitárias aparecem próximas as urbanizações.

FIGURA 15 – DISPOSIÇÃO E CONDIÇÃO DA MATA CILIAR NA BACIA DO RIO TIMBU – ANO 2005.



FONTE: SANEPAR (dados não publicados).

## 3.2 CARACTERIZAÇÃO DAS VARIÁVEIS CLIMÁTICAS

O clima é considerado Subtropical Úmido Mesotérmico (Cfb) – KÖEPPEN; sem estação seca definida e com tendência à concentração de chuvas nos meses de verão (SANEPAR, 2002).

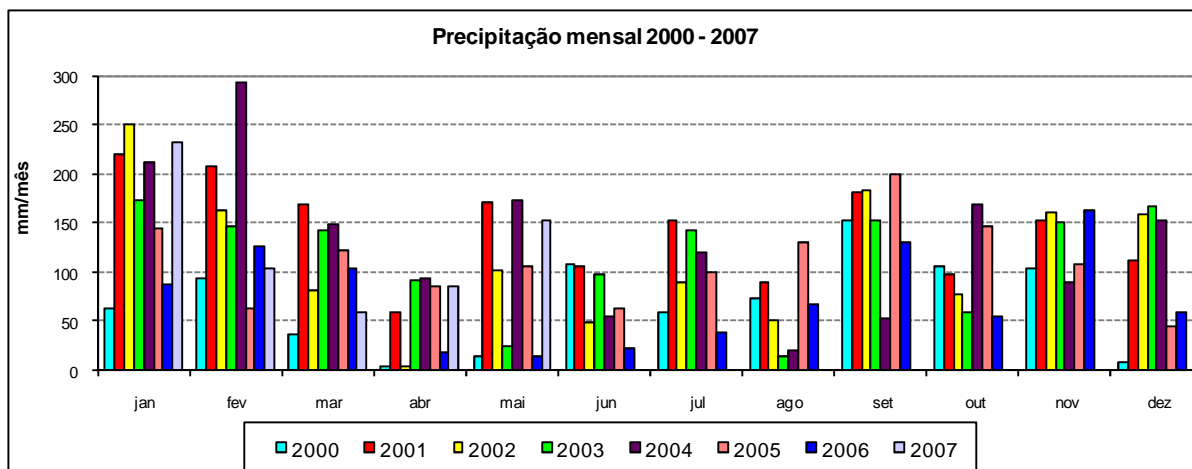
Os dados climáticos foram obtidos junto ao Instituto Tecnológico SIMEPAR (2007) com séries temporais horárias, diárias e mensais para o período de janeiro de 2000 a junho de 2007, para os seguintes parâmetros: temperatura média, máxima e mínima; radiação solar e precipitação. Foi obtida ainda, a intensidade de precipitação de cada evento de chuva, relacionando quantidade e duração.

### 3.2.1 Precipitação

A precipitação pluviométrica que ocorre na bacia do rio Timbu apresentou grande heterogeneidade para a série histórica 2000-2007, com comportamentos diferenciados a cada ciclo anual (FIGURA 16):

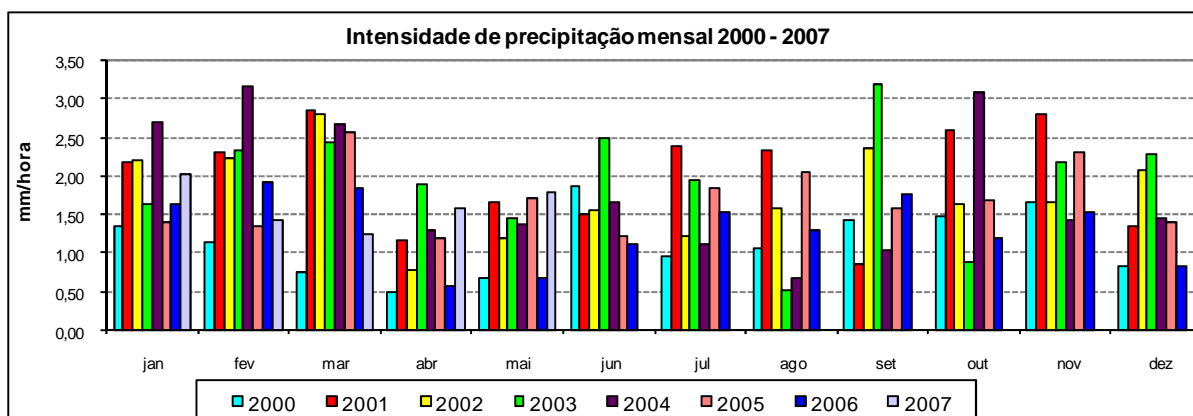
- mês mais chuvoso: janeiro com precipitação média de 174,20 mm;
- segundo mês mais chuvoso: setembro com precipitação média de 151,17 mm;
- terceiro mês mais chuvoso: fevereiro com precipitação média de 150,55 mm;
- mês menos chuvoso: abril, com precipitação média de 55,47 mm;
- O ano de 2001 apresentou os maiores índices pluviométricos.
- O ano de 2006 apresentou os menores índices pluviométricos (caracteristicamente um ano de seca);

FIGURA 16 - ÍNDICES PLUVIOMÉTRICOS PARA O PERÍODO DE JANEIRO DE 2000 A JUNHO DE 2007.



A intensidade de precipitação para o período 2000-2007, que representa a quantidade de chuva ocorrida em função do tempo de duração, apresentou os maiores valores nos períodos mais quentes, com intensidade média de 2,15 mm/h em março, 1,98 mm/h em fevereiro, 1,94 mm/h em novembro e 1,89 mm/h em janeiro, e valores mais baixos entre os meses abril e agosto (FIGURA 17).

FIGURA 17 - INTENSIDADE DE CHUVA MÉDIA MENSAL PARA O PERÍODO DE JANEIRO DE 2000 A JUNHO DE 2007.

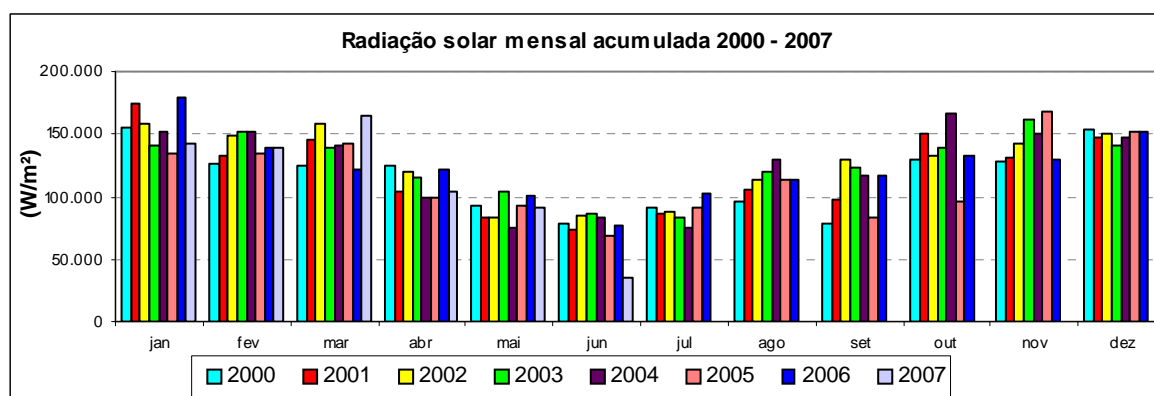


### 3.2.2 Radiação

Os maiores valores de radiação incidente acumulada para o período 2000-2007 ocorreram entre os meses outubro e março e os menores valores entre os meses abril e setembro. A maior variação observada ocorreu em função da época do ano, enquanto que, a variação para um determinado mês ao longo dos anos não foi muito significativa (FIGURA 18 – radiação acumulada mensal):

- mês com a maior radiação acumulada: janeiro -  $154.583 \text{ W m}^{-2}$
- mês com a segunda maior radiação acumulada: dezembro -  $148.945 \text{ W m}^{-2}$
- mês com a terceira maior radiação acumulada: novembro -  $144.287 \text{ W m}^{-2}$
- mês com a quarta maior radiação acumulada: março -  $142.264 \text{ W m}^{-2}$
- mês com a quinta maior radiação acumulada: fevereiro –  $140.598 \text{ W m}^{-2}$
- mês com a menor radiação acumulada: junho -  $73.281 \text{ W m}^{-2}$   
(desvio associado  $\pm 100 \text{ W m}^{-2}$ )

FIGURA 18 - RADIAÇÃO SOLAR ACUMULADA MENSAL PARA O PERÍODO DE JANEIRO DE 2000 A JUNHO DE 2007.



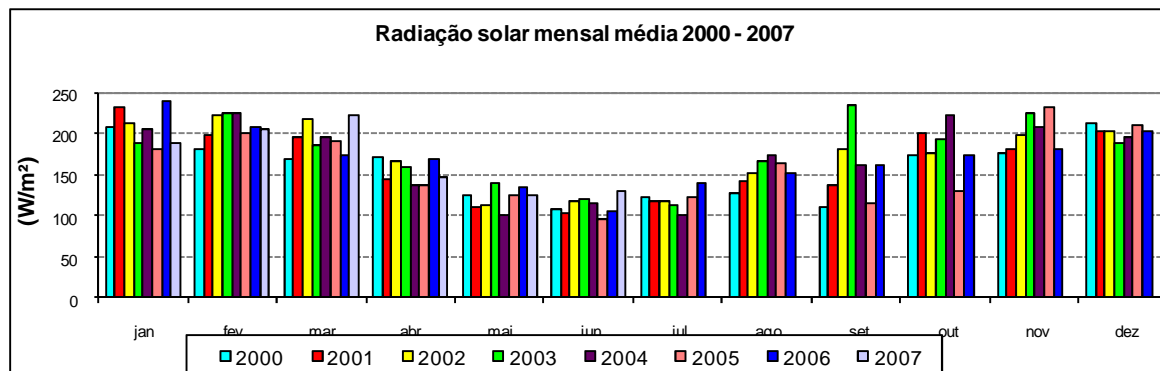
Já para a radiação média mensal, os meses que apresentam os maiores valores diferem daqueles que têm a maior acúmulo de radiação (FIGURA 19 – radiação média mensal), como segue:

- mês com a maior radiação média: fevereiro –  $208,3 \text{ W m}^{-2}$
- mês com a segunda maior radiação média: janeiro -  $207,6 \text{ W m}^{-2}$
- mês com a terceira maior radiação média: dezembro -  $203 \text{ W m}^{-2}$



- mês com a quarta maior radiação média: novembro -  $201 \text{ W m}^{-2}$
  - mês com a quinta maior radiação média: março –  $194 \text{ W m}^{-2}$
  - mês com a menor radiação média: junho -  $112 \text{ W m}^{-2}$
- (desvio associado  $\pm 10 \text{ W m}^{-2}$ )

FIGURA 19 - RADIAÇÃO SOLAR MÉDIA MENSAL PARA O PERÍODO DE JANEIRO DE 2000 A JUNHO DE 2007.

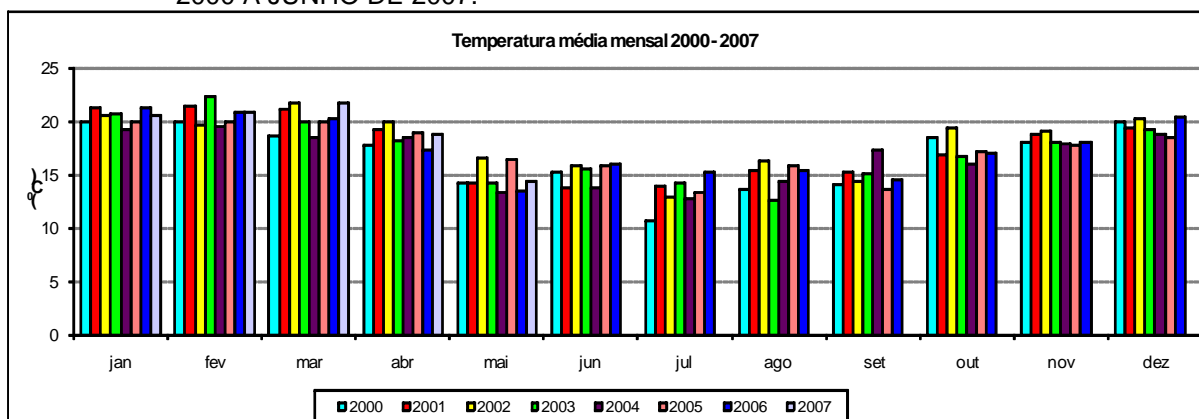


### 3.2.3 Temperatura

Os valores médios mensais, para o período 2000-2007, para as variáveis: temperatura média (FIGURA 20), temperatura mínima (FIGURA 21) e temperatura máxima (FIGURA 22) apresentaram comportamento semelhante em função do tempo. As maiores temperaturas ocorreram nos meses de outubro a março e as menores, obviamente, ocorreram nos meses de abril a setembro.

- mês com a maior média de temperatura: fevereiro –  $20,59^{\circ}\text{C}$
  - mês com a segunda maior média de temperatura: janeiro -  $20,49^{\circ}\text{C}$
  - mês com a terceira maior média de temperatura: março -  $20,27^{\circ}\text{C}$
  - mês com a quarta maior média de temperatura: dezembro –  $19,55^{\circ}\text{C}$
  - mês com a menor média de temperatura: julho –  $13,34^{\circ}\text{C}$
- (desvio associado  $\pm 0,1^{\circ}\text{C}$ )

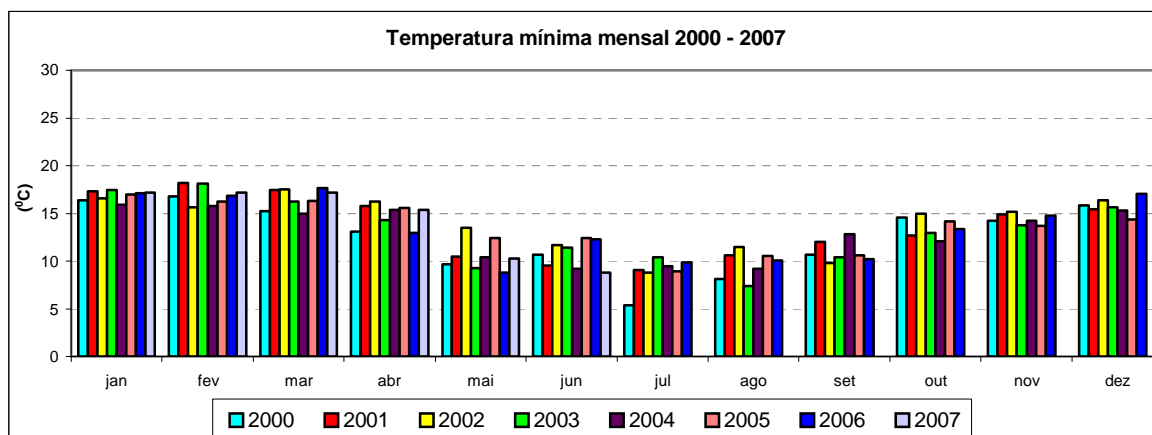
FIGURA 20 - TEMPERATURAS MÉDIAS MENSAIS PARA O PERÍODO DE JANEIRO DE 2000 A JUNHO DE 2007.



NOTA: (desvio associado  $\pm 0,1^{\circ}\text{C}$ )

As temperaturas médias mínimas nos meses mais quentes estiveram entre  $13$  e  $17^{\circ}\text{C}$ , enquanto nos meses mais frios as temperaturas médias mínimas estiverem entre  $8$  e  $10^{\circ}\text{C}$  (FIGURA 21).

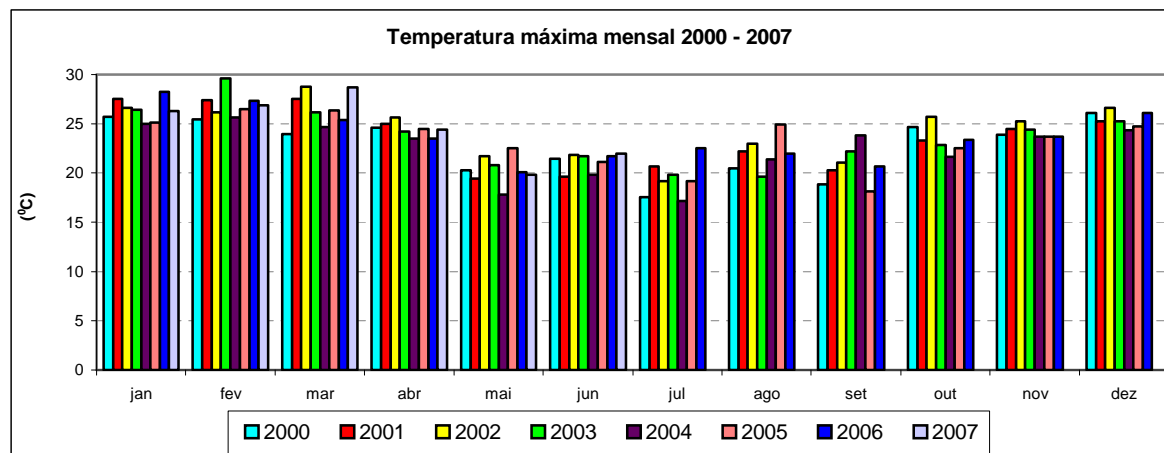
FIGURA 21 - TEMPERATURAS MÍNIMAS MENSAIS PARA O PERÍODO DE JANEIRO DE 2000 A JUNHO DE 2007.



NOTA: (desvio associado  $\pm 0,1^{\circ}\text{C}$ )

As temperaturas médias máximas nos meses mais quentes estiveram não ultrapassaram  $27^{\circ}\text{C}$ , enquanto nos meses mais frios as temperaturas médias máximas não ultrapassaram  $22^{\circ}\text{C}$  (FIGURA 22).

FIGURA 22 - TEMPERATURAS MÁXIMAS MENSAIS PARA O PERÍODO DE JANEIRO DE 2000 A JUNHO DE 2007.



NOTA: (desvio associado  $\pm 0,1^{\circ}\text{C}$ )

### 3.3 CARACTERIZAÇÃO DAS AVALIAÇÕES DE CAMPO

O trabalho foi desenvolvido em campo a partir de levantamentos bibliográficos da geologia, geomorfologia e planialtimetria da bacia, buscando a maior representatividade dos ambientes.

Os levantamentos de campo compreenderam:

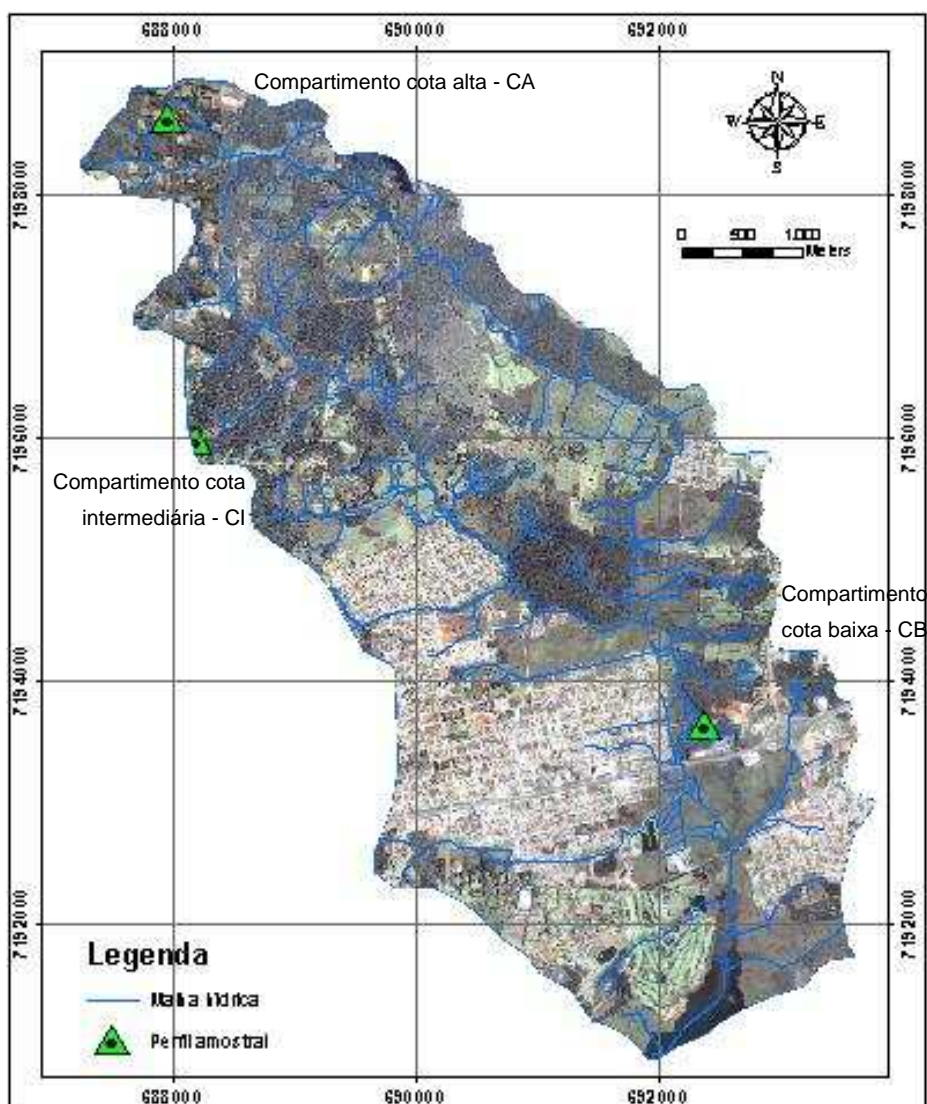
- Caracterização Mineralógica e Pedológica:  
Foram amostrados 3 perfis de solo em diferentes altitudes da bacia em 3 diferentes profundidades representando os horizontes B, C e D, sendo: i) perfil em cota alta: contemplando o ambiente das cabeceiras de drenagem e nascentes; ii) perfil em cota intermediária, representando os ambientes da porção mediana da bacia, onde encontram-se as áreas de maior contribuição e; iii) perfil em cota baixa: abrangendo as áreas equiparadas a altitude no ponto de foz com o reservatório.
- Caracterização do Material Particulado em Água (análise de partícula individual):  
Foram coletadas amostras de água em 6 diferentes segmentos de rio, buscando relacionar a composição do material particulado com a litopedologia da bacia, bem como, o uso e ocupação do solo nas áreas de contribuição.
- Caracterização da Qualidade da Água – poluição pontual e difusa:  
Foram avaliadas 3 situações distintas envolvendo presença/ausência de chuva na bacia: i) sob condição de estiagem – SITUAÇÃO A: foi realizada a compartimentalização do rio por meio de amostragens em 35 pontos, caracterizando o corpo principal e as principais drenagens naturais e artificiais através da análise de macroconstituintes químicos e algumas variáveis físicas; ii) sob condição de baixa pluviosidade – SITUAÇÃO B: foi verificado o comportamento de variáveis químicas buscando avaliar a influência da contribuição difusa durante uma chuva de 4,9 mm e; iii) sob condição de média pluviosidade – SITUAÇÃO C: também foi verificado o comportamento das mesmas variáveis químicas buscando avaliar novamente a influência da contribuição difusa, desta vez durante uma chuva de 16,8 mm.

### 3.3.1 Avaliação da composição química e mineralógica das formações superficiais

Buscando caracterizar os tipos de partículas presentes em suspensão na água e associar com o uso e ocupação do solo das áreas adjacentes, determinou-se a composição química e mineralógica das formações superficiais.

Para esta avaliação foram estabelecidos 03 pontos amostrais na bacia em variando a posição planialtimétrica, assim contemplando 03 diferentes altitudes na bacia (FIGURA 23).

FIGURA 23 - PONTOS AMOSTRAIS PARA ANÁLISE LITOPEDOLÓGICA – BACIA TIMBU.



Em cada perfil amostral foram avaliados os 03 horizontes sub-superficiais: horizonte B, horizonte C e horizonte D:

- 01) horizontes do compartimento amostral para Cota Alta (CA) contemplando o ambiente das cabeceiras de drenagem e nascentes: i) CA-B: horizonte B com profundidade média de amostragem de 30 - 40 cm; ii) CA-C: horizonte C com profundidade média de amostragem de 50 - 63 cm e; iii) CA-D: horizonte D com profundidade média de amostragem de 105 - 115 cm.



- 02) horizontes do compartimento amostral para Cota Intermediária (CI) representando os ambientes da porção mediana da bacia, onde se encontram as áreas de maior contribuição: i) CI-B: horizonte B com profundidade média de amostragem de 40 - 45 cm; ii) CI-C: horizonte C com profundidade média de amostragem de 115 - 120 cm e; iii) CI-D: horizonte D com profundidade média de amostragem de 135 - 155 cm.



- 03) horizontes do compartimento amostral para Cota Baixa (CB) abrangendo as áreas equiparadas a altitude no ponto de foz com o reservatório: i) CB-B: horizonte B com profundidade média de amostragem de 5 - 10 cm; ii) CB-BC: horizonte BC com profundidade média de amostragem de 40 - 50 cm e; iii) CB-D: horizonte D com profundidade média de amostragem de 180 - 280 cm.



### 3.3.1.1. Procedimento Analítico

Para a avaliação da composição mineralógica foram realizadas análises de difração e fluorescência de raios X. Para a avaliação química foram realizadas análises químicas e físicas consideradas de rotina para solos. Os procedimentos metodológicos de análise obedeceram aos padrões estandarizados - *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (EATON et al., 2005).

Análise mineralógica quantitativa: a determinação dos teores totais dos analitos foi obtida através de fluorescência de raios X (FRX). O procedimento metodológico consistiu em:

- coleta (encaminhamento ao Laboratório de Análises de Minerais e Rochas da Universidade Federal do Paraná)
- secagem *in natura*
- britagem
- quarteamento
- pulverização
- secagem
- pesagem (perda ao fogo: exposição da amostra por 3 hs a 1000°C e adequação da amostra (confeção da pastilha) com 7g de alíquota amostral com adição 1,4g de aglomerante)
- determinação química (FRX) Espectrômetro Philips, PW 2400

### 3.3.1.2. Parâmetros avaliados:

- a) SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, CaO, MgO, Na<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>O, MnO, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (em g 100g<sup>-1</sup>)
- b) Ba, Cl, Zr, Zn, V, Y, Cr, S, Sr, Cu, Ga, Nb, Ni, Pb, Th, Br, Co (mg kg<sup>-1</sup>)

Análise mineralógica qualitativa: obtida através de difratometria de raios X (DRX):

- coleta (encaminhamento ao Laboratório de Análises de Minerais e Rochas da Universidade Federal do Paraná)
- secagem *in natura*

- britagem
- quarteamento
- pulverização
- esfregaço em lâmina
- avaliação química – cristalografia (DRX) com Difratômetro Philips PW 1830 – com ânodo de Cu ( $\lambda$  Cu  $K\alpha = 1,5406 \text{ \AA}$ ); para 40 kV, 30 mA; posição inicial = - 3,0100  $^{\circ}$ Th e posição final = 69,9900  $^{\circ}$ Th; tamanho do pulso - 0,0200  $^{\circ}$ Th e tempo de varredura do pulso - 0,5000 s.

Análise química de solo: determinação dos teores trocáveis/láveis de macroelementos, e ainda pH. Adicionalmente, foi realizada análise física do solo para obtenção da granulometria.

- coleta (encaminhamento ao Laboratório de Fertilidade do Solo da Universidade Federal do Paraná)
- secagem ao ar
- peneiramento malha de 2 mm
- preparo das soluções
- determinação de acordo com o elemento requerido. Os parâmetros analíticos e métodos de determinação são apresentados no Quadro 07:

QUADRO 07 - PARÂMETROS ANALÍTICOS, SOLUÇÃO EXTRATORA E MÉTODO DE DETERMINAÇÃO PARA ANÁLISE DE SOLO.

| PARÂMETRO  | SOLUÇÃO EXTRATORA UTILIZADA                            | MÉTODO DE DETERMINAÇÃO*            |
|--|--|------------------------------------|
| pH $\text{CaCl}_2$   | $\text{CaCl}_2$ 0,01M                                  | Potenciométrico                    |
| pH SMP   | SMP  | Potenciométrico                    |
| Ca + Mg $\text{cmol}_c \text{ kg}^{-1}$  | KCl 1N (1:10)  | Complexometria com EDTA 0,0125M    |
| $\text{Ca}^{2+}$ $\text{cmol}_c \text{ kg}^{-1}$                                 | KCl 1N (1:10)  | Complexometria com EDTA 0,01M      |
| $\text{Al}^{3+}$ e $\text{H}^+ + \text{Al}^{3+}$ $\text{cmol}_c \text{ kg}^{-1}$ | KCl 1N (1:10)  | Titulação NaOH 0,025N              |
| P $\text{mg dm}^{-3}$  | Mehlich-1 (HCl 0,05N + $\text{H}_2\text{SO}_4$ 0,025N) | Colorimétrico – azul               |
| K $\text{cmol}_c \text{ kg}^{-1}$  | Mehlich-1 (HCl 0,05N + $\text{H}_2\text{SO}_4$ 0,025N) | Fotometria de chama                |
| C $\text{g dm}^{-3}$   | Dicromato  | Colorimétrico                      |
| Granulometria $\text{g kg}^{-1}$   |  | Peneiramento/agitação/sedimentação |

FONTE: \*EMBRAPA (1997); PAVAN et AL (1992); SILVA, (1999).



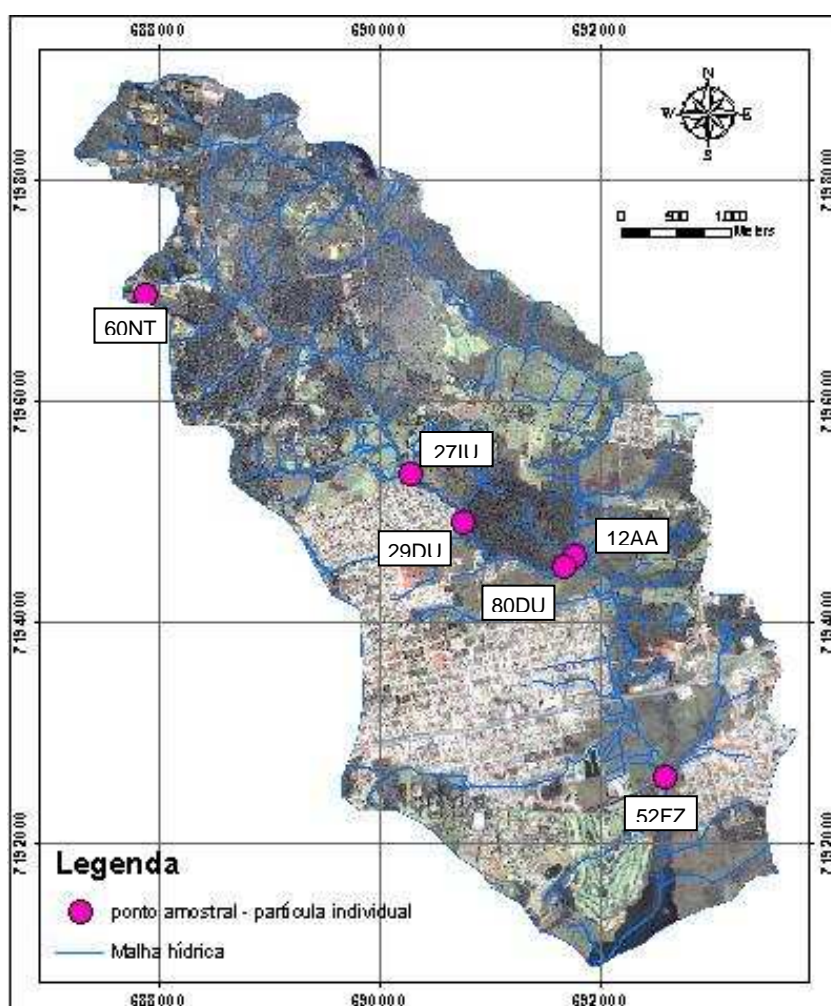
Outros valores importantes para a interpretação correta da condição de solo e implicações de processos atuantes e usos:

- SB = soma de bases (ou valor S): corresponde à soma das bases extraíveis de um solo e é obtida pela soma de  $\text{Ca}^{+2}$ ,  $\text{Mg}^{+2}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ;
- V% = corresponde à saturação das bases trocáveis onde  $V = \frac{\text{SB} \times 100}{T}$ . Para valores iguais  $\geq 50\%$  → saturação alta → eutrófico. Para valores  $< 50\%$  → baixa saturação → distrófico.
- m% = corresponde à saturação de alumínio trocável, onde  $m\% = \frac{100 \text{ Al}^{3+}}{\text{SB} + \text{Al}^{3+}}$  – valores  $\geq 50\%$  → álicos
- T = representa a atividade das argilas, relacionada a CTC, onde  $T = \text{SB} + \text{Al}^{3+} + \text{H}^+$ . Valores  $\geq 27 \text{ cmol}_c \text{ kg}^{-1}$  de argila → argila de atividade alta (Ta). Para valores  $< 27 \text{ cmol}_c \text{ kg}^{-1}$  → argila de atividade baixa (Tb).

### 3.3.2 Avaliação do Material Particulado Suspenso em Água – Análise de Partículas Individuais

O material particulado presente na água foi avaliado com o objetivo de verificar sua relação com o material litopedológico da bacia. Foram avaliadas 06 amostras buscando a representatividade dos usos e características das unidades litopedológicas da bacia através da composição do material particulado fino transportado ao corpo hídrico, em função do uso e ocupação do solo, da rede de drenagem, da composição planialtimétrica e da representatividade da ponto em caracterizar a contribuição e o tipo de uso e ocupação da área a montante: Ponto 60NT-Nascente – cota alta; Ponto 27IU - início da urbanização – cota intermediária; Ponto 29DU – depois da urbanização - cota intermediária; Ponto 80DU - depois da urbanização - cota intermediária – baixa; Ponto 12AA – área com agropecuária - cota intermediária – baixa e; Ponto 52FZ – Foz com o reservatório - cota baixa (FIGURA 24).

FIGURA 24 - PONTOS AMOSTRAIS PARA AVALIAÇÃO DO MATERIAL PARTICULADO EM ÁGUA – BACIA DO RIO TIMBU.



### 3.3.2.1. Técnica de Partículas Individuais

O procedimento analítico utilizado para análise das partículas em suspensão foi MEV-EDX – Microscopia Eletrônica de Varredura, onde o microscópio é acoplado a uma sonda de microanálise.

A técnica, através da caracterização química de partículas de forma individualizada, auxilia na interpretação da origem do material. Considerando uma bacia em específico, a caracterização de partículas em determinados compartimentos do rio, pode sugerir quais os componentes de solo e rocha que contribuem de forma mais significativa com a presença de material particulado em água.

A etapa analítica das amostragens foi realizada no Departamento de Química da Universidade da Antuérpia, na Bélgica.

### 3.3.2.2. Procedimento Analítico

O material particulado para análise de microscopia eletrônica foi obtido após filtragem das amostras em membranas de policarbonato com porosidade de  $0,4\ \mu\text{m}$  – liberação lenta, com tempo médio de filtragem de 20h.

O MEV - microscópio JEOL JSM6300 (JEOL, Tokyo - Japão) é um microscópio eletrônico de varredura acoplado a uma sonda para detecção de raios X refletidos (FWHM = 150 eV em  $E = 5.898\text{keV}$ ); os elétrons retro-espalhados são gravados e processados (software AXIL) permitindo a determinação da composição química da partícula (para elementos com peso atômico maior que o Na = 11). Em cada análise são investigadas cerca de 400 partículas individualmente. Agrupamentos de partículas são ignorados, buscando evitar interferências na qualificação e quantificação da composição estrutural química da partícula. O tempo para aquisição do espectro de raios X foi de 20s e magnificação de 1000 vezes.

As partículas foram selecionadas de acordo com o tamanho granulométrico. A faixa de trabalho escolhida para a análise foi  $0,7 - 10\ \mu\text{m} = 0,0007 - 0,01\ \text{mm}$ , envolvendo parcialmente as partículas de argilas. Esta

granulometria privilegia a porção estritamente coloidal, partículas nucleadoras, que potencialmente apresentam maior reatividade. Outros dois aspectos auxiliaram na definição do tamanho de partícula a ser analisado: a condição do ponto ótico de imageamento para a magnificação estabelecida e a relevância de partículas menores em detrimento da possibilidade de oclusão de elementos em cristalizações maiores.

Posteriormente, com auxílio do *software* IDAS (*Integrated Data Analysis System*), foi realizado um agrupamento das partículas, por similaridade química e proporcionalidade. O número de grupamentos finais foi definido utilizando-se o critério *Akaike* (CAIC), que se baseia na relação entre a ordenação de um sistema e sua entropia mínima (BONDARENKO et al., 1996, apud HOORNAERT et al., 2004). Após o cálculo do CAIC, o programa gerou representações relacionando a dependência do CAIC em relação ao número de grupos, para definição do número mais adequado. Todavia, o número de grupos também possa ser definido pelo nível de diferenciação imposto pelo analista.

#### 3.3.2.3. Avaliação da Relação Material Particulado da Bacia x Material Particulado da Água

Através da comparação da composição química dos materiais particulados suspensos em água e do material litopedológico da bacia, e considerando as localizações geográficas dos pontos amostrais para água e para solos, foram avaliadas algumas relações entre o material particulado presente nas formações superficiais da bacia e o material particulado presente na água das frações analisadas.

#### 3.3.2.4. Análise da Água dos Pontos de Avaliação do Material Particulado

Concomitantemente às análises do material particulado, nos mesmos pontos amostrais (FIGURA 24) foram realizadas análises físicas e químicas da

água para verificação dos componentes solúveis de interesse em função de sua relação com o material particulado.

Os parâmetros analisados foram: condutividade elétrica ( $\mu\text{s}/\text{cm}$ ), N-total ( $\text{mg L}^{-1}$ ), N-nítrico ( $\text{mg L}^{-1}$ ), cloretos ( $\text{mg L}^{-1}$ ), sulfatos ( $\text{mg L}^{-1}$ ), alcalinidade total ( $\text{mg CaCO}_3 \text{ L}^{-1}$ ), Ca ( $\text{mg L}^{-1}$ ), Mg ( $\text{mg L}^{-1}$ ), oxigênio dissolvido ( $\text{mg L}^{-1}$ ), N-amoniaco ( $\text{mg L}^{-1}$ ), DQO ( $\text{mg L}^{-1}$ ), P-reativo total ( $\text{mg L}^{-1}$ ), Na ( $\text{mg L}^{-1}$ ), K ( $\text{mg L}^{-1}$ ) e Si ( $\text{mg SiO}_2 \text{ L}^{-1}$ ).

Os métodos de análise para os parâmetros físico-químicos obedeceram aos padrões estandarizados - *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (EATON et al., 2005).

### 3.3.3 Avaliação de Cargas Pontuais e Difusas

Foram avaliadas 3 situações distintas envolvendo presença/ausência de chuva na bacia:

- sob condição de estiagem – SITUAÇÃO A
- sob condição de baixa pluviosidade 4,9 mm – SITUAÇÃO B
- sob condição de média pluviosidade 16,8 mm – SITUAÇÃO C:

#### 3.3.3.1. Avaliação sob Condição de Estiagem - SITUAÇÃO A

A estiagem foi caracterizada pela ausência de 10 dias sem chuva, anteriormente às coletas de água nos compartimentos do rio Timbu.

##### Plano Amostral

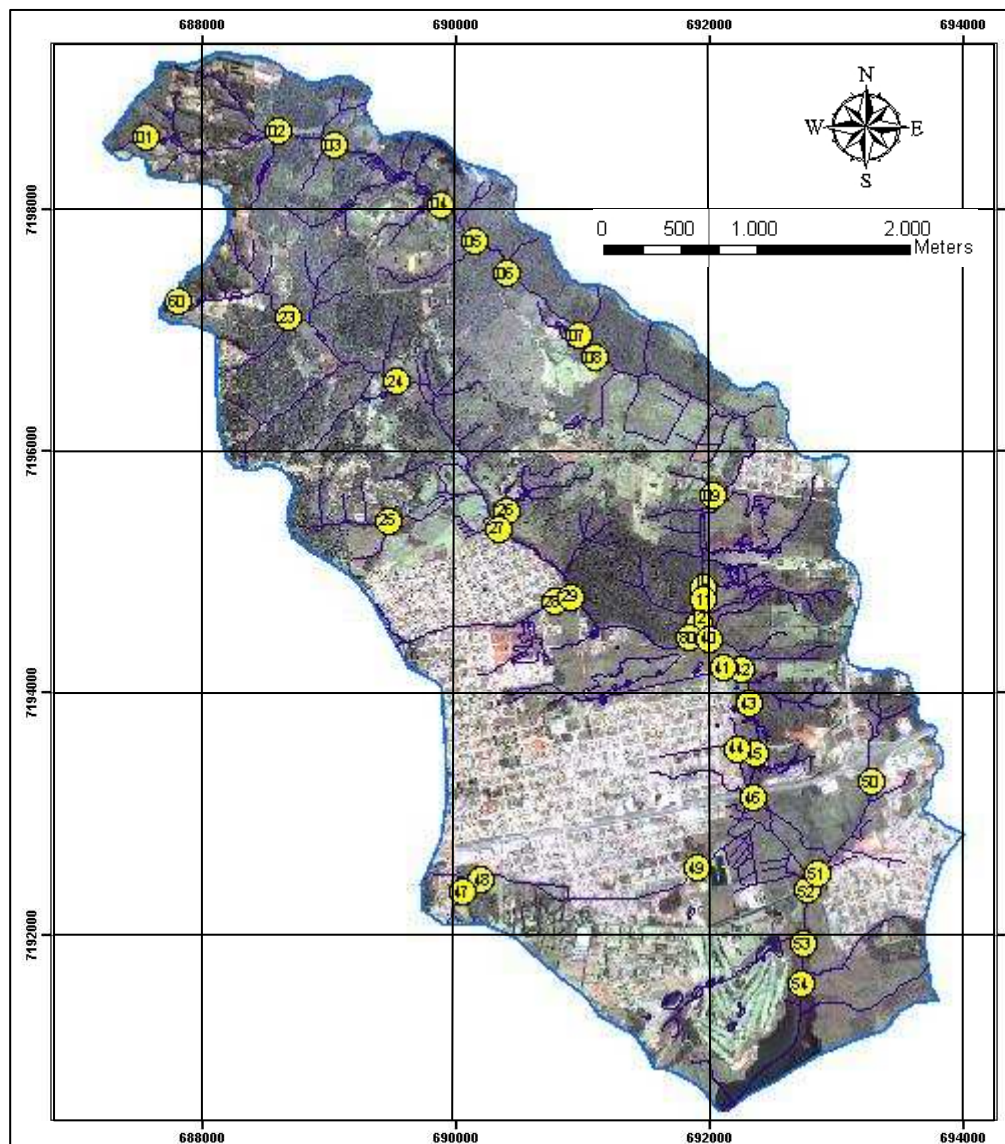
Foram estabelecidos ao longo da bacia 34 pontos de amostragem georreferenciados em função do uso e ocupação do solo, da rede de drenagem, da composição planialtimétrica e da representatividade da área de contribuição (FIGURA 25).

##### Variáveis Analíticas

P-total ( $\mu\text{g L}^{-1}$ ), P-reativo ( $\mu\text{g L}^{-1}$ ), N-total ( $\text{mg N L}^{-1}$ ), N-amoniaco ( $\text{mg N L}^{-1}$ ), N-nitrato ( $\text{mg N L}^{-1}$ ), N-orgânico ( $\text{mg N L}^{-1}$ ), pH, sólidos totais ( $\text{mg L}^{-1}$ ), sólidos dissolvidos ( $\text{mg L}^{-1}$ ), sólidos particulados ( $\text{mg L}^{-1}$ ), DQO ( $\text{mg L}^{-1}$ ), condutividade elétrica ( $\mu\text{S cm}^{-1}$ ), temperaturas ( $^{\circ}\text{C}$ ), alcalinidade total ( $\text{mg L}^{-1}$ ), Ca ( $\text{mg L}^{-1}$ ), Mg ( $\text{mg L}^{-1}$ ), Na ( $\text{mg L}^{-1}$ ), K ( $\text{mg L}^{-1}$ ) e vazão ( $\text{L s}^{-1}$ ).

Os métodos de análise para os parâmetros físico-químicos obedeceram aos padrões estandarizados - *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (EATON et al., 2005)

FIGURA 25 - PONTOS AMOSTRAIS PARA SITUAÇÃO "A" - PERÍODO DE ESTIAGEM – BACIA TIMBU.



### Determinação das Vazões

Foram realizadas medições de vazão utilizando um molinete hidrométrico, concomitantemente à coleta (FIGURA 26).



FIGURA 26 – DETERMINAÇÃO DAS SEÇÕES VERTICAIS PARA POSTERIOR MEDIÇÃO DE VAZÃO - PONTO 80DU – CANAL DIREITO - RIO TIMBU.



#### Determinação das cargas de fósforo e nitrogênio

As cargas são obtidas pelo produto entre as vazões e as concentrações dos elementos químicos de interesse.

$$K = Q \times C$$

onde:

K – carga aportada do elemento (mg/s)

Q – vazão ( $L s^{-1}$ )

C – concentração do elemento químico de interesse ( $mg L^{-1}$ )

#### 3.3.3.2. Avaliação sob Condição de Baixa Pluviosidade (4,9 mm) - SITUAÇÃO “B”

##### Plano Amostral

Foram determinados 04 pontos amostrais georreferenciados no rio Timbu representando os principais tipos de usos ocorrentes na bacia: áreas



sob influência antrópica e áreas sob influência de atividades agropecuárias (FIGURA 27).

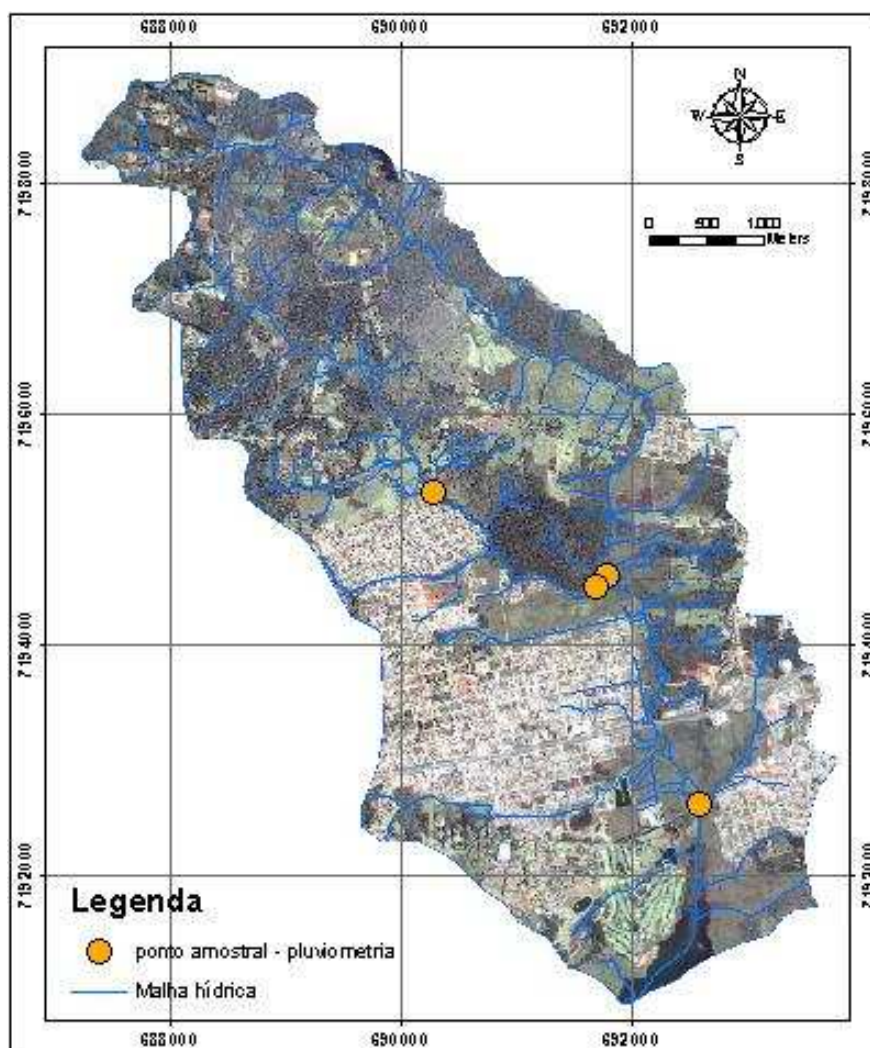
#### PONTOS:

- **ponto 27IU** (início da urbanização - IU), localiza-se a montante da ocupação urbana; caracteriza-se como o “antes” da urbanização. A montante deste encontram-se áreas com agropecuária, similares às áreas que caracterizam o ponto 12AA.
- **ponto 80DU** (depois da urbanização - DU), canal direito do rio Timbu caracteriza-se como ponto representativo da área urbanizada da bacia à montante; remete-se ao “depois da urbanização”. Localizado 10 m antes da confluência com o canal esquerdo;
- **ponto 12AA** (área com agropecuária - AA), canal esquerdo do rio Timbu, caracteriza-se como trecho representativo da área agropecuária, que fica a montante. Localizado 20 m antes da confluência com o canal direito;
- **ponto 52FZ** (foz - FZ), é o ponto de foz, já na zona de transição entre o rio e o reservatório, representando a carga total aportada pela bacia.

#### Variáveis Analíticas

Em todos os pontos foram determinadas as seguintes variáveis: Condutividade elétrica ( $\text{ms cm}^{-1}$ ), Precipitação pluviométrica (mm), P-total ( $\mu\text{g L}^{-1}$ ), P-total dissolvido ( $\mu\text{g L}^{-1}$ ), P-reativo Total ( $\mu\text{g L}^{-1}$ ), P-reativo dissolvido ( $\mu\text{g L}^{-1}$ ), N- total ( $\text{mgN L}^{-1}$ ), N- orgânico ( $\text{mgN L}^{-1}$ ), N-nitrico ( $\text{MG NO}_3^- \text{L}^{-1}$ ), N-amoniaco ( $\text{mg NH}_3 \text{L}^{-1}$ ), Ca dissolvido ( $\text{mg L}^{-1}$ ), Mg dissolvido ( $\text{mg L}^{-1}$ ), Na dissolvido ( $\text{mg L}^{-1}$ ), K dissolvido ( $\text{mg L}^{-1}$ ), Fe dissolvido ( $\text{mg L}^{-1}$ ), Al dissolvido ( $\text{mg L}^{-1}$ ), Cu dissolvido ( $\text{mg L}^{-1}$ ).

FIGURA 27 - PONTOS AMOSTRAIS PARA SITUAÇÃO "B" - PLUVIOSIDADE BAIXA – BACIA TIMBU.



As quatro formas de fósforo analisadas referem-se: i) P-total, que compreende o teor total independente da condição se orgânica ou mineral; ii) P-total dissolvido, que considera todas as formas de P que estão dissolvidas, orgânicas e minerais; iii) P-reativo total, todas as formas reativas, particuladas e/ou dissolvidas, orgânicas e/ou minerais e; iv) P-reativo dissolvido, contempla essencialmente os ortofosfatos.

Os métodos de análise para os parâmetros físico-químicos obedeceram aos padrões estandarizados - *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (EATON et al., 2005).

#### Preparação para amostragem sob condição de chuva

Para obtenção de amostras de água buscando verificar desde o início o efeito de eventos de chuva sobre a qualidade da água é necessário ter todo

equipamento de campo e de coleta pronto para uso imediato, além de informações confiáveis sobre os episódios de chuva previstos.

A seguir são apresentadas as etapas de trabalho e procedimentos necessários à perfeita execução deste tipo diferenciado de coleta:

- Comunicação direta e freqüente com o órgão responsável pelas informações meteorológicas para verificar as probabilidades de chuva e o tempo para seu início, para que haja tempo hábil de deslocamento das equipes de coleta e materiais até as estações pré-estabelecidas de amostragem antes do início da chuva. Muito embora, sejam comuns desacertos nas previsões, especialmente nas estações de verão e outono.
- Material de coleta: foram necessários 2,5 - 4,5 litros de água por amostragem, sendo: 1 litro conservado por meio de ácido nítrico concentrado para metais, 0,5 litros conservado por meio de  $H_2SO_4$  concentrado para fósforo e nitrogênio e 1 litro sem conservante para a série de sólidos. Para DBO e DQO em algumas amostras foram necessários 2 litros de água adicionais. Desta forma, 3 - 4 frascos por amostragem, gelo e caixas térmicas para acondicionamento. A condutividade elétrica e temperatura foram determinadas através de um condutivímetro portátil. Outros materiais necessários à coleta: caneta, marcador para retroprojeter, corda, baldes, frascos reserva, objeto cortante, calça-bota, fichas de coleta pré-preenchidas, tenda de proteção de materiais, capa de chuva, luvas, rádios comunicadores ou telefones.
- Pluviometria: antes do início da chuva é necessário a instalação de pluviômetros em cada uma das estações.
- Vazões: molinetes fluviométricos, réguas metálicas, materiais para estabelecimento das áreas das seções, trenas, pranchetas e canetas para anotação.
- Equipe de coleta: depende da freqüência amostral. Entretanto, como as variações ocorrem de forma rápida em curto espaço de tempo, é necessário no mínimo duas pessoas por ponto amostral para as coletas de qualidade da água e uma pessoa para a determinação de quantidade.

### *Recomendações importantes:*

- A estruturação de uma operação de coleta simultânea em várias estações amostrais pode ser onerosa, tanto sob o aspecto financeiro, como também logístico, visto que envolve vários técnicos e um grande número de equipamentos e materiais, especialmente reagentes de vida útil curta. Em razão da dificuldade em se obter com precisão informações sobre os eventos de chuva, é necessária disposição, persistência e agilidade para se conseguir mapear corretamente os episódios.
- É importante que haja sincronia entre as equipes de coleta em cada uma das estações amostrais e que as técnicas de coleta, manuseio, conservação e acondicionamento sejam homogêneas.
- A amostragem deve representar a condição do rio antes, durante e depois da chuva, portanto, avaliar a influência durante todo o episódio, que compreende períodos (horas ou minutos) antes e também depois.
- É fundamental que a medição de vazão seja concomitante à coleta de água, para que a quantificação da carga seja confiável.
- Também é importante a determinação precisa do tempo de concentração da bacia, para que a interpretação do deslocamento das massas de água entre estações seja inequívoca. A utilização de marcadores na água é recomendada.

### Frequência Amostral

Em razão do objetivo do trabalho, verificar variações nas concentrações dos elementos em função da intensidade e quantidade de chuva, foram realizadas coletas seqüenciais, contemplando períodos antes durante e depois da chuva: resultando em 7 amostragens no P27IU e 4 amostragens nos demais pontos (P12AA, P80DU e P52FZ); (QUADRO 08), sendo:

- ponto 27IU: 07 amostragens realizadas no intervalo de tempo de 82 minutos;

- pontos 12AA, 80DU e 52FZ: 04 amostragens em cada ponto. O tempo de duração de cada conjunto de amostragens foi distinto, sendo 136, 143 e 156 minutos para os pontos 12AA, 80DU e 52FZ, respectivamente. O intervalo de tempo entre cada amostragem é apresentado no Quadro 08.

QUADRO 08 – ORDENAÇÃO DAS AMOSTRAGENS, TEMPOS DE COLETA E PARAMETROS ANALISADOS EM CADA PONTO AMOSTRAL SOB BAIXA PLUVIOSIDADE - 4,9 mm.

|                           |               | Seqüência de Coletas |    |     |     |    |    |    |
|---------------------------|---------------|----------------------|----|-----|-----|----|----|----|
| Pontos                    |               | 1                    | 2  | 3   | 4   | 5  | 6  | 7  |
| Tempo entre Coletas (min) | <b>P 27IU</b> | 0                    | 34 | 46  | 49  | 55 | 73 | 82 |
|                           | <b>P 12AA</b> | 0                    | 56 | 81  | 136 | NC | NC | NC |
|                           | <b>P 80DU</b> | 0                    | 54 | 88  | 143 | NC | NC | NC |
|                           | <b>P 52FZ</b> | 0                    | 71 | 120 | 156 | NC | NC | NC |
| P-total                   |               | X                    | X  | X   | X   | X  | X  | X  |
| P-total diss              |               | X                    | X  | X   | X   | X  | X  | X  |
| P-reat total              |               | X                    | X  | X   | X   | X  | X  | X  |
| P-reat diss               |               | X                    | X  | X   | X   | X  | X  | X  |
| N-Kjeldah                 |               | X                    | X  | X   | X   | X  | X  | X  |
| N-Amon                    |               | X                    | X  | X   | X   | X  | X  | X  |
| N-Nitrico                 |               | X                    | X  | X   |     | X  |    | X  |
| Ca diss                   |               | X                    | X  | X   |     | X  |    | X  |
| Mg diss                   |               | X                    | X  | X   |     | X  |    | X  |
| Na diss                   |               | X                    | X  | X   |     | X  |    | X  |
| K diss                    |               | X                    | X  | X   |     | X  |    | X  |
| Fe diss                   |               | X                    | X  | X   |     | X  |    | X  |
| Al diss                   |               | X                    | X  | X   |     | X  |    | X  |
| Cu diss                   |               | X                    | X  | X   |     | X  |    | X  |
| Cond. Eletrica            |               | X                    | X  | X   | X   | X  | X* | X* |

NOTA: NC = não coletado por ausência completa de chuva;

### Determinação das Vazões

As vazões foram determinadas concomitantemente à coleta.

A vazão inicial foi medida em todos os pontos, antes do começo da chuva (tempo 0), porém, as análises da evolução de vazão foram realizadas apenas nos pontos 80DU e 12AA.

Em função das diferentes características morfométricas de cada ponto, necessariamente foram utilizados distintos métodos de determinação de vazão. As inerentes variações entre métodos foram desconsideradas.

Ponto 27IU (antes da urbanização): duto circular de concreto; denominação do método utilizado (FIGURA 28): Califórnia. Este método é indicado para o caso de dutos horizontais conforme:

$$Q = K.h^{1,88}$$

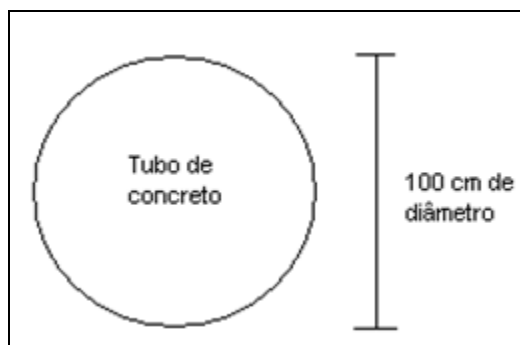
onde:

Q – vazão ( $L s^{-1}$ );

K – coeficiente de descarga que depende das características do conduto (m);

h – altura da lâmina d'água (cm)

FIGURA 28 - REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DA SEÇÃO CIRCULAR DEFINIDA DO RIO TIMBU NO PONTO 27IU.



A altura da lâmina de água foi obtida por medição com régua a campo no início da coleta. O coeficiente de descarga e a altura da lâmina d'água foram obtidos por:

$$K = 0,057 + 0,01522d$$

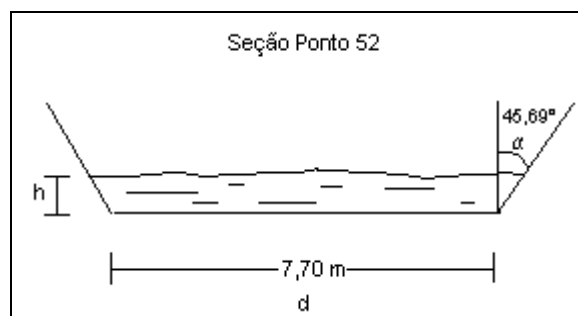
onde:

d – diâmetro do conduto (cm);

Ponto 12AA (área agropecuária) e Ponto 80DU (depois da urbanização): nos pontos 12AA e 80DU foram realizadas quatro medições de vazão utilizando um molinete hidrométrico. Em função dessas medições e da correlação com a proporcionalidade de áreas com os pontos 27IU e 52FZ e suas respectivas vazões foi ajustado um hidrograma que contempla também as coletas intermediárias.

Ponto 52FZ (Foz com o reservatório): A vazão neste ponto foi estimada pela equação de Manning (ABTC, 2004), comumente utilizada para descrever o escoamento permanente e uniforme em canais naturais ou artificiais. A Figura 29 mostra a forma da seção do rio.

FIGURA 29 - REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DA SEÇÃO DO RIO TIMBU NO PONTO 52FZ.



A equação de Manning é expressa matematicamente por:

$$Q = \frac{S_0^{1/2}}{n} \frac{A_c^{5/3}}{P^{2/3}}$$

onde:

Q – vazão ( $\text{m}^3 \text{s}^{-1}$ );

- $S_0$  – declividade do terreno ( $m\ m^{-1}$ );  
 $A_c$  – área da seção ( $m^2$ );  
 $P$  – perímetro molhado (m);  
 $n$  – coeficiente de rugosidade de Manning.

A declividade  $S_0$  ( $m\ m^{-1}$ ) do fundo do canal foi calculada levando em consideração toda a extensão do rio, pela seguinte fórmula:

$$S_0 = \frac{Dv}{Dh}$$

onde:

- $Dv$  – distância vertical entre os pontos extremos do trecho do canal;  
 $Dh$  – distância horizontal entre os pontos extremos do trecho do canal.

A área da seção  $A_c$  ( $m^2$ ) e o perímetro molhado  $P$  (m) são calculados por:

$$A_c = h(\tan \alpha \times h) + (h \times d)$$

$$P = 2\left(\frac{h}{\cos \alpha}\right) + d$$

onde:

- $h$  – altura da lâmina de água na seção;  $d$  – largura do fundo do canal;  $\alpha$  - ângulo de inclinação do talude da seção ( $45,69^\circ$ ).

Estimativa do coeficiente de rugosidade ( $n$ )

Para estimativa do coeficiente de rugosidade ( $n$ ) da fórmula de Manning, foi utilizado o método de Cowan, que estima o  $n$  através de alterações nas características da seção e da bacia, expresso por:

$$n = (n_0 + n_1 + n_2 + n_3 + n_4)m_5$$

onde:



- $n_0$ : valor básico para um canal retilíneo, uniforme e com superfícies planas, de acordo com o material associado à superfície de contato;
- $n_1$ : correspondente às irregularidades, tais como erosões, assoreamentos, saliências e depressões na superfície, etc.;
- $n_2$ : correspondente à frequência de ocorrência de variações de forma, conforme as possibilidades de causar perturbações no fluxo;
- $n_3$ : correspondente à presença de obstruções, como matacões, troncos, etc.;
- $n_4$ : baseado na influência da vegetação no escoamento, segundo o tipo, densidade e altura da vegetação;
- $m_5$ : baseado no grau de meandrização do curso d'água.

O Quadro 09 apresenta os valores estabelecidos para cada uma das variáveis:

**QUADRO 09 - ESTIMATIVA DO COEFICIENTE DE MANNING PELO MÉTODO DE COWAN.**

|   | <b>Condições do canal</b> | <b>Valores</b> |
|---|---------------------------|----------------|
| <b><math>n_0</math></b><br>Material envolvido             | Solo                      | 0,020*         |
|   | Rocha                     | 0,025          |
|   | Pedregulho fino           | 0,024          |
|   | Pedregulho graúdo         | 0,028          |
| <b><math>n_1</math></b><br>Grau de irregularidade         | Liso                      | 0,000          |
|   | Pequeno                   | 0,005          |
|   | Moderado                  | 0,010*         |
| <b><math>n_2</math></b><br>Variações da seção Transversal | Severo                    | 0,020          |
|   | Gradual                   | 0,000          |
|   | Alternâncias ocasionais   | 0,005*         |
| <b><math>n_3</math></b><br>Efeito de obstruções           | Alternâncias frequentes   | 0,010 – 0,015  |
|   | Desprezível               | 0,000          |
|   | Pequeno                   | 0,010 – 0,015  |
|   | Apreciável                | 0,020 – 0,030* |
| <b><math>n_4</math></b><br>Vegetação                      | Severo                    | 0,040 – 0,060  |
|   | Baixa                     | 0,005 – 0,010* |
|   | Média                     | 0,010 – 0,025  |
|   | Alta                      | 0,025 – 0,050  |
| <b><math>m_5</math></b><br>Grau de meandrização           | Muito alta                | 0,050 – 0,100  |
|   | Pequeno                   | 1,000*         |
|   | Apreciável                | 1,150          |
|   | Severo                    | 1,300          |

NOTA: \* valores utilizados no somatório para composição do coeficiente de rugosidade de Manning (n)

### Determinação das cargas das variáveis

As cargas são obtidas pelo produto entre as vazões e as concentrações dos elementos químicos de interesse.

$$K = Q \times C$$

onde:

K – carga aportada do elemento ( $\text{mg s}^{-1}$ )

Q – vazão ( $\text{L s}^{-1}$ )

C – concentração do elemento químico de interesse ( $\text{mg L}^{-1}$ )

### 3.3.3.3. Avaliação sob Condição de Média Pluviosidade (16,8 mm) - SITUAÇÃO C

#### Plano amostral

O plano amostral, que busca diferenciar os compartimentos e seus respectivos usos na bacia foi o mesmo utilizado para a avaliação de chuva de baixa intensidade e é descrito no item 3.3.3.2. Portanto, contempla os mesmos pontos amostrais: ponto 27IU (antes urbanização); ponto 80DU (depois urbanização); ponto 12AA (área agropecuária) e ponto 52FZ (foz, zona de transição entre o rio e o reservatório); ver Figura 27, p 81.

#### Variáveis analíticas

As variáveis analisadas também foram as mesmas que as investigadas para a avaliação de chuva de baixa intensidade e estão descritas no item 3.3.3.2.

#### Preparação para amostragem sob condição de chuva

Os procedimentos foram os mesmos que os investigados para a avaliação de chuva de baixa intensidade e estão descritos no item 3.3.3.2.

#### Frequência amostral

Da mesma forma que a avaliação do evento de baixa pluviosidade, foram realizadas coletas seqüenciais contemplando períodos antes, durante e depois da chuva: totalizando 11 amostragens em cada ponto amostral (QUADRO 10), sendo:

- as 10 primeiras amostragens compreenderam o período anterior à chuva, durante a chuva e pós- chuva. O intervalo de tempo entre amostragens e o tempo de duração de cada conjunto das

10 amostragens variaram entre os pontos e são apresentados no Quadro 10.

- a 11ª amostragem foi realizada em cada um dos pontos amostrais decorrido um período de 14h após a 10ª amostragem;

QUADRO 10 – ORDENAÇÃO DAS AMOSTRAGENS, TEMPOS DE COLETA E PARAMETROS ANALISADOS EM CADA PONTO AMOSTRAL – SOB MÉDIA PLUVIOSIDADE - 16,8 mm.

|                           |        | Seqüência de Coletas |    |    |    |    |    |    |    |    |     |      |
|---------------------------|--------|----------------------|----|----|----|----|----|----|----|----|-----|------|
| Pontos                    |        | 1                    | 2  | 3  | 4  | 5  | 6  | 7  | 8  | 9  | 10  | 11   |
| Tempo entre Coletas (min) | P 27IU | 0                    | 6  | 11 | 17 | 28 | 38 | 53 | 68 | 81 | 90  | 930  |
|                           | P 12AA | 0                    | 13 | 20 | 37 | 47 | 55 | 66 | 71 | 95 | 121 | 991  |
|                           | P 80DU | 0                    | 13 | 20 | 37 | 47 | 55 | 66 | 71 | 95 | 121 | 995  |
|                           | P 52FZ | 0                    | 12 | 27 | 32 | 42 | 59 | 67 | 79 | 92 | 107 | 1007 |
| P-total                   |        | X                    | X  | X  | X  | X  | X  | X  | X  | X  | X   | X    |
| P-total dissolvido        |        | X                    | X  | X  | X  | X  | X  | X  | X  | X  | X   | X    |
| P-reactivo total          |        | X                    | X  | X  | X  | X  | X  | X  | X  | X  | X   | X    |
| P-react dissolvido        |        | X                    | X  | X  | X  | X  | X  | X  | X  | X  | X   | X    |
| N-kjeldahl                |        | X                    | X  | X  | X  | X  | X  | X  | X  | X  | X   | X    |
| N-Amoniacal               |        | X                    | X  | X  | X  | X  | X  | X  | X  | X  | X   | X    |
| N-Nitrico                 |        | X                    | X  | X  |    | X  |    | X  |    |    | X   | X    |
| Ca                        |        | X                    | X  | X  |    | X  |    | X  |    |    | X   | X    |
| Mg                        |        | X                    | X  | X  |    | X  |    | X  |    |    | X   | X    |
| Na                        |        | X                    | X  | X  |    | X  |    | X  |    |    | X   | X    |
| K                         |        | X                    | X  | X  |    | X  |    | X  |    |    | X   | X    |
| Fe                        |        | X                    | X  | X  |    | X  |    | X  |    |    | X   | X    |
| Al                        |        | X                    | X  | X  |    | X  |    | X  |    |    | X   | X    |
| Cu                        |        | X                    | X  | X  |    | X  |    | X  |    |    | X   | X    |
| Condutiv. elétrica        |        | X                    | X  | X  | X  | X  | X* | X* | X  | X* | X*  | X    |

NOTA: \*Não foram obtidas informações de condutividade elétrica nas amostragens: no P12AA, nas amostras 6, 7, 9 e 10; e no P80DU, nas amostras 7, 9 e 10.

### Determinação das vazões

As vazões foram determinadas concomitantemente à coleta. Os pontos amostrais foram os mesmos contemplados na avaliação do evento de baixa pluviosidade – Situação B. Portanto, os métodos de determinação de vazão também foram os mesmos (Verificar item 3.3.4.4)

### Determinação das cargas de fósforo e nitrogênio

A obtenção do valor de carga das variáveis já está descrito no item 3.3.2.1

#### 3.3.3.4. Tempo de Concentração

O tempo de concentração ( $T_c$ ) é o tempo necessário para que uma determinada partícula desloque-se, através da rede de drenagem, do ponto mais distante da bacia (cabeceiras de drenagem) ao ponto em se deseja avaliar. Transcorrido esse tempo ( $T_c$ ), toda a bacia hidrográfica à montante do ponto pode estar contribuindo para o fluxo de água, desde que a duração da chuva seja maior ou igual ao  $T_c$ .

Para o cálculo do  $T_c$  existem diferentes métodos, devendo a escolha, ser baseada nas características físicas de cada área da bacia, tais como: declividade, comprimento do talvegue, tipo de cobertura de solo e percentual de urbanização. Nesse trabalho, onde as áreas em sua maior parte não são urbanizadas e com canais de drenagem relativamente bem definidos, o método que melhor representou os tempos de concentração foi a “equação de Kirpich” dada por:

$$T_c = 57 \times \left[ \frac{L^{1,155}}{H^{0,385}} \right]$$

Onde:

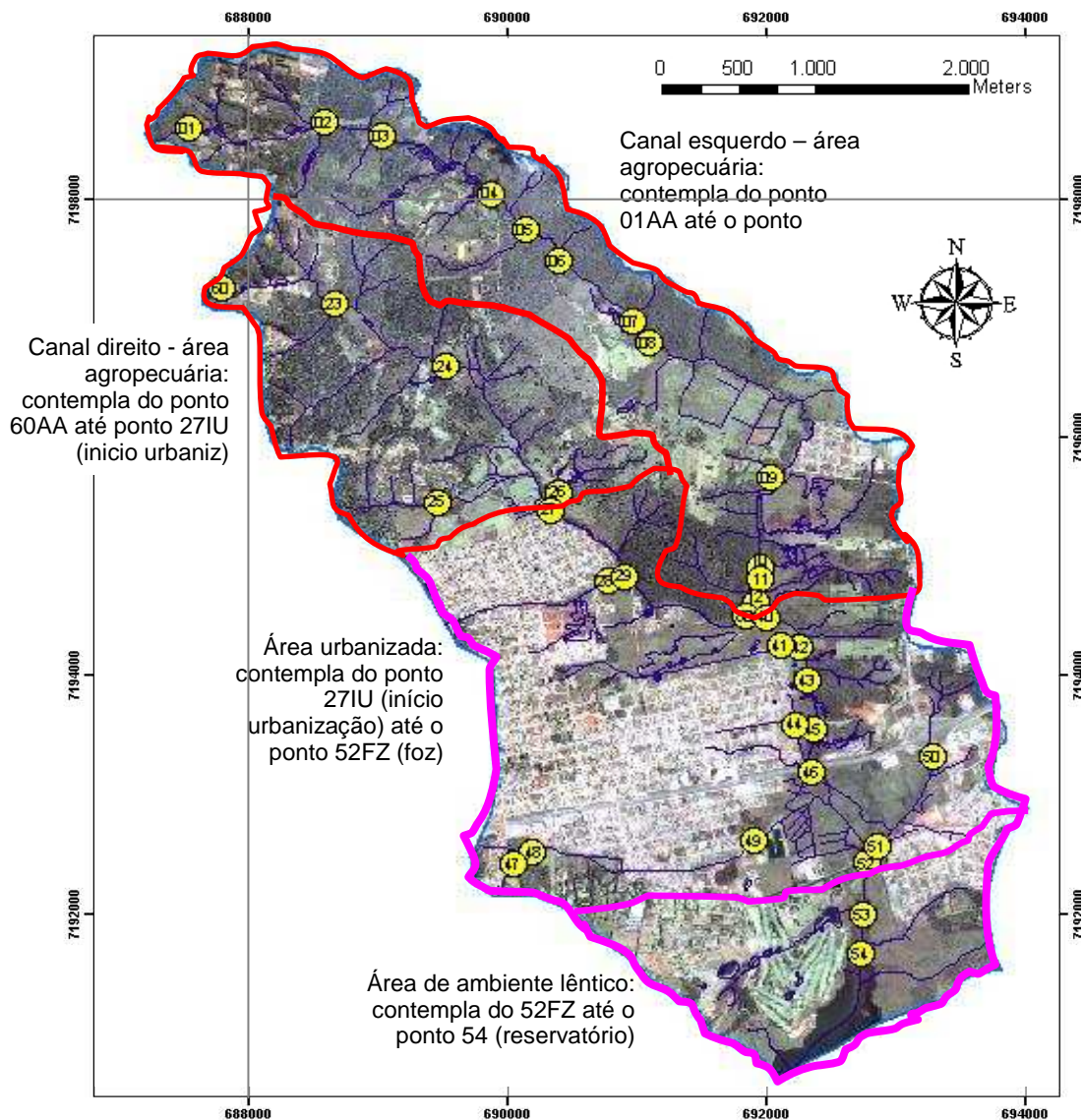
$T_c$  = tempo de concentração;

$L$  = comprimento do talvegue (km);

$H$  = distância vertical entre o ponto mais alto na cabeceira da bacia e o ponto de estudo (m).

A bacia do rio Timbu foi subdividida em 04 compartimentos (FIGURA 30), dentre os quais os dois mais a montante da bacia sofrem influência de atividades agropecuárias e os dois mais a jusante recebem interferência de urbanização.

FIGURA 30 - BACIA DO RIO TIMBU SUBDIVIDIDA EM 04 COMPARTIMENTOS EM FUNÇÃO DO USO E OCUPAÇÃO DO SOLO.



Os tempos de concentração foram calculados entre os pontos do talvegue segmentado em cada compartimento e entre as cabeceiras e os pontos limites das bacias. Para a medição das distâncias entre os pontos no talvegue e determinação das cotas foi utilizada uma imagem *Ikonos* -2004<sup>1</sup>, com auxílio do programa Auto-Cad®. A determinação das cotas de cada ponto foi obtida através de interpolação matemática das curvas de níveis. As áreas de cada compartimento são apresentadas no QUADRO 11.

QUADRO 11 – ÁREA DOS COMPARTIMENTOS NA BACIA DO RIO TIMBU.

| <b>COMPARTIMENTOS</b>                                   |                   | <b>ÁREA (ha)</b> |
|---|-------------------|------------------|
| ponto 01 (início canal esq) - ponto 12 (área agropec)   | Pontos 1 - 80/12  | 810,74           |
| ponto 23 (início canal dir) - ponto 27 (início urbaniz) | Pontos 23 - 80/12 | 465,28           |
| ponto 27 (início urbaniz) - ponto 52 (foz)              | Pontos 80/12 - 52 | 965,53           |
| ambiente lântico 52 (foz) – ponto 54 (reservatório)     | Pontos 52 - 54    | 326,34           |
| <b>TOTAL</b>  |                   | <b>2.567,89</b>  |

### 3.3.4 Análises de Sazonalidade climática

Esta análise demonstra como as variáveis climáticas comportaram-se ao longo do ano. Especial ênfase foi dada à precipitação pluviométrica, variável de maior influência sobre a poluição difusa.

Para cada um dos parâmetros climáticos foi calculada a sazonalidade anual (comportamento) e expressa graficamente com base em valores mensais para o período de 2000 a 2007.

A análise de sazonalidade normalmente é utilizada em estudos de ordem econômica, porém, tal método pode ser aplicado a qualquer conjunto de dados de séries temporais.

Nesse trabalho foi utilizado o método das médias móveis centralizadas para a obtenção dos índices sazonais (SPIEGEL, 1993; HOFFMANN, 1998). SPIEGEL (1993) demonstra que as médias móveis têm a propriedade tendencial de reduzir parte da variação que se apresenta em um conjunto de dados, eliminando as variações indesejadas e promovendo uma leve equalização dos dados. Portanto, a análise permite eliminar eventuais valores discrepantes e não representativos, facilitando a observação do comportamento real de uma variável climática ao longo do ano. Permite ainda, comparar a variação percentual de um determinado mês em relação à média anual e/ou a outro mês que se pretenda comparar.

#### 3.3.4.1. Procedimento de Análise

A média móvel de um determinado mês é a média de um período que compreende os 6 meses anteriores e os 6 meses posteriores, incluindo o mês para o qual está sendo calculado. Este procedimento é feito para todos os meses, exceto para os 6 primeiros e os 6 últimos do período proposto.

MM (média móvel correspondente) = 6 meses anteriores + mês sob análise + 6 meses depois

13 (Nº meses que compõe a média)



Após o cálculo da média móvel, calcula-se o Índice de Sazonalidade (I-sazonal):

$$I\text{-sazonal} = \frac{VR \text{ (valor real do parâmetro)}}{MM}$$

Desta forma, a média do I-sazonal de todos os meses de um determinado mês para o período de análises, resulta no I-sazonal médio para aquele determinado mês no período.

$$I\text{-sazonal médio} = \frac{\sum (I\text{-saz}_{\text{mêsano1}} + I\text{-saz}_{\text{mêsano2}} + I\text{-saz}_{\text{mêsano3}} + I\text{-saz}_{\text{mêsano}_n})}{N^{\circ} (n) \text{ meses avaliados}}$$

Do mesmo modo se faz para os demais meses, resultando em um conjunto de 12 valores (I-sazonais), os quais são locados em um gráfico que caracteriza o comportamento ao longo do ano para uma variável climática.

### 3.4 ANÁLISES ESTATÍSTICAS

Todos os dados obtidos foram submetidos à análise estatística. Os procedimentos estatísticos utilizados foram:

- Regressão e correlação linear, polinomial e exponencial;
- Diagramas de dispersão

Referencial metodológico estatístico SPIEGEL (1993) e HOFFMANN (1998).

#### 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A discussão dos resultados terá início citando o trabalho desenvolvido por TAYLOR & KILMER (1980) que determinaram que “uma chuva que promova um fluxo de 10 cm entre superfície e sub-superfície necessita diluir apenas 30 g de P ha<sup>-1</sup> para promover uma concentração na água de aproximadamente 0,030 mg L<sup>-1</sup>”. VOLLENWEIDER (1968) foi quem primeiro sugeriu o valor de 0,030 mg L<sup>-1</sup> como um valor médio de referência para desenvolvimento de microalgas cianobactérias. Este valor é considerado por limnólogos como referencial de nível de trofismo em ecossistemas aquáticos, a partir do qual o meio já encontra-se eutrofizado e com possibilidade do desenvolvimento de florações de algas tóxicas (cianobactérias).

O estudo supracitado de TAYLOR & KILMER (1980), além de referendar e justificar a importância deste objeto de tese, observa sobre a necessidade de maior cuidado no uso e manejo de bacias hidrográficas, especialmente as que apresentam cursos d'água com algum estado de ambiente lântico, visto que, o arraste de quantidades ínfimas de material particulado contendo P e outros elementos pode resultar em significativas alterações no meio hídrico.

Os resultados e discussões serão apresentados em três partes que abordam:

**Avaliação da composição química e mineralógica das formações superficiais:** que compreende uma avaliação litopedológica da área da bacia;

**Análise de material particulado em água:** consiste na análise de partículas individuais em suspensão;

**Avaliação de cargas pontuais e difusas:** que trata da análise de comportamento de macronutrientes com relevância em processos de eutrofização na presença e ausência de chuva, sendo: i) avaliação sob condição de estiagem - situação A, ii) avaliação sob condição de baixa pluviosidade (4,9 mm) - Situação B e; iii) avaliação sob condição de média pluviosidade (16,8 mm) - Situação C.

## 4.1 AVALIAÇÃO DA COMPOSIÇÃO QUÍMICA E MINERALÓGICA DAS FORMAÇÕES SUPERFICIAIS

### 4.1.1 Avaliação Mineralógica

Foram avaliados perfis de solo na bacia, compreendendo os horizontes B, C e D, com objetivo de verificar os componentes mineralógicos, com ênfase em rochas fosfatadas ou minerais com influência sobre a disponibilidade de P. Os pontos de monitoramento avaliados foram:

- **cota alta (CA)** - 985 m:
  - a. ponto CA-B: horizonte B
  - b. ponto CA-C: horizonte C
  - c. ponto CA-D: horizonte D
- **cota intermediária (CI)** - 970 m:
  - a. ponto CI-B: horizonte B
  - b. ponto CI-C: horizonte C
  - c. ponto CI-D: horizonte D
- **cota baixa (CB)** - 918 m:
  - a. ponto CB-B: horizonte B
  - b. ponto CB-BC: horizonte BC
  - c. ponto CB-D: horizonte D

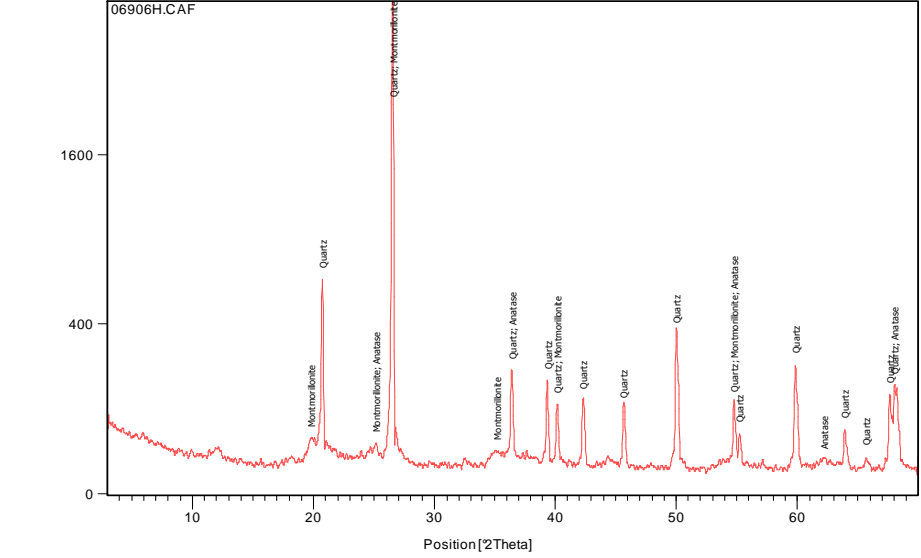
A descrição detalhada e a distribuição espacial dos pontos amostrais é apresentada em material e métodos, item 3.3.1. A análise detalhada é mostrada no Anexo 01.

Os difratogramas de raios X dos minerais presentes nos horizontes avaliados (CA; CI e CB) estão apresentados nas Figuras 31 a 39. Foram relacionados os minerais que apresentaram os picos de intensidade característicos em primeira e segunda ordem, em função da angulação espectral difratada (posição  $\theta$ ), de acordo com os princípios da Lei de Bragg.

Todos os horizontes, nas três diferentes alturas de cotas avaliadas, apresentaram comportamento semelhante quanto à presença de minerais de argila. Diversos grupos de argilo-minerais foram observados, destacando a presença de gibsitita  $[Al(OH)_3]$  nos pontos de CA e CI, não sendo observada na região de cota baixa, que apresenta maiores valores de pH.

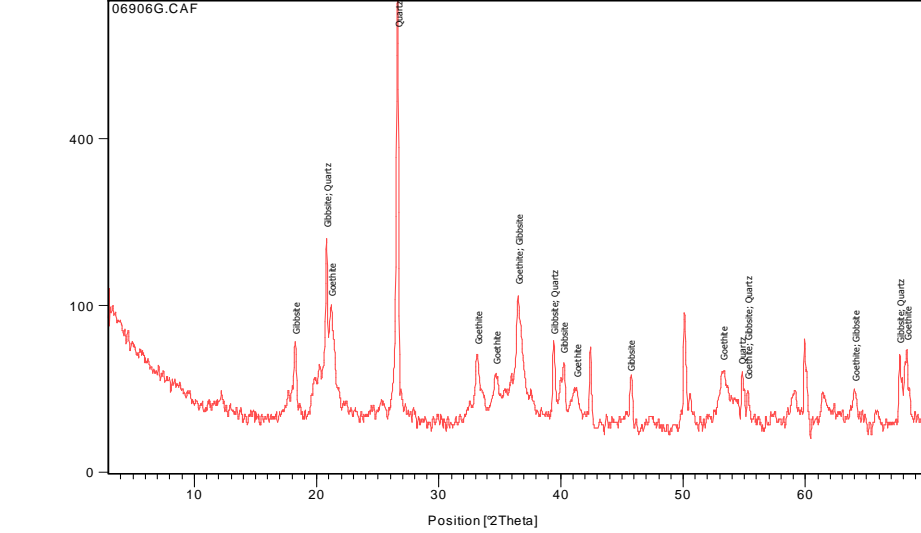
Foram observadas caulinita na porção intermediária e baixa e goetita e montmorilonita em todos os pontos (FIGURAS 31 a 39). Assim, é possível verificar que ocorrem diferentes graus de intemperismo na Formação Guabirota, desde goetita, um óxido característico de zonas de intensa intemperização, até montmorilonita, argilo-mineral com estrutura cristalográfica 2:1, típico de zonas de baixo ou pouco intemperismo. MINEROPAR (1994) relata que o grupo de aluminossilicatos predominante da Formação Guabirota é o grupo das esmectitas, com composições de areia e silte nos horizontes bastante variáveis, corroborando com as informações dos difratogramas deste trabalho (FIGURAS 31 a 39). Já FORTIN (1989) cita a presença dominante de caulinitas nos materiais mais consistentes e menos alterados, muito embora, hematitas e gibsitais também sejam verificadas. Da mesma forma, vários dos pontos perfilados difratograficamente neste trabalho também identificaram a presença de caulinita.

FIGURA 31 - DIFRATOGRAMA DE RAIOS-X PARA COTA ALTA - ponto CA-B



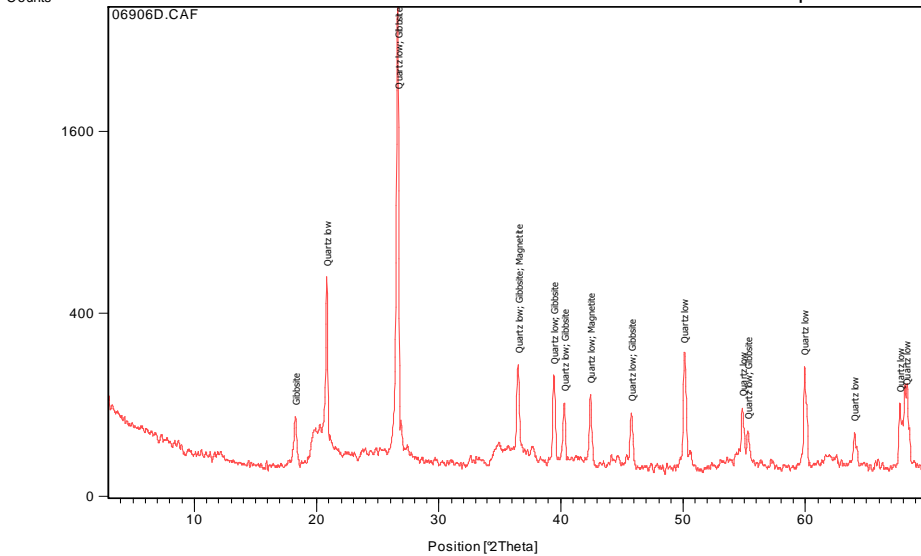
Principais minerais observados em CA-B:  
 Quartzo SiO<sub>2</sub>;  
 Montmorilonita (Na,Ca)0 3(Al,Mg)<sub>2</sub> Si<sub>4</sub>O<sub>16</sub> (OH)<sub>2</sub> H<sub>2</sub>O;  
 Anatásio TiO<sub>2</sub>;

FIGURA 32 - DIFRATOGRAMA DE RAIOS-X PARA COTA ALTA - ponto CA-C



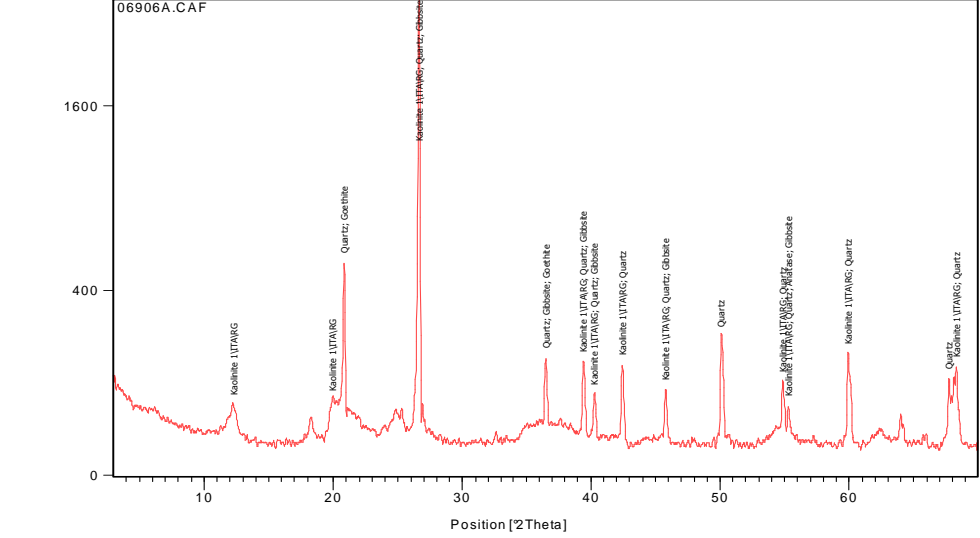
Principais minerais observados em CA-C:  
 Quartzo SiO<sub>2</sub>;  
 Goetita Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> . H<sub>2</sub>O  
 Gibsita Al (OH)<sub>3</sub>

FIGURA 33 - DIFRATOGRAMA DE RAIOS-X PARA COTA ALTA - ponto CA-D



Principais minerais observados em CA-D:  
 Quartzo SiO<sub>2</sub>;  
 Gibsita Al (OH)<sub>3</sub>  
 Magnetita Mg<sub>0.4</sub> Fe<sub>2.96</sub>O<sub>4</sub>

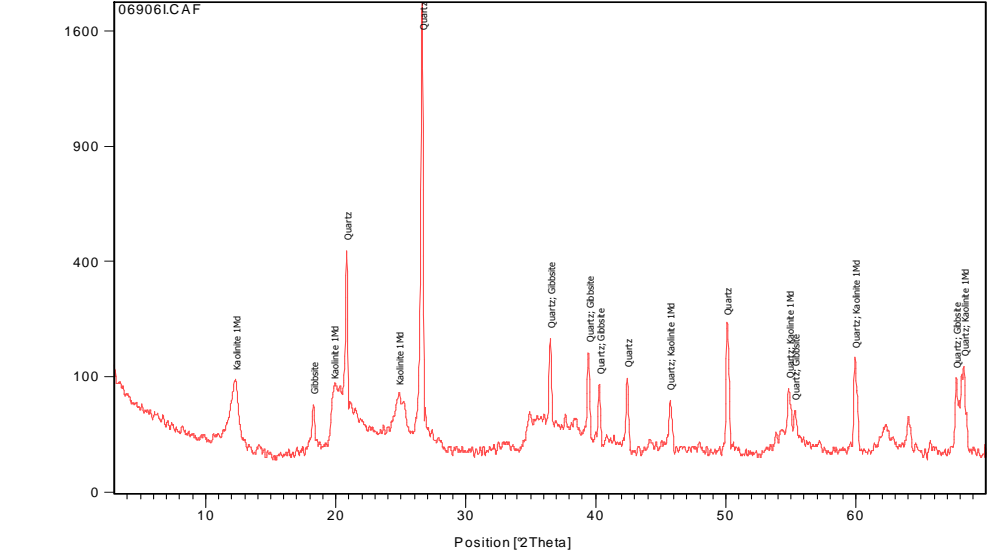
FIGURA 34 - DIFRATOGRAMA DE RAIOS-X - COTA INTERMEDIÁRIA – ponto CI-B



*Principais minerais observados em CI-B:*

- Quartzo SiO<sub>2</sub>;
- Gibsite Al (OH)<sub>3</sub>
- Anatasio TiO<sub>2</sub>;
- Goetita Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> . H<sub>2</sub>O
- Caulinita Al<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (OH)<sub>4</sub>

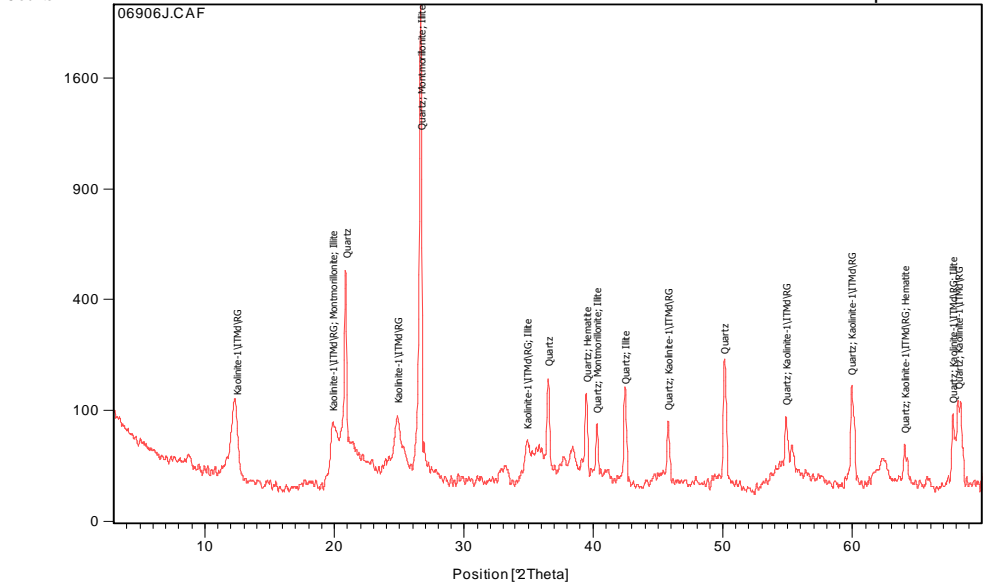
FIGURA 35 - DIFRATOGRAMA DE RAIOS-X - COTA INTERMEDIÁRIA – ponto CI-C



*Principais minerais observados em CI-C:*

- Quartzo SiO<sub>2</sub>;
- Gibsite Al (OH)<sub>3</sub>
- Caulinita Al<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (OH)<sub>4</sub>

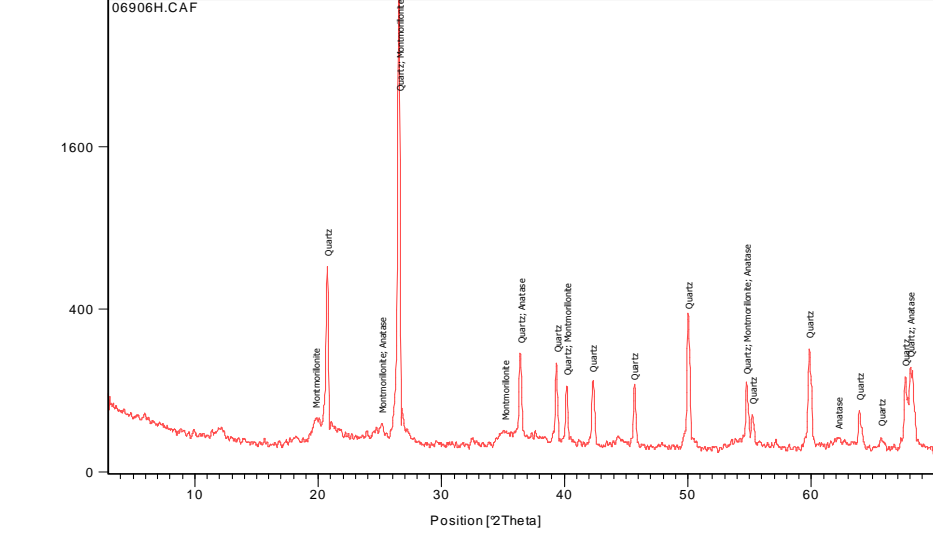
FIGURA 36 - DIFRATOGRAMA DE RAIOS-X - COTA INTERMEDIÁRIA – ponto CI-D



*Principais minerais observados em CI-D:*

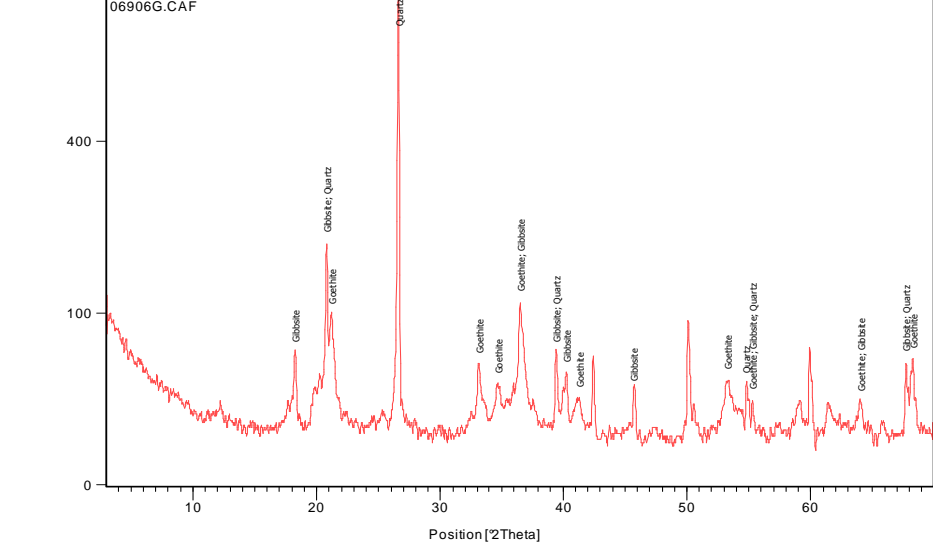
- Quartzo SiO<sub>2</sub>;
- Montmorilonita (Na,Ca)<sub>0-3</sub>(Al,Mg)<sub>2-3</sub>Si<sub>4</sub>O<sub>10</sub>(OH)<sub>2</sub> H<sub>2</sub>O;
- Hematita Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>
- Caulinita Al<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (OH)<sub>4</sub>
- Illita 2K<sub>2</sub>O<sub>3</sub> MgO Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 24SiO<sub>2</sub> 12H<sub>2</sub>O

FIGURA 37 - DIFRATOGRAMA DE RAIOS-X PARA COTA BAIXA – ponto CB-B



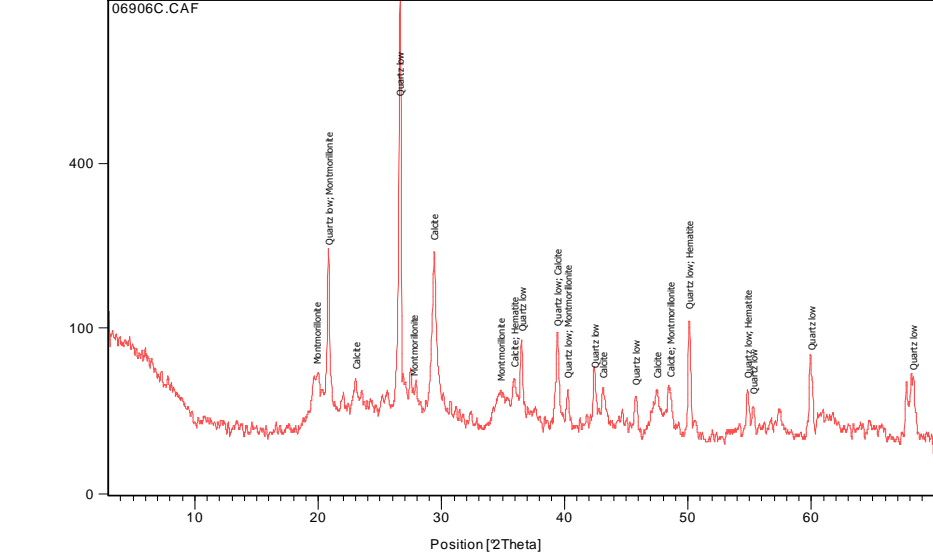
Principais minerais observados em CB-B:  
 Quartzo SiO<sub>2</sub>;  
 Anatasio TiO<sub>2</sub>;  
 Goetita Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> . H<sub>2</sub>O  
 Caulinita Al<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (OH)<sub>4</sub>

FIGURA 38 - DIFRATOGRAMA DE RAIOS-X PARA COTA BAIXA – ponto CB-BC



Principais minerais observados em CB-BC:  
 Quartzo SiO<sub>2</sub>;  
 Periclasio SiO<sub>2</sub>  
 Montmorilonita MgO Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 5 SiO<sub>2</sub> H<sub>2</sub>O  
 Microclinio KAlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub>  
 Albita Na (AlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub>)

FIGURA 39 - DIFRATOGRAMA DE RAIOS-X PARA COTA BAIXA – ponto CB-D



Principais minerais observados em CB-D:  
 Quartzo SiO<sub>2</sub>;  
 Montmorilonita (Na,Ca)<sub>0</sub> 3(Al,Mg)<sub>2</sub> Si<sub>4</sub>O<sub>16</sub>  
 (OH)<sub>2</sub> H<sub>2</sub>O;  
 Hematita Fe<sub>2</sub> O<sub>3</sub>  
 Calcita Ca (CO<sub>3</sub>)

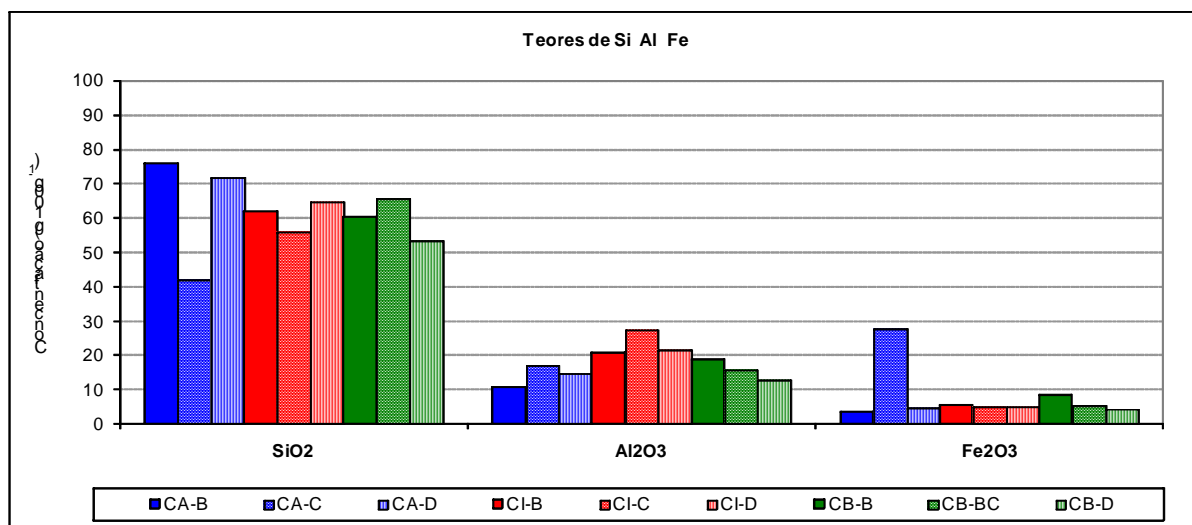
Nas áreas de cota baixa (Perfis CB-B, CB-BC e CB-D – FIGURAS 37, 38 e 39), onde encontram-se também os aluviões do Quaternário, igualmente foram observados diferentes graus de intemperismo, cristais 2:1, cristais 1:1 e óxi-hidróxidos. Minerais de maior granulometria como microclínio e anatásio também foram constatados nesta área, muito embora, anatásio tenha sido observado nos três perfis amostrais da bacia, sempre em superfície. Já o microclínio, é um feldspato bastante estável em ambientes superficiais, daí sua presença nos materiais estudados e sua origem provavelmente está nos níveis arcosianos semi-intemperizados da Formação Guabirota. CARNEIRO et al. (2003) analisando o sedimento de fundo do lago Iraí, do qual o rio Timbu é tributário direto, verificaram também a presença de microclínio como um dos principais minerais, tendo na bacia do rio Timbu uma das prováveis fontes de origem. No perfil CA-D (FIGURA 32), calcita aparece como um dos minerais predominantes, sugerindo tratar-se de nível carbonático, em razão dos elevados teores, observados também pelo método de fluorescência de raios X ( $11,8 \text{ g } 100\text{g}^{-1}$  de CaO – FIGURA 33) Em estudo desenvolvido por RAMANATHAN et al. (1999), em uma área com material de origem do Quaternário, do mesmo modo, observaram a presença predominante de quartzo e feldspatos, além de carbonatos; sendo montmorilonita o argilomineral predominante; semelhante aos materiais presentes na área quaternária (aluviões - CB) deste trabalho: montmorilonita e calcita (FIGURAS 37, 38 e 39).

Os elevados valores observados para Al, Si e Fe na análise pelo método de fluorescência de raios X (FIGURA 40) confirmaram a presença significativa de aluminossilicatos observada também em todos os pontos na análise de difração de raios X (FIGURAS 31 a 39), conforme esperado.

Para o elemento Fe, os valores foram próximos em todos os pontos, exceto o horizonte C, no ponto CA, que se encontra na cabeceira da bacia, com pronunciada presença de goetita (FIGURA 40). Embora todos os ambientes da bacia avaliados mineralogicamente encontrem-se dentro da área de abrangência da Formação Guabirota e, portanto, com presença de diversos tipos de aluminossilicatos (intemperização do argilito), este perfil apresentava-se bastante hematitizado e goetitizado (FIGURA 41), já sugerindo a presença de Fe em abundância.



FIGURA 40 – TEORES DE Si, Al e Fe OBSERVADOS NOS HORIZONTES B, C e D PARA DIFERENTES POSIÇÕES PLANIALTIMÉTRICAS (CA, CI e CB) NA BACIA DO RIO TIMBU.



NOTA: Pontos: CA-cota alta; CI-cota intermediária; CB-cota baixa

Todos os perfis apresentaram valores significativos para Ti, com teores próximos, sugerindo que Ti é componente de algum mineral comum na litologia da bacia (FIGURA 42). A análise por difração indicou a presença de anatásio em alguns horizontes amostrados, em todos os perfis amostrais analisados, porém, sempre no horizonte mais superficial: CA-B, CI-B e CB-B (FIGURAS 31, 34 e 37, respectivamente).

FIGURA 41 – PERFIL NO PONTO CA - COTA ALTA - ASPECTO E COLORACAO PROPORCIONADOS PELO Fe NOS HORIZONTES C e D.

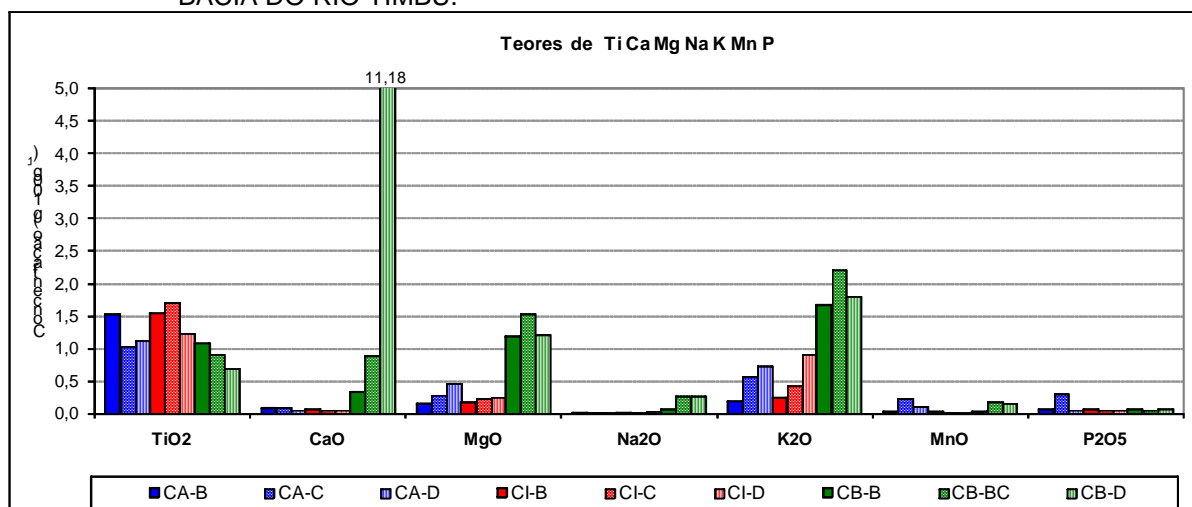


Para Ca-total, foram observados valores expressivos apenas no ponto de cota baixa (CB-B, CB-BC, CB-D), com aumento crescente em função da profundidade, chegando a um valor bastante elevado para CB-D,  $11,18 \text{ g } 100\text{g}^{-1}$  de CaO (FIGURA 42).  $\text{Ca}^{+2}$  trocável (que será discutido mais adiante) também teve um significativo aumento em profundidade no ponto CB, sugerindo que as áreas de menor altitude da bacia possivelmente contenham minerais e argilas carbonatadas, associadas ao nível carbonático da Formação Guabirota, entre as deposições de argilito e aluviões, conforme já reportado por SALAMUNI & STELLFELD (2001). A análise difratométrica indicou a presença de calcita neste horizonte (FIGURA 39). Os pontos CA e CI apresentaram valores semelhantes, inferiores a  $0,23 \text{ g } 100\text{g}^{-1}$  de CaO, em todos os horizontes (FIGURA 42).

Igualmente, os teores totais de Mg e K apresentaram comportamentos bastante semelhante ao Ca, com valores baixos nos perfis CA e CI e teores maiores no perfil CB (FIGURA 40). Para Mg, possivelmente a presença de algum mineral magnésiano, como a própria montmorilonita (em associação a Ca) seja suficiente para explicar os teores elevados observados em profundidade neste perfil; este mineral foi indicado pela difratometria de raios X (FIGURAS 38 e 39). Além da montmorilonita, outros minerais como a clorita, também pode ser fonte de Mg, muito embora, seja relativamente resistente ao intemperismo químico (GUERRA & GUERRA, 1997). Ainda, fertilizantes e corretivos agrícolas como calcário dolomítico, podem também promover aportes substanciais de Mg ao meio, entretanto, não ocorrem áreas agrícolas próximas ao perfil CB. Já para K, a ocorrência de muitos feldspatos alcalinos (microclínios: FIGURA 37) presentes nos argilitos e também sais de K usados largamente em fertilizantes para agricultura são as principais entradas para este elemento. Mesmo não se registrando a ocorrência de áreas agricultadas próximas, o K quando adsorvido é facilmente lixiviável; muito embora, quando estrutural seja bastante estável.

Os elementos Na e Mn apresentaram valores baixos, muito embora, o ponto CB tenha apresentado uma tendência de aumento nos teores destes elementos em profundidade (FIGURA 42). O Na pode ser associado à presença de feldspatos plagioclásios, arcósios, assim como o Ca.

FIGURA 42 – TEORES DE Ti, Ca, Mg, Na, K, Mn e P OBSERVADOS NOS HORIZONTES B, C e D PARA DIFERENTES POSIÇÕES PLANIALTIMÉTRICAS (CA, CI e CB) NA BACIA DO RIO TIMBU.

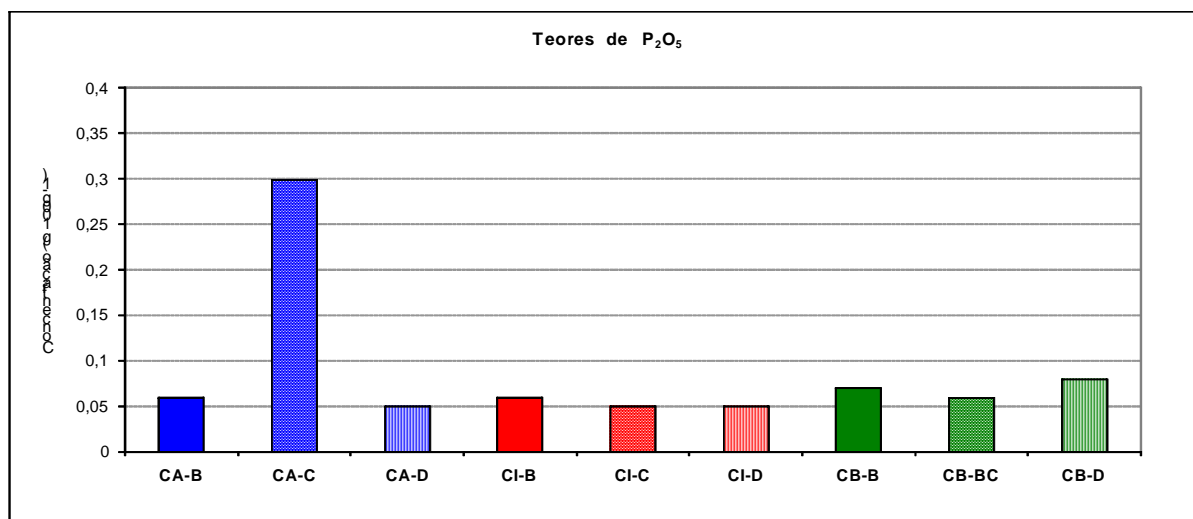


NOTA: Pontos: CA-cota alta; CI-cota intermediária; CB-cota baixa

Os valores para P foram semelhantes em praticamente todos os horizontes dos pontos avaliados ( $x \approx 0,05 \text{ g } 100\text{g}^{-1}$ ), exceto em CA-C, onde foram observados valores de  $0,30 \text{ g } 100\text{g}^{-1}$  (FIGURA 43). Este valor elevado provavelmente é proveniente de eluviação ou movimentação de argila com P sorvido, resultante de alguma fertilização pontual químico-orgânica associada, visto que este perfil CA encontra-se em local bastante preservado quanto a influência de urbanização adensada. Ademais, os teores elevados foram encontrados no horizonte C, com profundidade superior a 50 cm, sugerindo que a fertilização fosfatada tenha sido realizada em anos anteriores. Embora os teores no horizonte D tenham sido bastante inferiores aos observados no horizonte C, é preciso considerar ainda como origem dos valores elevados em C, uma possível intemperização de granitos do embasamento cristalino, sob a Formação Guabirotuba, mesmo que a apatita seja um mineral pouco expressivo nesta situação.

Este horizonte CA-C também apresentou o maior teor de argila comparativamente aos demais do perfil (os teores de argila serão discutidos adiante). Segundo MINEROPAR (2005), a média de P para o primeiro planalto paranaense (que contempla a Formação Guabirotuba) é  $0,043 \text{ g } 100\text{g}^{-1}$ . Este valor elevado de P-total em CA-C não apresentou relação direta com o teor lábil observado, que será discutido a seguir.

FIGURA 43 – TEORES DE P OBSERVADOS NOS HORIZONTES B, C e D PARA DIFERENTES POSIÇÕES PLANIALTIMÉTRICAS (CA, CI e CB) NA BACIA DO RIO TIMBU.

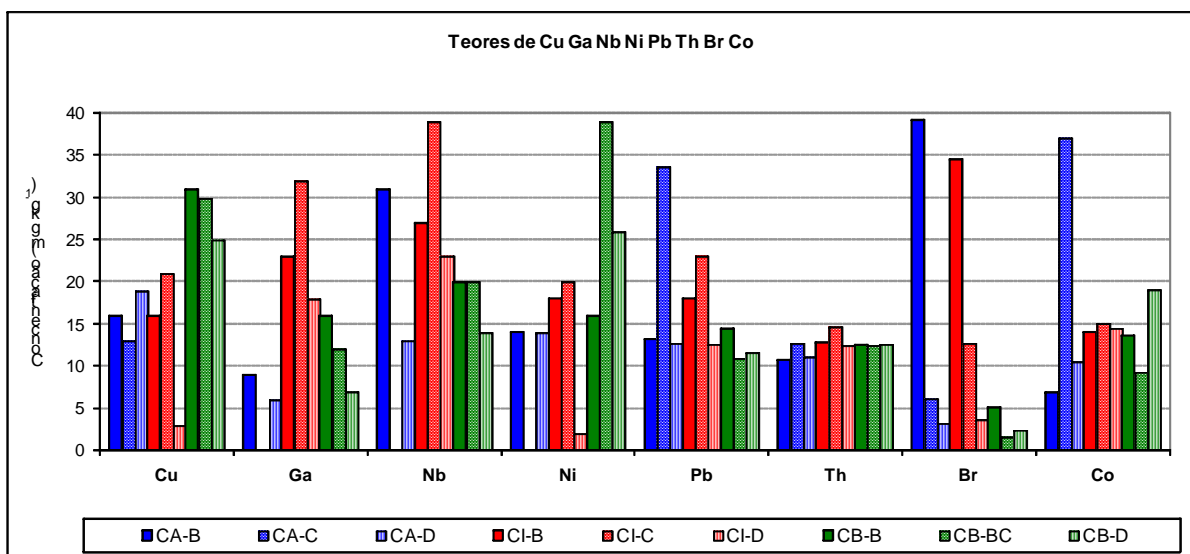


NOTA: Pontos: CA-cota alta; CI-cota intermediária; CB-cota baixa

Os valores para as concentrações de Ga, Nb, Th, V, Y, Zr, Br, Co e Sr são apresentados nas Figuras 44 e 45.

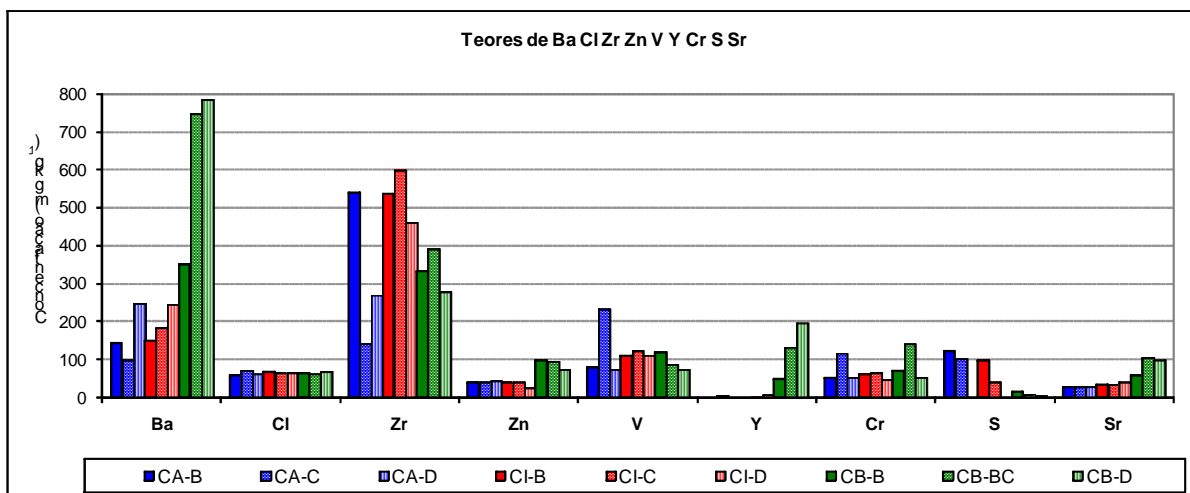
Os elementos Cu, Ga, Nb, Ni, Pb, Th, Br, Co, Cl, V, Cr e S apresentaram-se com baixos teores em todos os horizontes, muito embora, podemos destacar o elevado teor de Co no horizonte BC do CB (cota baixa) comparativamente aos demais horizontes avaliados; também Br apresentou valores mais altos no horizonte B do ponto CA e CI, enquanto CB manteve-se baixo. Y, Sr, e Zn aparecem altos apenas no ponto de cota baixa (CB - B, C e D), onde encontram-se também os aluviões (FIGURAS 44 e 45). COUTINHO (1955), SALAMUNI (1998) citam que os depósitos carbonáticos da Formação Guabirota têm a propriedade de estarem associados à minerais do grupo terras raras, tais como a lantanita, entre outros. Já Zr, apresentou valores entre 300 e 500 mg kg<sup>-1</sup>, aleatoriamente nos horizontes B, C e D. O elemento Ba também apresentou valor baixo, ainda que, o ponto CB tenha apresentado uma tendência de aumento nos teores deste elemento em profundidade (FIGURA 45).

FIGURA 44– TEORES DE Cu, Ga, Nb, Ni, Pb, Th, Br e Co OBSERVADOS NOS HORIZONTES B, C e D PARA DIFERENTES POSIÇÕES PLANIALTIMÉTRICAS (CA, CI e CB) NA BACIA DO RIO TIMBU.



NOTA: Pontos: CA-cota alta; CI-cota intermediária; CB-cota baixa

FIGURA 45 – TEORES DE Ba, Cl, Zr, Zn, V, Y, Cr, S e Sr OBSERVADOS NOS HORIZONTES B, C e D PARA DIFERENTES POSIÇÕES PLANIALTIMÉTRICAS (CA, CI e CB) NA BACIA DO RIO TIMBU.



NOTA: Pontos: CA-cota alta; CI-cota intermediária; CB-cota baixa

Em programas de monitoramento e avaliações geoquímicas e biológicas de qualidade de água, os elementos Ga, Nb, Th, V, Y, Zr, Br, Co e Sr não são costumeiramente determinados, visto que, não apresentam características de limitação bem conhecidas ao ecossistema aquático, nem pela falta, nem pelo excesso. Também não são considerados como nutrientes essenciais aos vegetais, apenas Co é em alguns casos, considerado um elemento essencial aos

microorganismos fixadores de  $N_2$ , mediante a participação na composição da vitamina B12 e da coenzima cobamida (MENGEL & KIRKBY, 1987).

Assim, são poucas as informações geopedológicas relatadas sobre estes elementos em estudos anteriores na Formação Guabirota.

#### 4.1.1.1. Relação das variáveis mineralógicas

Foi elaborada uma matriz exploratória de correlações para os teores totais dos elementos químicos determinados por fluorescência de raio-X nas amostras dos pontos CA, CI e CB (QUADRO 12). A partir da matriz foram observadas várias correlações bastante significativas, assim como, fortes tendências de correlação.

O coeficiente para K/Mg  $r = 0,97$  observado no Quadro 12 aponta a alta correlação entre os teores e denota o comportamento semelhante destes cátions. Entretanto, diferentemente do esperado, os coeficientes para Ca/Mg e Ca/K não foram significativos, ambos  $r = 0,48$ , que pode estar associado a maior mobilização de Ca ou variações nas composições dos materiais de origem. Os cátions básicos Na, Mg e K mostraram-se significativamente correlacionados. O coeficiente elevado para P/Fe  $r = 0,98$  denota relação estreita entre formas fosfatadas e goetita principalmente. O  $r P/SiO_2 = -0,75$  sugere mesmo que P esteja mais associado a oxi-hidróxidos, do que à aluminossilicatos 1:1. Observando P/Co  $+0,93$  e Si/Co  $-0,91$  é possível também inferir que ocorra uma proximidade de relação também entre P e Co. Ba e Sr também mostraram correlações significativas com os Na, Mg e K.

Muito embora, vários coeficientes tenham apresentado altas correlações entre variáveis, como por exemplo entre os cátions básicos K, Mg e Na, necessitaria de um número de pareamento de dados maior para aumentar a confiabilidade dos coeficientes. Desta forma, correlações já esperadas e confirmadas como no exemplo acima, podem ser consideradas e extrapoladas para a grande maioria dos casos em campo; entretanto, correlações altas em relações de variáveis não bem conhecidas merecem investigações posteriores mais detalhadas.

QUADRO 12 - MATRIZ DE CORRELAÇÕES PARA TEORES QUANTIFICADOS POR FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X A PARTIR DE 09 AMOSTRAGENS NA BACIA DO RIO TIMBU.

|                                | SiO <sub>2</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | TiO <sub>2</sub> | CaO         | MgO         | Na <sub>2</sub> O | K <sub>2</sub> O | MnO          | P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> | Ba          | Cl          | Zr          | Zn          | V           | Y           | Cr    | S           | Sr    | Cu    | Ga          | Nb    | Ni    | Pb          | Th    | Br    | Co   |  |
|--------------------------------|------------------|--------------------------------|--------------------------------|------------------|-------------|-------------|-------------------|------------------|--------------|-------------------------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------|-------------|-------|-------|-------------|-------|-------|-------------|-------|-------|------|--|
| SiO <sub>2</sub>               | 1,00             |                                |                                |                  |             |             |                   |                  |              |                               |             |             |             |             |             |             |       |             |       |       |             |       |       |             |       |       |      |  |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | -0,31            | 1,00                           |                                |                  |             |             |                   |                  |              |                               |             |             |             |             |             |             |       |             |       |       |             |       |       |             |       |       |      |  |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | -0,74            | 0,00                           | 1,00                           |                  |             |             |                   |                  |              |                               |             |             |             |             |             |             |       |             |       |       |             |       |       |             |       |       |      |  |
| TiO <sub>2</sub>               | 0,29             | 0,53                           | -0,22                          | 1,00             |             |             |                   |                  |              |                               |             |             |             |             |             |             |       |             |       |       |             |       |       |             |       |       |      |  |
| CaO                            | -0,29            | -0,38                          | -0,17                          | -0,62            | 1,00        |             |                   |                  |              |                               |             |             |             |             |             |             |       |             |       |       |             |       |       |             |       |       |      |  |
| MgO                            | -0,06            | -0,31                          | -0,15                          | -0,76            | 0,48        | 1,00        |                   |                  |              |                               |             |             |             |             |             |             |       |             |       |       |             |       |       |             |       |       |      |  |
| Na <sub>2</sub> O              | -0,13            | -0,36                          | -0,18                          | -0,74            | 0,69        | <b>0,87</b> | 1,00              |                  |              |                               |             |             |             |             |             |             |       |             |       |       |             |       |       |             |       |       |      |  |
| K <sub>2</sub> O               | -0,11            | -0,24                          | -0,13                          | <b>-0,80</b>     | 0,48        | <b>0,97</b> | <b>0,88</b>       | 1,00             |              |                               |             |             |             |             |             |             |       |             |       |       |             |       |       |             |       |       |      |  |
| MnO                            | -0,53            | -0,44                          | 0,62                           | -0,71            | 0,37        | 0,39        | 0,53              | 0,39             | 1,00         |                               |             |             |             |             |             |             |       |             |       |       |             |       |       |             |       |       |      |  |
| P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>  | -0,75            | -0,12                          | <b>0,98</b>                    | -0,27            | -0,04       | -0,15       | -0,11             | -0,13            | 0,69         | 1,00                          |             |             |             |             |             |             |       |             |       |       |             |       |       |             |       |       |      |  |
| Ba                             | -0,03            | -0,35                          | -0,32                          | -0,74            | 0,71        | <b>0,90</b> | <b>0,98</b>       | <b>0,90</b>      | 0,41         | -0,26                         | 1,00        |             |             |             |             |             |       |             |       |       |             |       |       |             |       |       |      |  |
| Cl                             | <b>-0,96</b>     | 0,34                           | 0,69                           | -0,32            | 0,29        | 0,01        | 0,10              | 0,09             | 0,50         | 0,69                          | 0,01        | 1,00        |             |             |             |             |       |             |       |       |             |       |       |             |       |       |      |  |
| Zr                             | 0,48             | 0,44                           | -0,65                          | <b>0,80</b>      | -0,29       | -0,36       | -0,26             | -0,38            | -0,78        | -0,66                         | -0,23       | -0,51       | 1,00        |             |             |             |       |             |       |       |             |       |       |             |       |       |      |  |
| Zn                             | -0,06            | -0,25                          | -0,09                          | -0,59            | 0,31        | <b>0,95</b> | 0,71              | <b>0,87</b>      | 0,27         | -0,12                         | 0,74        | -0,05       | -0,29       | 1,00        |             |             |       |             |       |       |             |       |       |             |       |       |      |  |
| V                              | -0,77            | 0,30                           | <b>0,95</b>                    | 0,02             | -0,31       | -0,30       | -0,34             | -0,26            | 0,40         | <b>0,90</b>                   | -0,47       | 0,73        | -0,42       | -0,21       | 1,00        |             |       |             |       |       |             |       |       |             |       |       |      |  |
| Y                              | -0,19            | -0,39                          | -0,20                          | -0,76            | <b>0,84</b> | <b>0,85</b> | <b>0,97</b>       | <b>0,84</b>      | 0,48         | -0,11                         | <b>0,97</b> | 0,15        | -0,29       | 0,70        | -0,36       | 1,00        |       |             |       |       |             |       |       |             |       |       |      |  |
| Cr                             | -0,37            | -0,07                          | 0,54                           | -0,36            | -0,16       | 0,45        | 0,44              | 0,43             | 0,69         | 0,51                          | 0,30        | 0,28        | -0,37       | 0,47        | 0,45        | 0,26        | 1,00  |             |       |       |             |       |       |             |       |       |      |  |
| S                              | -0,08            | -0,12                          | 0,39                           | 0,53             | -0,32       | -0,60       | -0,50             | -0,70            | -0,04        | 0,43                          | -0,62       | -0,01       | 0,21        | -0,43       | 0,42        | -0,49       | 0,06  | 1,00        |       |       |             |       |       |             |       |       |      |  |
| Sr                             | -0,12            | -0,27                          | -0,24                          | -0,71            | 0,65        | <b>0,92</b> | <b>0,98</b>       | <b>0,93</b>      | 0,41         | -0,19                         | <b>0,98</b> | 0,08        | -0,21       | 0,79        | -0,36       | <b>0,96</b> | 0,41  | -0,55       | 1,00  |       |             |       |       |             |       |       |      |  |
| Cu                             | -0,01            | -0,18                          | -0,19                          | -0,36            | 0,29        | <b>0,80</b> | 0,58              | 0,65             | 0,17         | -0,20                         | 0,61        | -0,13       | -0,14       | <b>0,91</b> | -0,29       | 0,58        | 0,35  | -0,29       | 0,65  | 1,00  |             |       |       |             |       |       |      |  |
| Ga                             | 0,10             | <b>0,83</b>                    | -0,48                          | 0,68             | -0,26       | -0,22       | -0,23             | -0,21            | -0,73        | -0,56                         | -0,18       | -0,10       | <b>0,82</b> | -0,13       | -0,19       | -0,25       | -0,29 | -0,08       | -0,12 | 0,01  | 1,00        |       |       |             |       |       |      |  |
| Nb                             | 0,47             | 0,45                           | -0,70                          | 0,76             | -0,23       | -0,26       | -0,22             | -0,29            | <b>-0,80</b> | -0,72                         | -0,16       | -0,54       | 0,97        | -0,16       | -0,47       | -0,23       | -0,41 | 0,09        | -0,14 | 0,02  | <b>0,84</b> | 1,00  |       |             |       |       |      |  |
| Ni                             | 0,22             | -0,15                          | -0,52                          | -0,23            | 0,36        | 0,71        | 0,75              | 0,61             | 0,13         | -0,48                         | 0,77        | -0,30       | 0,21        | 0,69        | -0,58       | 0,69        | 0,33  | -0,33       | 0,77  | 0,78  | 0,18        | 0,28  | 1,00  |             |       |       |      |  |
| Pb                             | -0,75            | 0,36                           | <b>0,85</b>                    | 0,22             | -0,28       | -0,45       | -0,43             | -0,46            | 0,34         | <b>0,83</b>                   | -0,56       | 0,68        | -0,26       | -0,34       | <b>0,93</b> | -0,43       | 0,34  | 0,54        | -0,47 | -0,26 | -0,06       | -0,30 | -0,51 | 1,00        |       |       |      |  |
| Th                             | -0,65            | <b>0,82</b>                    | 0,15                           | 0,23             | 0,05        | 0,00        | 0,06              | 0,04             | -0,04        | 0,10                          | 0,02        | 0,59        | 0,24        | 0,04        | 0,38        | 0,06        | 0,19  | -0,10       | 0,12  | 0,12  | 0,65        | 0,28  | 0,13  | 0,47        | 1,00  |       |      |  |
| Br                             | 0,38             | -0,09                          | -0,21                          | 0,71             | -0,28       | -0,57       | -0,47             | -0,69            | -0,48        | -0,16                         | -0,51       | -0,43       | 0,62        | -0,42       | -0,13       | -0,45       | -0,32 | <b>0,81</b> | -0,49 | -0,23 | 0,24        | 0,52  | -0,08 | 0,03        | -0,22 | 1,00  |      |  |
| Co                             | <b>-0,91</b>     | 0,11                           | <b>0,91</b>                    | -0,28            | 0,13        | -0,15       | -0,07             | -0,10            | 0,62         | <b>0,93</b>                   | -0,20       | <b>0,90</b> | -0,63       | -0,17       | <b>0,89</b> | -0,03       | 0,36  | 0,26        | -0,14 | -0,25 | -0,38       | -0,67 | -0,50 | <b>0,84</b> | 0,35  | -0,30 | 1,00 |  |

NOTA: valores significativos negritados em função do coeficiente de pearson  $\alpha_{0,01} = 0,80$  (TRIOLA, 2004)

#### 4.1.2 Avaliação Química – (teores lábeis)

A análise química do solo determinou os valores trocáveis dos elementos nutrientes, permitindo identificar os teores passíveis de solubilização (QUADRO 13).

A avaliação de P-lábil nos perfis indicou que todos os valores observados podem ser considerados baixos (OLEYNIK, et al., 2004). Entretanto, mesmo com baixos teores de P-lábil em CB, estes valores foram em média superiores ao observados nos perfis CA e CI, com exceção de CA-B com  $1,5 \text{ cmol}_c \text{ dm}^{-3}$ , que pode estar associado à fertilização agrícola orgânica ou mineral das áreas agricultadas nas adjacências. Já o elevado valor para P-total determinado em CA-C, discutido anteriormente (FIGURA 43), é demonstrado aqui que está em uma condição de baixa disponibilidade.

Já nas áreas da porção inferior da bacia, onde há ocorrência de CB, o maior potencial de labilidade e retenção de P deve estar associado aos elevados teores de argila (QUADRO 13). O perfil CB apresentou um aumento discreto de P-lábil em profundidade, passando de  $0,8 \text{ cmol}_c \text{ dm}^{-3}$  horizonte B para  $1,0 \text{ cmol}_c \text{ dm}^{-3}$  em D.

Os mais variados graus de intemperização foram observados nos horizontes avaliados, já que foram observadas argilas 2:1; 1:1 e óxi-hidróxidos em diversos níveis de cristalização (FIGURAS 31 a 39). Os altos teores de argilominerais em solos aumentam a taxa de fixação de P, indisponibilizando-o em formas não lábeis (MELLO et al, 1984). O fato de P formar duas ligações coordenadas simples com as superfícies adsorventes, o torna bastante estável e de difícil dessorção, ocorrendo troca de ligantes  $\text{OH}^-$  por  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ , especialmente quando há rebaixamento de pH, provocando a saída de hidroxilas (NOVAIS, 1999). A absorção decorre da entrada de P entre as lâminas de cristais ou compondo imperfeições dos cristais. A adsorção é rápida (horas ou dias), depois a absorção que é mais lenta, pode levar meses. Em trabalho de WILLIAMS & REITH (1971), foi verificado que apenas 20 - 28% de P aplicado ao solo encontrava-se disponível após um ano de sua aplicação ao solo, e 2,7 - 4,2% após seis anos. Sendo assim, os solos argilosos da bacia do rio Timbu, favorecem a retenção de P no ecossistema terrestre e, desde que bem



conservados, têm baixo potencial para significativos aportes de P aos cursos d'água.

QUADRO 13 - VALORES DA ANÁLISE QUÍMICA E FÍSICA DO SOLO DOS PERFIS AMOSTRAIS.

| Amostra | pH                |      | Al <sup>3+</sup>                   | H <sup>+</sup> +Al <sup>3+</sup> | Ca <sup>+2</sup> | Mg <sup>+2</sup> | K <sup>+</sup> | SB                  | T                  | P    | C    | V                  | m  | Ca/Mg | Areia | Silte | Argila |
|---------|-------------------|------|------------------------------------|----------------------------------|------------------|------------------|----------------|---------------------|--------------------|------|------|--------------------|----|-------|-------|-------|--------|
|         | CaCl <sub>2</sub> | SMP  | cmol <sub>c</sub> dm <sup>-3</sup> |                                  |                  |                  |                | mg dm <sup>-3</sup> | g dm <sup>-3</sup> | %    | %    | g kg <sup>-1</sup> |    |       |       |       |        |
| CA-B    | 4,00              | 4,70 | 2,80                               | 13,10                            | 0,50             | 0,20             | 0,20           | 0,90                | 14,00              | 1,50 | 22,0 | 6                  | 76 | 2,5   | 566,5 | 233,6 | 200,0  |
| CA-C    | 4,40              | 5,80 | 1,30                               | 5,80                             | 0,80             | 0,60             | 0,23           | 1,63                | 7,43               | 0,80 | 4,5  | 22                 | 44 | 1,3   | 506,8 | 193,2 | 300,0  |
| CA-D    | 4,00              | 4,30 | 6,20                               | 17,60                            | 0,30             | 0,20             | 0,17           | 0,67                | 18,27              | 0,60 | 2,7  | 4                  | 90 | 1,5   | 575,6 | 174,5 | 250,0  |
| CI-B    | 4,10              | 5,30 | 2,20                               | 8,40                             | 0,40             | 0,20             | 0,05           | 0,65                | 9,05               | 0,80 | 14,8 | 7                  | 77 | 2,0   | 425,4 | 224,7 | 350,0  |
| CI-C    | 4,20              | 6,00 | 1,20                               | 5,00                             | 0,30             | 0,20             | 0,03           | 0,53                | 5,53               | 0,60 | 3,7  | 10                 | 69 | 1,5   | 369,7 | 130,3 | 500,0  |
| CI-D    | 4,10              | 5,90 | 2,10                               | 5,40                             | 0,30             | 0,20             | 0,04           | 0,54                | 5,94               | 0,70 | 2,7  | 9                  | 80 | 1,5   | 376,2 | 273,8 | 350,0  |
| CB-B    | 4,10              | 4,20 | 8,80                               | 19,00                            | 8,60             | 6,00             | 0,39           | 14,99               | 33,99              | 0,80 | 2,1  | 44                 | 37 | 1,4   | 35,1  | 564,9 | 400,0  |
| CB-BC   | 5,20              | 6,60 | 0,00                               | 3,20                             | 28,50            | 10,70            | 0,46           | 39,66               | 42,86              | 0,90 | 1,5  | 93                 | 0  | 2,7   | 212,4 | 337,6 | 450,0  |
| CB-D    | 6,80              | 7,50 | 0,00                               | 1,60                             | 23,40            | 8,00             | 0,28           | 31,68               | 33,28              | 1,00 | 2,1  | 95                 | 0  | 2,9   | 195,5 | 304,5 | 500,0  |

NOTA: SB = soma de bases; T = atividade da argila; V% = saturação por bases; m = saturação de alumínio.

Outro aspecto relacionado ao maior teor de P-lábil em CB pode estar associado à menor presença de gibsita neste ponto (FIGURAS 37, 38 e 39). A gibsita tem grande afinidade com P, conforme observado por FERNANDEZ (1995), que constatou correlações negativas muito significativas ( $P_{0,01}$ ) entre P-lábil e gibsita, mesmo após a primeira extração (1<sup>a</sup> extração:  $r = -0,759$ ; 2<sup>a</sup> extração  $-0,761$ ) comparativamente a outros argilo-minerais, que na segunda extração apresentaram valores não-significativos; evidenciando a elevada capacidade adsorviva da gibsita por P-lábil. Portanto, o uso e conservação de solos nestas áreas, são determinantes sobre as quantidades aportadas de P em água. JORGENSEN (1989) relatou que materiais de origem sedimentar têm de duas a três vezes maior susceptibilidade à erosão comparativamente a materiais de origem ígnea, devido a propriedades de textura e dureza dos cristais, onde uso e manejo foram determinantes na intensidade dos processos. Em caso de uso e manejo de solo inadequados e falta de métodos de conservação de solo, a ação da chuva, principalmente as de maior intensidade, pode carrear material particulado de solo, obviamente, com grandes quantidades de P sorvido. Assim, o aporte maior de P se dá pelo arraste de material particulado, e em menor quantidade pela solubilização de ortofosfatos. THOMAS & CRUTCHFIELD (1974) estimaram perdas de P em solo, superiores a  $0,25 \text{ kg ha}^{-1} \text{ ano}^{-1}$ , com significativa predominância de formas orgânicas, provavelmente em razão da área apresentar teores consideráveis de material orgânico. O trabalho de THOMAS &

CRUTCHFIELD (1974) caracteriza bem a importância de pequenas contribuições de material particulado podendo causar significativos impactos no ecossistema aquático. THOMAS & CRUTCHFIELD, avaliando contribuições de P de origem litopedológica, verificaram concentrações em água na ordem de 0,01 a 0,05 mg L<sup>-1</sup> atribuídas somente a fontes geológicas. Desta forma, mesmo para quantidades ínfimas de perda de solo, as contribuições de material particulado em água, podem ser bastante significativas considerando os níveis tróficos normais, onde ambientes aquáticos com teores acima de 30µg L<sup>-1</sup> (para lagos temperados, segundo VOLLENWEIDER, 1968) e 50µg L<sup>-1</sup> para lagos tropicais (segundo TUNDISI, 2000; ESTEVES, 1998) já podem ser considerados eutróficos.

O pH baixo da maioria dos horizontes também deve ter promovido uma maior desprotonização dos ortofosfatos e por conseguinte, causando indisponibilização de P-lábil, que pode ter sido retido nas arestas dos aluminossilicatos (substituição de grupos OH<sup>-</sup>) e também pode facilmente ter sido absorvido pelos óxidos e hidróxidos de Fe e Al, especialmente gibsitita, que pode promover ligações bastante estáveis com ortofosfatos, de difícil solubilização. WILD (1950) afirmou ainda que em baixas concentrações de Fe e Al na solução, a adsorção pode prevalecer à precipitação. A composição do material particulado, bem como o arraste de P pela ação do escoamento superficial, serão discutidos adiante.

Outro aspecto que pode influenciar a solubilidade de P, mesmo que de forma indireta, é a concentração de O<sub>2</sub> no meio. RYDIN (1996) estudando lodos de estações de tratamento de água com utilização de cloreto férrico e sulfato de alumínio como agentes coagulantes, verificou que, para uma mesma temperatura, a liberação de P do lodo se deu em torno de 95% em condições de anaerobiose e apenas 20 a 30% em situação de aerobiose. CHORUS & MUR (1999) também afirmaram que em condições anóxicas a liberação de P aumenta significativamente. Isto se deve principalmente à redução do Fe, que em ambiente redutor fica na forma bivalente, com pouca afinidade com os ortofosfatos.

Os teores de argila nos horizontes apresentaram uma tendência de aumento à medida que a altimetria do ponto diminuiu (QUADRO 13), de 25% em média em CA, passando para 40% em CI, e chegando em 45% em CB (com CB-D 50%), atribuídos ao processo erosivo ao longo do tempo carreando horizontes superficiais e também a própria característica dos aluviões locais, com elevada

concentração de argilas carbonatadas, conforme verificado por BIGARELLA & SALAMUNI (1962). Ao mesmo tempo em que o teor de areia diminui de forma proporcional ao incremento em argila. Todos os horizontes apresentaram CTC da argila (T) baixa, menor que  $27 \text{ cmol}_c/\text{dm}^3$  (QUADRO 13).

A determinação dos teores totais para Ca já demonstrou que os horizontes sub-superficiais CB-BC e CB-D, especialmente CB-D apresentaram teores bastante elevados (FIGURA 42), provavelmente atingindo algum nível de depósito carbonático entre as aluviões e deposições de argilito da Formação Guabirota. A presença de calcita neste horizonte também foi caracterizada pela difratometria (FIGURA 39). Da mesma forma,  $\text{Ca}^{+2}$  trocável teve um aumento substancial em profundidade no perfil CB, elevação de  $8,60 \text{ cmol}_c \text{ dm}^{-3}$  de  $\text{Ca}^{+2}$  no horizonte B para  $28,50 \text{ cmol}_c \text{ dm}^{-3}$  no horizonte C e  $23,450 \text{ cmol}_c \text{ dm}^{-3}$  no horizonte D. Mesmo no horizonte B, o valor de  $8,60 \text{ cmol}_c \text{ dm}^{-3}$  de  $\text{Ca}^{+2}$ , já é um teor considerado bastante alto (OLEYNIK, 2004), comprovando a forte influência dos carbonatos de superfície no horizonte superficial. Os valores de  $\text{Ca}^{+2}$  trocável nos perfis CA e CI foram considerados bastante baixos, mesmo com o aumento significativo no horizonte C ( $0,5$  para  $0,8 \text{ cmol}_c \text{ dm}^{-3}$  de  $\text{Ca}^{+2}$ ; QUADRO 13).

Para  $\text{Mg}^{+2}$  e  $\text{K}^+$ , ocorreu um aumento nos teores no ponto CA do horizonte B para C (semelhante a  $\text{Ca}^{2+}$ ), voltando a diminuir no horizonte D; diferentemente do ponto CI, em que os teores são homogêneos nos horizontes C e D. Contudo, os valores para  $\text{K}^+$  em todo perfil CI são bastante baixos (OLEYNIK, 2004), provavelmente, em função da característica do material de origem, visto que não foram observados minerais ricos em K na difratometria deste perfil (FIGURAS 34, 35 e 36). Ademais, da mesma forma, a determinação dos teores totais também apontou valores reduzidos de K neste perfil (FIGURA 42).

Embora, os valores para K-total sejam altos em CB, os teores trocáveis foram baixos indicando a baixa solubilidade de K estrutural, conferida pelos microclínios, contudo, muito superiores aos perfis CA e CI. Os microclínios foram associados às lentes arcoseanas em CB. Para  $\text{Mg}^{+2}$ , de maneira semelhante ao  $\text{Ca}^{2+}$ , no perfil CB, ocorre um substancial aumento nos teores em função da profundidade, que podem estar associados à presença de montmorilonita, caracterizada nos horizontes C e D pela análise difratométrica (FIGURAS 38 e 39).

O perfil CA apresentou uma evolução maior de  $Al^{3+}$  em profundidade ( $6,20 \text{ cmol}_c \text{ dm}^{-3}$ ), comparativamente a CI ( $2,10 \text{ cmol}_c \text{ dm}^{-3}$ ). Os horizontes do perfil CA apresentaram saturação em Al (m%) bastante elevada, atribuindo caráter álico ao perfil, embora CA-C tenha apresentado saturação de 44%, próximo, porém inferior a 50%, que numericamente confere o caráter álico. Os valores para  $Al^{3+}$  foram acompanhados pelos valores de acidez potencial ( $H^+ + Al^{3+}$ ), como esperado.

*Ainda em relação à análise química:*

Os valores obtidos com as determinações analíticas dos horizontes CA e CI mostraram comportamentos semelhantes para a maioria dos parâmetros químicos analisados (QUADRO 13); em partes explicado, pela localização geográfica destes, ambos sobre a mesma formação geológica (Formação Tinguis), altitudes próximas, e relevos semelhantes. Esses dois perfis apresentam pH em torno de 4, com baixa saturação por bases (V%) e alta saturação por alumínio (m%), indicando que esses solos são relativamente pobres em nutrientes prontamente solúveis. Nota-se que há redução das concentrações de matéria orgânica em razão do aumento de profundidade, exceto no perfil CB, em que o valor de  $2,1 \text{ g dm}^{-3}$  de C mantém-se homogêneo ao longo do perfil (QUADRO 13).

O comportamento diferente dos horizontes do perfil CB em relação aos perfis CA e CI pode estar associado à localização geográfica do perfil, que encontra-se em área de transição entre os compartimentos Formação Guabirota e Sedimentos Recentes (aluviões do quaternário). Esta área da bacia, representada pelos horizontes CB-B, CB-C e CB-D, apresentou valores-nutrientes que conferem alta fertilidade, especialmente em profundidade (CB-C e CB-D) indicando a forte influência do material de origem carbonatado, entre eles calcita (difração – FIGURA 39) e possivelmente montmorilonita ou ainda dolomita, em função dos elevados teores de  $Mg^{2+}$  em CB-D, muito embora, não com a mesma intensidade de Ca. Conseqüentemente, fertilidade elevada neste horizonte e facilidade de solubilização de cátions básicos relacionados à base carbonática.

Além da significativa variação de CB em relação aos perfis CA e CI, também é bastante expressiva a diferença entre os teores observados em CB

para a porção superficial (horizonte B) e a porção de sub-superfície (horizontes C e D). Essa variação é amplamente percebida nos parâmetros:

- redução de  $\text{Al}^{+3}$  de  $8,8 \text{ cmol}_c \text{ dm}^{-3}$  (hor B) para  $0,0 \text{ cmol}_c \text{ dm}^{-3}$  (hor D);
- redução da saturação de  $\text{Al}^{+3}$  (m%) de 37% (hor B); para 0% (hor D);
- elevação do pH de 4,1 (hor B) para 6,8 (hor D);
- elevação de  $\text{Mg}^{+2}$  de  $6,0 \text{ cmol}_c \text{ dm}^{-3}$  (hor B) para  $10,70 \text{ cmol}_c \text{ dm}^{-3}$  (hor C);
- elevação da saturação por bases (V%) de 44% (hor B) para 95% (hor D);
- elevação de  $\text{Ca}^{+2}$  de  $8,60 \text{ cmol}_c \text{ dm}^{-3}$  (hor B) para  $28,50 \text{ cmol}_c \text{ dm}^{-3}$  (hor C);

Os valores para C foram considerados baixos em todos os perfis avaliados, exceto os horizontes superficiais dos pontos CA e CI (OLEYNICK, 2004), que por serem áreas relativamente preservadas, apresentaram acúmulo de matéria orgânica em superfície, proveniente da ciclagem de nutrientes.

Os valores elevados de saturação por bases (V%) observados no perfil CB, são atribuídos aos altos teores dos cátions básicos, especialmente  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Mg}^{2+}$ .

#### 4.1.2.1. Relação das variáveis químicas

Foram verificadas algumas correlações para os teores trocáveis e formas lábeis de algumas variáveis químicas de interesse pedológico, com ênfase em P (QUADRO 14).

As correlações diagramadas para P-lábil também não se mostraram muito significativas, contudo, as relações com  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  e  $\text{K}^+$  ( $r = 0,73$ ;  $0,71$  e  $0,64$ , respectivamente) apresentaram fortes tendências de correlação. Já entre os cátions básicos, foram verificadas correlações bastante significativas, com  $r \text{ Ca/Mg} = 0,97$  e  $r \text{ Mg/K} = 0,85$  e ainda forte tendência para  $\text{Ca/K}$   $r = 0,76$ , embora não significativa (QUADRO 13).

Para P-lábil/fração-argila a correlação mostrou-se não-significativa ( $r = 0,25$ ), inferindo que nesta situação P-lábil deve mesmo estar associado à goetita. A não-significância entre P e fração argila foi igualmente verificada para os teores totais, através da relação  $\text{P-total/SiO}_2$ ,  $r = -0,75$  (QUADRO 12).

Apesar da reconhecida influência que o pH exerce sobre a labilidade das formas fosfatadas (SANCHEZ & UEHARA, 1980; BRADY, 1989; MELLO et al., 1984) não foram observadas correlações significativas entre estes parâmetros, independentemente da forma de determinação de pH, se com cloreto de cálcio ou índice SMP. Igualmente para C (matéria orgânica), onde freqüentemente são observadas boas correlações entre P-lábil e a porção orgânica, entretanto, neste estudo, esta relação não se apresentou correlacionada de forma significativa.

QUADRO 14 – VALORES DE CORRELAÇÃO (r) PARA ALGUMAS RELACOES IMPORTANTES DE P COM PARAMETROS FISICO-QUÍMICOS PEDOLÓGICOS, EM 09 AMOSTRAGENS NA BACIA.

| <b>Relação</b>                 | <b>Coefficientes de correlação (r)</b> |
|--------------------------------|--|
| P-lábil x Al trocável          | -0,36                                  |
| P-lábil x fração areia         | -0,29                                  |
| P-lábil x fração silte         | 0,21                                   |
| P-lábil x fração argila        | 0,25                                   |
| P-lábil x C                    | -0,17                                  |
| P-lábil x Ca trocável          | 0,73                                   |
| P-lábil x Mg trocável          | 0,71                                   |
| P-lábil x K trocável           | 0,64                                   |
| P-lábil x pH CaCl <sub>2</sub> | 0,28                                   |
| P-lábil x pH SMP               | 0,35                                   |
| Ca trocável x Mg trocável      | 0,97**                                 |
| Ca trocável x K trocável       | 0,76                                   |
| Mg trocável x K trocável       | 0,85**                                 |

NOTA: \*\* = muito significativo ( $P_{0,01}$ ).

#### 4.2 ANÁLISE DE MATERIAL PARTICULADO SUSPENSO EM ÁGUA - (ANÁLISE DE PARTÍCULAS INDIVIDUAIS)

Naturalmente ocorrem no ecossistema os processos de desagregação, decomposição, transporte e deposição de materiais de rochas e solos sob a ação da água de chuva, gravidade, vento, e organismos, com resultados bastante diversos. No entanto, os processos erosivos ocorrem basicamente em razão de alterações do meio ambiente, provocadas pelo uso inadequado do solo, desde o desmatamento e a agricultura, até obras urbanas, que de alguma forma, propiciam o arraste de material particulado aos cursos hídricos. Portanto, a identificação e o entendimento dos processos atuantes nas áreas de bacias cujos solos sejam suscetíveis a uso inadequado e antropização são fundamentais para a minimização deste problema

Na bacia do rio Timbu, os principais impactos sobre o solo que poderiam causar desprendimento e transporte de material particulado, estão associados à retirada da cobertura vegetal, implantação de obras civis, lixo, impermeabilização do solo, estradas, arruamento urbano, pisoteio e trilhas de animais, extravazamento de tanques de piscicultura, uso e manejo inadequado das áreas agrícolas e ausência de plantio direto.

Neste estudo, o material particulado coletado no curso do rio foi analisado, buscando identificar sua origem litopedológica, em função da composição e proporção dos elementos químicos nas partículas. Para tal, foram analisadas amostras de pontos estratégicos da bacia que representassem os compartimentos encontrados em cotas altas e cabeceiras, compartimentos em cotas intermediárias da porção mediana da bacia e compartimentos encontrados em cotas baixas, e pudessem caracterizar os principais usos e ocupação:

- Ponto 60NT-nascente → cota alta
- Ponto 27IU-início da urbanização → cota intermediária
- Ponto 29DU-depois da urbanização → cota intermediária
- Ponto 80DU-depois da urbanização → - cota intermediária - baixa
- Ponto 12AA-área com agropecuária → cota intermediária - baixa
- Ponto 52FZ-foz → cota baixa

A descrição detalhada e a distribuição espacial dos pontos amostrais é apresentada em material e métodos, item 3.3.2, p 74. As análises em detalhe são mostradas nos Anexos 02, 03 e 04.

As Figuras 46 a 57 apresentam a composição química e abundância relativa, ou seja, a proporcionalidade das partículas amostradas nos pontos 60NT, 27IU, 29DU e 80DU no canal direito, ponto 12AA no canal esquerdo e após a confluência, próximo ao reservatório, o ponto 52FZ, na foz.

Em razão do diferencial analítico aplicado à análise do material particulado da água, é relevante ressaltar alguns aspectos do procedimento, já detalhado em material e métodos (item 3.3.2). As amostras foram analisadas através de microscopia eletrônica de varredura (MEV-EDX) que permitiu qualificar e quantificar a composição química de cada partícula com tamanho coloidal presente na amostra, diferentemente das análises tradicionais que quantificam os teores de forma conjunta. Portanto, tal procedimento possibilitou a análise de partícula por partícula presente na amostra, e depois, por similaridade química, estas partículas foram reunidas em grupos (*clusters*) pelo critério CAIC, como segue:

- |                          |                          |
|--------------------------|--------------------------|
| - ponto 60NT = 8 grupos  | - ponto 27IU = 8 grupos  |
| - ponto 29DU = 10 grupos | - ponto 80DU = 7 grupos  |
| - ponto 12AA = 7 grupos  | - ponto 52FZ = 10 grupos |

As partículas ricas em Si-Al-Fe aparecem significativamente em todos os pontos. A análise litopedológica indicou a presença de vários oxi-hidróxidos de Fe e Al e aluminossilicatos em diversos graus de intemperismo.

Os analitos Al e Si foram os elementos identificados em maior abundância em todas as amostras e na grande maioria dos grupos, supondo que grande parte do material particulado analisado trata-se de argilominerais, que possivelmente são provenientes da área de contribuição da bacia, os quais foram identificados pela avaliação mineralógica (item 3.3.1).



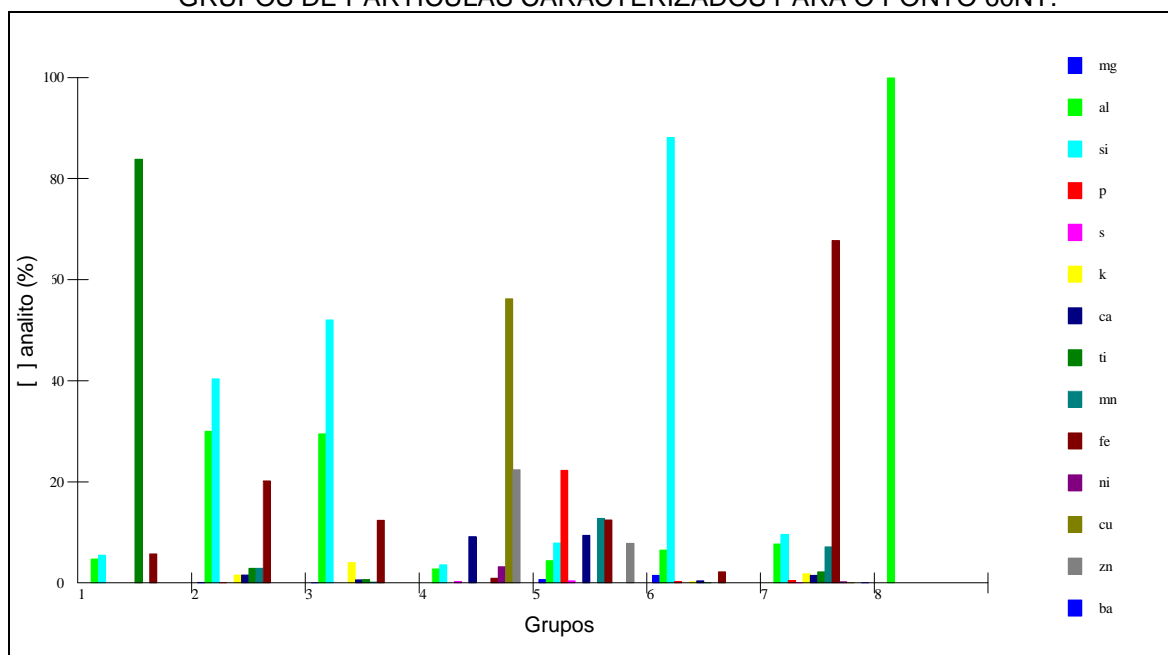
A seguir são apresentadas as discussões para cada ponto amostral e sua relação com a área de contribuição da bacia em que está inserido. A discussão de cada ponto é acompanhada da apresentação de um par de gráficos (FIGURAS 46 a 57), onde são caracterizados: gráfico A) o teor químico de cada elemento presente em um determinado grupo de partículas e sua proporcionalidade em relação aos demais elementos daquele grupo caracterizado e, gráfico B) a proporcionalidade relativa de cada grupo de partículas em função do tipo de partícula caracterizado para uma determinada amostra, e os elementos químicos que predominam em cada grupamento destas partículas.

No ponto 60NT foram identificados 14 elementos químicos, constituintes das partículas: Mg, Al, Si, P, S, K, Ca, Ti, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn e Ba. A proporção de cada elemento nos grupos de partículas é apresentada na Figura 46. Segundo o critério CAIC (item 3.3.2), para o ponto 60NT, foram distinguidos 8 tipos diferentes principais de partículas. A abundância maior foi de partículas enriquecidas em Si-Al-Fe, ora com K, supondo presença de illita, ora com P na composição, para 45,3% e 28,8% de ocorrência, respectivamente (FIGURA 47). O grupo de partículas 1, com predominância de Ti sugere a presença de anatásio, identificado no horizonte superficial do ponto correspondente na bacia - CA, através da análise difratométrica (FIGURA 31). Contudo, este tipo de partícula aparece com apenas 1,8% de participação na amostra. Igualmente o grupo 8, com predominância forte de Al, mas com apenas 0,8 % de ocorrência (FIGURA 46). Esta composição sugere a presença de cristais de gibsita, também observada na difratometria de raios X para o ponto CA-C, que corresponde a área de contribuição mineralógica deste ponto 60NT.

O grupo 4 representa o grupamento de partículas Cu-Zn-Ca-Ni, ricas em Cu - 56% e contendo Ni, embora em quantidade reduzida. Em função do ambiente de origem, que corresponde à cabeceira de drenagem, preservado quanto a usos que pudessem prover este elemento, estas partículas não podem ser associadas à interferência antrópica. DEKOV et al. (1997), estudando material particulado em água, também verificou que as concentrações dos elementos traço V, Cr, Ni, Cu e Zn, oriundos de contribuições naturais eram maiores que os provenientes de poluição antrópica. O grupo 5, que apresenta o grupo de

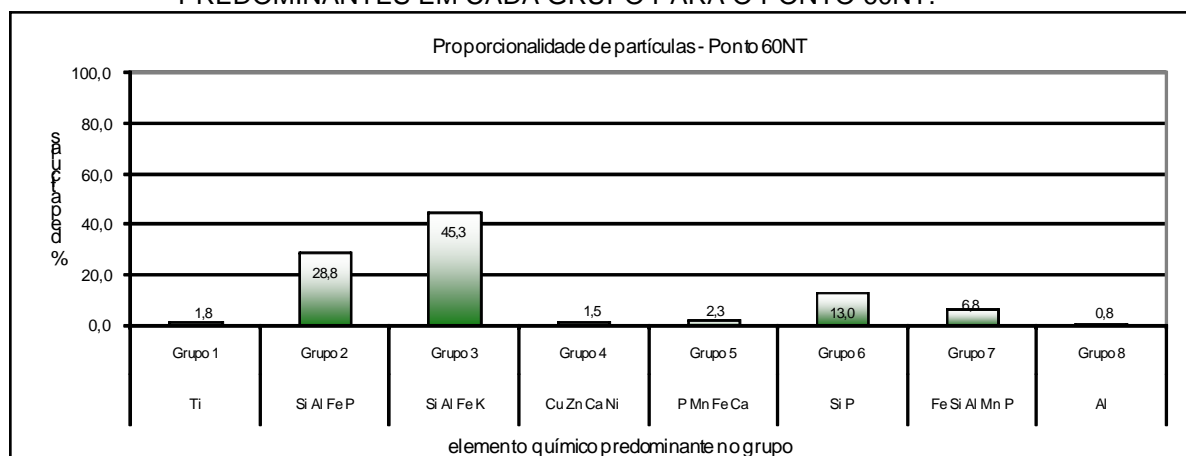
partículas com maior enriquecimento de P entre todos os pontos avaliados com 22% (QUADRO 15), será discutido adiante, em uma abordagem específica para P.

FIGURA 46 – A) PROPORÇÃO RELATIVA DE CADA ELEMENTO QUÍMICO EM FUNÇÃO DOS GRUPOS DE PARTÍCULAS CARACTERIZADOS PARA O PONTO 60NT.



NOTA: teores de P inferiores a 1% não podem ser visualizados no gráfico A, entretanto são apontadas no gráfico B.

FIGURA 47 – B) PROPORCIONALIDADE DOS GRUPOS DE PARTÍCULAS EM FUNÇÃO DO TIPO DE PARTÍCULA (critério CAIC) E OS ELEMENTOS QUÍMICOS PREDOMINANTES EM CADA GRUPO PARA O PONTO 60NT.



O Quadro 15 apresenta a porcentagem (%) dos elementos predominantes em um dado grupo de partículas em função do ponto amostral na bacia. Mesmo para partículas de composição química semelhante, como por exemplo, Al-Si-Fe, as mais abundantes, foram determinadas proporções diferentes de elementos. Quando essa variação foi significativa, caracterizou-se um novo grupamento de partículas. Mesmo para quantidades análogas de elementos, que admitiria que

estas partículas fossem reunidas de forma conjunta, optou-se por manter a diferenciação, minimizando possíveis erros interpretativos da origem e da caracterização destas partículas. O elemento P foi relacionado para todas as composições de partículas em que foi detectado, mesmo quando as concentrações relativas deste foram ínfimas (< 1%).

QUADRO 15 – CONCENTRAÇÃO QUÍMICA RELATIVA (%) DOS ELEMENTOS PREDOMINANTES EM FUNÇÃO DO TIPO DE PARTÍCULA E PONTO AMOSTRAL\*.

| Tipo de partícula | ponto 60NT                         | ponto 27IU              | ponto 29DU              | ponto 80DU                                 | ponto 12AA           | ponto 52FZ   |
|-------------------|------------------------------------|-------------------------|-------------------------|--|----------------------|--|
|                   | % do elemento químico na partícula |                         |                         |  |                      |  |
| Si-Al-Fe-P        | 40/30/20/0,1                       |                         |                         | 21/16/60/1<br>49/39/10/0,2<br>48/32/16/0,1 | 39/20/29/2           |  |
| Al-Si-Fe-P-Ti-Cr  |                                    |                         |                         | 23/36/27/2/4/4                             | 16/29/41/1/8/nd      |  |
| Si-Al-Fe-K        | 52/30/12/4                         |                         |                         |  |                      | 54/27/12/6<br>56/32/45/1<br>47/31/16/3<br>59/25/12/3 |
| Si-Ca-Al-Fe       |                                    |                         | 36/21/21/18             |  |                      |  |
| Fe-Si-Al-Mn-P     | 68/10/8/7/0,5                      |                         |                         |  |                      |  |
| Fe-Si-Mn-Al-S-Ca  |                                    |                         | 24/16/15/13/6/5         |  |                      |  |
| Al-Si-Fe          |                                    | 35/42/19<br>18/27/50    | 31/53/12<br>28/41/28    | 31/54/11                                   | 12/35/17             | 20/33/45   |
| Ti-Si-Fe-Al       |                                    | 31/53/12<br>49/19/17/13 | 35/47/15<br>33/27/17/20 |  | 16/28/40/14          |  |
| Ti-Fe-Si-Mn       |                                    |                         |                         |  |                      | 56/20/13/2   |
| Al-Si-K           |                                    |                         |                         |  |                      | 51/27/6  |
| Ti-Fe-Si          |                                    |                         |                         |  | 52/26/13<br>64/15/12 |  |
| Mn-Si-Al          |                                    | 61/20/12                |                         |  |                      |  |
| Si-Al             |                                    | 81/12                   | 52/42<br>73/21          |  |                      | 74/18<br>87/9  |
| Al-Si-P-Cl-Ca     |                                    |                         |                         | 16/28/4/6/45                               |                      |  |
| Cu-Zn-Ca-Ni       | 56/22/9/3                          |                         |                         |  |                      |  |
| P-Mn-Fe-Ca        | 22/13/13/9                         |                         |                         |  |                      |  |
| Si-P              | 88/0,4                             |                         |                         |  |                      |  |
| Ti                | 84                                 |                         |                         |  | 84                   |  |
| Fe                |                                    | 93                      |                         |  |                      |  |
| Si                |                                    | 99                      | 95                      | 91   |                      | 95   |

NOTA: \* a percentagem faltante para 100% em cada tipo de partícula diz respeito ao somatório de outros elementos que apresentaram valores muito baixos.  
nd = não detectado.

No ponto 27IU, embora também tenham sido definidos 8 grupos de partículas, o número de elementos químicos que compõem as partículas destes grupos foi menor, comparativamente ao ponto 60NT. Foram identificados 9 analitos, sendo eles: Al, Si, K, Ca, Ti, Mn, Fe, Zn e Ba. Não foram observadas

partículas contendo P neste ponto. A proporção de cada elemento químico em cada grupamento de partículas é apresentada na Figura 48. A abundância maior também foi de partículas do grupo 3 Si-Al-Fe-K, 43%, possivelmente ilita. Depois aparecem partículas enriquecidas em Si – grupo 1, com 21% de ocorrência, quartzo provavelmente. O grupo 5 com Si e Al sugere a presença de caulinita e o grupo 7, embora pouco representativo – 1,5%, apresenta partículas enriquecidas em Fe, cerca de 93% de Fe da composição, indicando cristais de oxihidróxidos e/ou óxidos e/ou hidróxidos de Fe (FIGURA 49).

FIGURA 48 – A) PROPORÇÃO RELATIVA DE CADA ELEMENTO QUÍMICO EM FUNÇÃO DOS GRUPOS DE PARTÍCULAS CARACTERIZADOS PARA O PONTO 27IU .

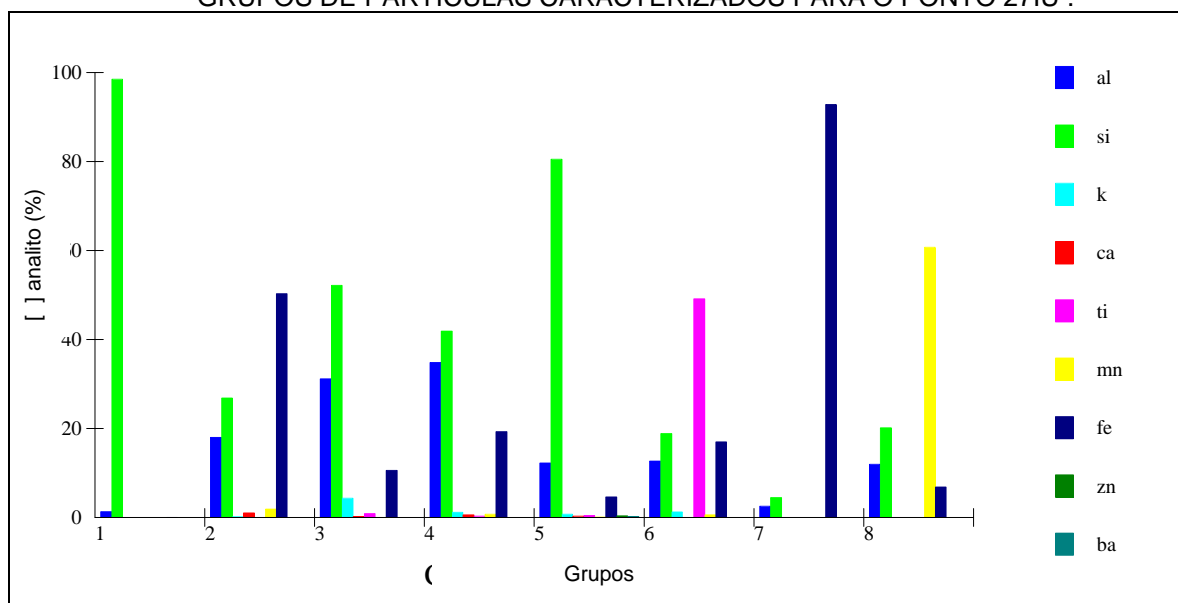
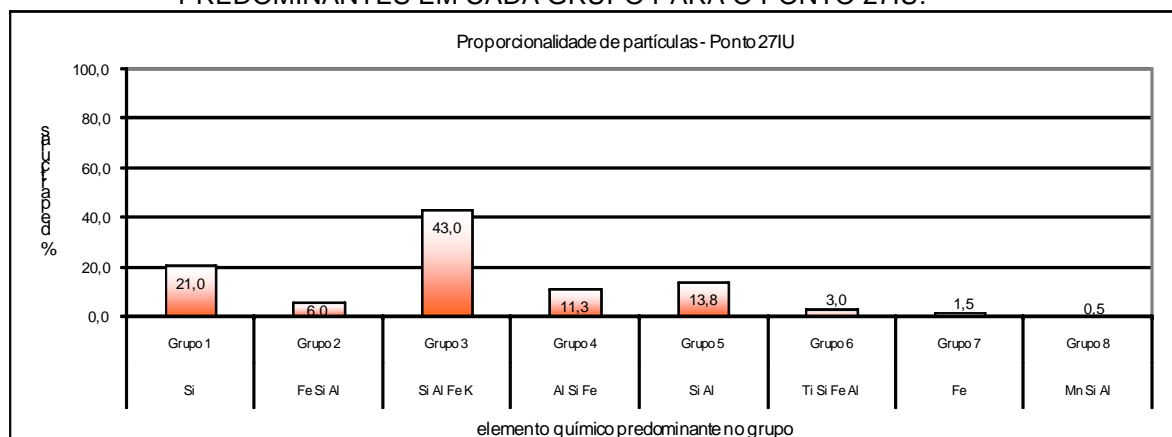


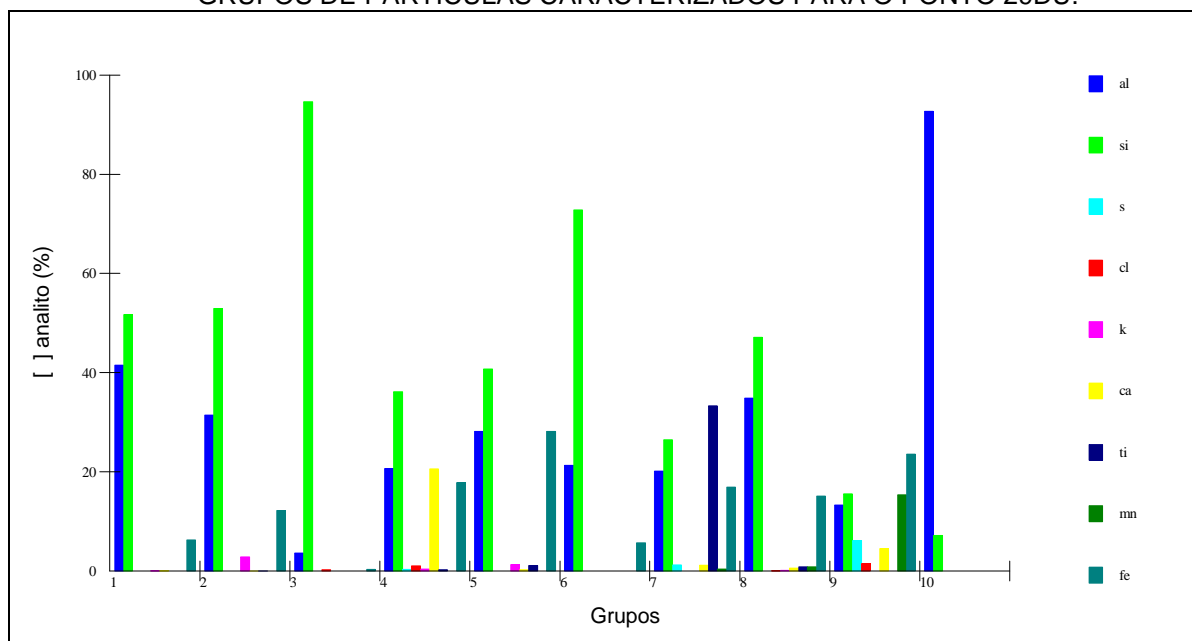
FIGURA 49 – B) PROPORCIONALIDADE DOS GRUPOS DE PARTÍCULAS EM FUNÇÃO DO TIPO DE PARTÍCULA (critério CAIC) E OS ELEMENTOS QUÍMICOS PREDOMINANTES EM CADA GRUPO PARA O PONTO 27IU.



Todos estes minerais supracitados foram apontados nos difratogramas dos horizontes do ponto CI da avaliação mineralógica (FIGURAS 34, 35 e 36), que é o ponto que corresponde à área de contribuição do ponto 27IU.

Igualmente ao ponto 27IU, no ponto 29DU foram identificados 9 elementos químicos: Al, Si, S, Cl, K, Ca, Ti, Mn e Fe, entretanto, detectando os elementos Cl e S que não foram observados no ponto 27IU, contudo, S já havia sido observado no ponto 60NT, que representa a cabeceira da bacia (FIGURA 50). Zn e Ba foram os elementos que foram observados no ponto 27IU e que não foram verificados no ponto 29DU, que localizava-se cerca de 500m a jusante do ponto 27IU. Não foi identificado grupamento de partículas contendo P neste ponto. DEKOV et al. (1992) atribuíram à sedimentação e menor dinâmica de fluxo hídrico, boa parte das depleções de analitos nas determinações de jusante.

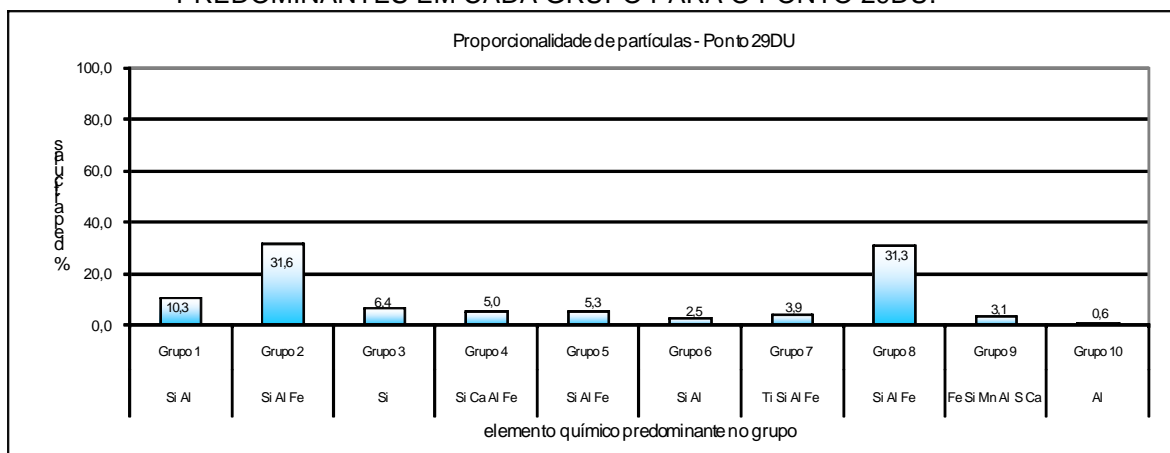
FIGURA 50 – A) PROPORÇÃO RELATIVA DE CADA ELEMENTO QUÍMICO EM FUNÇÃO DOS GRUPOS DE PARTÍCULAS CARACTERIZADOS PARA O PONTO 29DU.



A proporção de cada elemento químico nos grupamentos de partículas do ponto 29DU é apresentada na Figura 50. Neste ponto, as partículas foram agrupadas em 10 tipos principais. Novamente, as partículas enriquecidas em Si-Al-Fe apresentaram as maiores abundâncias relativas, 31,6% para a proporção 53/31/12 e 31,3% para a proporção 41/28/28 (proporção dos grupos (%) - FIGURA 51 e proporção de elementos no grupo – QUADRO 15). Foram

distinguidos ainda grupos que sugerem a presença de particulado com quartzo – grupo 3 e com gibsita – grupo 1, este último em uma proporção bastante pequena.

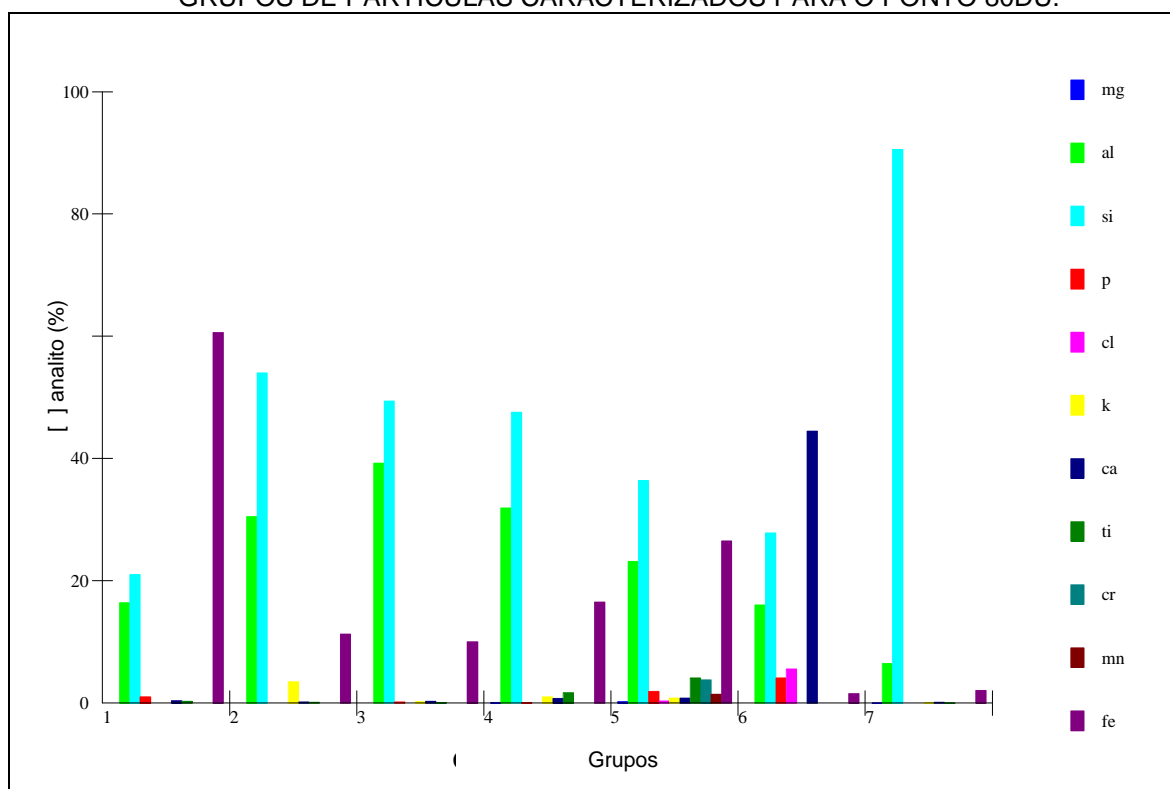
FIGURA 51 – B) PROPORCIONALIDADE DOS GRUPOS DE PARTÍCULAS EM FUNÇÃO DO TIPO DE PARTÍCULA (critério CAIC) E OS ELEMENTOS QUÍMICOS PREDOMINANTES EM CADA GRUPO PARA O PONTO 29DU.



A determinação de partículas para o ponto 80DU indicou a presença de 11 elementos químicos: Mg, Al, Si, P, Cl, K, Ca Ti, Cr, Mn e Fe, (FIGURA 52) com destaque para P com 4% na partícula Al-Si-P-Cl-Ca (QUADRO 15). Outro aspecto a ser salientado em relação a P, é que foi detectado em 5 dos 7 tipos de partículas identificadas, mesmo que em teores bastante reduzidos (FIGURA 53 e QUADRO 15). Como o ponto 80DU representa o compartimento com influência de urbanização, acredita-se que ortofosfatos aportados foram adsorvidos por aluminossilicatos e partículas enriquecidas em Fe, que predominaram na amostra, face à grande afinidade deste elemento por estes colóides. As partículas de aluminossilicatos sugerem a presença de caulinita e/ou ilita, já partículas com elevado teor de Fe, podem estar associadas à presença goetita e/ou hematita, ambos caracterizados na análise difratométrica do perfil CI (FIGURAS 34, 35 e 36) que corresponde à área de contribuição da bacia do ponto 80DU. As partículas do grupo 1 apresentam os maiores teores de Fe – 60%, superando Si e Al. O grupo 7 indicou a presença de quartzo, com partículas enriquecida em Si – 8,3% de ocorrência na amostra. Merece destaque o grupo 6, que caracteriza aluminossilicato enriquecido em Ca, com Ca representando 45% da composição deste tipo de partícula.

A proporção de cada elemento químico nos 7 grupos de partículas do ponto 80DU é apresentada na Figura 52. Como já mencionado, predominaram partículas enriquecidas em Si-Al-Fe, contudo dos 3 grupos de Si-Al-Fe que obtiveram as maiores abundâncias relativas, 33, 27 e 16%, 2 grupos continham P na composição, muito embora,  $\leq 1\%$  (FIGURA 53).

FIGURA 52 – A) PROPORÇÃO RELATIVA DE CADA ELEMENTO QUÍMICO EM FUNÇÃO DOS GRUPOS DE PARTÍCULAS CARACTERIZADOS PARA O PONTO 80DU.

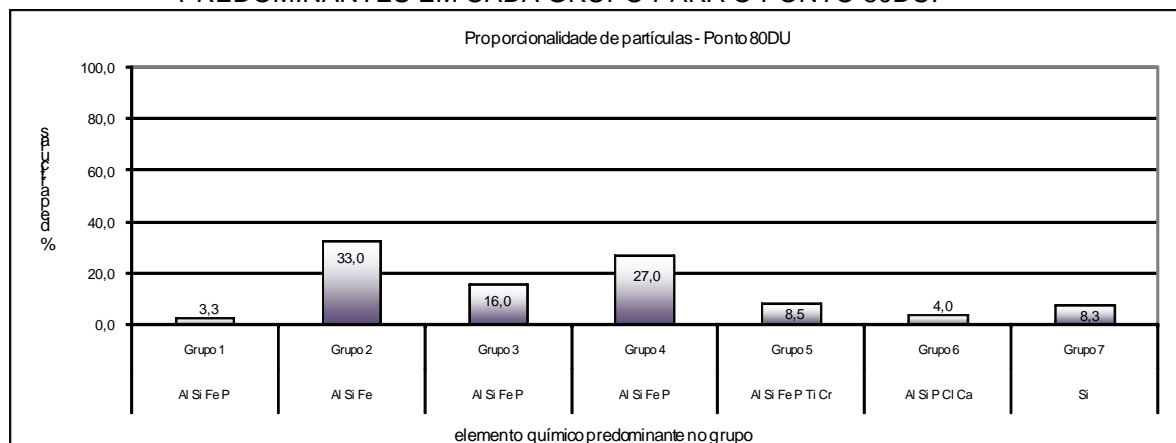


NOTA: teores de P inferiores a 1% não podem ser visualizados no gráfico A, entretanto são apontadas no gráfico B.

O Cr aparece em partículas amostradas no ponto 80DU – grupo 5, exatamente a área sobre influência antrópica, indicando possível lançamento irregular ou advindo de escoamento superficial de área urbana. Contudo, a representatividade deste grupo de partículas foi pequena, 8,5% da amostra (FIGURAS 52 e 53).



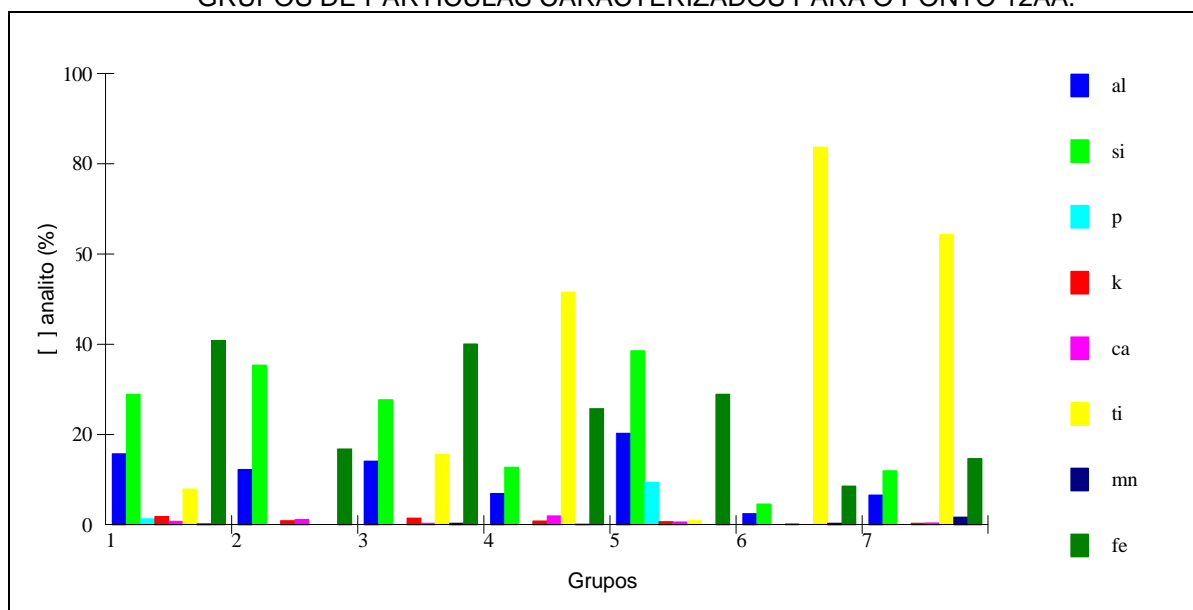
FIGURA 53 – B) PROPORCIONALIDADE DOS GRUPOS DE PARTÍCULAS EM FUNÇÃO DO TIPO DE PARTÍCULA (critério CAIC) E OS ELEMENTOS QUÍMICOS PREDOMINANTES EM CADA GRUPO PARA O PONTO 80DU.



O ponto 12AA, compartimento sob influência agropecuária, apresentou 7 grupos de partículas (FIGURA 54), com predomínio de Fe-Si-Al-P-Ti com 28,4% de ocorrência na amostra, Fe-Si-Ti-Al – 20,6% e Ti-Fe-Si – 16,7% (FIGURA 55). Entre os grupos de partículas caracterizados, 2 grupos apresentaram P na composição. No grupamento Fe-Si-Al-P-Ti o teor de P foi 1%, enquanto no grupo Fe-Si-Al-P, o teor foi de 2%.

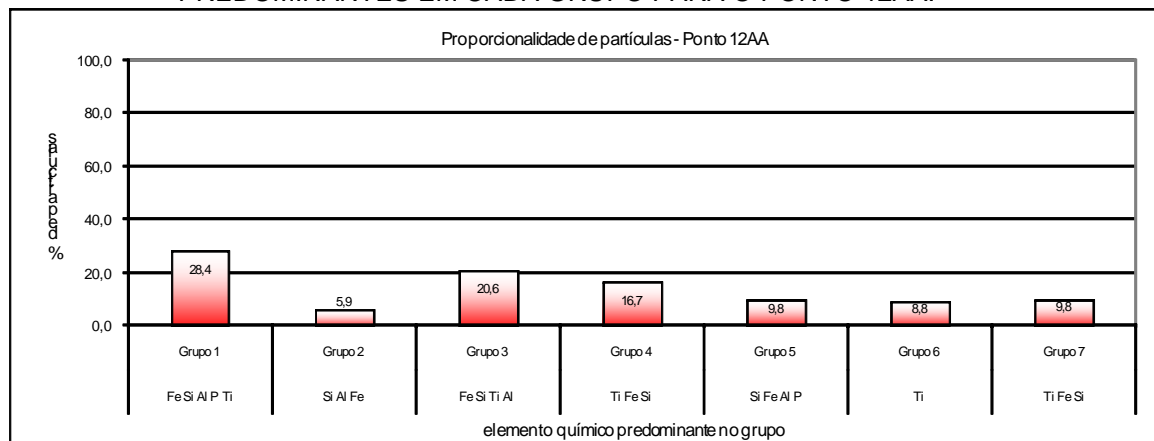
A determinação de partículas para o ponto 12AA indicou a presença de somente 8 elementos químicos: Al, Si, P, K, Ca Ti, Mn e Fe. Por se tratar de compartimento de uso agrícola esperava-se observar Mg no material particulado. É possível que Mg tivesse sedimentado ou fazendo parte de partículas maiores, não sendo detectado nesse intervalo granulométrico analisado (0,7 a 10 $\mu$ m). DEKOV et al. (1997), analisando sedimento de fundo de rio, analisou separadamente partículas grossas (>63 $\mu$ m) e partículas finas silticas e argilosas (<63 $\mu$ m), e observou que K, Rb e Sr apresentaram teores similares em ambas as frações; já os demais elementos Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu e Zn, apresentaram na fração fina valores absolutamente maiores. Com exceção de Ca, os outros elementos apresentaram concentrações 2-3 vezes maior na fração fina, confirmando a maior reatividade das partículas de granulometria reduzida. MEGER (2007), avaliando águas de reservatório tropical, também priorizou a análise de partículas de granulometria inferior a 20  $\mu$ m, em função da maior reatividade destas e capacidade de adsorção.

FIGURA 54 – A) PROPORÇÃO RELATIVA DE CADA ELEMENTO QUÍMICO EM FUNÇÃO DOS GRUPOS DE PARTÍCULAS CARACTERIZADOS PARA O PONTO 12AA.



NOTA: teores de P inferiores a 1% não podem ser visualizados no gráfico A, entretanto são apontadas no gráfico B.

FIGURA 55 – B) PROPORCIONALIDADE DOS GRUPOS DE PARTÍCULAS EM FUNÇÃO DO TIPO DE PARTÍCULA (critério CAIC) E OS ELEMENTOS QUÍMICOS PREDOMINANTES EM CADA GRUPO PARA O PONTO 12AA.



Vários grupos apresentaram Ti na composição, destes, os grupos 6 e 7 apresentaram valores bastante elevados do elemento, indicando a presença do mineral anatásio no particulado amostrado, já observado na difratometria de raios X para a porção intermediária da bacia, perfil CI, que caracteriza a área de contribuição do ponto 12AA. Aluminossilicatos e minerais de Fe aparecem de forma significativa nesta amostragem em praticamente todos os grupamentos, indicando o transporte efetivo do material particulado da bacia, mesmo nas áreas

relativamente bem preservadas do compartimento com uso agropecuário (FIGURA 55).

A determinação de partículas para o ponto 52FZ indicou a presença de 9 elementos químicos: Mg, Al, Si, K, Ca, Ti, Mn, Fe e Zn. P não foi determinado no material particulado neste compartimento. É possível que neste ponto, em função da reatividade das partículas e condições químicas do meio como pH, possa ter havido aglomeração de partículas, desta forma, não sendo identificadas pelo espectro da marcha analítica empregada.

A proporção relativa de cada elemento químico nos 10 grupos de partículas do ponto 52FZ é apresentada na Figura 56. Neste ponto, o grupamento mais representativo foi composto por partículas enriquecidas em Si-Al-Fe-K, subdivididas em 4 grupos em função das diferentes proporções dos elementos químicos, com abundâncias relativas semelhantes: proporção respectiva 54/27/12/6 com 20,5% de ocorrência, proporção 59/25/12/3 com 20,8%, proporção 56/32/45/1 com 20,3% e proporção 47/31/16/3 com 14,8% (FIGURA 57 e QUADRO 16). Embora, as proporções de Al e Si sejam praticamente equivalentes, os teores de Fe e K apresentaram significativas variações, acomodando o enquadramento sob grupos diferentes, contudo, têm características de aluminossilicato enriquecido em Fe (oxihidróxidos, óxidos e hidróxidos) e com K (ilita) adsorvido ou ajustado entre as placas de cristais.

FIGURA 56 – A) PROPORÇÃO RELATIVA DE CADA ELEMENTO QUÍMICO EM FUNÇÃO DOS GRUPOS DE PARTÍCULAS CARACTERIZADOS PARA O PONTO 52FZ.

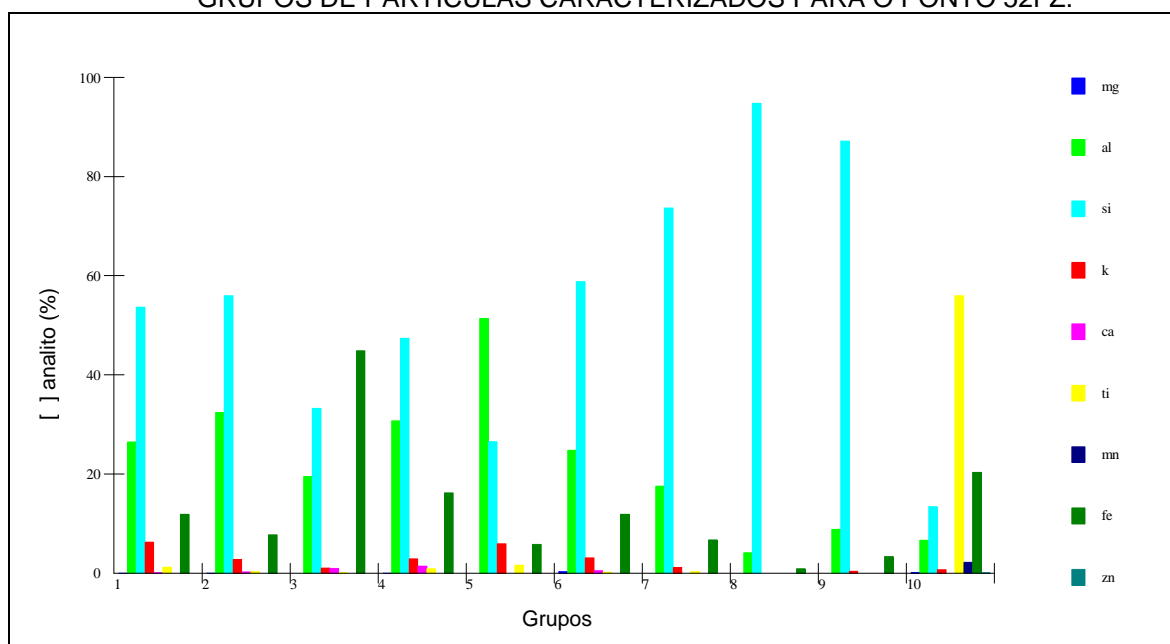
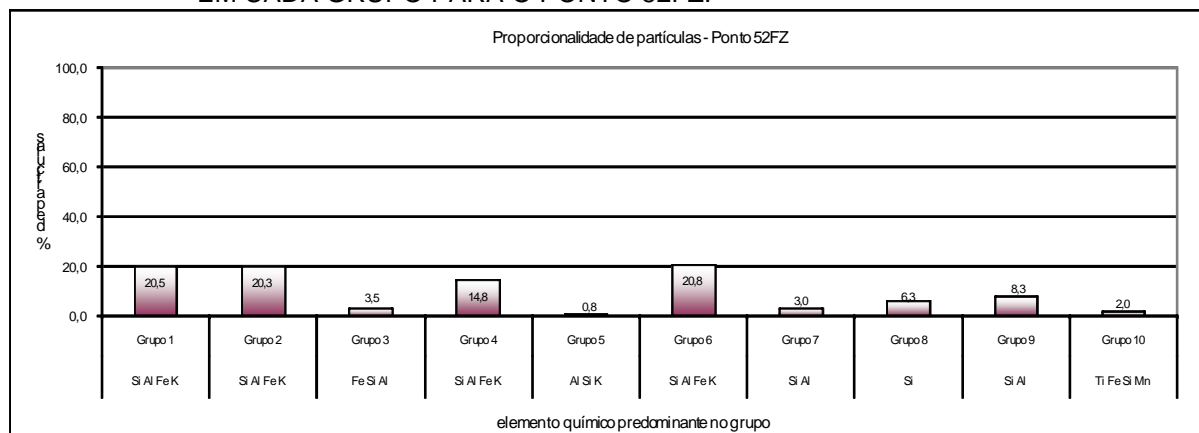


FIGURA 57 – B) PROPORCIONALIDADE DOS GRUPOS DE PARTÍCULAS EM FUNÇÃO DO TIPO DE PARTÍCULA (critério CAIC) E OS ELEMENTOS QUÍMICOS PREDOMINANTES EM CADA GRUPO PARA O PONTO 52FZ.



Embora o ponto 52FZ se encontre em área planas, sob a contribuição de aluviões e possivelmente dos depósitos carbonáceos (calcita, montmorilonita) identificados nos horizontes do perfil decota baixa – CA na análise difratométrica para a mineralogia, não foram encontradas partículas inferiores a 10 µm com valores significativos de Ca e Mg, mesmo este também sendo observado em grande quantidade sob a forma trocável (adsorvidos) na avaliação química do solo (QUADRO 13).

As determinações analíticas mostraram que as amostras possuíam muitas partículas semelhantes, em razão da composição química principal. Pode-se afirmar que a partícula Si Al Fe K encontrada no ponto 60NT (nascente) tem a mesma composição química predominante que partículas encontradas no ponto 52FZ (foz). Acredita-se que processos de arraste devem estar envolvidos e possivelmente o deslocamento destas partículas de montante para jusante, desde a cabeceira da bacia.

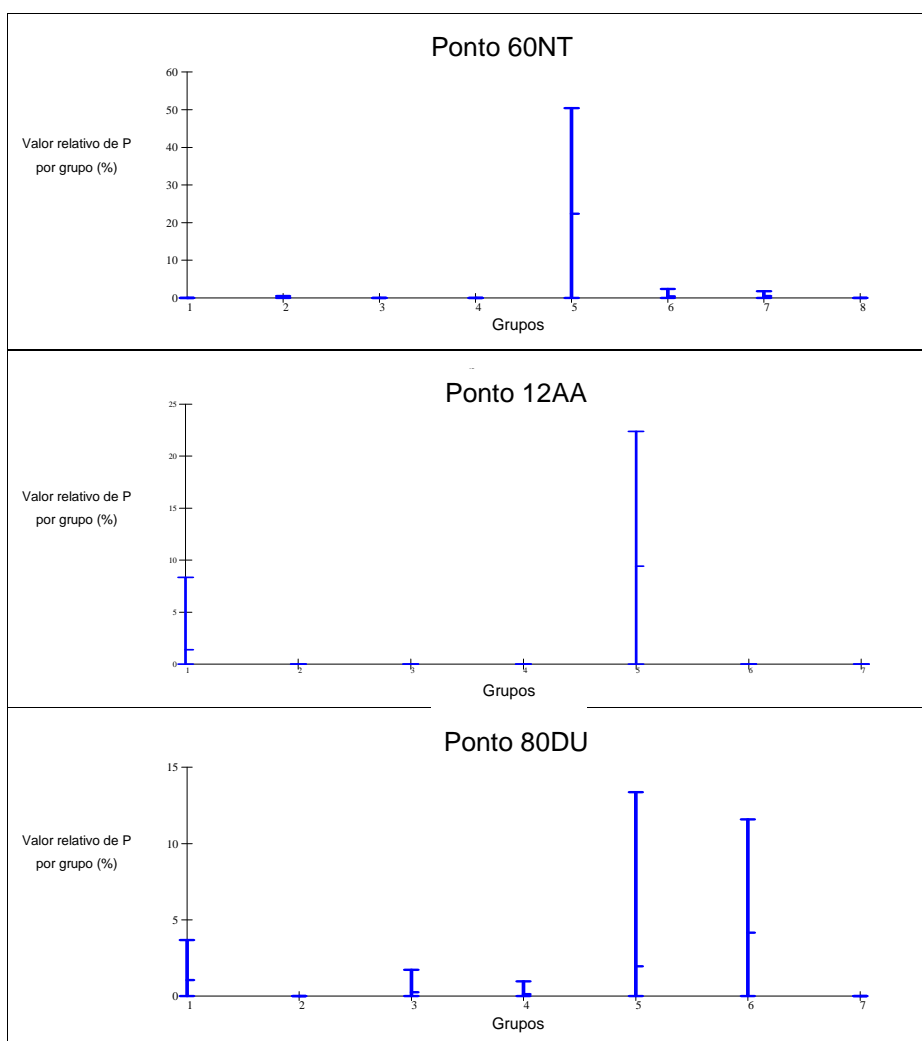
A grande capacidade sorvida dos argilo-minerais, por exemplo, sorvendo Cr, pressupõe que vários elementos químicos determinados, quando não predominam na partícula, devem estar adsorvidos nas arestas dos cristais ou entre placas cristalinas: além de Cr, também P, K, S, Mn, Cu, Zn, Cl, Ca e Ni parecem apresentar-se desta forma. DEKOV et al. (1997) também supuseram que os altos teores de Ca, K, Fe, Cr e Cu apresentavam-se sob fase cristalina.

Não foram observadas partículas coloidais orgânicas em nenhuma das amostras.

### 4.2.1 Grupos de Partículas contendo Fósforo

As partículas que apresentaram P na composição foram Si-Al-Fe-P (P60NT, P12AA e P80DU), Al-Si-Fe-P-Ti-Cr (P12AA e P80DU), Al-Si-P-CI-Ca (P80DU), Fe-Si-Al-Mn-P (P60NT), P-Mn-Fe-Ca (P60NT) e Si-P (60NT) (QUADRO 16), e foram observadas nos pontos 60NT, 12AA e 80DU (FIGURA 58). A figura 58 mostra os valores observados para P em todas estas partículas em função do ponto amostral.

FIGURA 58 – VALORES PARA A CONCENTRAÇÃO E DESVIO PADRÃO DE P NA COMPOSIÇÃO DAS PARTÍCULAS EM FUNÇÃO DO GRUPO PARA OS PONTOS 60NT, 12AA e 80DU.



O grupo 5 representou o grupo de partículas com maior enriquecimento de P entre todos os pontos avaliados com 22% de P na composição. Este grupamento de partículas teve como elementos predominantes P-Mn-Fe-Ca, na proporção 22/13/13/9 %, entretanto, a abundância relativa destas partículas na amostra foi de apenas 2,3%. Entre os 8 tipos partículas caracterizadas para o ponto 60NT, 4 grupos apresentaram P em sua composição, mesmo que em quantidades ínfimas. O ponto 60NT localizava-se na cabeceira de drenagem, onde mesmo que em pequena escala, havia presença de atividade agrícola em área próxima, que pode ter originado material particulado com P adsorvido. Contudo, como a área com exploração agrícola era pouco expressiva, o P também pode ser proveniente da base geológica, do intemperismo de granitos do embasamento cristalino sob a Formação Guabirota.

No ponto 12AA foram observados dois tipos distintos de partículas contendo P. O tipo Si-Al-Fe-P com 2% de P (proporção 39/20/29/2) e Al-Si-Fe-P-Ti com 1% de P (proporção 16/29/41/1/8). Embora, o primeiro tipo de partícula tenha uma concentração maior, sua abundância relativa foi de 9,8%, enquanto que o segundo tipo teve uma representatividade bastante significativa, 28,4% (FIGURA 55). Portanto, este grupo teria uma maior importância como partícula agregadora de P.

No ponto 80DU, 5 entre os 7 grupos de partículas caracterizados apresentaram P na estrutura (exceto grupos 2 e 7). A representatividade das partículas na amostra foi: 27% de Si-Al-Fe-P com proporção de 48/32/16/0,1; 16% de Si-Al-Fe-P com proporção de 49/39/10/0,2; e 8,5% de Al-Si-Fe-P-Ti-Cr com proporção de 23/36/27/2/4/4. Em estes grupos predominantes a concentração de P foi pequena, inferior a 2%.

De maneira geral, esperava-se encontrar formas de P em maior proporção, adsorvidas e/ou absorvidas entre placas de cristais ou mesmo compondo imperfeições dos cristais, face à grande afinidade de P com argilominerais, independente do material de origem. Entretanto, apenas algumas amostras referentes aos 60NT, 12AA e 80DU apresentaram partículas contendo P, sob diferentes concentrações. Inesperadamente, P não foi verificado no compartimento mais jusante de todos – 52FZ, que recebe toda influência da carga de montante onde P foi identificado, pontos 60NT, 12AA e 80DU. Ademais, o ponto 52FZ apresentou um elevado teor de P-reativo na água que compunha a amostra do material particulado, com 0,148 mg L<sup>-1</sup> (QUADRO 16). Acredita-se que

a aglomeração de partículas seja um dos fatores associados a não-detecção, visto que a fase granulométrica da maioria da bacia é argilosa. Segundo SHARPLEY (1980); SHARPLEY et al. (1981); KOSKI-VÄHÄLÄ & HARTIKAINEN (2001) o sedimento suspenso apresenta uma capacidade elevada de sorção em razão da erosão promovida por escoamento superficial ser um processo seletivo que transporta prioritariamente as partículas mais finas com alta capacidade de troca, aumentando assim o potencial de mobilização de nutrientes e conseqüentemente, aglutinação.

#### 4.2.2 Avaliação Química da Água Amostrada para Análise do Material Particulado

O Quadro 16 apresenta os valores obtidos através da análise química da água que compunha as amostragens de material particulado para a avaliação individual de partículas.

Apesar desta análise não ter como objetivo avaliar a condição da bacia, e sim, observar a solubilidade de alguns elementos químicos, foi possível verificar a influência da área sob urbanização sobre a qualidade da água, notadamente à medida que o curso do rio percorreu áreas da bacia com este uso. Os valores para P-reativo, N-nitrato, N-amoniaco, condutividade elétrica, K e Na, mostraram um substancial aumento nos pontos 29DU, 80DU e 52FZ, que representam compartimentos de rio sob influência antrópica (QUADRO 16). Especialmente a presença de P e N em teores elevados nestes ambientes sugere a presença de esgotos. Já o ponto 12AA, compartimento sob influência de atividades agropecuárias, apresentou altos teores de N-total, reportando ao transporte ou solubilização de material proveniente de fertilização orgânica e/ou ainda fertilização mineral, especialmente uréia, que contém N na forma amídica.

QUADRO 16 - SOLUÇÃO QUÍMICA DA ÁGUA AMOSTRADA PARA ANÁLISE DO MATERIAL PARTICULADO – ANÁLISE DE PARTÍCULAS INDIVIDUAIS.

| PONTOS | Ntotal             | Namon              | P reat               | DQO                | OD                                   | STD                | Cond Elétr          | SiO <sub>2</sub>   |
|--------|--------------------|--------------------|----------------------|--------------------|--------------------------------------|--------------------|---------------------|--------------------|
|        | mg L <sup>-1</sup> | mg L <sup>-1</sup> | mg L <sup>-1</sup> P | mg L <sup>-1</sup> | mg L <sup>-1</sup>                   | mg L <sup>-1</sup> | µS cm <sup>-1</sup> | mg L <sup>-1</sup> |
| 60NT   | 2,62               | < 0,1              | 0,001                | < 5,0              | 6,71                                 | 64                 | 55,4                | 7,3                |
| 27IU   | 3,53               | < 0,1              | 0,001                | < 5,0              | 6,70                                 | 60                 | 63,8                | 7,7                |
| 29DU   | 5,11               | < 0,1              | 0,035                | < 5,0              | 5,40                                 | 93                 | 95,6                | 8,4                |
| 80DU   | 4,75               | 0,2                | 0,031                | 13,0               | 6,33                                 | 38                 | 87,7                | 8,5                |
| 12AA   | 7,75               | < 0,1              | 0,002                | 12,0               | 6,70                                 | 55                 | 40,8                | 7,1                |
| 52FZ   | 4,73               | < 0,1              | 0,049                | 7,0                | 5,80                                 | 122                | 65,0                | 6,6                |
|        | Na                 | K                  | Ca                   | Mg                 | Alcalinidade                         | Nnitr              | Cloretos            | Sulfatos           |
|        | mg L <sup>-1</sup> | mg L <sup>-1</sup> | mg L <sup>-1</sup>   | mg L <sup>-1</sup> | mg L <sup>-1</sup> CaCO <sub>3</sub> | mg L <sup>-1</sup> | mg L <sup>-1</sup>  | mg L <sup>-1</sup> |
| 60NT   | 3,2                | 0,6                | 4,7                  | 3,1                | 22                                   | 0,22               | 7,4                 | 2,1                |
| 27IU   | 1,3                | 0,6                | 7,4                  | 3,7                | 38                                   | 0,23               | 2,4                 | 1,1                |
| 29DU   | 5,6                | 1,3                | 6,7                  | 4,2                | 33                                   | 1,21               | 6,7                 | 1,5                |
| 80DU   | 5,6                | 1,5                | 7,5                  | 3,7                | 33                                   | 1,05               | 6,7                 | 1,4                |
| 12AA   | 1,7                | 0,7                | 4,5                  | 1,9                | 20                                   | 0,35               | 5,7                 | 1,6                |
| 52FZ   | 4,4                | 1,7                | 6,5                  | 2,6                | 31                                   | 0,73               | 6,0                 | 0,0                |

NOTA: limite de detecção para N-amoniaco = 0,1 mg L<sup>-1</sup> e para DQO = 5,0 mg L<sup>-1</sup>.



O valor de sólidos totais (STD) no ponto 52FZ indica que após a junção dos canais dos rios, pontos 80DU e 12AA, a um aporte significativo de material sólido (QUADRO 16).

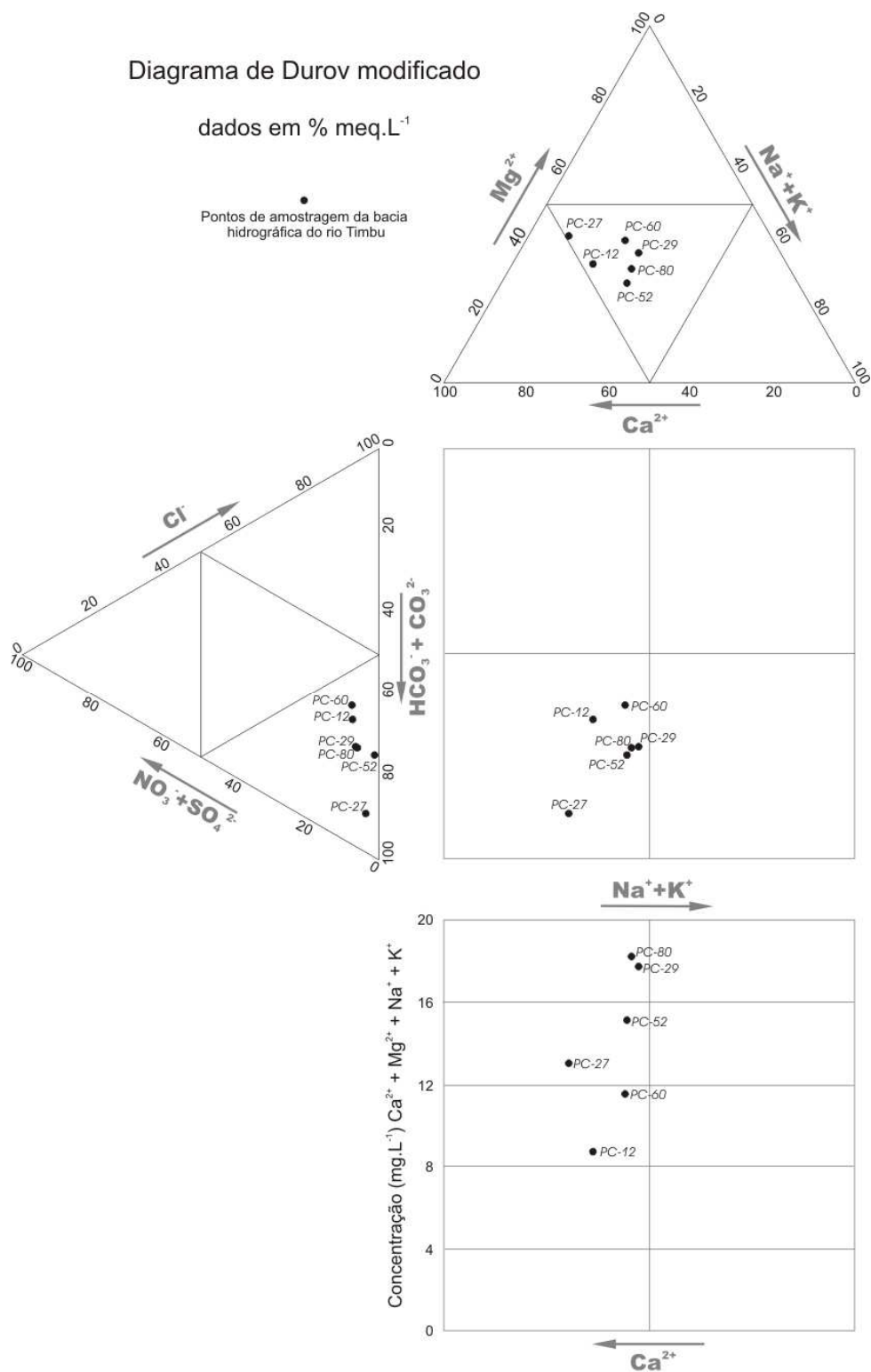
A indicação de P-reativo na água de solução de todas as amostras avaliadas quanto a composição do material particulado de granulação fina (QUADRO 16), reforçam a probabilidade de aglutinação de algumas partículas contendo P, visto que P não foi detectado em 3 dos 6 pontos avaliados, conforme já discutido anteriormente.

Com base na classificação de DUROV (1948) e CUSTODIO (1983), que permite verificar eventuais desvios comportamentais iônicos na água, as águas analisadas foram classificadas como bicarbonatadas mistas cálcio-magnesianas, predominantemente. O diagrama de Durov-modificado, apresentado na Figura 59, denota a relação entre os grupos catiônicos e aniônicos, sendo abstraída a influência da concentração absoluta. A extensão do diagrama traz a somatória da concentração de cátions nas amostras de água das respectivas análises de partículas individuais.

Também foram verificadas águas bicarbonatadas mistas cálcio-sódicas e bicarbonatadas mistas magnésio-cálcicas. Avaliações anteriores das águas do freático realizadas por ROSA FILHO et al. (1998) observaram dois grupos de águas: cloretadas sódicas e magnesianas associadas à interferência antrópica; e bicarbonatadas cálcicas e magnesianas, livres de contaminação tecnogênica. SUDERHSA (2004) classificou as águas deste aquífero freático como cálcio-sódicas.

Os pontos sobre influência direta da urbanização P29DU, P80DU e P52FZ apresentaram composição catiônica relativa bastante semelhante. A água nestes compartimentos mostrou-se mais concentrada ionicamente, comparativamente aos trechos de nascente e sobre influência agropecuária (FIGURA 59). A concentração elevada de Na nestes pontos confirma a contribuição de efluentes antrópicos (QUADRO 16); situação também observada por ROSA FILHO et al. (1998).

FIGURA 59 – DISTRIBUIÇÃO CATIONICA E ANIÔNICA, ATRAVÉS DO DIAGRAMA DE DUROV MODIFICADO, DA SOLUÇÃO QUÍMICA DA ÁGUA AMOSTRADA PARA ANÁLISE DO MATERIAL PARTICULADO – ANÁLISE DE PARTÍCULAS INDIVIDUAIS, NA BACIA DO RIO TIMBU.



### 4.3 AVALIAÇÃO DE CARGAS PONTUAIS E DIFUSAS

O aporte de elementos químicos aos cursos d'água geralmente ocorre sob duas formas: fontes pontuais e/ou fontes difusas. As cargas pontuais correspondem aos aportes localizados, enquanto as cargas difusas são aportes que ocorrem de forma dispersa. Ambos os aportes podem ter origem antrópica ou natural, conforme já abordado na revisão bibliográfica.

Certamente descargas pontuais promovem grandes aportes de elementos químicos ao meio hídrico. Entretanto, as contribuições difusas dos solos, rochas e minerais, podem exercer uma ação bastante significativa sobre incrementos no estado trófico de ambientes aquáticos, especialmente quanto aos ortofosfatos.

A importância do material particulado arrastado na qualidade da água, bem como a dos íons presentes na água, tem sido amplamente reconhecida na caracterização das contribuições naturais e antrópicas, conforme citado por KRUAVAL, et al (2005), RIETZLER, et al (2001), JAMBERS, et al (1999), DANELON, et al (1991). Sabidamente, a poluição pontual é uma importante fonte de contribuição de material organo-mineral aos cursos d'água, entretanto, a poluição difusa, embora também reconhecida sua significativa importância nos processos de arraste, é de difícil quantificação e localização, conseqüentemente, com freqüência é sub-estimada ou desconsiderada.

Dentre os tipos de deslocamento da água no solo (escoamento superficial, fluxo de sub-superfície e escoamento subterrâneo), a ênfase será dada ao escoamento superficial e fluxo de sub-superfície, desconsiderando as saídas por fluxos mais profundos.

Esta parte do trabalho se propôs a avaliar a forma como os principais macroatomitos químicos, com referência nos processos de eutrofização, são carregados para os cursos de água, sob 03 condições distintas envolvendo presença e ausência de precipitação pluviométrica:

**Situação A) sob condições de estiagem (10 dias sem chuva)**

**Situação B) sob condições de baixa pluviosidade (4,9 mm)**

**Situação C) sob condições de média pluviosidade (16,8 mm)**

O efeito causado pela precipitação pluviométrica na qualidade físico-química da água em uma dada bacia é variável, ora com diminuição dos teores, ora com aumento. Esta variação é decorrente de um conjunto de fatores, dentre os quais o uso e ocupação do solo, é fator preponderante.

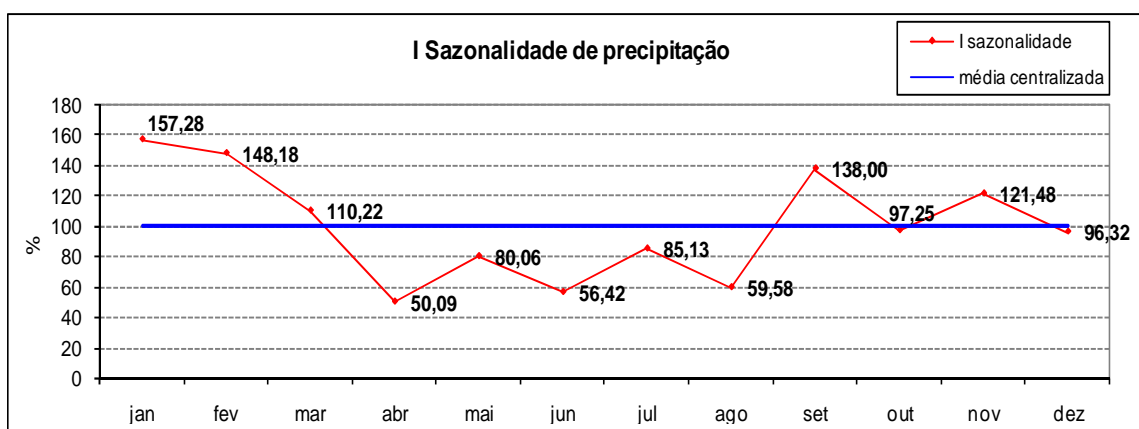
Os diagramas a seguir mostram a evolução comportamental das principais variáveis químicas determinadas na ocasião da chuva avaliada. A escala dos eixos x e y dos diagramas foi homogeneizada entre os pontos buscando facilitar a comparação, muito embora com isso, pequenas variações sejam mais dificilmente percebidas.

### 4.3.1 Índice de Sazonalidade Pluviométrica

Antes de iniciar a discussão sobre o comportamento físico-químico do rio sob diferentes intensidades de chuva, é importante avaliar o comportamento e histórico das precipitações pluviométricas, visto que este é o fenômeno climático mais atuante no processo. As variáveis vento, temperatura e radiação solar, embora caracterizadas para a área de estudo (Materiais & Métodos), não serão avaliadas neste momento, em razão de sua maior importância se dar na área de ambiente lântico.

A Figura 60 apresenta o comportamento sazonal para precipitação média mensal, a partir de dados obtidos na estação de Pinhais/PR - SIMEPAR para o período de janeiro de 2000 a junho de 2007. Os dados mostram que os meses de janeiro e fevereiro concentram os maiores índices pluviométricos, com precipitações 57,28% e 48,18% maiores que a média anual, respectivamente. Ao mesmo tempo em que, nesses meses ocorrem as maiores intensidades de precipitações (FIGURA 61). A intensidade de precipitação traduz a quantidade de chuva incidente em função do tempo de ocorrência ( $\text{mm h}^{-1}$ ). A combinação de maior precipitação com maior intensidade de chuva confere aos meses de janeiro e fevereiro, o período mais crítico para a ocorrência de erosão na bacia. Possivelmente arraste de material particulado, compostos orgânicos e elementos-nutrientes. Portanto, o potencial de eutrofização do meio hídrico neste período é aumentado.

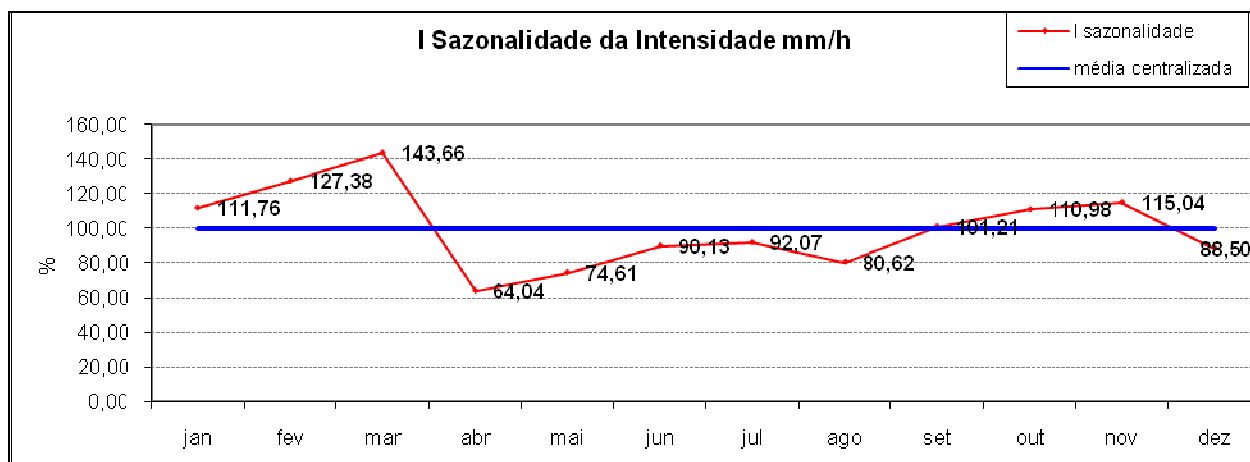
FIGURA 60 - ÍNDICE DE SAZONALIDADE PLUVIOMÉTRICA PARA O PERÍODO 2000 – 2007, BACIA DO RIO TIMBU.



O período decorrente de abril a agosto (inverno) oferece menor risco de erosão, já que apresenta os menores índices pluviométricos com as menores intensidades de precipitação (FIGURAS 60 e 61).

Abril caracteriza-se como o mês com menor quantidade de precipitação (50% menos que a média anual) e menor intensidade de chuva (36% menos que a média anual) em relação ao período avaliado.

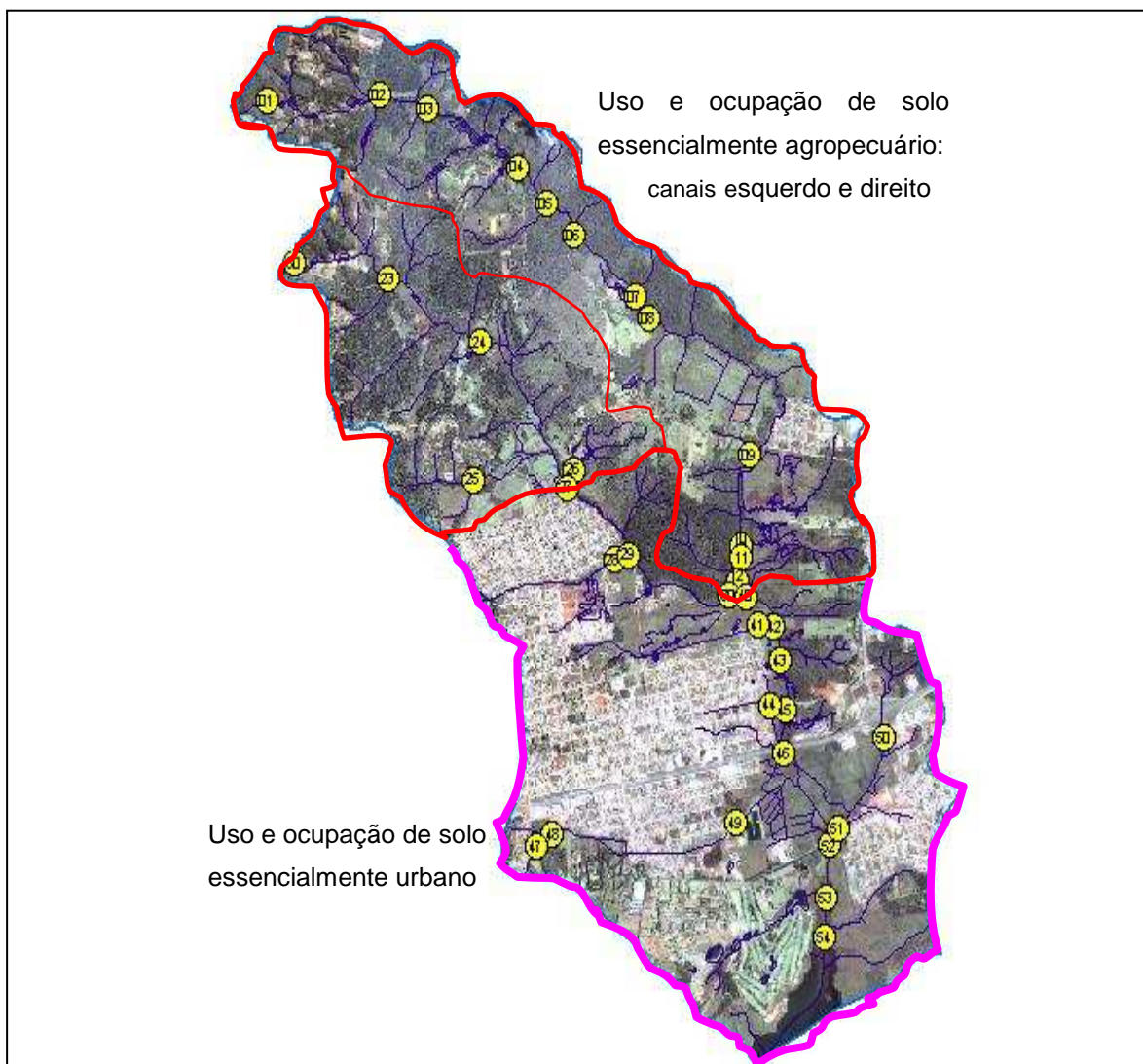
FIGURA 61 - ÍNDICE DE SAZONALIDADE DA INTENSIDADE PLUVIOMÉTRICA PARA O PERÍODO 2000 – 2007, BACIA DO RIO TIMBU.



#### 4.3.2 Situação A) sob condições de estiagem (10 dias sem chuva)

A situação "A" contempla a análise do rio Timbu sob condição de estiagem, portanto, predominantemente aportes pontuais, visto que, não há irrigação agrícola na bacia, ou podendo ser considerada como desprezível. Para caracterizar de forma adequada, quais os compartimentos do rio que apresentavam contribuições pontuais, foram estabelecidos 34 pontos de amostragem ao longo da malha hídrica em função do uso e ocupação do solo, da rede de drenagem e da composição planialtimétrica (FIGURA 62). O plano amostral considerou toda a bacia do rio Timbu, efetivamente desde as cabeceiras de drenagem até a foz, início do ambiente lântico e confluência do rio com o reservatório, correspondendo a uma área de aproximadamente 17 km<sup>2</sup>. Na bacia, foi possível distinguir dois tipos principais de uso e ocupação de solo: i) áreas com atividades agropecuárias de baixa intensidade (canal esquerdo e primeiros 2/3 do canal direito) e, ii) áreas com intensa urbanização (último 1/3 do canal direito).

FIGURA 62 - MALHA HÍDRICA, PONTOS AMOSTRAIS NO PERÍODO DE ESTIAGEM E PRINCIPAIS USOS DO SOLO – BACIA RIO TIMBU



#### 4.3.3 Situação B) sob condições de baixa pluviosidade (4,9 mm)

Reconhecida a relevância e magnitude da poluição difusa na qualidade da água de uma determinada bacia, é importante que seja verificada e mensurada em cada situação distinta, especialmente em função do tipo de uso e ocupação do solo.

Partindo deste pressuposto, os pontos amostrais buscaram representar cada um dos 4 compartimentos em que foi previamente sub-dividida a bacia, e assim foram denominados:

**ponto 27IU** (início urbanização - IU),

**ponto 80DU** (depois urbanização - DU),

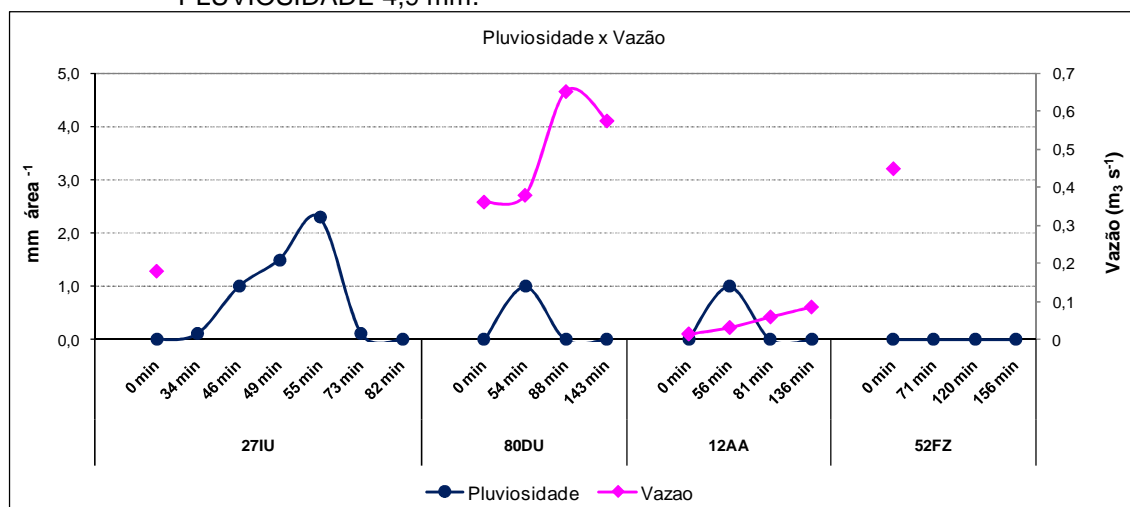
**ponto 12AA** (área com agropecuária - AA) e  
**ponto 52FZ** (foz - FZ),

*Estes pontos já foram caracterizados e espacializados anteriormente no item 3.3.3.2 e Figura 26, respectivamente.*

Uma chuva de baixa intensidade (< 4,9 mm) geralmente tem características de uma garoa ou chuva fina, com algumas exceções para chuvas muito intensas.

É relevante destacar que nas condições deste estudo, a chuva de 4,9 mm ocorreu apenas no ponto mais a montante (ponto 27IU) e o período de duração foi de 73 minutos. Nos pontos 12AA e 80DU, que ficam bastante próximos (20 m) a pluviosidade medida foi de apenas 1 mm, enquanto no ponto mais jusante 52FZ (foz), não ocorreu chuva (FIGURA 63). Portanto, os intervalos nas crono-sequências de amostragens são diferentes em cada ponto, assim como, também é diferente o número de amostragens realizadas.

FIGURA 63 – EVOLUCAO DA PRECIPITACAO ACUMULADA E DA VAZÃO EM FUNÇÃO DO TEMPO (minutos) NOS 4 PONTOS AMOSTRAIS DO RIO TIMBU – BAIXA PLUVIOSIDADE 4,9 mm.



Foi possível observar um acréscimo substancial na vazão no ponto 80DU, atribuído à precipitação ocorrida a montante no ponto 27IU, visto que em 80DU a chuva foi de apenas 1 mm. Já no ponto 12AA o aumento de vazão foi gradativo, acredita-se, em função da menor impermeabilização do solo comparativamente a área de influência de 80DU. O aumento de vazão em 12AA



possivelmente foi causado por chuvas a montante, visto que a precipitação no ponto também foi de apenas 1 mm.

#### 4.3.4 Situação C) sob condições de média pluviosidade (16,8 mm)

A terceira situação analisada foi uma chuva de media pluviosidade, já com potencial teoricamente maior para solubilização e arraste de material particulado por escoamento superficial e escoamento de subsuperfície.

Os compartimentos de rio avaliados foram os mesmos da situação B – sob baixa pluviosidade, como segue:

- **ponto 27IU** (início urbanização);
- **ponto 80DU** (depois urbanização);
- **ponto 12AA** (área com agropecuária);
- **ponto 52FZ** (exutório, foz com o reservatório);

*Estes pontos já foram caracterizados e espacializados anteriormente no item 3.3.3.2 e Figura 26, respectivamente.*

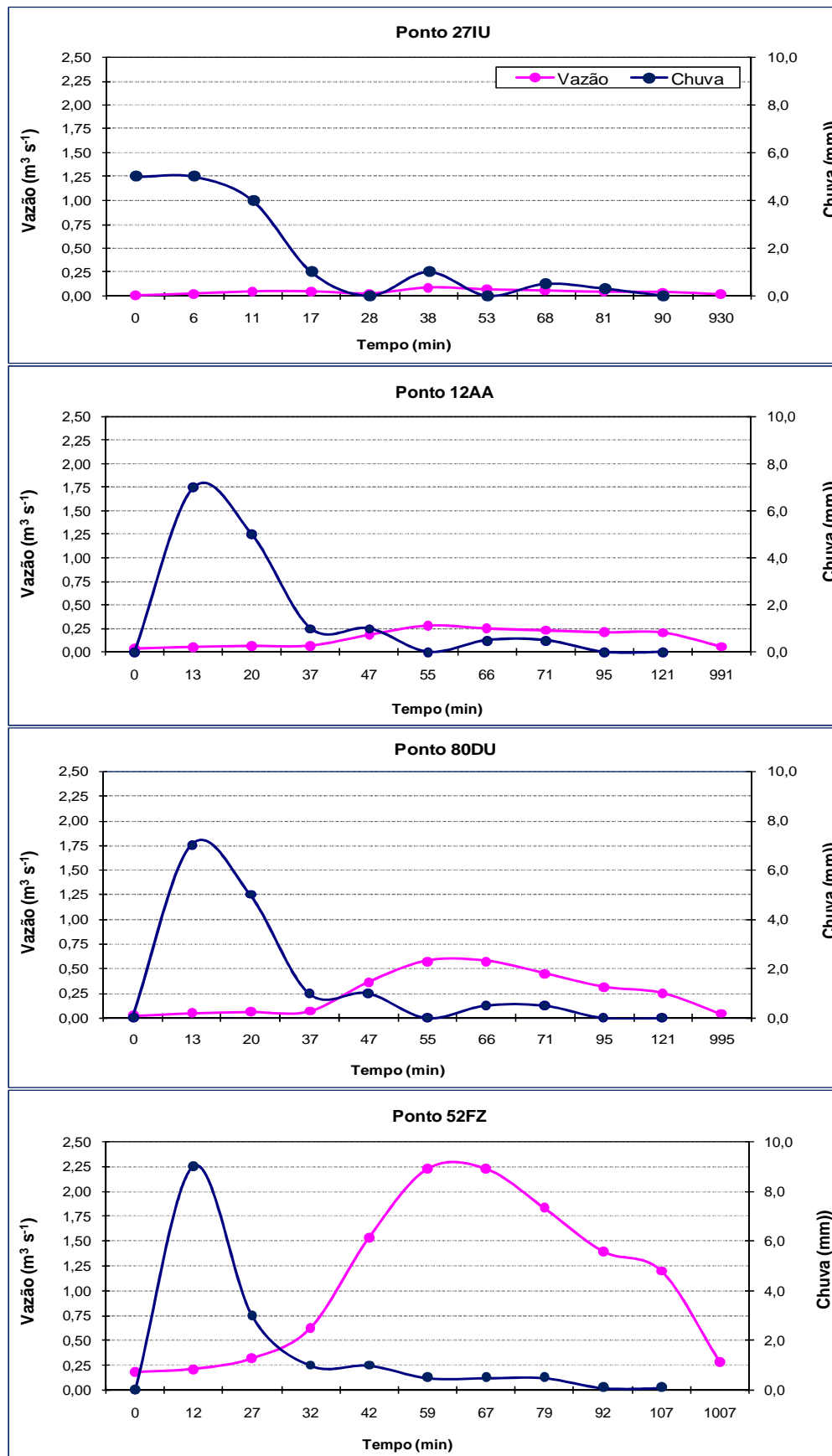
A média pluviosidade consistiu em um volume de água entre 15 e 16,8 mm, variando em função da localização do ponto amostral, como segue: ponto 27IU = 16,8 mm; ponto 12AA = 15 mm; ponto 80DU = 15 mm e; ponto 52FZ = 15,7 mm. As vazões foram sofrendo as maiores alterações e incrementos à medida que o rio aproximava-se da foz (ponto 52FZ).

Os diagramas para chuva/vazão mostraram que o maior incremento de vazão aconteceu posterior ao pico de chuva em todos os pontos (FIGURA 64). Esta tendência também é confirmada pelos coeficientes de correlação chuva/vazão:  $r_{27IU} = -0,53$ ;  $r_{12AA} = -0,58$ ;  $r_{80DU} = -0,52$  e  $r_{52FZ} = -0,51$  (QUADRO 17). Do mesmo modo, o comportamento temporal das variáveis “quantidade precipitada” e “vazão” observado na Figura 65, atestou a influência do uso do solo no escoamento superficial e de subsuperfície para a quantidade de água escoada.

QUADRO 17 - COEFICIENTES DE CORRELAÇÃO CHUVA / VAZÃO NO RIO TIMBU – MÉDIA PLUVIOSIDADE 16,8 mm.

|                 | <b>P27IU</b> | <b>P12AA</b> | <b>P80DU</b> | <b>P52FZ</b> |
|-----------------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| r = chuva/vazão | -0,53        | -0,52        | -0,52        | -0,51        |

FIGURA 64 - EVOLUCAO DA PRECIPITACAO PLUVIOMÉTRICA E VAZÃO EM FUNÇÃO DO TEMPO (minutos) NOS 4 PONTOS AMOSTRAIS DO RIO TIMBU – MÉDIA PLUVIOSIDADE - 16,8 mm.



O pico de vazão para o ponto 27IU foi  $0,88 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ , 38 minutos após o início da chuva. No ponto adiante - 80DU, distante cerca de 1978 m (distancia horizontal meândrica), o pico foi de  $0,58 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ , 55 minutos depois do início da chuva. Para o ponto 12AA, o pico também ocorreu 55 minutos após o início da chuva, com uma vazão de  $0,28 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ . Entretanto, a vazão no ponto 80DU teve um incremento muito maior comparativamente ao ponto 12AA, a partir de vazões iniciais semelhantes, sugerindo que a área de contribuição do compartimento 80DU deve apresentar maior impermeabilização, e portanto, maior velocidade e escoamento superficial. Já o ponto 52FZ apresentou o maior pico 59 minutos após o começo da chuva, alcançando a vazão de  $2,23 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ , mais de 10 vezes superior a vazão inicial, e quase 7 vezes a vazão média do rio de  $0,43 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ , segundo PARANÁ (2000).

#### **4.3.5 Evolução comportamental das Variáveis Analisadas**

##### 4.3.5.1. Fósforo

###### Situação A) sob condições de estiagem:

Em período de estiagem o afluxo de vazão se deve às próprias zonas de recarga e drenagens dos rios, drenagens artificiais, ou ainda, a lançamentos artificiais de efluentes. Quando ocorrem estiagens, as recargas e drenagens de bacia diminuem significativamente, fazendo com que os efluentes lançados de forma artificial sejam determinantes nos padrões de qualidade da água, ao mesmo tempo em que, mais facilmente detectados.

Alguns dos pontos amostrais com baixa vazão (geralmente pontos em canais alimentadores do curso principal), como os pontos 26IU, 28DU, 47DU, 49DU, 50DU e 51DU, apresentaram altas concentrações de P-total, acima de  $110 \mu\text{g L}^{-1}$  (FIGURA 65). Segundo a resolução CONAMA 357/2005, o valor máximo permitido pra tributário direto de ambiente lântico classificados como classe II é  $50 \mu\text{g L}^{-1}$  (CONAMA, 2008). Entre os pontos de baixa vazão, apenas

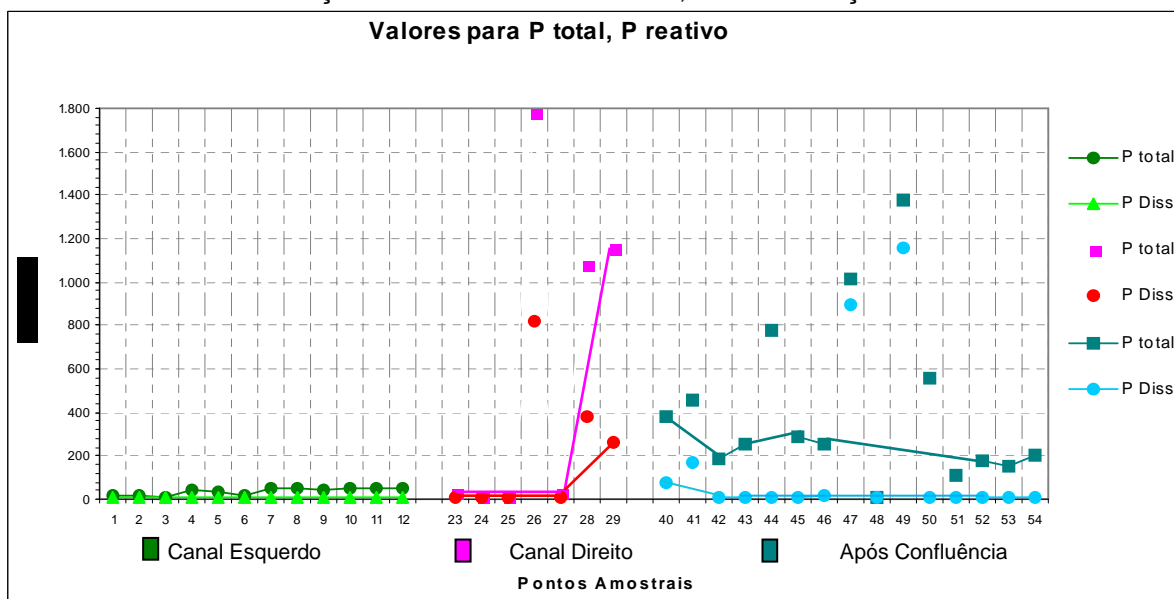
o ponto 25AA e o ponto 48DU mostraram baixos teores de P-total, atestando que os cursos de vazão reduzida, quando contaminados, têm baixa capacidade depurativa/dilutiva e ocorre o efeito de concentração (FIGURA 65). As análises em detalhe são mostradas no Anexo 05.

A contaminação destes pontos está associada à proximidade de áreas antropizadas. O ponto 26IU, embora esteja localizado antes da área de urbanização intensa, apresenta um pequeno foco de urbanização a montante. A maioria destes pontos que apresentaram concentrações elevadas para P-total, da mesma forma, mostraram valores altos para P-reativo (exceto os pontos 44DU e 50DU). A correlação para estas variáveis foi 0,84 (QUADRO 18). P-total apresentou ainda correlações significativas:  $r$  P-total/Alcalinidade total = 0,60;  $r$  P-total/N-total = 0,60;  $r$  P-total/Sólidos totais = 0,77;  $r$  P-total/Sólidos dissolvidos = 0,76;  $r$  P-total/Na = 0,68 e;  $r$  P-total/K = 0,85. As relações P-total/N amoniacal e P-total/Sólidos particulados não foram significativas, entretanto, apresentaram tendências ( $r=0,57$  e  $r=0,42$ , respectivamente). A correlação significativa de P-total e reativo com sólidos sugere a influência de materiais organo-minerais no aporte de P, possivelmente argilo-compostos. Já as correlações obtidas entre vazão e P-total e, vazão e P-reativo apresentaram coeficientes de  $r= -0,14$  e  $r= -0,24$  respectivamente, apontando que as maiores concentrações de P não correspondem diretamente às maiores vazões, o que indica que nos períodos de estiagem os compartimentos com maior volume de água não correspondem a elevações proporcionais nos teores de P, embora apresentem as maiores cargas de P-total ( $r$  vazão x carga P = 0,91).

O rio Timbu possui dois canais principais (esquerdo e direito), que se confluem depois de percorridos 2/3 da bacia. Os derredores do canal esquerdo e os dois terços do canal direito apresentam uso e ocupação exclusivamente agropecuário, enquanto o canal direito, tem no seu terço final, intensa urbanização nas áreas adjacentes. O ponto 40DU, que representa a primeira amostragem após a junção dos dois canais apresentou teores de P-total na ordem de  $380 \mu\text{g L}^{-1}$ . O ponto 12AA, que foi o ponto mais jusante do canal esquerdo, apresentou um teor de P-total de  $50 \mu\text{g L}^{-1}$ , ao mesmo tempo em que o ponto 29DU, que foi o ponto mais jusante do canal direito, apresentou uma concentração de  $1.160 \mu\text{g L}^{-1}$ . O ponto 29DU representou o

compartimento que transcreve a primeira grande influência urbana direta (jardim habitacional Eugênia Maria). Os teores de P-total no compartimento de rio antes e depois do Jardim Eugênia Maria foram  $30 \mu\text{g L}^{-1}$  e  $1.160 \mu\text{g L}^{-1}$  respectivamente. Considerando, os teores observados ao término de cada canal (menor concentração no canal esquerdo e maior concentração no canal direito), e também as referidas vazões de cada ponto (entre  $17\text{-}32 \text{ L s}^{-1}$ ; FIGURA 65), o valor observado de  $380 \mu\text{g L}^{-1}$  no ponto 40DU, é coerente com a concentração esperada. Adicionalmente, é relevante considerar ainda, a distância de 1000 m entre os pontos 29DU e 40DU, contribuindo para a diminuição dos teores de P-total e P-reativo devido à diluição e depuração/retenção de P neste percurso, especialmente pela presença no meio de óxi-hidróxidos de  $\text{Fe}^{3+}$  e  $\text{Al}^{3+}$ , conforme já discutido na avaliação litopedológica.

FIGURA 65 – TEORES DE P-total e P-reativo NA MALHA HÍDRICA DO RIO TIMBU EM FUNÇÃO DA LOCALIZAÇÃO DO PONTO AMOSTRAL, SOB CONDIÇÃO DE ESTIAGEM.



NOTA: os valores interligados correspondem ao curso principal do rio, os demais são tributários.

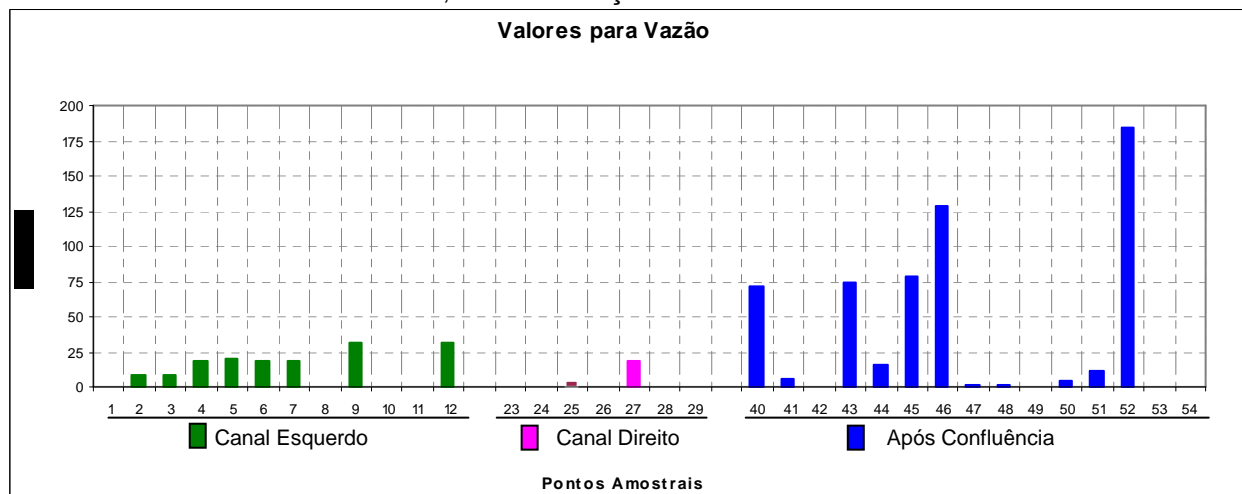
QUADRO 18 - MATRIZ DE CORRELAÇÕES PARA A CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DO RIO TIMBU EM PERÍODO DE ESTIAGEM.

|         | pH    | Alc         | N tot       | N amon      | N org | N nitr      | S tot       | S part | S diss      | P total     | P reat      | Ca          | Mg          | Na          | K           | Cond | Vazão |
|---------|-------|-------------|-------------|-------------|-------|-------------|-------------|--------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|------|-------|
| pH      | 1     |             |             |             |       |             |             |        |             |             |             |             |             |             |             |      |       |
| Alc     | -0,20 | 1           |             |             |       |             |             |        |             |             |             |             |             |             |             |      |       |
| N tot   | -0,15 | 0,48        | 1           |             |       |             |             |        |             |             |             |             |             |             |             |      |       |
| N amon  | -0,19 | 0,53        | <b>0,95</b> | 1           |       |             |             |        |             |             |             |             |             |             |             |      |       |
| N org   | -0,19 | 0,21        | 0,55        | 0,43        | 1     |             |             |        |             |             |             |             |             |             |             |      |       |
| N nitr  | -0,09 | 0,43        | <b>0,97</b> | <b>0,87</b> | 0,47  | 1           |             |        |             |             |             |             |             |             |             |      |       |
| S tot   | -0,48 | <b>0,78</b> | 0,35        | 0,31        | 0,22  | 0,36        | 1           |        |             |             |             |             |             |             |             |      |       |
| S part  | -0,33 | 0,20        | 0,05        | -0,04       | 0,08  | 0,11        | <b>0,66</b> | 1      |             |             |             |             |             |             |             |      |       |
| S diss  | -0,43 | <b>0,88</b> | 0,42        | 0,41        | 0,23  | 0,40        | <b>0,93</b> | 0,33   | 1           |             |             |             |             |             |             |      |       |
| P total | -0,48 | <b>0,60</b> | <b>0,60</b> | 0,57        | 0,35  | 0,59        | <b>0,77</b> | 0,42   | <b>0,76</b> | 1           |             |             |             |             |             |      |       |
| P reat  | -0,53 | 0,42        | 0,48        | 0,55        | 0,30  | 0,38        | 0,55        | 0,16   | <b>0,61</b> | <b>0,84</b> | 1           |             |             |             |             |      |       |
| Ca      | -0,27 | <b>0,88</b> | 0,21        | 0,23        | 0,09  | 0,19        | <b>0,85</b> | 0,26   | <b>0,93</b> | 0,57        | 0,41        | 1           |             |             |             |      |       |
| Mg      | -0,20 | <b>0,86</b> | 0,11        | 0,15        | 0,06  | 0,07        | <b>0,77</b> | 0,19   | <b>0,87</b> | 0,48        | 0,34        | <b>0,98</b> | 1           |             |             |      |       |
| Na      | -0,52 | <b>0,65</b> | 0,59        | 0,58        | 0,18  | 0,59        | <b>0,73</b> | 0,21   | <b>0,82</b> | <b>0,68</b> | <b>0,62</b> | <b>0,68</b> | 0,55        | 1           |             |      |       |
| K       | -0,34 | <b>0,63</b> | <b>0,66</b> | <b>0,66</b> | 0,33  | <b>0,63</b> | <b>0,69</b> | 0,24   | <b>0,74</b> | <b>0,85</b> | <b>0,78</b> | 0,59        | 0,48        | <b>0,79</b> | 1           |      |       |
| Cond    | -0,29 | <b>0,68</b> | <b>0,64</b> | 0,59        | 0,26  | <b>0,65</b> | <b>0,67</b> | 0,13   | <b>0,77</b> | 0,58        | 0,43        | <b>0,71</b> | <b>0,62</b> | <b>0,85</b> | <b>0,67</b> | 1    |       |
| Vazão   | 0,40  | -0,18       | -0,06       | -0,24       | 0,12  | 0,04        | -0,12       | -0,09  | -0,11       | -0,14       | -0,24       | -0,02       | 0,00        | -0,01       | -0,01       | 0,01 | 1     |

NOTA: coeficiente de pearson  $\alpha_{0,01} = 0,60$  (TRIOLA, 2004)

Ainda em relação a P-total, Todos os pontos amostrados após a confluência dos canais mantiveram os teores de P-total bastante elevados, entre 180 e 380  $\mu\text{g L}^{-1}$ , mesmo com o aumento na vazão do rio, embora um pequeno efeito de declínio nos valores de P-total no corpo principal, a partir do ponto 46DU, tenha sido observado (FIGURA 66). Isto pressupõe que o aumento de vazão não consegue diluir e/ou depurar os aportes que chegam ao rio. A partir do ponto 42DU dá-se nova área com intensa urbanização (jardim habitacional Paulista), resultando em cargas significativas que chegam ao ponto de foz com o reservatório (ponto 52FZ), apesar do elevado índice de saneamento na área (superior a 80%, segundo SANEPAR – dados não publicados). Isto sugere que pequena quantidade de esgoto doméstico *in natura* pode promover significativos aportes de P, em razão da elevada concentração do elemento nestes efluentes, devido a moléculas orgânicas, compostos energéticos como ADP e ATP, e principalmente, polifosfatos dos sabões (ESTEVES, 1998; METCALF & EDDY, 2003).

FIGURA 66 – VALORES DE VAZÃO NA MALHA HÍDRICA DO RIO TIMBU EM FUNÇÃO DO PONTO AMOSTRAL, SOB CONDIÇÃO DE ESTIAGEM.



NOTA: em alguns pontos não foram realizadas medições de vazão, devido: pontos 8, 10 e 11 por localizarem-se próximos de outros pontos; pontos 23, 26, 28 e 42 por terem vazão extremamente baixa; pontos 24, 29 e 49 por apresentarem problemas técnicos na medição e; pontos 53 e 54 por estarem a jusante do ponto de foz e já em ambiente lântico.

#### Situação B) sob condições de baixa pluviosidade 4,9 mm:

A Figura 67 mostra a evolução quantitativa das variáveis P-total, P-reactivo, P-total dissolvido e P-reactivo dissolvido nos 4 pontos pré-estabelecidos para o rio Timbu em função do uso e ocupação de solo durante o evento com baixa pluviosidade (4,9 mm). As análises em detalhe são mostradas no Anexo 06.

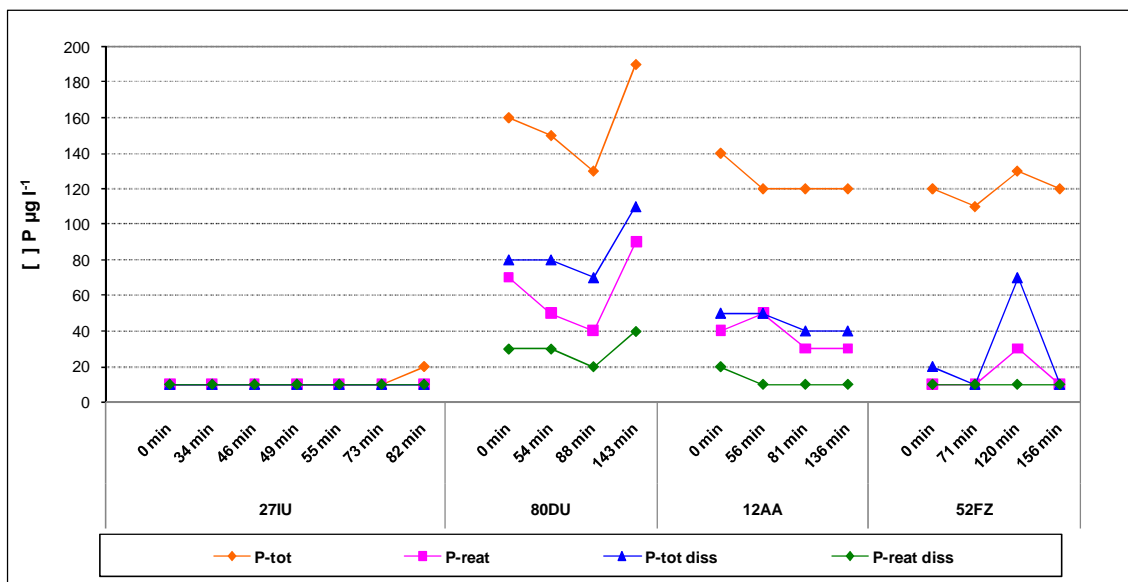
O comportamento das variáveis fosfatadas foi relativamente homogêneo. No entanto, todas as formas de P avaliadas no 80DU (influência antrópica) apresentaram valores mais elevados aos 143 minutos ( $190 \mu\text{g L}^{-1}$ ), comparativamente aos tempos anteriores. Acredita-se que este aumento esteja relacionado a chuvas na área de contribuição e o deslocamento da massa de água do ponto 27IU, que fica a montante, promoveram transportes de material particulado suspenso e de sedimento.

Anteriormente aos efeitos de chuva percebidos nos pontos 80DU e 52FZ, já era possível verificar os efeitos do tipo de uso da bacia de contribuição nos teores de todas as formas fosfatadas mensuradas; com valores mais altos no ponto 80DU, sob forte influência antrópica. A precipitação de 4,9 mm que ocorreu no ponto 27IU não provocou oscilação nos teores de P, provavelmente

em razão de não terem ocorrido chuvas a montante. A chuva de 1 mm não resultou em alteração química significativa nos padrões de P no ponto 12AA, que igualmente, também recebe aportes fundamentalmente de forma difusa

Os valores para ortofosfatos reativos variaram entre 10 e 900  $\mu\text{g P L}^{-1}$  (ou 29 a 2.600  $\mu\text{g PO}_4 \text{ L}^{-1}$ ). RAMANATHAN et al. (1999), estudando a influência do uso e ocupação do solo sobre as concentrações de P em uma bacia na costa sudeste da Índia, mostrou valores para  $\text{PO}_4^{-3}$  na ordem de 50 – 2.350  $\mu\text{g L}^{-1}$  ( $x = 280$ ), influenciados fortemente pelas atividades antropogênicas e atividades agrícolas, especialmente a utilização do fertilizante fosfato di-amônico – DAP, além das contribuições de natureza antrópica. Outro estudo, desenvolvido por SHARPLEY & HALVORSON (1994), avaliando a contribuição do tipo de cobertura de solo nas águas de escoamento superficial, mostrou que a solubilização de P foi de 9  $\mu\text{g L}^{-1}$  para solos com cobertura florestal (90% da área), enquanto que, em áreas essencialmente agricultadas (90% da área) a solubilização foi de 71  $\mu\text{g L}^{-1}$ .

FIGURA 67 – EVOLUCAO DE P-total, P-reativo, P-total dissolvido e P-reativo dissolvido EM 4 COMPARTIMENTOS NO RIO TIMBU EM FUNCAO DO TEMPO E CHUVA DE 4,9 mm.





Situação C) sob condições de média pluviosidade 16,8 mm:

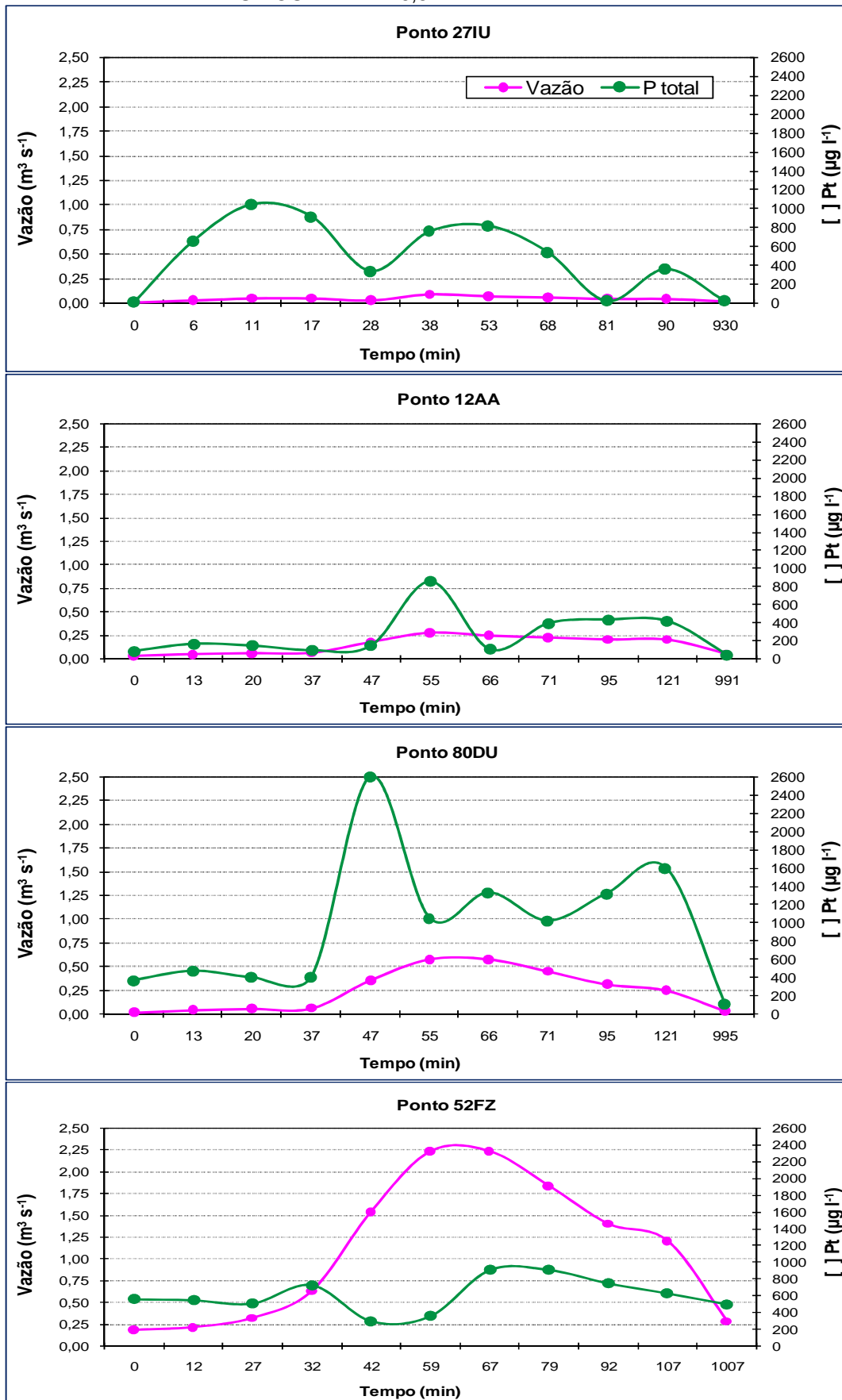
*Evolução das concentrações de fósforo*

A evolução dos teores de P-total foi diferenciada entre os pontos (FIGURA 68). O ponto 80DU mostrou, de forma bastante clara, o efeito mais intenso do escoamento superficial inicial. Certamente, o pico de P-total está, de certa forma, associado a este incremento hídrico. Os teores de P-total voltam a subir no ponto 80DU após os 95 minutos, mesmo com o cessar da chuva, sugerindo que ainda ocorre um deslocamento significativo de massa d'água com P de áreas de montante, visto que os teores em 27IU estavam ainda relativamente altos neste instante, compatíveis com os valores observados em 80DU. Os valores em 27IU estiveram elevados logo no início da chuva, sugerindo que ocorreu alguma solubilização e/ou transporte muito rapidamente, possivelmente fertilização orgânica ou extravamento de esterqueiras ou pesque-pague. Como demonstrado na Figura 68, no ponto 27IU os valores para P-total são significativamente superiores às formas dissolvidas e reativas, sugerindo que grande parte do fósforo verificado neste ponto encontrava-se sob a forma orgânica, com predomínio de moléculas não-solúveis, ou fortemente fixado à argilominerais. Um estudo realizado por MACKENTHUN et al. (1964) no estado de *Wisconsin/US* verificou que os maiores incrementos registrados para P em água foram atribuídos a maior fixação com aluminossilicatos.

De forma semelhante, foi observada a relação entre as formas fosfatadas no ponto 12AA. O fósforo, sob a condição orgânica nestes compartimentos, pode ter origem a partir do arraste de particulados orgânicos, serapilheiras, restos de cultura, ou ainda, resíduos orgânicos de atividades zootécnicas, como piscicultura, por exemplo, ocorrente na área. Já na condição mineral, a origem pode ser atribuída a fertilizantes e aluminossilicatos.

No ponto 52FZ foram observadas algumas variações, porém não ocorreram picos ou alterações bruscas nos teores (FIGURA 68).

FIGURA 68 - EVOLUCAO DA CONCENTRAÇÃO DE P-total E VAZÃO EM FUNÇÃO DO TEMPO (minutos) NOS 4 PONTOS AMOSTRAIS DO RIO TIMBU – SOB MÉDIA PLUVIOSIDADE - 16,8 mm.

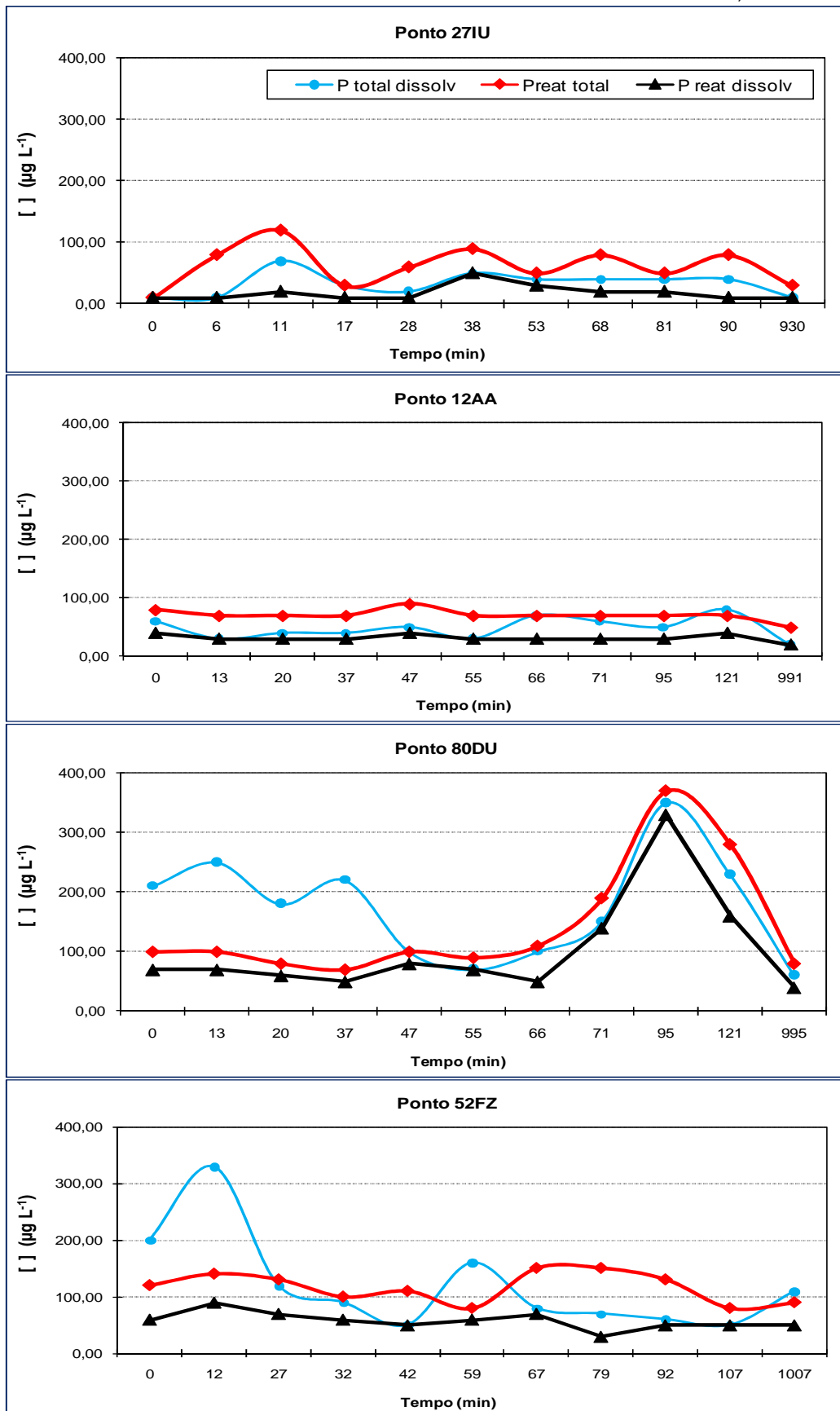


A significativa diferença entre as intensidades dos picos de P-total entre os pontos 80DU e 12AA denota a diferença de textura das superfícies das áreas de contribuição, enquanto 80DU aparenta ter grande impermeabilização o ponto 12AA sugere uma maior rugosidade, conseqüentemente, maior infiltrabilidade (FIGURA 68).

Os valores de concentração de P-total no ponto 52FZ (foz), embora altos, são menores que os valores observados no ponto 80DU, sugerindo um expressivo efeito de diluição (visto que há outras possíveis contribuições de P neste percurso) e certamente um efeito de adsorção, com sedimentação das partículas mais pesadas, junto ao material coloidal particulado e dissolvido oriundo do compartimento 80DU.

Nos compartimentos sob influência de atividades agropecuárias (27IU e 12AA) P-reativo total sempre foi superior às formas dissolvidas, mesmo durante o evento de chuva. Porém, nos compartimentos sob influência de urbanização (80DU e 52FZ) as formas de P-dissolvido total encontravam-se superiores inicialmente, somente após o efeito da chuva e aumento da vazão é que as formas reativas superaram os teores das formas dissolvidas. Sob condição de baixa pluviosidade (4,9 mm) onde o efeito de escoamento superficial não foi significativo, as formas dissolvidas também apresentaram valores superiores às formas reativas (FIGURA 69). Os valores elevados para P-total dissolvido no ponto 80DU antes da influência da chuva, possivelmente estavam associados à presença de moléculas orgânicas de pequeno peso molecular contendo P, como aminoácidos e outros afins característicos de influência urbana. O pico de P-reativo somente foi percebido com o aumento da vazão aos 47 minutos, sugerindo que o escoamento superficial foi responsável pelo aumento de formas de P reativas, que na ausência de poluição difusa eram observadas em quantidades ínfimas. Apóia a afirmação o fato de que após 14h a concentração de P-reativo total no ponto 80DU regrediu a  $0,08 \text{ mg L}^{-1}$  e P-reativo dissolvido a  $0,04 \text{ mg L}^{-1}$ . Durante a chuva, o pico de concentração de P-reativo total ocorreu aos 95 minutos, com  $0,37 \text{ mg L}^{-1}$  e P-reativo dissolvido  $0,33 \text{ mg L}^{-1}$  (FIGURA 69).

FIGURA 69 – EVOLUCAO DAS CONCENTRAÇÕES de P-total dissolvido, P-reativo e P-reativo dissolvido E VAZÃO EM FUNÇÃO DO TEMPO (minutos) NOS 4 PONTOS AMOSTRAIS DO RIO TIMBU – SOB MÉDIA PLUVIOSIDADE - 16,8 mm.



P-reativo-total e P-reativo dissolvido apresentaram comportamentos semelhantes em todos os compartimentos, indicando que as formas reativas orgânicas e minerais observados em solução encontram-se em relativo equilíbrio com as formas reativas do material particulado. O ponto 80DU representou o compartimento que apresentou os maiores teores de P nas formas reativas em razão do evento de chuva, que são as formas prontamente disponíveis para absorção pelo fitoplâncton e/ou macrófitas aquáticas (FIGURA 69).

No ponto 52FZ, as formas de P analisadas foram pouco influenciadas pela chuva, afirmando que quanto maior a vazão do rio, maior deverá ser a quantidade de chuva para que ocorram alterações significativas nos níveis normalmente encontrados (FIGURA 68 e 69). Em trabalho realizado por MACKENTHUN et al. (1964), foram observadas significativas diferenças na quantidade aportada de N e P aos cursos de água em função da declividade de áreas agrícolas, onde a extensão de rampa foi determinante para a carga de aporte. Os maiores incrementos registrados para P foram atribuídos a maior fixação com aluminossilicatos, comparativamente a N. A erosão relacionada ao aumento da declividade, foi o principal fator responsável por promover elevados aportes de P: com declividade de 8% o aporte de P foi  $0,45 \text{ kg ha}^{-1}$ , já com a declividade em 20%, o aporte medido foi de  $1,6 \text{ kg ha}^{-1}$ , incremento de 360%.

As correlações avaliadas para as formas fosfatadas foram significativas apenas para a relação P-reativo total/P-reativo dissolvido ( $r = 0,91$ ). A relação P-total dissolvido/P-reativo dissolvido apresentou forte tendência ( $r = 0,74$ ), enquanto P-total não mostrou boas correlações com nenhuma das outras formas analisadas.

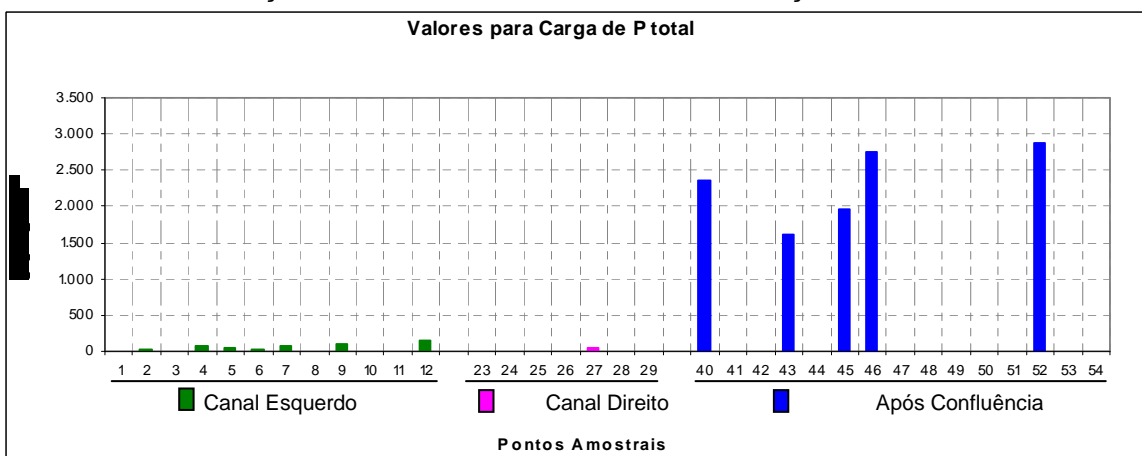
#### *Evolução das cargas de fósforo*

Em geral, o aumento da vazão gera um aumento de carga, assim como, em geral, diminuição na vazão conduz a uma redução na carga. Entretanto, quando se avalia um determinado compartimento de rio durante um evento de chuva, o uso e ocupação do solo, ou seja, a potencialidade de arraste de material particulado pelo fluxo de água e a potencialidade/facilidade de

solubilização de elementos químicos, serão os fatores determinantes do maior ou menor aporte de cargas. Obviamente, tanto transporte quanto solubilização, dependem de vários fatores morfológicos, físicos, químicos e biológicos.

A carga de P-total no ponto de foz - 52FZ estimada na condição de estiagem foi de  $2,82 \text{ kg dia}^{-1}$  para uma vazão de  $0,185 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$  (FIGURA 70), que significou uma vazão 5 vezes menor à vazão média anual de  $0,43 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$  (PARANÁ, 2000). Portanto, uma carga considerada baixa e aceitável, de acordo com estudo desenvolvido por GOBBI (2003 – dados não publicados), que avaliando cargas de P teoricamente permissíveis no reservatório Irai, verificou que seria possível admitir aportes em torno de  $2,6 \text{ kg dia}^{-1}$ , para que o reservatório se mantivesse abaixo da condição de eutrófico.

FIGURA 70 – CARGA DE P-total NO CURSO PRINCIPAL DO RIO TIMBU EM FUNÇÃO DA POSIÇÃO DO PONTO AMOSTRAL, SOB CONDIÇÃO DE ESTIAGEM.



NOTA: os valores de carga se reportam apenas aos pontos amostrais localizados no eixo principal e com medição de vazão.

Já sob condição de chuva, mesmo que com pluviosidade bastante baixa de 4,9 mm e ainda incidindo apenas no ponto 27IU, ocorreram elevações nos valores das cargas, comparativamente a situações sem chuva, ou com vazão reduzida, chegando a  $6,01 \text{ kg dia}^{-1}$  no ponto de foz 52FZ (QUADRO 19). Este efeito se deve efetivamente ao aumento de vazão, visto que o aporte difuso, neste caso, foi insignificante: pluviosidade incapaz de promover transportes expressivos de material particulado e apenas o compartimento de montante recebeu chuva com alguma significância. Entretanto, como esperado, o efeito maior foi percebido em 80DU, em função da localização a jusante do ponto 27IU, possibilitando uma maior área de contribuição e por se tratar de área

antropizada, onde a infiltrabilidade é reduzida. SILVA (2004), analisando o comportamento de P neste mesmo rio, com quantidade de chuva e vazão semelhantes (<5,0 mm) observou uma carga de 7,9 kg P dia<sup>-1</sup>.

QUADRO 19 - CARGAS DE P-total SOB CONDIÇÃO DE PLUVIOSIDADE DE 4,9 mm\*.

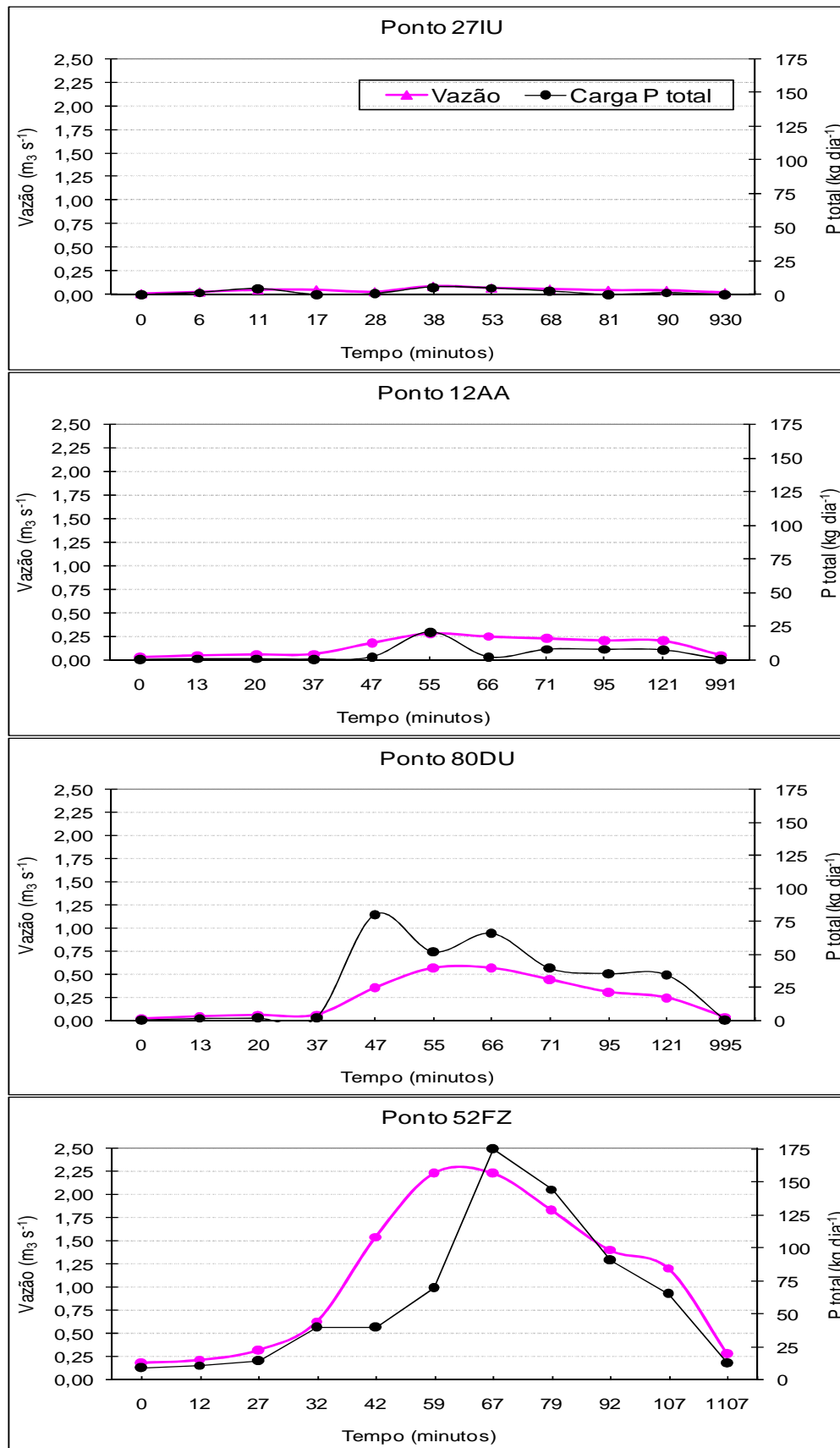
| Compartimento                 | Pluviosidade baixa (4,9 mm) |      |      |      |
|-------------------------------|-----------------------------|------|------|------|
|                               | 27IU                        | 12AA | 80DU | 52FZ |
| Carga (kg dia <sup>-1</sup> ) | 0,40                        | 2,38 | 7,37 | 6,01 |

NOTA: as cargas representam os valores de pico observados.

A Figura 71 mostra a evolução das cargas de P-total em cada um dos compartimentos avaliados sob condição de chuva de 16,8 mm. Nos pontos 27IU e 12AA - áreas sob influência agropecuária, não houve variações significativas, apenas um pequeno pico de carga de P-total aos 56 minutos no ponto 12AA, devido obviamente, ao aumento da concentração de P-total e da vazão, supondo que a presença de pastagens e mata ciliar retardam e retêm o aporte de P, comparativamente à áreas com urbanização, onde o pico de vazão e do teor de P-total foram percebidos momentos antes e em maior intensidade. O aumento de concentração no ponto 80DU é percebido imediatamente com a chegada do escoamento superficial no rio aos 47 minutos, causando o pico de carga. Depois, mesmo com a vazão continuando a subir (55 – 66 minutos) a intensidade da carga diminuiu.

O ponto 52FZ (foz) é o compartimento que deve refletir todo o aporte de cargas ao reservatório. O pico de carga neste ponto ocorre, da mesma forma que no ponto 12AA, após a vazão já ter subido, indicando que a maior parte desta carga vem de áreas a montante e não da área de influência de contribuição da foz. A variação da carga causada pelo efeito da chuva, mesmo que não intensa (somente 16,8 mm) foi extremamente significativa. Os valores para a carga de P-total foram na fase inicial antes da chuva de 8,83 kg dia<sup>-1</sup>; chegando na fase de pico de vazão a 175,29 kg dia<sup>-1</sup>; e em uma medição pós-chuva 14 horas depois, a carga praticamente regrediu aos valores anteriores à chuva, 12,20 kg dia<sup>-1</sup>. Estes valores comprovam a importância dos eventos de chuva nos aportes de P, mesmo os de baixa pluviosidade e intensidade.

FIGURA 71 - EVOLUÇÃO DAS CARGAS DE P-total E VAZÃO EM FUNÇÃO DO TEMPO (minutos) NOS 4 PONTOS AMOSTRAIS DO RIO TIMBU – SOB MÉDIA PLUVIOSIDADE - 16,8 mm.





#### 4.3.5.2. Nitrogênio

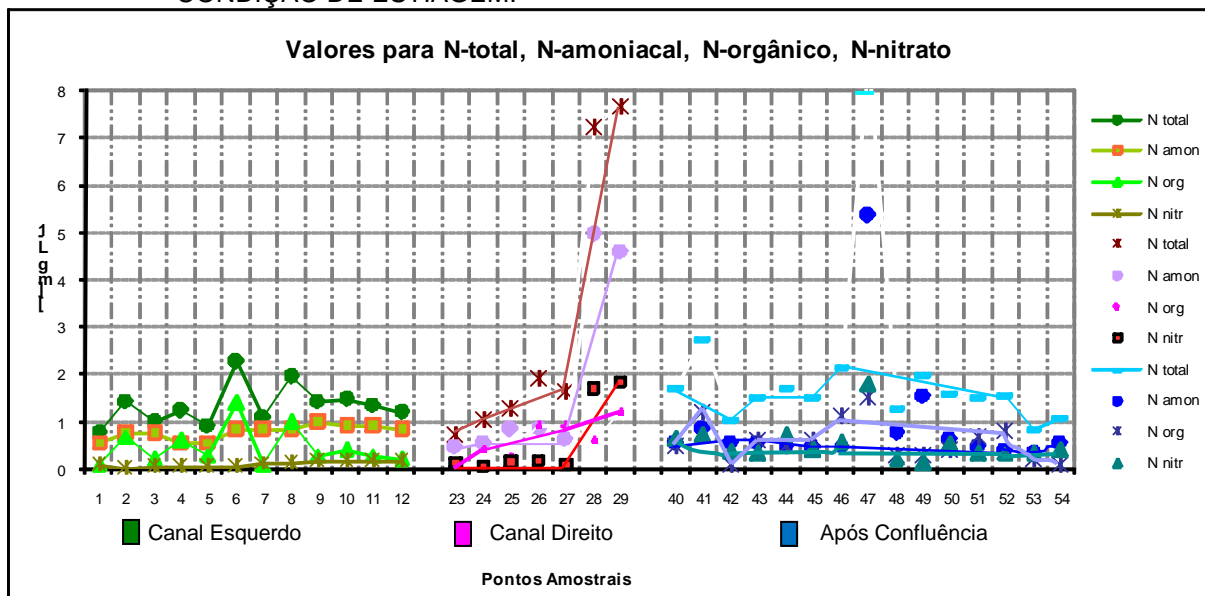
##### Situação A) sob condições de estiagem:

Em situação de estiagem, a variável N-total teve comportamento semelhante a P-total. A correlação entre ambos foi:  $r_{Nt/Pt} = 0,60$  (QUADRO 18). Entretanto, embora a correlação tenha se apresentado significativa, este valor não foi elevado e ficou aquém do esperado.

A legislação (CONAMA 357) preconiza os seguintes valores para N-amoniacoal para rios enquadrados como classe II, que é o enquadramento do rio Timbu, segundo a Superintendência de Desenvolvimento de Recursos Hídricos e Saneamento Ambiental do Paraná – SUDERHSA: para pH < 7,5: NP (nível permitido) < 3,7; para pH entre 7,5 e 8,0: NP < 2,0 e para pH entre 8,0 e 8,5: NP < 1,0. Assim, apenas os pontos 28DU, 29DU e 47DU apresentaram-se acima do valor determinado pela legislação (FIGURAS 72 e 73).

Além de N-amoniacoal, da mesma forma N-total, N-nitrato e N-orgânico, apresentaram valores considerados baixos, comparativamente ao padrão dos pontos amostrais para P-total e P-reativo. As correlações entre as formas nitrogenadas (exceto N-orgânico) proporcionaram coeficientes bastante significativos ( $r_{N\text{-amoniacoal}/N\text{-total}} = 0,95$ ;  $r_{N\text{-amoniacoal}/N\text{-nitrato}} = 0,87$  e  $r_{N\text{-nitrato}/N\text{-total}} = 0,97$ ), indicando que a carga organo-mineral presente era recente, já que não há um aumento de N-nitrato em detrimento de N-amoniacoal; as variações detectadas nos teores de N-nitrato foram acompanhadas pelas variações em N-amoniacoal (QUADRO 18). Ocorreu também certa diminuição nos teores de N-total, N-nitrato e N-orgânico após o ponto 46DU, sugerindo um pequeno efeito de diluição a partir deste ponto para estes parâmetros. Acredita-se também, que a diminuição destes teores ocorreu devido a uma significativa parte do N estar sob a forma orgânica, na sua maioria material particulado e, portanto, de mais rápida sedimentação. Este efeito de relativa diminuição dos teores depois do ponto 46DU também foi percebido para P-total. Cabe ressaltar que a análise de partícula individual não permitiu a determinação de N, em função do tipo de elemento químico e peso atômico.

FIGURA 72 – TEORES DE N-total, N-amoniaco, N-orgânico e N-nitrato NA MALHA HÍDRICA DO RIO TIMBU EM FUNÇÃO DA LOCALIZAÇÃO DO PONTO AMOSTRAL, SOB CONDIÇÃO DE ESTIAGEM.



NOTA: os valores interligados correspondem ao curso principal do rio, os demais são contribuintes

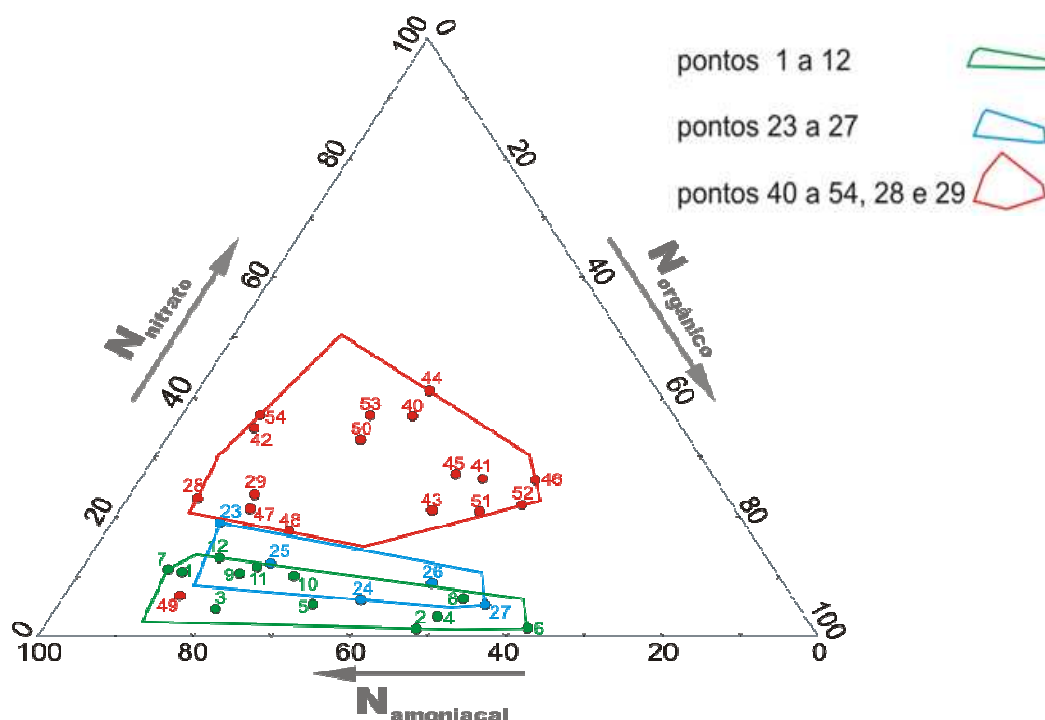
Ainda que o valor para N-amoniaco tenha sido elevado no ponto 29DU, confirmando a piora da qualidade da água neste compartimento de rio sob influência de urbanização, o parâmetro não foi um bom indicador de contribuições pontuais, visto que outros compartimentos pós-confluência, visualmente contaminados (e confirmados pelos valores de P-total) apresentaram teores relativamente baixos, e não condizentes com presença de esgoto doméstico (METCALF & EDDY, 2003; SPERLING, 1996). Portanto, a utilização isolada deste parâmetro para medir possíveis contaminações (especialmente recentes, por ser a primeira forma mineral decomposta com possibilidade de absorção pelos organismos no processo de decomposição orgânica) não se mostrou satisfatória. Também as correlações entre as formas nitrogenadas e fosfatadas não foram significativas, exceto como já mencionado, a correlação  $r_{Pt / Nt} = 0,60$ , considerada baixa, ainda que significativa.

O diagrama apresentado na Figura 73 mostra a relatividade de concentração entre as formas nitrogenadas nos distintos compartimentos da bacia. A dispersão dos pontos permitiu distinguir com propriedade os compartimentos de rio em função do uso de sua área de contribuição, com os maiores valores de N-nitrato no compartimento que recebeu a maior influência

de uso urbano, enquanto os maiores valores de N-orgânico foram observados no compartimento com uso agropecuário.

O primeiro polígono - verde caracteriza a área sob influência de atividade agropecuária a montante e localiza-se no canal esquerdo do rio; o segundo polígono - azul também representa a área com atividade agropecuária, porém, no canal direito do rio, e a montante do ponto 27IU; e o terceiro polígono – vermelho, que distingue o compartimento de rio após a passagem pelas duas áreas de influência urbana até a proximidade com o reservatório (FIGURA 73).

FIGURA 73 – DIAGRAMA DE RELAÇÕES INTER-ESPÉCIES NITROGENADAS NA MALHA HÍDRICA DO RIO TIMBU, SOB PERÍODO DE ESTIAGEM (% -  $\text{mg L}^{-1}$ ).



A interseção dos polígonos verde e azul demonstra que ambos têm uma proporcionalidade das espécies de N. Entretanto, o trecho que compreende a nascente até a metade do canal esquerdo (ponto 6 - verde) apresentou relativamente menores teores das formas nítricas, comparativamente à cabeceira de drenagem do canal direito, que recebe, embora em área pouco expressiva, cultivo temporário em áreas próximas a cabeceira e reflorestamentos ao longo do canal de rio (FIGURA 13), sendo  $\text{NO}_3^-$  um íon de bastante mobilidade.

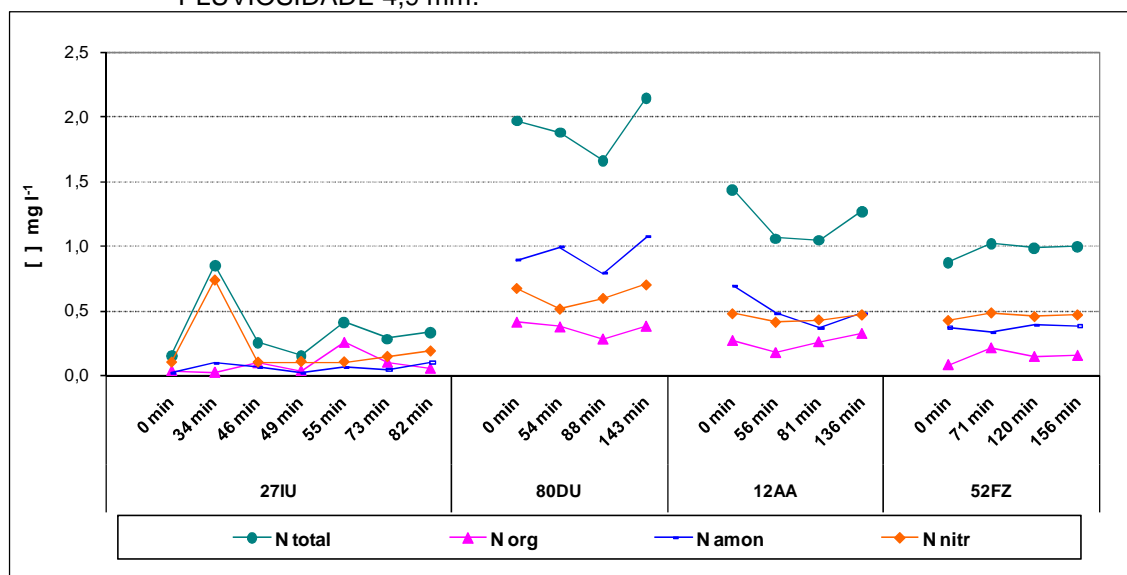
Cabe destacar que o grupamento de dados relativo aos trechos de rio sobre influência antrópica mostrado na Figura 73, teve no ponto 49DU, uma composição diferenciada, com predomínio da forma amoniacal neste compartimento, sugerindo uma contaminação recente. Observando a Figura 72, é possível afirmar que este comportamento se deve ao elevado valor de  $\text{N-NH}_4^+$ , enquanto os teores de N-orgânico e  $\text{N-NO}_3^-$  foram mínimos.

#### Situação B) sob condições de baixa pluviosidade:

De maneira geral e de forma semelhante ao fósforo, as formas nitrogenadas mantiveram uma relativa proporcionalidade ao longo do tempo amostral (FIGURA 74). Porém houve uma variação entre os compartimentos de rio: o ponto 27IU, que contempla o compartimento de uso agropecuário no canal direito do rio, apresentou os menores valores, sugerindo que a quantidade de chuva incidida no ponto e a montante foi certamente muito pequena para solubilizar ou transportar material particulado contendo N. Um aspecto bastante relevante em relação ao uso da área de contribuição pode ser observado comparando-se os dois pontos com uso agropecuário a montante (27IU e 12AA): os teores das formas nitrogenadas, principalmente N-amoniacal, sugerem que a área de influência sobre canal direito esteja em melhor condição de uso e conservação de solos, ou ainda e de forma mais presumível, a chuva incidente sobre a área não foi suficiente para transportar/solubilizar compostos contendo N. Todavia, o ponto 80DU, que reflete a área urbanizada no canal direito a jusante de 27IU, apresentou os maiores valores para as todas as formas de N, notadamente N-amoniacal e N-total, mesmo antes do efeito de vazão.

Em relação a N-nitrato, é possível verificar na Figura 74, que os teores no ponto 52FZ, foram superiores às formas amoniacais, sugerindo que em condição de baixa vazão, a oxidação de nitrato é mais facilmente percebida, considerando suficiente as condições e o tempo de 1h20' de deslocamento de massa de água dos pontos 12AA/80DU até o ponto 52FZ (QUADRO 20) para que ocorra oxidação.

FIGURA 74 – EVOLUCAO DE N-total, N-nítrico, N-amoniaco e N-orgânico EM FUNÇÃO DO TEMPO (minutos) NOS 4 PONTOS AMOSTRAIS DO RIO TIMBU – SOB MÉDIA PLUVIOSIDADE 4,9 mm.



Os valores elevados de  $\text{NO}_3^-$  e, por conseguinte N-total, no ponto 27IU, podem estar associados a alguma solubilização pontual proveniente de fonte já na forma nítrica. Embora este pico pareça ser percebido adiante no ponto 80DU, cerca de 105-110 minutos depois, os valores estimados para os tempos de concentração na bacia indicam não se tratar da mesma carga (QUADRO 20), que segundo estas estimativas deveria ser observada em 78 minutos, aproximadamente 30 minutos antes. Há ainda que considerar a baixa precipitação pluvial incidente, que não alterou o regime hidrodinâmico do rio.

QUADRO 20 – TEMPOS DE CONCENTRAÇÃO PARA A BACIA DO RIO TIMBU, EM FUNÇÃO DO PONTO AMOSTRAL E USO E OCUPAÇÃO DO SOLO.

| Compartimento                         | Percurso de rio | Dh (m)<br>calha do rio | Dv (m) | Decliv calha (%) | T <sub>c</sub> Kírpic (min) | T <sub>c</sub> Kírpic (h) |
|---------------------------------------|-----------------|------------------------|--------|------------------|-----------------------------|---------------------------|
| Área agropecuária:<br>canais eq e dir | Cab eq - 12     | 8.209,38               | 81,86  | 1,00             | 242,23                      | 4,04                      |
|                                       | Cab eq - 52     | 10.630,75              | 93,07  | 0,88             | 326,83                      | 5,45                      |
|                                       | Cab dir - 27    | 3.815,87               | 69,00  | 1,81             | 82,06                       | 1,37                      |
| Área urbanizada                       | Cab dir - 80    | 5.794,13               | 76,86  | 1,33             | 159,99                      | 2,67                      |
|                                       | Cab dir - 52    | 8.215,50               | 88,07  | 1,07             | 244,60                      | 4,08                      |
|                                       | Dir 27 - 80     | 1.978,26               | 7,86   | 0,40             | 77,93                       | 1,30                      |
|                                       | Dir 27 - 52     | 4.399,63               | 19,07  | 0,43             | 162,53                      | 2,71                      |
|                                       | Bif 80/12 - 52  | 2.421,37               | 11,21  | 0,46             | 84,60                       | 1,41                      |

NOTA: Dh – distância horizontal; Dv – distância vertical; T<sub>c</sub> – tempo de concentração.

Foram observados aumentos dos teores de N-nítrico a partir da terceira amostragem (88 minutos) no ponto 80DU, mesmo após o cessar da chuva. Como  $\text{NO}_3^-$  é um ânion bastante solúvel, e assim como K, de fácil dessorção, é possível que a elevada solubilidade e facilidade de percolação estejam associadas a esse aumento. A condição de ambiente lótico do rio também promove de maneira mais rápida oxidações das formas reduzidas de N à forma oxidada nítrica. Como a chuva de 4,9 mm incidiu sobre o ponto 27IU (e apenas 1 mm no ponto 80DU e 12AA) provavelmente esta concentração de  $\text{NO}_3^-$  reflete o deslocamento da massa d'água, com um tempo de concentração "ponto 27IU – ponto 80DU " estimado em 78 minutos (QUADRO 20). Alguma contribuição de  $\text{NO}_3^-$  também pode ter origem antrópica, já que também ocorreu chuva entre os pontos 27IU e 80DU, mesmo que em quantidade reduzida.

Este efeito, de aumento nos teores de  $\text{NO}_3^-$  a partir da terceira amostragem também foi percebido no ponto 12AA, contudo, em menor intensidade; acredita-se, em razão da solubilização de  $\text{NO}_3^-$  de áreas agrícolas a montante deste ponto que tenham recebido chuva. Como no ponto 52FZ não houve ocorrência de chuva, a homogeneidade dos teores nítricos neste ponto indicam um efeito dilutivo das concentrações N-nítrico observadas nos pontos 12 e 80. RAMANATHAN et al. (1999) constataram que vários fatores interferiram na concentração química de elementos em água, sendo que  $\text{NO}_3^-$  foi igualmente ao  $\text{PO}_4^{3-}$  fortemente influenciado por atividades antropogênicas e agrícolas na área de influência da bacia.  $\text{NO}_3^-$  foi associado também a atividades biológicas. Os valores para  $\text{NO}_3^-$  observados pelo referido autor variaram entre 0,35 – 40,7  $\text{mg L}^{-1}$ , contra 0,44 – 3,26  $\text{mg L}^{-1}$  observados neste trabalho. Para DEKOV et al.,(1997), a composição do material particulado suspenso em rios e lagos é sensível às mudanças ambientais causadas por processos naturais e por atividades antrópicas.

A carga máxima para N-total ponto 52FZ, considerando uma vazão de pico de 580  $\text{L s}^{-1}$ , foi 50,11  $\text{kg dia}^{-1}$ .

### Situação C) sob condições de média pluviosidade:

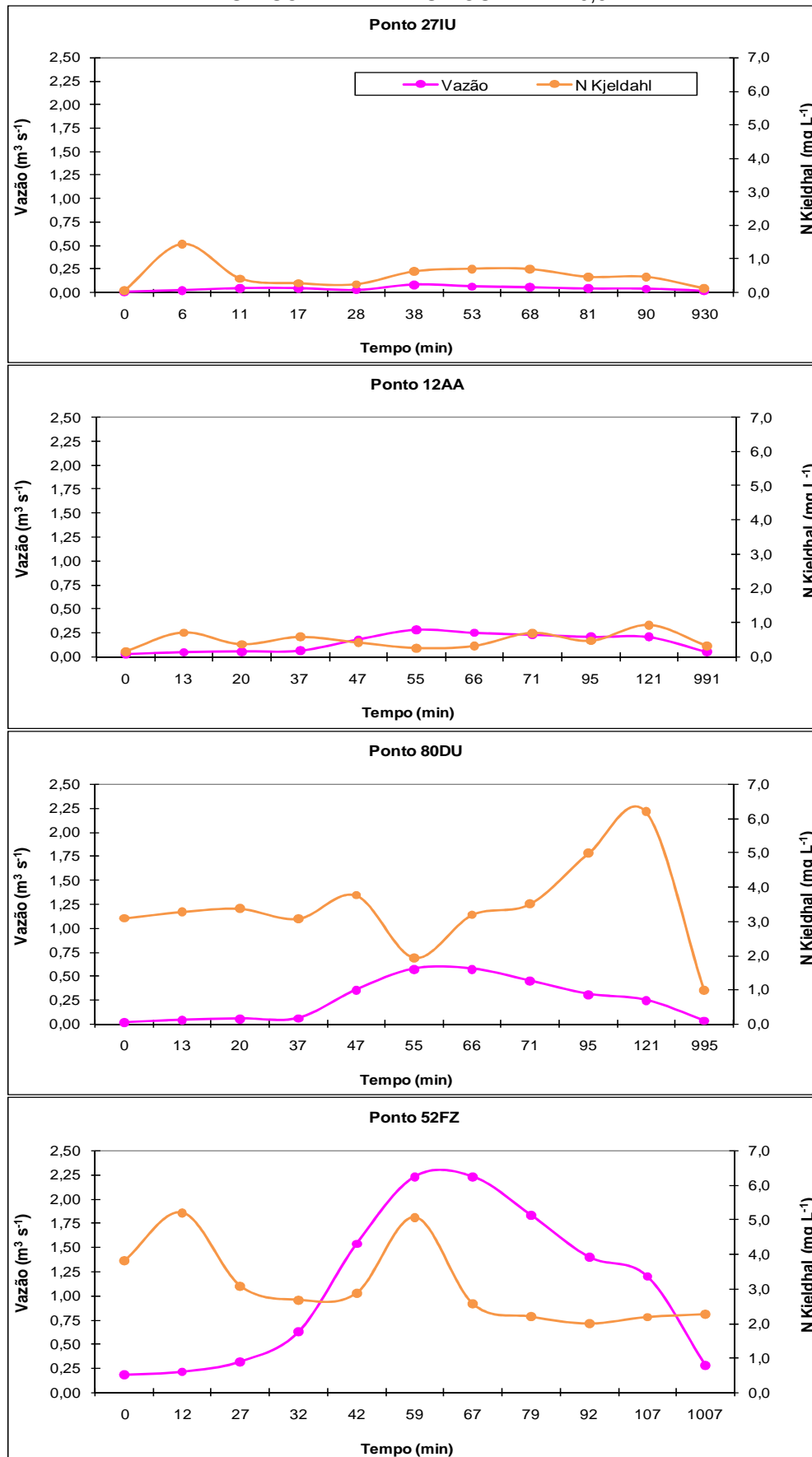
#### *Evolução das concentrações de N*

De maneira geral, as amostragens crono-seqüenciais nos pontos 80DU e 52FZ apresentaram uma maior variabilidade na composição nitrogenada, comparativamente aos pontos 27IU e 12AA, provavelmente devido à maior proximidade das áreas urbanizadas. O comportamento de N-Kjeldhal (metodologia Kjeldhal:  $N_{\text{orgânico}} + N_{\text{amoniaco}}$ , conforme EATON et al., 2005) foi levemente diferente de P-total, com o qual obteve correlação de  $r = 0,47$ . A evolução comportamental de N-Kjeldhal nos diferentes pontos é mostrada na Figura 75.

O nitrogênio reconhecidamente é um elemento de fácil solubilização e alteração, mesmo nas formas amoniacais, amídicas e amínicas. Os pontos 12AA e 27IU, que possuem suas respectivas áreas de contribuição com uso agropecuário, apresentaram dois pequenos picos iniciais, juntamente com o início da chuva, mesmo antes do aumento da vazão, sugerindo que alguma fertilização orgânica foi responsável por esses aportes. Ademais, este pico foi percebido também para P, onde formas minerais não foram observadas com esta intensidade para esta situação. A dispersão da coleta seqüencial 2, no ponto 27IU, pode estar associada pontualmente ao deslocamento ou aporte de algum material orgânico.

A variabilidade no ponto 80DU foi acompanhada do aumento de vazão a partir de 50 minutos (FIGURA 75). A evolução de N-kjeldhal no ponto 80DU, que tem área de contribuição em grande parte urbana, mostrou o primeiro pico de concentração concomitante ao aumento de vazão, que aconteceu com o escoamento superficial mais intenso. A concentração de N-Kjeldhal continuou subindo mesmo após o término da chuva, embora, ainda com vazão bastante acima do normal, que provavelmente continuava deslocando/solubilizando grandes quantidades de N da área urbana. Este aumento da concentração não pode estar associado com aportes de montante, visto que os teores no ponto 27IU permaneceram baixos (FIGURA 75). Em trabalho de LAFLEN & TABATABAI (1984), nos 10 minutos iniciais de chuva, a concentração de N na água foi 6 vezes maior do que ao final de 120 minutos.

FIGURA 75 - EVOLUÇÃO DAS CONCENTRAÇÕES DE N-Kjeldhal EM FUNÇÃO DO TEMPO (minutos) NOS 4 PONTOS AMOSTRAIS DO RIO TIMBU – SOB MÉDIA PLUVIOSIDADE 16,8 mm.

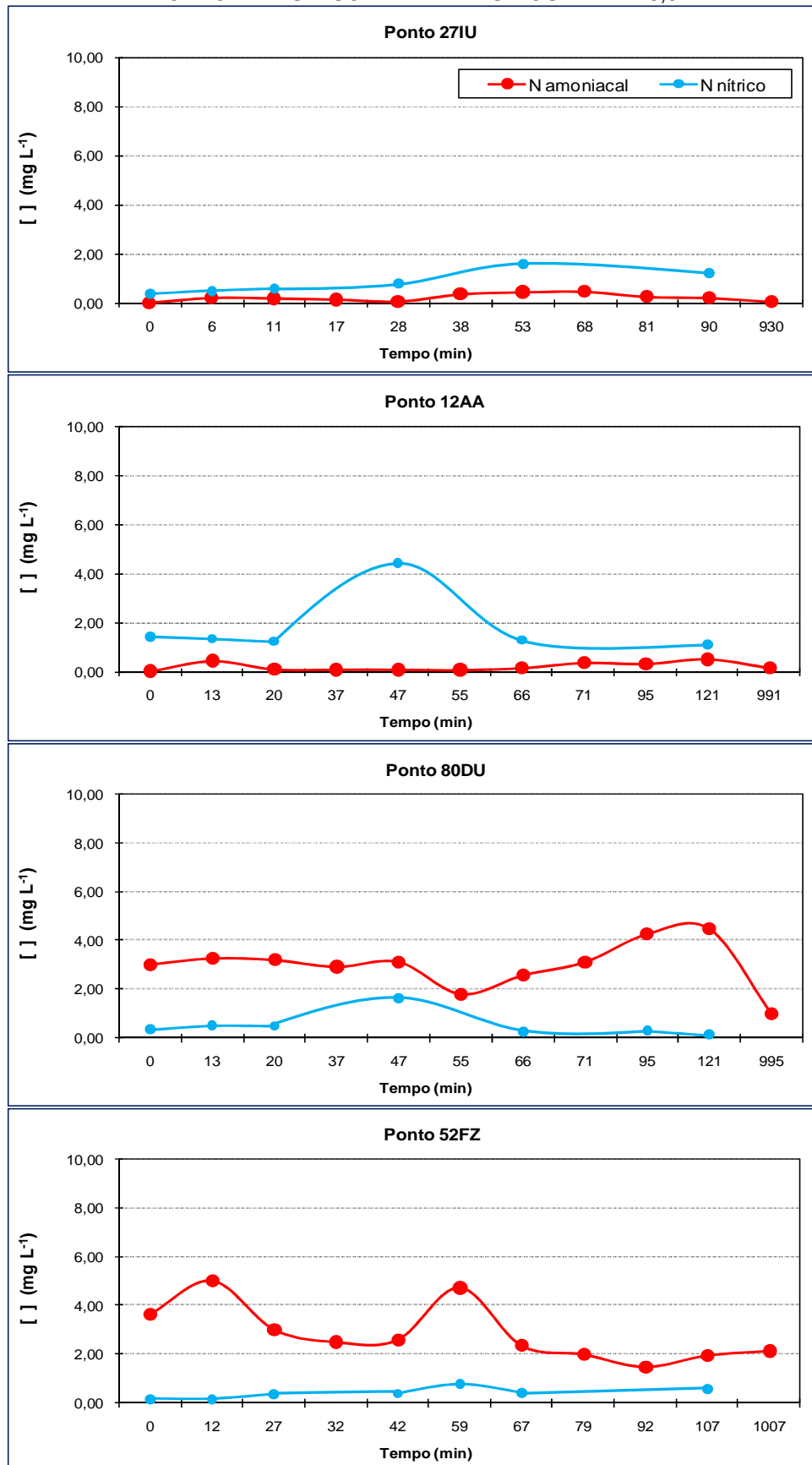




Os valores para N-Kjeldhal no ponto 52FZ não apresentaram um comportamento definido. Observou-se que o segundo pico de vazão (59 minutos) ocorreu logo que houve aumento significativo na vazão, assim, deve (igualmente ao ponto 80DU) estar associado ao escoamento superficial de maior volume. Já o primeiro pico aos 12 minutos pode estar associado a vários fatores, como por exemplo, um lançamento localizado, ou mesmo arraste e/ou ressuspensão de material depositado próximo ao ponto, já que não pode estar veiculado ao escoamento superficial, ínfimo neste momento, nem mesmo a solubilização de fertilizantes, por não ocorrerem áreas com atividades agropecuárias na proximidade, pelo menos, não com tempo de concentração suficiente para que a carga fosse percebida logo aos 12 minutos. Como a concentração de N-amoniacoal nesse momento foi alta (parâmetro discutido adiante), pressupõe-se que seja poluição de origem bastante recente, sem tempo hábil para nitrificação.

Os dados obtidos mostraram que os compartimentos sob influência agropecuária (12AA e 27IU) apresentaram maiores valores para N-nítrico, comparativamente à forma amoniacoal (FIGURA 76). Enquanto que, os compartimentos sob influência de urbanização (80DU e 52FZ), apresentaram os maiores valores para as formas amoniacoais. Isto se deve provavelmente, a presença de esgotos nas áreas de influência urbana, que geralmente são cargas recentes, em início do processo de oxidação. Já nas áreas sob influência de agropecuária essencialmente, o N proveniente de fertilização nitrogenada e materiais orgânicos, têm um tempo maior para oxidação em solo, por conseguinte, presença maior de formas nítricas. MACKENTHUN et al. (1964), avaliando o aporte de N em função da declividade do solo, observaram que embora os incrementos de N em água tenham sido significativos, boa parte do aporte aconteceu devido a solubilização de N, especialmente  $\text{NO}_3^-$ . De qualquer forma, para declividade de 8% o aporte de N medido foi de  $16 \text{ Kg ha}^{-1}$ , já com a declividade de 20%, o aporte foi de  $34 \text{ kg ha}^{-1}$ , incremento de 210%. Portanto, a declividade tem menor influência para N comparativamente a P, onde a principal forma de deslocamento está associada ao arraste de material particulado.

FIGURA 76 - EVOLUÇÃO DAS CONCENTRAÇÕES DE N-amoniaco e N-nítrico EM FUNÇÃO DO TEMPO (minutos) NOS 4 PONTOS AMOSTRAIS DO RIO TIMBU – SOB MÉDIA PLUVIOSIDADE 16,8 mm.



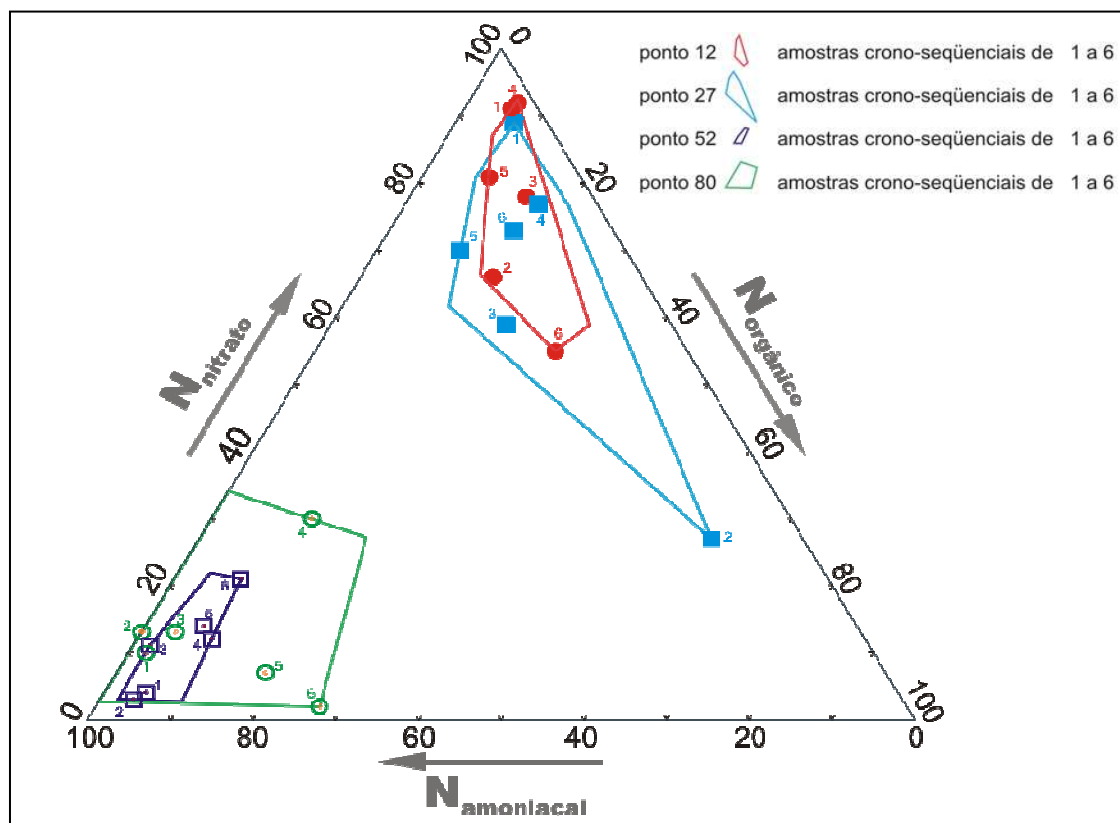
Comparando o uso agropecuário dos dois canais do rio (esquerdo-12AA e direito-27IU) concluiu-se que o canal esquerdo apresenta maior atividade agrícola, desta forma, explica-se facilmente o pico de nitrato observado aos 47 minutos, juntamente com o aumento da vazão. No ponto 12AA o aumento de vazão proporcionou maiores valores para N-amoniacoal, a partir dos 65 minutos, embora esse incremento não tenha sido significativamente diferente dos valores observados sob vazão normal. Com o aumento da vazão no ponto 80DU, os valores de  $\text{NO}_3^-$  reduziram-se substancialmente. De forma semelhante, no ponto 52FZ os valores para  $\text{NO}_3^-$  foram baixos, mostrando o efeito dilutivo causado pela vazão, e que os maiores aportes das formas nítricas foram mesmo relacionados às áreas com atividades agropecuárias. A contraponto, na fase de estiagem, em razão da baixa vazão e maior tempo de deslocamento da massa de água até a chegada ao ponto de foz 52FZ, os valores de N-nitrato neste ponto foram maiores comparativamente aos pontos de montante, sugerindo que houve oxidação das formas amoniacoais (FIGURA 76). Já N-amoniacoal no ponto 52FZ mostrou um comportamento bastante inconstante, exceção apenas para a diminuição progressiva, confirmando o efeito de diluição proporcionado pela vazão. OWENS & EDWARDS (1993) observaram que as maiores perdas de nitrato ocorreram em eventos de chuva com mais alta intensidade.

Da mesma forma que a avaliação inter-espécies nitrogenadas sob condição de estiagem (apresentada na FIGURA 73), a proporção relativa das espécies nitrogenadas sob condição de chuva também foi diferenciada entre os compartimentos analisados, caracterizando nitidamente trechos com pouca interferência e trechos sob forte influência tecnogênica (FIGURA 77), como os pontos 80DU e 52FZ, que tiveram uma concentração relativa das formas amoniacoais superior aos pontos 12AA e 27IU, indicando para a presença de esgotos, por se tratar de áreas urbanizadas e cargas recentes. Nos pontos 12AA e 27IU houve predomínio das formas nítricas.

Apesar de aparente homogeneidade nas concentrações da maioria das crono-seqüências avaliadas, para as formas nitrogenadas, ocorreram significativas variações em uma mesma estação de coleta, permitindo diferenciar compartimentos de rio, mesmo com pequenas variações de pluviosidade, 4,9 e 16,8 mm. Portanto, apenas com um programa de monitoramento, sob diferentes

condições de clima, especialmente considerando situações de estiagem e chuva, tornaria possível retratar com confiabilidade a real situação do corpo hídrico.

FIGURA 77 – DIAGRAMA DE RELAÇÕES INTER-ESPÉCIES NITROGENADAS EM AMOSTRAS DE ÁGUA EM UM EVENTO DE MÉDIA PLUVIOSIDADE 16,8 mm, NA BACIA DO RIO TIMBU (% N – mg L<sup>-1</sup>).

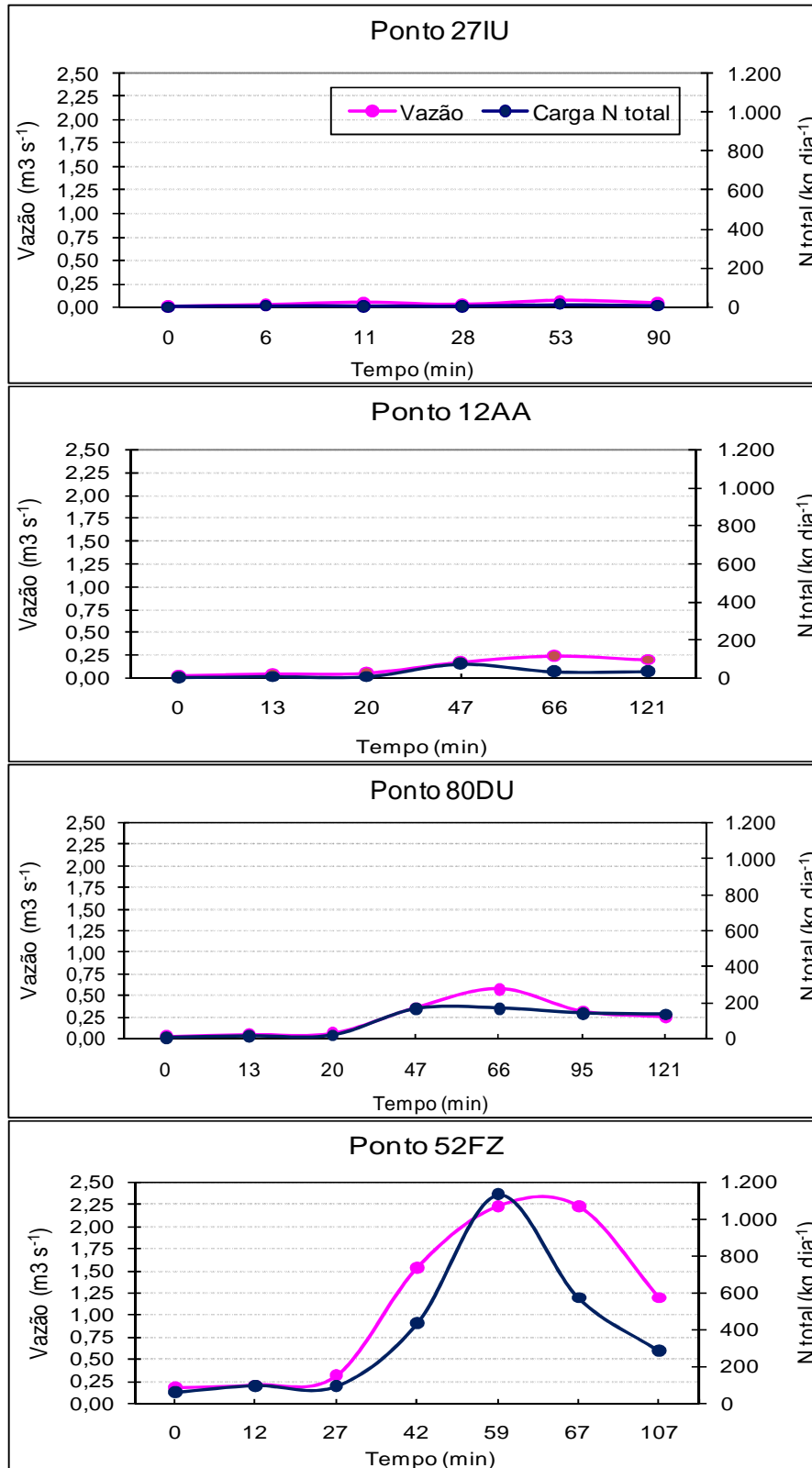


### *Evolução das cargas de N*

Em função das baixas concentrações de N-Kjeldhal nos pontos 27IU e 12AA, conseqüentemente, as cargas também foram mínimas (FIGURA 78). Os picos de concentração, em razão da baixa vazão, não se refletiram em aportes significativos de carga. O ponto 80DU mostrou certa elevação da carga com o aumento de vazão, persistindo essa carga mesmo com o cessar da chuva. Entretanto, o aumento de concentração de N-Kjeldhal a partir dos 47 minutos não se refletiu em aumento proporcional de carga, levando a supor que o aporte de N no corpo hídrico foi relativamente constante com a intensificação do escoamento superficial. Já o aumento da concentração posterior deve estar mesmo associado à diminuição da vazão e principalmente, algum aporte

pontual, como por exemplo, extravazamento de alguma galeria de esgoto, visto que os valores das formas fosfatadas também elevaram-se nesse instante.

FIGURA 78 - EVOLUÇÃO DAS CARGAS DE N-Kjeldhal EM FUNÇÃO DO TEMPO (minutos) NOS 4 PONTOS AMOSTRAIS DO RIO TIMBU – SOB MÉDIA PLUVIOSIDADE 16,8 mm.



Avaliando o ponto 52FZ, o primeiro pico de concentração de N-total aos 12 minutos não se refletiu em pico de carga, claramente, em razão da baixa vazão neste instante. O pico ocorreu após a intensificação do escoamento superficial e elevação da vazão, entretanto, apenas quando a vazão atingiu seu pico máximo ( $2,23 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ ), aos 59 minutos. Com vazão e concentração altas, a carga elevou-se substancialmente chegando a atingir mais de  $1 \text{ ton dia}^{-1}$  ( $1.132,64 \text{ kg dia}^{-1}$  ou  $47,190 \text{ kg hora}^{-1}$ ) de N-total. Caso fosse contabilizada ainda a carga de  $\text{NO}_3^-$ , certamente este valor seria ainda maior. Sob condição de estiagem a carga de N-total no ponto 52FZ foi de  $43,82 \text{ kg dia}^{-1}$ , considerada normal em virtude da vazão observada de  $185 \text{ L s}^{-1}$  (ANEXO 01).

O Quadro 21 mostra os valores relacionados à evolução das cargas de N-Kjeldhal e N-amoniaco para o ponto 52FZ. Cerca de 90 – 95%, dependendo da amostragem, de N-Kjeldhal estava sob a forma amoniaco. Portanto, a porção orgânica era bastante pequena nesta condição. Outro aspecto importante é que a correlação de ambos foi bastante alta ( $r = 0,998$ ) sugerindo que para esta situação de bacia, apenas um dos parâmetros seria necessário para monitoramento.

QUADRO 21 – CARGAS DE N-Kjeldhal E N-amoniaco NO PONTO 52FZ (FOZ) SOB MÉDIA PLUVIOSIDADE 16,8 mm, DURANTE UM PERÍODO DE 107 MINUTOS.

| Crono-Seguência | Tempo | Vazão                       | N Kjeldhal           | N. Amon              |
|-----------------|-------|-----------------------------|----------------------|----------------------|
|                 | min   | $\text{m}^3 \text{ s}^{-1}$ | $\text{kg dia}^{-1}$ | $\text{kg dia}^{-1}$ |
| 1               | 0     | 0,182                       | 60,07                | 57,39                |
| 2               | 12    | 0,214                       | 96,27                | 92,39                |
| 3               | 27    | 0,319                       | 85,02                | 83,08                |
| 4               | 32    | 0,627                       | 145,24               | 135,48               |
| 5               | 42    | 1,538                       | 382,64               | 344,11               |
| 6               | 59    | 2,229                       | 978,54               | 909,19               |
| 7               | 67    | 2,229                       | 493,12               | 454,60               |
| 8               | 79    | 1,832                       | 346,73               | 316,65               |
| 9               | 92    | 1,398                       | 240,40               | 180,00               |
| 10              | 107   | 1,199                       | 225,84               | 202,01               |
| 11*             | 1107  | 0,282                       | 55,14                | 52,22                |

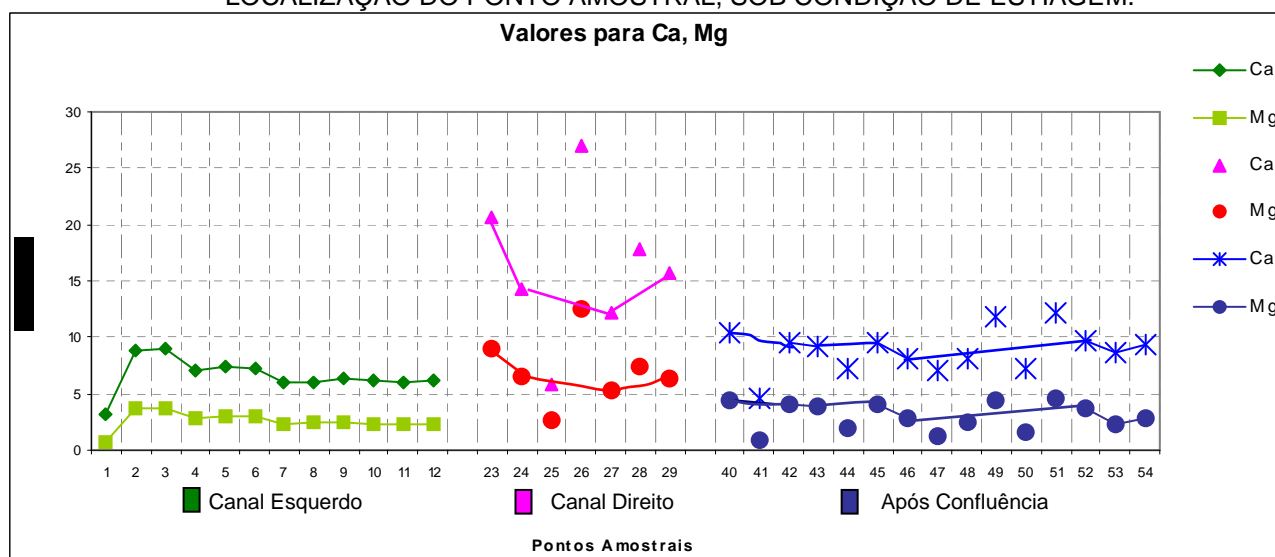
NOTA: a 11ª coleta ocorreu 16,7 horas após a 10ª coleta.

#### 4.3.5.3. Cálcio, Magnésio, Potássio e Sódio

##### Situação A) sob condições de estiagem:

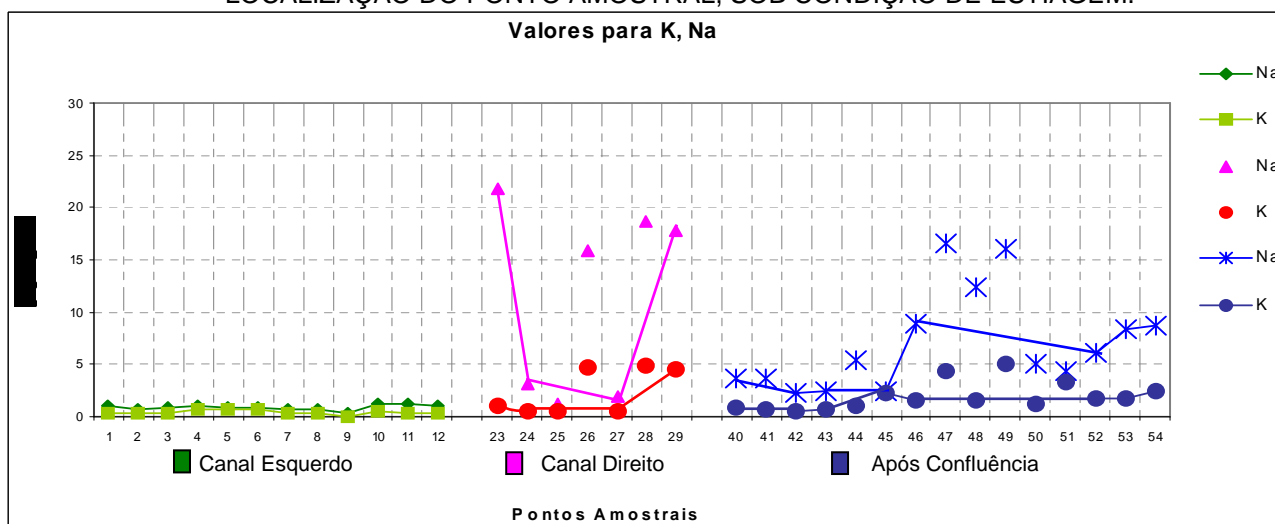
Para os cátions  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$  e  $\text{K}^+$  é pertinente destacar (como já mencionado) os elevados valores observados na cabeceira do canal direito, que podem estar relacionados ao material de origem litopedológica ou influência de atividades agrofloretais em áreas próximas, mesmo que em pequena intensidade (FIGURAS 79 e 80).

FIGURA 79 – TEORES DE Ca e Mg NA MALHA HÍDRICA DO RIO TIMBU EM FUNÇÃO DA LOCALIZAÇÃO DO PONTO AMOSTRAL, SOB CONDIÇÃO DE ESTIAGEM.



NOTA: os valores interligados correspondem ao curso principal do rio, os demais são contribuintes

FIGURA 80 – TEORES DE Na e K NA MALHA HÍDRICA DO RIO TIMBU EM FUNÇÃO DA LOCALIZAÇÃO DO PONTO AMOSTRAL, SOB CONDIÇÃO DE ESTIAGEM.



NOTA: os valores interligados correspondem ao curso principal do rio, os demais são contribuintes

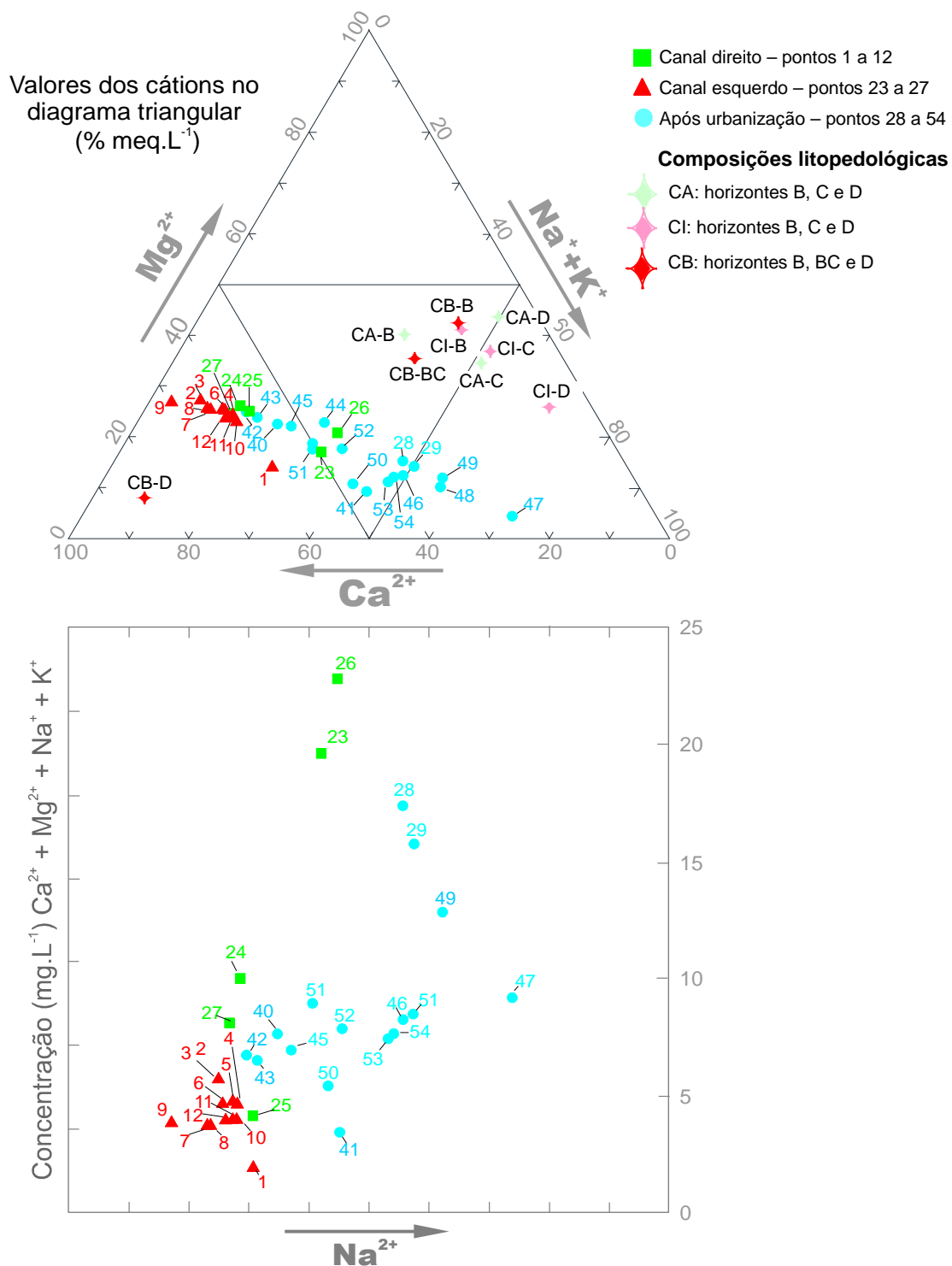
O ponto 26IU, já próximo à área urbanizada e com um pequeno foco de urbanização a montante, conferiu elevados valores dos cátions, sugerindo o aporte de contribuição organo-mineral, também já mencionada e apontada anteriormente pelos teores de P-total, P-reativo, série de sólidos e N-total.

Houve uma tendência de diminuição nos teores de Ca e Mg e aumento de Na à medida em que o percurso do rio alcançou as áreas urbanizadas, apresentada no diagrama de distribuição relativa das espécies catiônicas (FIGURA 81). Portanto, predominaram as águas cálcicas nas áreas sobre influência de atividades agropecuárias, que com o início da urbanização passaram a condição de mistas cálcio-sódicas e sódio-cálcicas, e com o acréscimo de mais áreas com ocupações urbanas nas adjacências, chegaram a condição de águas sódicas. Estas águas também mostraram-se significativamente mais concentradas relativamente às águas dos ambientes com atividade agropecuária (FIGURA 81).

Algumas amostras de água de compartimentos urbanizados mostraram condição iônica de águas cálcicas, caso dos pontos 40, 42, 43, 45 e 51. Isto atribui-se ao fator de diluição em alguns percursos de rio (precisamente após o ponto 29DU) onde há um índice expressivo de coleta e tratamento de esgoto, cerca de 80% (SANEPAR, 2007 – dados não publicados) e também a pontos amostrais que não estavam localizados no coletor principal, podendo receber alguma influência do freático das áreas baixas da bacia, região rica em carbonato de cálcio.



FIGURA 81 – DIAGRAMA TRIANGULAR DE RELAÇÕES INTER-ESPÉCIES CATIÔNICAS SOB CONDIÇÃO DE ESTIAGEM NA BACIA DO RIO TIMBU.



O compartimento representado pelo ponto 26 apresentou uma concentração iônica bastante elevada, especialmente Ca, Na e Mg (FIGURAS 79, 80 e 81), indicando significativa contribuição de atividade antrópica, visto que localizava-se a jusante de uma área com urbanização recente. De forma

semelhante, o ponto 23NT também resultou em uma água bastante concentrada, com altos teores de Ca, Na e Mg (FIGURAS 79, 80 e 81), porém, por ser ponto próximo à cabeceira, o fator de influência mais significativo deve estar relacionado a litologia, embora, como já discutido anteriormente, tenha sido observada uma área de 0,2 ha com atividade agrícola temporária em área relativamente próxima da cabeceira de drenagem.

Observando a Figura 81 é possível verificar que praticamente todas as composições litopedológicas agruparam-se na região de baixo Ca, sugerindo que Ca está sendo deslocado para as águas e que o material de origem do solo já está empobrecido neste elemento. Os horizontes mostraram-se enriquecidos relativamente em Mg e K, elementos fixados nas estruturas das argilas com mais solidez do que o Ca. Apenas o horizonte CB-D caracterizou-se como rico em Ca, em razão da presença de calcita, conforme observado na difratometria de raios X (FIGURA 38). Neste caso o solo/rocha (horizonte D) ainda não foi lixiviado, contrariamente ao verificado nos demais horizontes.

#### Situação B) sob condições de baixa pluviosidade 4,9 mm:

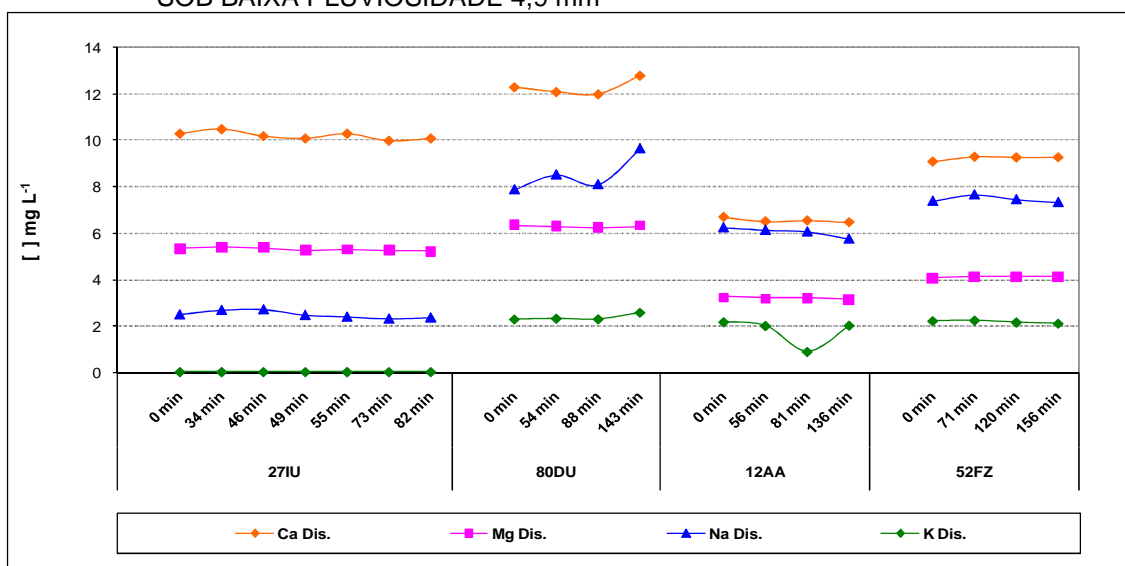
Os teores dos cátions básicos não mostraram nenhuma alteração significativa ao longo da chuva. Com exceção do ponto 27IU, onde as concentrações de Mg foram maiores que as de Na, os demais pontos apresentaram uma proporcionalidade entre os teores dos cátions. A maior abundância foi de Ca, seguido de Na, Mg e K. RAMANATHAN et al. (1999), estudando fluxos de água entre diferentes posições de relevo (deslocamentos de partes altas para partes baixas) sob sedimentos do Quaternário (70 –90% silte e areia), verificaram que Na dominou as concentrações na água, provavelmente pela natural mobilidade, seguido por Mg, Ca e K. O menor teor de Ca em relação a Mg foi associado a maior adsorção de Ca às argilas, maior consumo biológico e significativa precipitação com  $\text{CO}_3^{-2}$ . Em relação a ânions, cloretos e sulfatos foram predominantes em solução (cerca de 70%).

O íon K não sofreu influência do tipo de uso do solo para esta quantidade de chuva, ou seja, os compartimentos urbano e agrícola não apresentaram variações nesta situação, provavelmente devido à baixa intensidade de chuva neste evento (4 mm). Reconhecidamente, K tem alta

solubilidade quando adsorvido, e é facilmente dessorvido dos complexos coloidais e argilosos (MELLO et al., 1984). Já na condição de K estrutural, em lamelas de aluminossilicatos, tem baixa mobilidade quando comparativamente a Ca, Na e Mg (WESTERMAN, 1990).

Os íons  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$  e  $\text{Mg}^{2+}$  foram influenciados pela ocupação do solo, onde tiveram seus teores significativamente aumentados após a passagem pelo compartimento urbano (FIGURA 82), provavelmente aporte por esgotos ou proveniente de acúmulo em áreas impermeabilizadas. Entretanto, a variação na concentração destes cátions em função do evento de chuva, ocorrida aos 143 minutos, foi mínima. DEKOV et al. (1997) atribuíram os elevados valores dos elementos químicos K, Ca, Ti, V, Cr, Fe, Ni, Cu e Zn no material particulado à baixa taxa de sedimentação das partículas suspensas, e uma possível ressuspensão de espécies químicas dissolvidas na interface água-sedimento.

FIGURA 82 – EVOLUCAO DE Ca dissolvido, Mg dissolvido, Na dissolvido e K dissolvido\* EM FUNÇÃO DO TEMPO (minutos) NOS 4 PONTOS AMOSTRAIS DO RIO TIMBU – SOB BAIXA PLUVIOSIDADE 4,9 mm



NOTA: \*limite de detecção do K = 0,05 mg L<sup>-1</sup>.

Os maiores valores caracterizados para a área urbana não ocorreram durante o evento pluvial, estes já apresentavam-se superiores aos demais compartimentos desde a fase anterior a chuva, e assim permaneceram durante todo o evento, provavelmente devido à baixa pluviosidade registrada. O trabalho de RAMANATHAN et al. (1999) também observou que K apresentou concentrações relativamente constantes ao longo do ano.

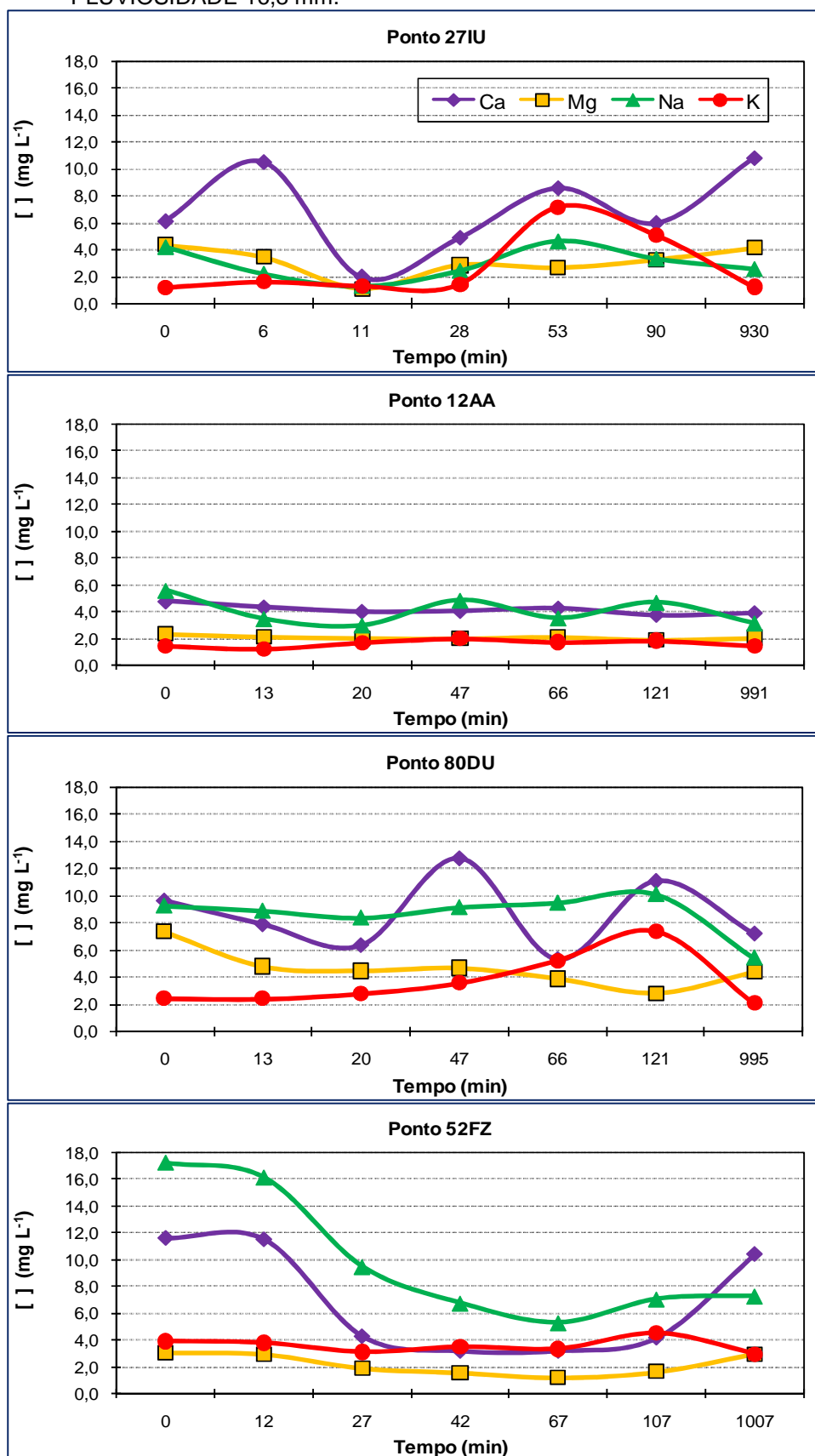
### Situação C) sob condições de média pluviosidade:

Os cátions básicos, de maneira geral, tiveram concentrações semelhantes às observadas na situação B – com baixa pluviosidade, e também, comportamentos análogos entre si (FIGURA 83), muito embora, os coeficientes de correlação não tenham sido significativos; o maior deles foi observado para a relação Ca/Mg,  $r = 0,59$ . Em ambientes com pouca interferência geralmente há grande proximidade das relações entre Ca/Mg e K/Na (ESTEVES, 1998). Avaliar se a concentração destes elementos é alta ou baixa é complexo, visto que seus teores variam amplamente em função da litopedologia regional. Neste estudo, nenhum dos valores dos cátions foi superior a  $18 \text{ mg L}^{-1}$ . Estudos anteriores realizados em águas de superfície na região da bacia do rio Timbu indicaram teores semelhantes aos observados neste trabalho (ANDREOLI; CARNEIRO; PEGORINI, 2003).

Igualmente observado para a situação B – baixa pluviosidade, os valores para Ca no ponto 27IU, já eram naturalmente altos. Com o início da chuva houve, em um primeiro momento, diminuição dos teores, mesmo antes do aumento da vazão. Esta situação foi verificada em todos os pontos e merece uma análise mais detalhada posteriormente, já que não foram observados aspectos relacionados a esse declínio. Posteriormente, já sob efeito de chuva ocorreu um aumento progressivo em 27IU e 80DU, provavelmente contribuição mineralógica em 27IU e Ca associado a materiais particulados em 80DU, em razão da pouca solubilidade e difusão quando agregado, comparativamente a K e Na (MELLO et al., 1984).

Após o retorno do rio a vazão normal (16h depois) foi verificada nova avaliação onde o Ca voltou a apresentar valores elevados no ponto 27IU, corroborando com as discussões sobre a mineralogia da área de influência deste compartimento. Da mesma forma ocorreu para o ponto 52FZ, possivelmente devido à contribuição natural do nível carbonático, visto que o arraste de material particulado contendo Ca teria maior probabilidade de ocorrer em presença de chuva.

FIGURA 83 - EVOLUÇÃO DAS CONCENTRAÇÕES\* DE Ca, Mg, Na e K EM FUNÇÃO DO TEMPO (minutos) NOS 4 PONTOS AMOSTRAIS DO RIO TIMBU – SOB MÉDIA PLUVIOSIDADE 16,8 mm.



NOTA: \* os teores são relativos às formas totais dissolvidas dos elementos.

Embora a solubilidade de Na e K do material particulado seja maior, estes obedeceram ao mesmo padrão comportamental do Ca e Mg, porém, com menor intensidade. DEKOV et al. (1997) observaram que o deslocamento de Ca, K, Ni, Sr, Zn e Cu para os cursos hídricos estava mais relacionado a fase dissolvida; o transporte de V e Cr sob as duas formas; e Fe e Mn, a maior parte na fase sólida.

Contrariamente ao esperado, o ponto 12AA também sob influência de atividades agropecuárias como o ponto 27IU, não apresentou variações significativas e a evolução das concentrações foram diferenciadas. Com exceção de Ca, que mostrou alguma alteração e resposta ao incremento de vazão, K, Na e Mg mantiveram-se homogêneos durante o período com chuva. O ponto 80DU também mostrou pico de concentração de Ca com o aumento da vazão, demonstrando que Ca provém também de áreas urbanas, acredita-se, em razão do comum uso de cal em diversas atividades, que com o escoamento superficial, é deslocado ao curso hídrico. O ponto 52FZ (foz) apresentou concentração inicial alta para Ca e Na, que regrediu com o início da chuva aos 12 minutos, embora o aumento de vazão neste ponto só tenha sido percebido a partir de 42 minutos. Esta concentração inicial alta de Ca e Na deve estar associada a algum lançamento eventual e pontual de origem urbana, concentrado nestes elementos. A não alteração de Na com o aumento de vazão em 52FZ sugere que este elemento deve estar associado a contribuições de esgotos clandestinos, que apresentam descargas relativamente constantes no tempo.

#### 4.3.5.4. Condutividade Elétrica

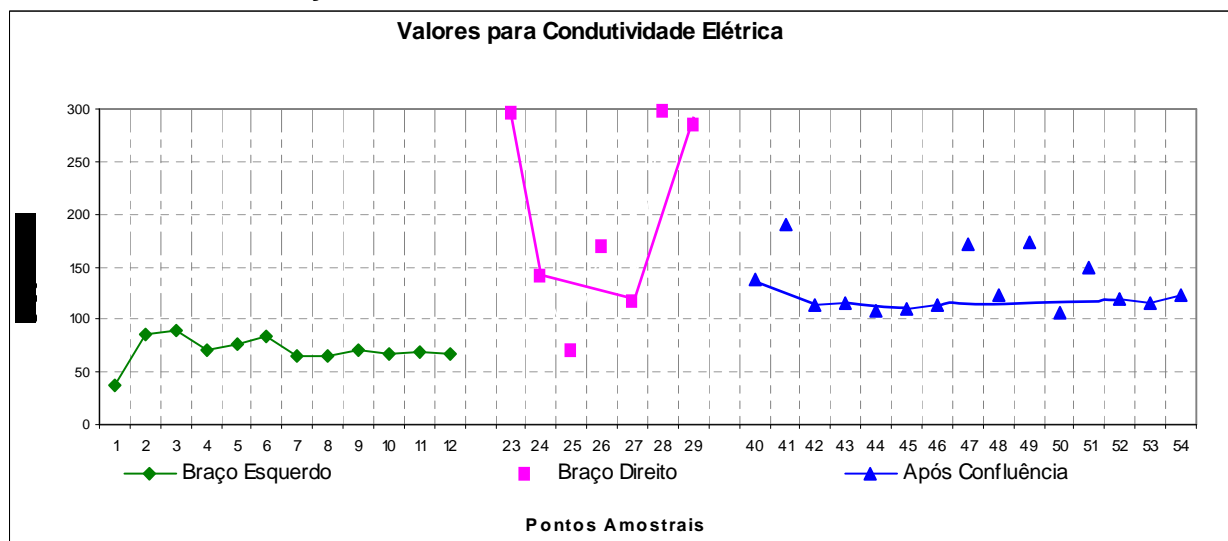
##### Situação A) sob condições de estiagem:

Os valores para a condutividade elétrica (CE) denotam claramente a diferenciação de ambientes na bacia, onde o canal esquerdo (essencialmente agrícola) apresenta um conjunto de valores homogêneos e mais baixos comparativamente às áreas do canal direito. Foram observados valores altos

no canal direito, mesmo antes da influencia urbana, já na cabeceira de drenagem, possivelmente em função dos elevados teores de K, Ca e Mg nestes pontos, especialmente no ponto 23 (cabeceira do canal direito), embora, as correlações entre condutividade e cátions não tenham sido elevadas (coeficientes próximos a  $r=0,60$  – QUADRO 18); (FIGURA 84). A presença de feldspatos e micas no material de origem provavelmente deve ser responsável por estes teores (FIGURAS 30, 31 e 32), ainda que, tenham sido constatadas algumas áreas com exploração agroflorestal próximas à cabeceira de drenagem (FIGURA 13).

No percurso após a confluência, os valores de condutividade apresentaram certa homogeneidade no eixo principal do rio, embora significativamente superiores aos padrões observados para as áreas sob influência apenas agropecuária.

FIGURA 84 – VALORES DE CONDUTIVIDADE ELÉTRICA NA MALHA HÍDRICA DO RIO TIMBU EM FUNÇÃO DA LOCALIZAÇÃO DO PONTO AMOSTRAL, SOB CONDIÇÃO DE ESTIAGEM.



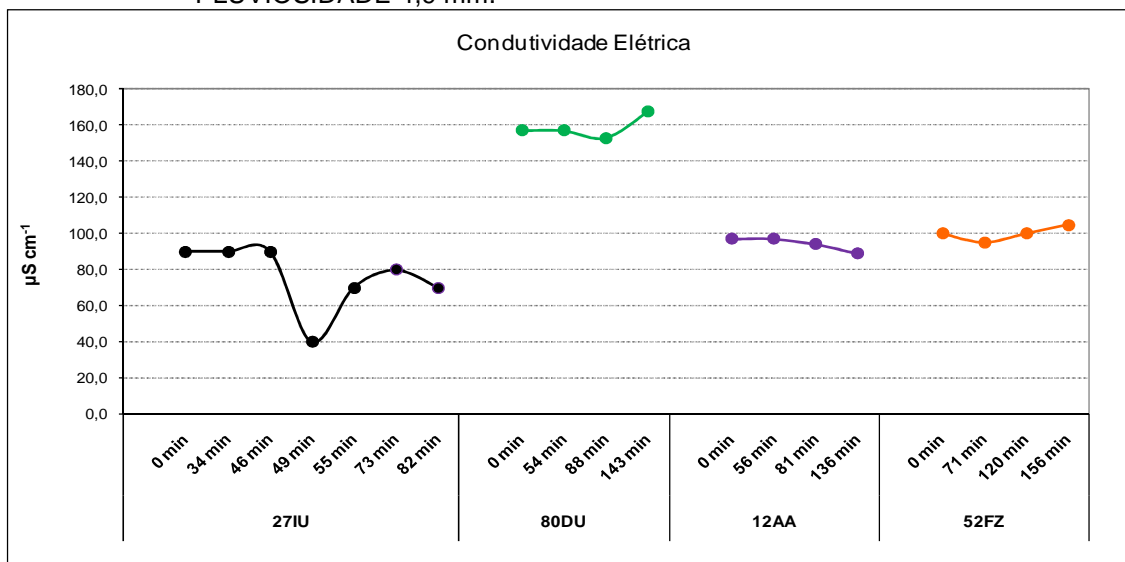
NOTA: os valores interligados correspondem ao curso principal do rio, os demais são contribuintes

#### Situação B) sob condições de baixa pluviosidade 4,9 mm:

Os valores para a condutividade elétrica atestam que o compartimento urbano (ponto 80DU), mesmo antes da chuva, já apresentava as maiores concentrações iônicas (FIGURA 85). Os demais pontos apresentaram valores semelhantes, confirmando a capacidade de diluição que ocorreu entre os

pontos 80DU (área urbana) e 52FZ, onde os valores reduzem de  $160 \mu\text{S cm}^{-1}$  para cerca de  $100 \mu\text{S cm}^{-1}$

FIGURA 85 – VALORES PARA A CONDUTIVIDADE ELÉTRICA EM FUNÇÃO DO TEMPO (minutos) NOS 4 PONTOS AMOSTRAIS DO RIO TIMBU – SOB BAIXA PLUVIOSIDADE 4,9 mm.

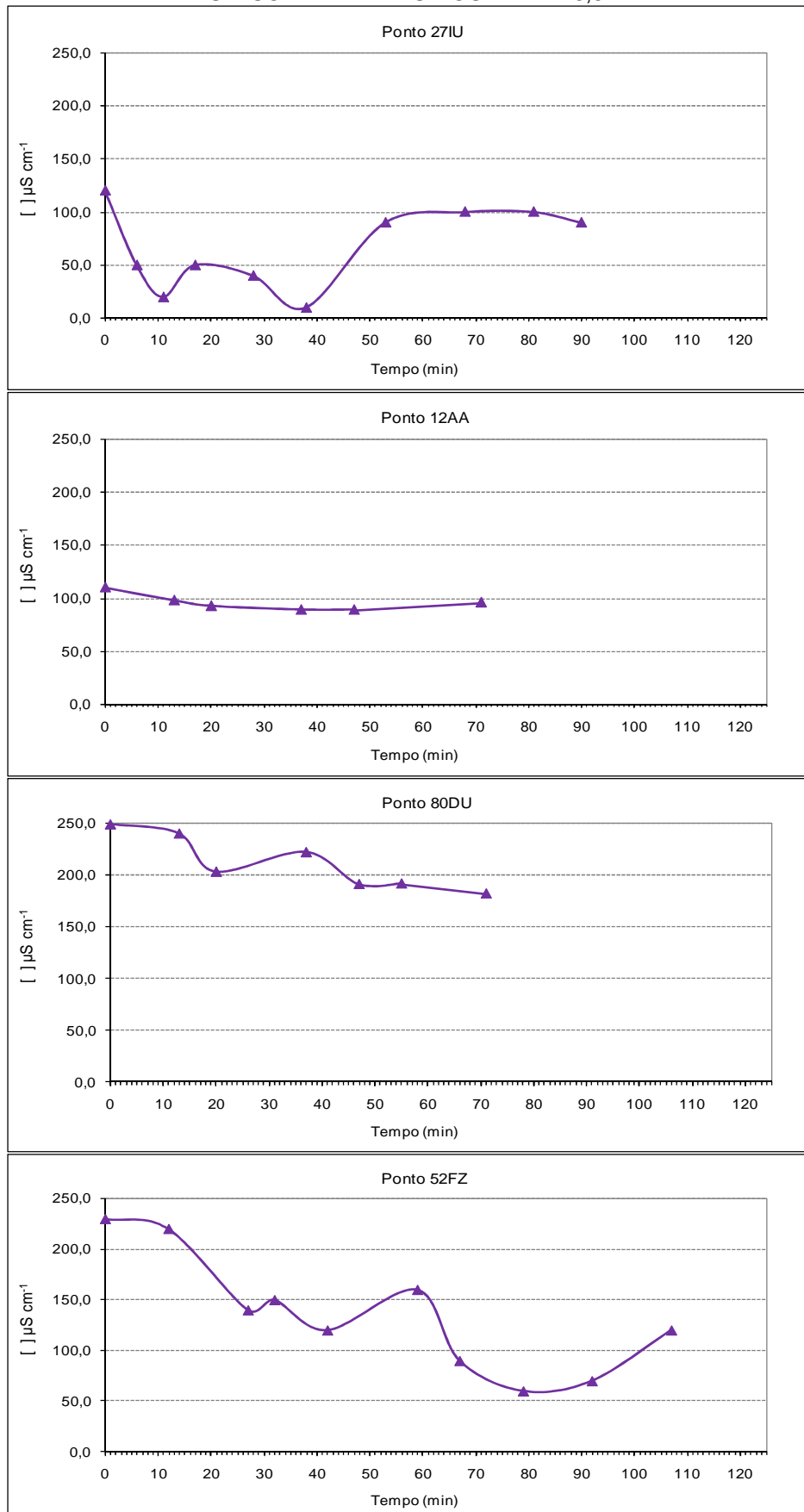


#### Situação C) sob condições de média pluviosidade 16,8 mm:

Assim como os cátions básicos apresentaram concentrações semelhantes para as situações A-pluviosidade baixa e B-pluviosidade alta, conseqüentemente, os valores para a condutividade elétrica também foram análogos (FIGURA 86). O ponto 80DU apresentou a maior condutividade,  $170 - 250 \mu\text{S cm}^{-1}$ , superior ainda ao evento da situação A, onde os valores estiveram entre  $155 - 170 \mu\text{S cm}^{-1}$ , confirmando o efeito da influencia antrópica neste compartimento, também percebido sob baixa pluviosidade. Com a evolução da chuva houve diminuição progressiva da condutividade neste ponto, a contraponto dos cátions que mantiveram os níveis até o término da chuva. O ponto 27IU com condutividade inicial elevada, provavelmente em função do Ca, posteriormente mostra redução, e volta a subir com o aumento da vazão e dos cátions. Os valores ficaram na ordem de  $100 \mu\text{S cm}^{-1}$ , igualmente ao ponto 12AA.



FIGURA 86 - EVOLUÇÃO DA CONDUTIVIDADE ELÉTRICA EM FUNÇÃO DO TEMPO (minutos) NOS 4 PONTOS AMOSTRAIS DO RIO TIMBU – SOB MÉDIA PLUVIOSIDADE 16,8 mm.



Já no ponto 52FZ houve diminuição significativa da condutividade, mesmo antes do aumento da vazão, certamente associada à redução da concentração catiônica. A correlação mais significativa ( $P_{0,01}$ ) para a condutividade foi com Na,  $r_{CE/Na} = 0,82$ , seguido por  $r_{CE/Mg} = 0,65$ ;  $r_{CE/Ca} = 0,59$  e  $r_{CE/K} = 0,22$ . Em trabalho de RAMANATHAN et al. (1999), foram observadas correlações significativas entre a condutividade elétrica e sólidos totais dissolvidos (0,83), Cl (0,82), Na (0,87) e  $SO_4^-$  (0,60). Já P não apresentou correlação significativa com nenhum dos parâmetros testados (FIGURA 86).

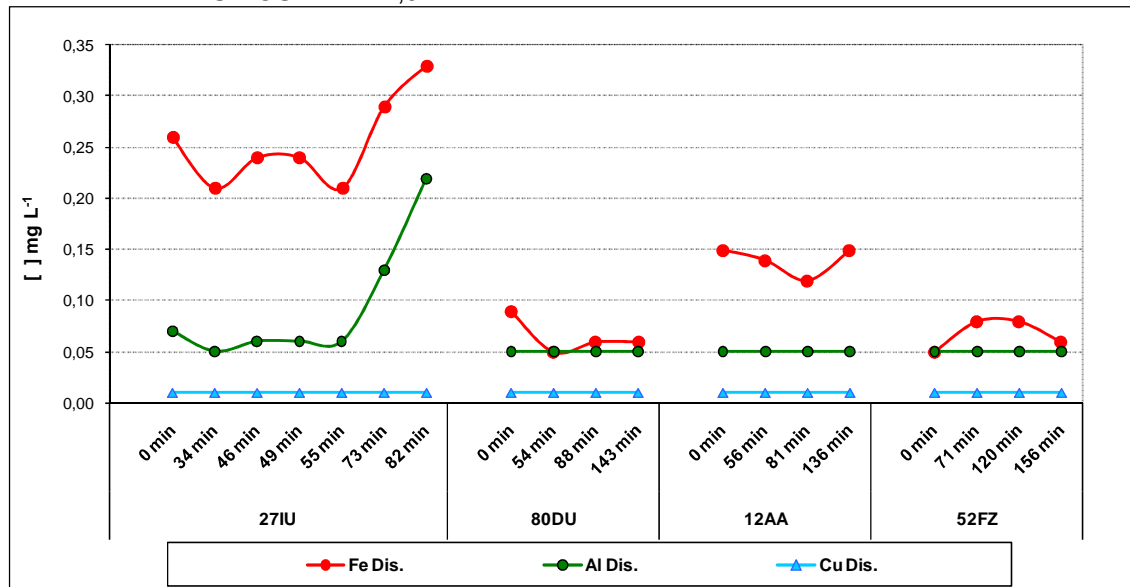
#### 4.3.5.5. Alumínio, Ferro e Cobre

Não foram avaliados sob condições de estiagem

##### Situação B) sob condições de baixa pluviosidade 4,9 mm:

No ponto 27IU, que recebeu a maior quantidade de chuva, foram observadas variações na cor aparente da água após o início da chuva. No entanto, contrariamente ao esperado, estas alterações físicas no corpo hídrico não se refletiram em alterações químicas, exceto para Al e Fe, caracterizando de forma efetiva o transporte destes elementos sob a forma particulada (FIGURA 87). As formas fosfatadas mantiveram-se constantes, assim como as formas nitrogenadas e os cátions dissolvidos Ca, Mg, Na, K e Cu. Assim, acredita-se que as alterações de coloração possam ter sido provocadas pela solubilização de Fe, visto que Al não tem essa propriedade.

FIGURA 87 – EVOLUCAO DE Fe dissolvido, Al dissolvido e Cu dissolvido EM FUNÇÃO DO TEMPO (minutos) NOS 4 PONTOS AMOSTRAIS DO RIO TIMBU – SOB BAIXA PLUVIOSIDADE 4,9 mm.



Situação C) sob condições de média pluviosidade 16,8 mm:

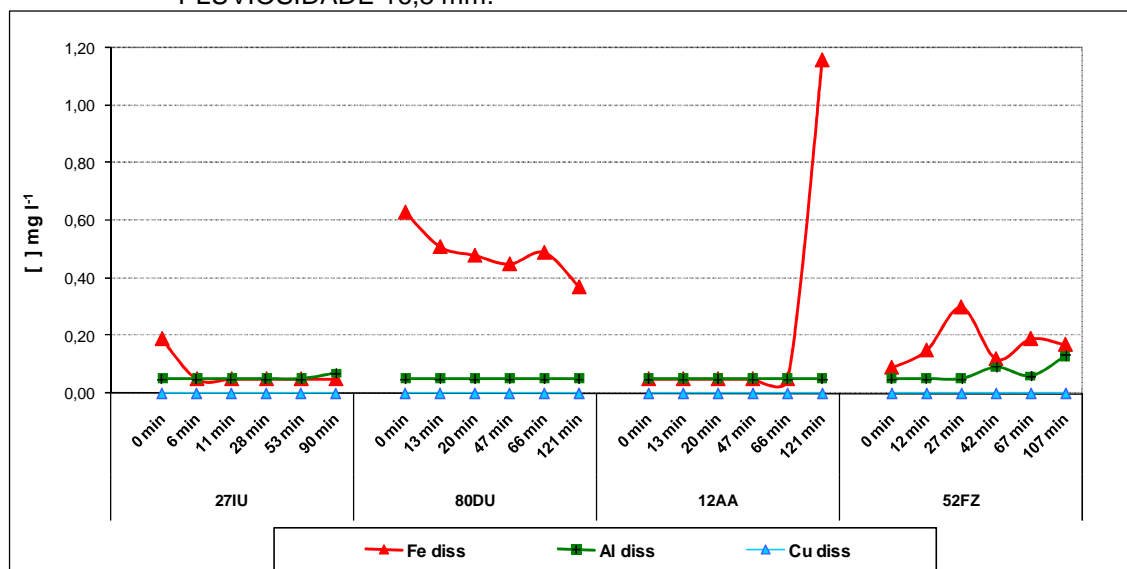
Os dois canais do rio Timbu, que apresentam uso exclusivamente agropecuário representados pelos 12AA e 27IU, não apresentaram variações significativas quanto aos teores de Fe, Al e Cu nos pontos, exceto o sobressalto no teor de Fe aos 121min no ponto 12AA, onde até então as amostragens anteriores não tinham atingido o limite de detecção de 0,05 mg L<sup>-1</sup>. Nenhuma das determinações para Cu atingiram o limite de detecção de 0,01 mg L<sup>-1</sup>, em nenhum dos pontos amostrais. Da mesma forma, para Al nos pontos 80DU e 12AA, não foi atingido o limite de detecção de 0,05 mg L<sup>-1</sup>.

O ponto 80DU, que apresentou as maiores variações na cor aparente, assim como o ponto 27IU durante a avaliação da baixa pluviosidade, apresentou os maiores valores para os teores de Fe, atestando novamente predominância do transporte deste elemento vinculado à presença de material particulado. Entretanto, Al não teve o mesmo comportamento, somente sendo observado de forma significativa com a evolução da vazão no ponto de foz 52FZ após 42 min de chuva.

Como os teores de Fe não se mantiveram ao longo do trecho do rio, com a diminuição dos teores entre o ponto 80DU e 52FZ (FIGURA 88), sugere-

se que a maior contribuição de material particulado durante este evento de chuva tenha propriamente sido provida pela área urbana, sejam materiais orgânicos e/ou minerais. Ademais, os valores reduzidos de Fe em ambos os pontos 12AA e 27IU que representam os compartimentos agropecuários demonstram que estas áreas estão relativamente bem preservadas, sugerindo que o deslocamento de material particulado destes compartimentos à calha do rio é baixo. Entretanto, é importante salientar, que pequenas quantidades de material particulado organo-mineral, com predominância de argilominerais, podem promover aportes substanciais de fósforo ao curso de água, conforme já discutido anteriormente.

FIGURA 88 – EVOLUCAO DE Fe dissolvido, Al dissolvido e Cu dissolvido EM FUNÇÃO DO TEMPO (minutos) NOS 4 PONTOS AMOSTRAIS DO RIO TIMBU – SOB MÉDIA PLUVIOSIDADE 16,8 mm.



#### 4.3.5.6. Sólidos

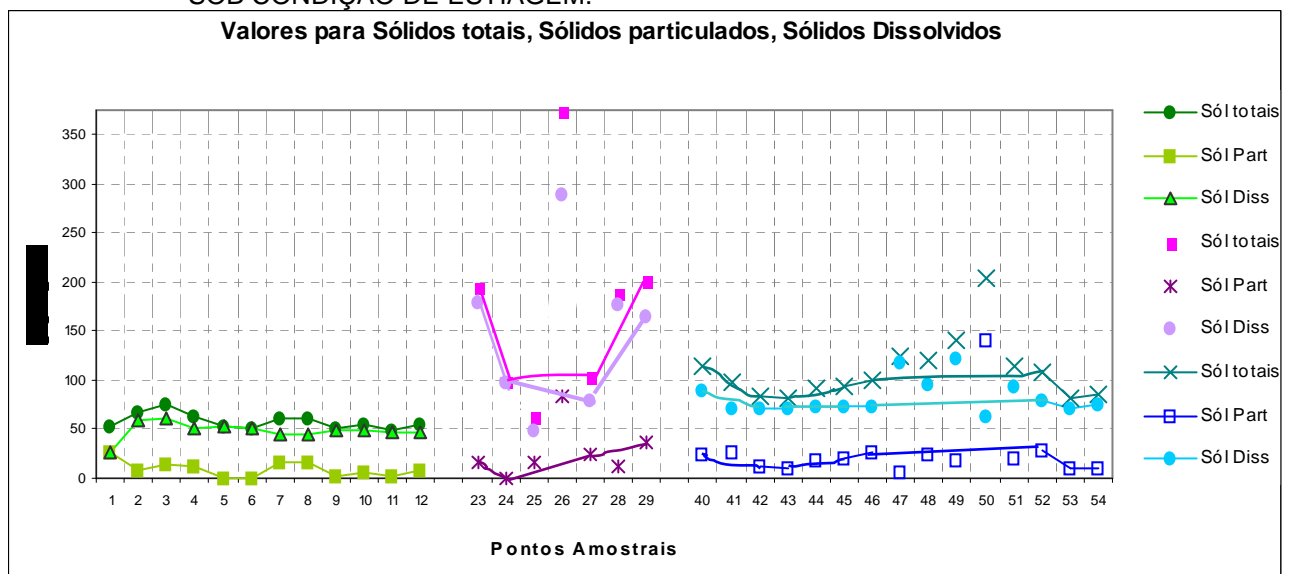
##### Situação A) sob condições de estiagem:

Os valores para a série de sólidos (FIGURA 89) mostraram alguns aspectos importantes do comportamento a que o rio é submetido em períodos de estiagem: i) em todos os pontos o teor de sólidos dissolvidos foi muito superior ao teor de sólidos particulados (exceto ponto 50, próximo a foz),

sugerindo que grande parte do aporte organo-mineral acontece sob formas solúveis e/ou a sedimentação do material particulado, se existente em concentrações maiores, seja bastante rápida; ii) o ponto 23NT, próximo à cabeceira do canal direito, já apresenta teor de sólidos elevado, especialmente os dissolvidos, reforçando a expressiva contribuição litopedológica neste ponto que depois se dilui à medida que o rio tem fluência; iii) é expressiva a elevação do teor de sólidos após a primeira grande influência da urbanização (ponto 29DU – após Jardim Eugênia Maria).

O maior valor de sólidos particulados no ponto 50 pode estar associado a um aporte organo-mineral (possivelmente esgoto) mais recente, visto que estes valores de material particulado são também acompanhados por valores mais altos de P-total e N-total.

FIGURA 89 - TEORES DE SÓLIDOS totais, SÓLIDOS particulados e SÓLIDOS dissolvidos NA MALHA HÍDRICA DO RIO TIMBU EM FUNÇÃO DA LOCALIZAÇÃO DO PONTO AMOSTRAL, SOB CONDIÇÃO DE ESTIAGEM.



NOTA: os valores interligados correspondem ao curso principal do rio, os demais são contribuintes

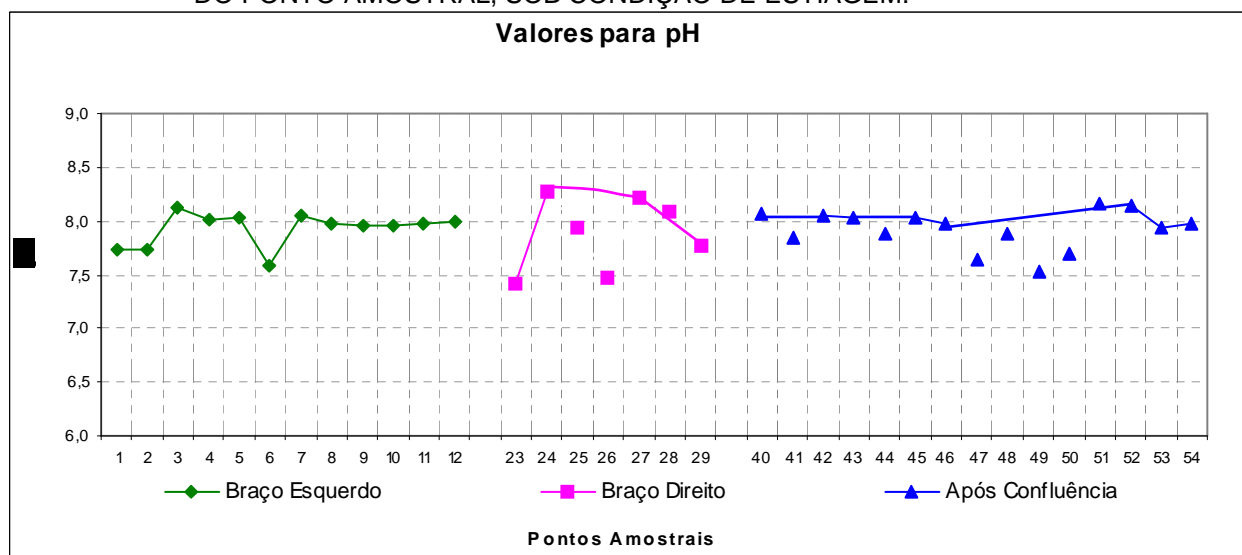
#### 4.3.5.7. pH

Situação A) sob condições de estiagem:

Os valores de pH, mesmo nas áreas com a constatação de grande contribuição de material organo-mineral, não apresentaram variações significativas, ficando entre 7,4 e 8,3 (FIGURA 90). Portanto, o pH das águas amostradas não mostrou variações em decorrência das alterações no uso e ocupação do solo das áreas de contribuição.

Os valores observados para as cabeceiras de drenagem foram: 7,7 no ponto 1NT (cabeceira do canal esquerdo) e 7,4 no ponto 23NT (cabeceira do canal direito). Portanto, houve um pequeno acréscimo nos valores, porém, sem causar maiores perturbações no meio hídrico decorrente desse aumento.

FIGURA 90 – VALORES DE pH NA MALHA HÍDRICA DO RIO TIMBU EM FUNÇÃO DA LOCALIZAÇÃO DO PONTO AMOSTRAL, SOB CONDIÇÃO DE ESTIAGEM.



NOTA: os valores interligados correspondem ao curso principal do rio, os demais são contribuintes

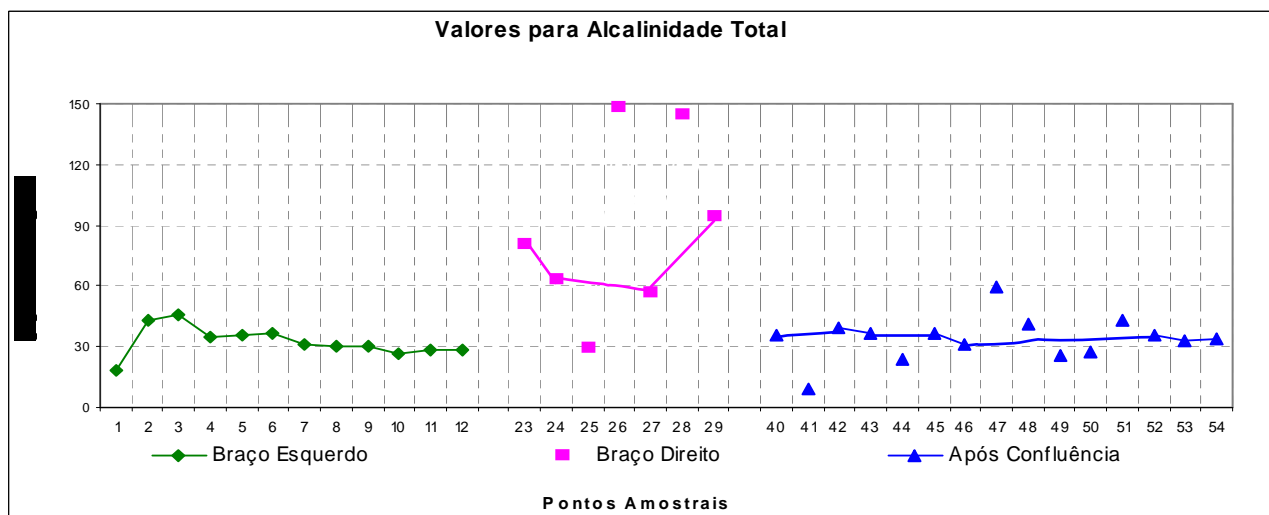
#### 4.3.5.8. Alcalinidade

##### Situação A) sob condições de estiagem:

Quanto à alcalinidade, provavelmente os elevados valores observados no canal direito da bacia, mesmo na cabeceira de drenagem, estão associados aos também elevados valores de Ca neste compartimento (FIGURA 91).

Após a confluência dos canais, ocorre um rebaixamento dos valores de alcalinidade, provavelmente por diluição, que se mantêm constantes até a foz (52FZ).

FIGURA 91 – VALORES DE ALCALINIDADE TOTAL NA MALHA HÍDRICA DO RIO TIMBU EM FUNÇÃO DA LOCALIZAÇÃO DO PONTO AMOSTRAL, SOB CONDIÇÃO DE ESTIAGEM.



NOTA: os valores interligados correspondem ao curso principal do rio, os demais são contribuintes

Ainda se pode fazer algumas considerações relevantes sobre a avaliação das cargas pontuais e difusas em presença e ausência de chuva:

Em função das elevadas concentrações de P-total, P-reativo, N-total e condutividade elétrica, e pela ausência de poluição difusa no período avaliado, acredita-se que os compartimentos de rio que correspondem aos pontos discutidos acima, tenham problema com entrada de esgotos (confirmado em campo *a posteriori*). A determinação de *Escherichia coli*, não analisada no escopo deste trabalho, possivelmente seria um importante parâmetro auxiliar para confirmar estas informações.

Do mesmo modo, acredita-se que em condições de estiagem, as amostragens com concentrações elevadas de N e P receberam grande influência de esgotos domésticos, que nesta condição são mais facilmente detectáveis, já que os elementos químicos concentram-se devido às baixas vazões dos cursos d'água.

A identificação destes compartimentos com indícios de contaminação por esgotos pode subsidiar intervenções em saneamento nas áreas adjacentes. Porém, também é fundamental observar o comportamento destes pontos na época de maior pluviosidade, para verificar a representatividade das cargas em altas vazões, provenientes também da poluição difusa.

Muito embora a chuva de baixa pluviometria não tenha promovido alterações significativas nas concentrações dos químicos analisados, a diferença de compartimentos de rio, ora sob influência de atividades agropecuárias e ora sob influência antrópica, foi extremamente significativa. Enquanto sob média pluviosidade, as diferenças químicas entre os compartimentos foram muito significativas.

Também é importante ressaltar que a pluviosidade média analisada correspondeu a apenas 16,8 mm, e mesmo assim provocou expressivas alterações na composição química da água. Nesta avaliação foram realizadas amostras crono-seqüenciais também com grande variabilidade nos teores em um pequeno espaço de tempo, sugerindo que informações sobre os recursos hídricos dependem de monitoramentos continuados, sob distintas situações de clima, para que se possam obter dados precisos e confiáveis.



## 5. CONCLUSÕES

*Quanto à avaliação mineralógica das formações superficiais:*

- A ocorrência de variadas composições cristalográficas indicou que há diferentes graus de intemperismo na bacia.
- Os baixos teores de cálcio nas composições litopedológicas foram atribuídos ao deslocamento de cálcio para as águas com conseqüente empobrecimento do material de origem, exceto o horizonte D na porção inferior da bacia, que em razão da presença de calcita foi caracterizado como rico em cálcio.
- Os teores elevados de magnésio na porção inferior da bacia foram relacionados à presença de montmorilonita.
- Apenas um dos horizontes avaliados - C, na porção superior da bacia, apresentou elevados valores de fósforo total –  $3,0 \text{ g kg}^{-1}$  – acredita-se, principalmente devido a atividades agrofloretais em áreas próximas. Dificilmente a intemperização do embasamento cristalino teria influência apenas em um horizonte mediano de formação superficial.
- O fósforo teve grande afinidade por goetita, verificada pela alta correlação P/Fe  $r = 0,98$ .
- A significativa presença de gibsite e goetita nos horizontes perfilados deve estar associada aos baixos teores de P-lábil.
- Os valores observados para P-lábil em todos os horizontes foram muito baixos, mostrando que o elevado valor para P-total determinado em CA-C (cota alta da bacia) estava sob formas não-lábeis.
- A pouca labilidade de P resultou em maior aporte de P através do transporte de material particulado, e em menor quantidade pela solubilização de ortofosfatos.

*Quanto à avaliação do material particulado:*

- Acredita-se que a aglutinação de partículas foi o principal fator associado à não-detecção de fósforo em alguns compartimentos e reduzidos teores em outros.
- Os elementos Al e Si foram identificados em maior abundância em todo material particulado avaliado, supondo que grande parte destas partículas tratava-se de argilominerais, com origem na reduzida erosão de áreas agropecuárias e no escoamento superficial de áreas urbanas impermeabilizadas, mal conservadas ou em situação de obra.
- Aluminossilicatos ricos em ferro foram constatados em todos compartimentos da bacia e foram associados à presença de oxi-hidróxidos de ferro e alumínio e aluminossilicatos.
- Não foram verificadas no material suspenso partículas de argilominerais enriquecidos em Mg – montmorilonita, possivelmente em razão da maior CTC destas argilas, resultando em partículas de tamanho superior a 10 $\mu$ m, fora da amplitude granulométrica de análise.
- A análise de partícula individual permitiu caracterizar nitidamente que os grupos de partículas enriquecidas em alumínio e silício tratavam-se de aluminossilicatos, principalmente caulinita; partículas enriquecidas em titânio, configuraram a presença de anatásio; partículas de aluminossilicatos enriquecidos em potássio, sugeriram a presença de illita, partículas enriquecidas em alumínio, indicaram gibsita, partículas enriquecidas em ferro constataram óxi-hidróxidos, óxidos e hidróxidos de ferro e partículas enriquecidas em silício, caracterizaram o quartzo.
- Os elementos Mg, P, S, K, Cl, Ca Ti, Mn, Cr, Ni Cu, Zn e Ba também foram verificados no material particulado em suspensão, porém, em menores quantidades.

*Quanto a avaliação das cargas pontuais e difusas*

- Sob distintas condições de clima, estiagem e chuva, os parâmetros P-total, N-amoniaco, N-nítrico, Ca, Mg, Na e condutividade elétrica foram os que proporcionaram diferenciação de compartimentos hídricos em função do uso e ocupação do solo.
- Quanto maior o índice de coleta de esgotos, menor a concentração iônica das águas na bacia de drenagem, comparativamente a áreas urbanizadas onde o serviço é relativamente mais precário.
- As áreas com atividades agropecuárias apresentaram valores para P-total e P-reativo que podem ser considerados normais nos ecossistemas aquáticos em geral, embora, tenham sofrido elevações em função da chuva.
- A carga de P-total no ponto 52FZ (foz) foi de 2,82 kg dia<sup>-1</sup> na estiagem, para uma vazão 5 vezes menor à vazão média anual. Com o rio na vazão normal a carga foi 8,83 kg dia<sup>-1</sup>. Com a chuva média (16,8 mm) a carga chegou em 175,29 kg dia<sup>-1</sup>; atestando a importância da avaliação da poluição difusa no processo de eutrofização. Acredita-se que o escoamento superficial de áreas urbanas, trazendo restos de materiais de construção, solos argilosos e outros compostos, contribuiu para o aumento destes teores no corpo hídrico.
- O pico de carga no ponto de foz (52FZ) ocorreu após a vazão já ter aumentado, mostrando que a maior parte desta carga vem de áreas a montante e não da área de influência direta do compartimento.
- Os valores de P-total, P-reativo, N-total e condutividade elétrica no período de estiagem indicaram que os compartimentos de rio após o início da área urbanizada (Jardim Eugênia Maria), devem ter problema com descarga clandestina de esgotos, apesar do elevado índice de saneamento na bacia (confirmado em campo a posteriori).
- A proporção relativa inter-espécies nitrogenadas e fosfatadas nas amostras de água, em ausência e presença de chuva, foi bastante diferenciada entre os compartimentos, permitindo distinguir nitidamente em trechos do rio, a intensidade da influência tecnogênica.

- A distribuição relativa dos cátions básicos indicou que houve uma tendência de diminuição nos teores de Ca e Mg e aumento de Na à medida em que o percurso do rio alcançou as áreas urbanizadas
- Na estiagem, as maiores concentrações de fósforo ocorreram em canais de baixa vazão. Entretanto, as maiores cargas de P-total advieram das maiores vazões onde as concentrações eram menores.
- Predominaram águas cálcicas nas áreas sobre influência de atividades agropecuárias, passando à condição de mistas cálcio-sódicas e sódio-cálcicas com o início da urbanização, e com o acréscimo de mais áreas adjacentes urbanizadas, assumiram a condição de águas sódicas.
- A região de cabeceira do canal direito do rio mostrou, através dos elevados valores de Ca e Mg em suas águas, que apresenta significativa influência mineralógica superficial, e possivelmente, em razão do P, alguma influência de atividade agroflorestal também.
- Também foram verificados aumentos nos teores de cálcio com o acréscimo de vazão em áreas urbanas, associados ao transporte, através de escoamento superficial, de cales de atividades antrópicas.
- Os elementos Al e especialmente Fe, tiveram a predominância de transporte ao curso de água vinculado ao deslocamento do material particulado.
- A ampla variabilidade observada nas análises, sob as diferentes condições de clima, presença e ausência de chuva, indicaram que tomadas de decisões quanto a qualidade da água devem ser calcadas em programas de monitoramentos e não em análises isoladas.

## 6. REFERENCIAL BIBLIOGRÁFICO

- ABTC - Associação Brasileira dos Produtores de Tubos de Concreto. História da Pesquisa dos Valores do Coeficiente de Manning. São Paulo, 2004, 10 p.
- ANDREOLI, .V.; Influencia de la agricultura em la calidad del agua. In: FAO/ONU Prevencion de la contaminacion del agua por la agricultura y actividades afines, Santiago, p 59-73, 1992.
- ANDREOLI, C. V.; CARNEIRO, C.; PEGORINI, E. S. Avaliação temporal de Ca, K e Mg em água e sedimento no reservatório do Iraí, Pinhais/PR, Brasil. In: Seminário do projeto interdisciplinar sobre eutrofização de águas de abastecimento público na bacia do Altíssimo Iguaçu, 4., 2003, Curitiba. Anais... 2003. Curitiba, p. 8–12, 2003.
- ARCHELA, E. Faciologia e ambientes de sedimentação da bacia de Curitiba, São Paulo, Instituto de Geociências da Universidade de São Paulo, projeto de pesquisa, 1986.
- AZEVEDO, S. M. F. O.; CARMICHAEL, W. W.; JOCKIMSEN, E. M.; RINEHART, K. L.; LAU, S.; SHAW, G. R.; EAGLESHAM, G. K. Human intoxication by microcystins during renal dialysis treatment in Caruaru-Brazil. Toxicology, Irlanda, v. 181, p. 441-446, 2002.
- BAHIA FILHO, A.F.C. Índices de disponibilidade de fósforo em latossolos do planalto central com diferentes características texturais e mineralógicas. Tese de Doutorado, Viçosa, 1982, 179 p.
- BARCELOS, A.A., CASSOL, A.E.; DENARDIN, J.E. Infiltração de água em um latossolo vermelho-escuro sob condições de chuva intensa em diferentes sistemas de manejo. Revista Brasileira de Ciência do Solo, v. 23, p 35-43, 1999.
- BARCELLOS, I.F. Partição do Fósforo (P) em sedimento de solo tratado com lodo de esgoto e cultivado com milho. Dissertação de Mestrado. Campinas, 2006, 42 p.
- BECKER, R.D. Distribuição dos sedimentos cenozóicos na região metropolitana de Curitiba e sua relação com a estrutura geológica e morfológica regional. Porto Alegre, Tese de doutorado, UFRGS, 1982, 237p.

- BIGARELLA, J.J.; SALAMUNI, R. Caracteres texturais dos sedimentos da bacia de Curitiba, Curitiba, Boletim da Universidade Federal do Paraná, Geologia, n 7, p 1-164, 1962
- BOLLMANN, H.A.; ANDREOLI, O.R. Água no Sistema Urbano. In: ANDREOLI, C.V.; CARNEIRO, C. Gestão Integrada de Mananciais de Abastecimento Eutrofizados. Ed. Gráf. Capital Ltda, Curitiba, 2005, 500p.
- BOLLMANN, H.A.; CARNEIRO, C.; PEGORINI, E.S.; Qualidade da água e dinâmica de nutrientes. In: ANDREOLI, C.A.; CARNEIRO, C.; (eds.) Gestão Integrada de Mananciais de Abastecimento Eutrofizados. Editora capital Ltda, Curitiba, 2005, p 83-120.
- BRADY, N.C. Natureza e propriedade dos solos. 7ª ed., Livr. Freitas Bastos, Rio de Janeiro, 1989, 898 p.
- CARLESSO, R.; ZIMMERMANN, F.L. Água no solo: parâmetros para o dimensionamento de sistemas de irrigação. UFSM, 2000, 88 p.
- CARNEIRO, C.; PEGORINI, E. S.; ANDREOLI, C. V. Avaliação temporal de fósforo em água e sedimento no Reservatório do Iraí, Pinhais/PR, Brasil. In: Seminário do projeto interdisciplinar sobre eutrofização de águas de abastecimento público na bacia do Altíssimo Iguaçu, 4., 2003, Curitiba. Anais... 2003. Curitiba, 2003. p. 8–12
- CHORUS, I., BARTRAM, J. Toxic cyanobacteria in water. Spon Press, London, 1999, 415 p.
- CHOW, V.T. Runoff. In: CHOW, V.T. (ed) Handbook of applied hydrology. McGraw-Hill book company, Illinois, EUA, section 14, p 14-1 a 14-53, 1964.
- CHORUS, I., MUR, L.E. Preventative measures. In: CHORUS, I., BARTRAM, J. (edit.): Toxic cyanobacteria in water. E & FN SPON, London / New York, 1999, p 235 - 273.
- CONAMA - Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução CONAMA Nº 357/2005 de 18 de março de 2005. Página de internet: <http://www.mma.gov.br/conama>. Acessado em março de 2008.
- CORDEIRO NETTO, O. de M.; DUTRA FILHO, D. O aporte de fósforo no Lago Paranoá / Brasília: Anais do. XI Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental. Fortaleza – CE, 20 a 25 de setembro de 1981;

- COUTINHO, J.M.V. Lantanita de Curitiba, Paraná. Boletim Fac. Fil. Ciênc. Letr. USP 186 (Mineralogia 13), p 119-126, 1955.
- CURCIO, G.R.; SOUZA, L.P. de; BONNET, A.; BARDAL, M.L. Recomendação de Plantio com Espécies Arbóreas Nativas, por Tipo de Solo, para Recuperação Ambiental das Margens da Represa do rio Iraí, Pinhais, PR. Comunicado Técnico 149 – Embrapa, Colombo – PR, 2005
- CUSTODIO, E. Principios básicos de química y radioquímica de las águas subterráneas. In: CUSTODIO, E.; LAMAS, M.R. Águas subterráneas. Omega, Barcelona, 1983.
- DANELON, O. M.; MOREIRA-NORDEMANN, L. M. Ocorrência natural e antropogênica de Cl<sup>-</sup>, Na<sup>+</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup> e SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> na bacia do rio Quilombo – (Cubatão – SP). Revista Brasileira de Geociências, v. 21, n. 1, p. 96-101, mar. 1991.
- DEKOV, V.M.; KOMY, Z.; ARAÚJO, F.; VAN PUT, A.; VAN GRIEKEN, R. Chemical composition of sediments, suspended matter, river water and ground water of the Nile (Aswan-Sohag traverse). The Science of the Total Environment, v. 201, p. 195-210, 1997.
- DEMATTE, J.L. Curso de gênese e classificação de solos. Apostila- Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”. Piracicaba-SP, 1976.
- DUROV, S.A. Natural waters and graphic representation of their composition. Dokl. Akad. Nauk. SSSR, v 59, p 87-90, 1948.
- EATON, A.D.; CLESCERI, L.S.; RICE, E.W.; GREENBERG, A.E. Standard Methods For the Examination of Water and Wastewater. 21<sup>a</sup> ed. Washington, 2005, 1368 p.
- EKHOLM, P. Algal-available phosphorus originating from agriculture and municipalities. Monogr. Of Boreal Environ, Res. 11, Finnish environment Inst., Helsingki, 1998.
- EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA - EMBRAPA. Manual de métodos de análise de solo. 2.ed. Rio de Janeiro, Centro Nacional de Pesquisa de Solos, 1997. 212p.

- EMBRAPA - Centro Nacional de Pesquisa de Solos. Sistema Brasileiro de Classificação de Solos. Rio de Janeiro: Embrapa Solos, 1999. 412 p.
- ESTEVEES, F. A. Fundamentos de Limnologia. Rio de Janeiro: Interciência, 2 ed, 1998, 602 p.
- FELIPE, R.S. A erodibilidade da Formação Guabirotuba. Características Geotécnicas da Formação Guabirotuba – mesa redonda. Anais... ABMS/UFPR, p 53-63, 1999.
- FERNANDEZ, I.E.J. Reversibilidade de fósforo não-lábil em diferentes solos em condições naturais e quando submetidos à redução microbológica ou química. Tese de Doutorado. Viçosa, 1995, 94 p.
- FERREIRA, R.F.; BARROS, N.O.; DUQUE-ESTRADA, C.H.; ROLAND, F. Caminhos do fósforo em ecossistemas aquáticos continentais. In: ROLAND, F; CESAR, D; MARINHO, M. (eds.) Licções de Limnologia. Edit. Rima, São Carlos-SP, 2005, 517 p.
- FORTIN, P.; TRESCASES, J.J.; MELF, A.J.; SMITH, J.M.; THIRY, M. Rare earth elements (REE) accumulations in Curitiba basin (Brazil). In: International Geochemical Exploration Symposium. Rio de Janeiro, p 66-68, 1989.
- FORTIN, P. Mobilisation fractionnement et accumulation des terres rares lors del'iteration lateritique de sediments argilo-sableux du Bassin de Curitiba (Brésil). Unpublic. PhD Thesis. Ècde des Mines de Paris, 1989, 212 p.
- FUJIMORI, K.; BITTENCOURT, A.V.L. Cristal natural de terras raras de Curitiba. Suplemento Ciência e Cultura 24(6), Resumo das comunicações da XXIV Reunião Anual da SBPC, 91 (abstr), 1972.
- HOFFMANN, R. Estatística para economistas. 3. ed. São Paulo: Pioneira, 1998. 430 p.
- GRAETZ, D.A.; NAIR, V.D. Inorganic forms of phosphorus in soils and sediments. In REDDY, K.R.; O'CONNOR, G.A.; SCHELSKE, C.L. Phosphorus biogeochemistry in subtropical ecosystems. p 171-182, Florida, 1999.
- GRH – GRUPO DE RECURSOS HÍDRICOS. Apostila de Hidrologia - UFBA.. Disponível em: <<http://www.grh.ufba.br/pgHidrologia.htm>> Acessado em 12 de novembro de 2007.



GREENBERG, A. E.; CLESCERI, L. S.; EATON, A. D.; Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 1992. 18ª Edição, 1100p.

GUERRA, A. T.; GUERRA, A. J. T. Novo dicionário geológico-geomorfológico. Rio de Janeiro: Bertrand Brasil, 1997. 652 p.

HOORNAERT, S.; GODOI, R. H. M.; VAN GRIEKEN, R. Elemental and single particle aerosol characterization at background station in Kazakhstan. Journal of Atmospheric Chemistry, Netherlands, p. 1-15. 2004.

IAP – Instituto Ambiental do Paraná. Curitiba Página de internet: <http://www.iap.pr.gov.br/modules/conteudo/conteudo.php?conteudo=166>  
Acessado em 30 de janeiro de 2008.

ICOLD - INTERNATIONAL COMMISSION ON LARGE DAMS. Sedimentation control of reservoirs/Maîtrise de l'alluvionnement des retenues. Committee on Sedimentation of Reservoirs. Paris, 1989.

JAMBERS, W.; DEKOV, V.; VAN GRIEKEN, R. Single particle characterisation of inorganic and organic North Sea suspension. Marine Chemistry, n. 67, p. 17-32, May. 1999.

JANSSON, M. OLSSON, H. PETTERSSON, K. Phosphatases: origin, characteristics, function in lakes. Hydrobiologia, v 170, p 157-175, 1988.

JORGENSEN, S. E. Use of models. In: JORGENSEN, S. E.; VOLLENWEIDER, R. A. Guidelines of lake management - v1. Principles of lake management. Otsu: ILEC – UNEP, p. 71-98, 1989.

KOSKI-VÄHÄLÄ, J.; HARTIKAINEN, H. Assessment of the risk of phosphorus loading due to resuspended sediment. J. Environ. Qual., v 30, p 960-966, 2001.

KRUAWAL, K.; SACHER, F.; WERNER, A. ; MÜLLER, J.; KNEPPER, T. P. Chemical water quality in Thailand and its impacts on the drinking water production in Thailand. The Science of the Total Environmental, n. 340, p. 57-70, 2005.

LAFLEN, J.M.; TABATABAI, M.A. Nitrogen and phosphorus losses from cornsoybean rotations as affected by tillage practices. Transactions of the ASAE, 32: p.58-63, 1984.

- LIMA, M.R. de; Atributos de solos e macrófitas aquáticas flutuantes: uma contribuição à sustentabilidade agrícola e ambiental na bacia do rio Iraí (PR). Curitiba, 2005, 111 p. Tese – Doutorado em Agronomia – Produção Vegetal, Departamento de Fitotecnia e Fitossanitarismo – UFPR.
- LOPES, J.A.U. Nota explicativa – Folha Geológica de Curitiba. Curitiba, Boletim da Universidade Federal do Paraná, 1966.
- MACKENTHUN, K.M.; INGRAM, W.M.; PORGES, R. Limnological aspects of recreational lakes. Public Health Serv.Publ., Wash., (1167), 1964, 176 p.
- MALAVOLTA, E. Manual de química agrícola: nutrição de plantas e fertilidade do solo. São Paulo, Edit. Agronômica Ceres, 1980, 528 p.
- MC CLELLAN, G.H.; GREMILLION, L.R. Evaluation of phosphatic raw materials. In: KHASAWNEH, F.E.; SAMPLE, E.C.; KAMPRATH, E.J. The role of phosphorus in agriculture. ASA, CSSA & SSSA, Madison, Wisconsin, 1980, 910 p.
- McDOWELL, R.W.; SHARPLEY, A.N.; CONDRON, L.M., HAYGARTH, P.M.; BROOKES, P.C. Process controlling soil phosphorus release to escoamento superficial and implications for agricultural management. Nutrient Cycling in Agroecosystems, v.59, p 269-284, 2001.
- MEGER, D.G. Material particulado suspenso e macroconstituintes iônicos em um reservatório de abastecimento: o caso do rio Passaúna, Curitiba, Paraná, Brasil. Dissertação de mestrado. Curitiba, 2007, 143 p.
- MELLO, F.A.F.; BRASIL SOBRINHO, M.O.C.; ARZOLLA, S. SILVEIRA, R.I.; NETTO, A.C.; KIEHL, J.C. Fertilidade do solo. 2ª ed., Piracicaba, 1984.
- MENGEL, K.; KIRKBY, E.A. Principles of Plant Nutrition. 4ª edição, Editora International Potash Institute, Switzerland, 1987, 687 p.
- METCALF & EDDY. Inc. Wastewater engineering treatment disposal reuse. 4ª ed. New York, McGraw - Hill Book, 2003, 1815p.
- MINEROPAR. Levantamento geoquímico multielementar do estado do Paraná - v1 e v2. Curitiba, 2005, 844 p.

- MINEROPAR. Mapeamento geológico – geotécnico na região do Alto Iguaçu. Curitiba, 1994.
- MORGAN, R.P.C. Soil erosion and Conservation. Longman Group, England, 1986, 298 p.
- NOVAIS, R.F.; SMYTH, T.J. Fósforo em solo e planta em condições tropicais. Viçosa, MG, 1999, 399 p.
- OLEYNIK, J.; BRAGAGNOLO, N.; BUBLITZ, J.U.; SILVA, J.C.C.da; Análise de solo: tabelas para transformação de resultados analíticos e interpretação de resultados. EMATER/PR, 3ªed, Curitiba, Inf tec. 31, 2004, 64 p.
- OWENS, L. B. Impacts of soil N management on the quality of surface and subsurface water. In: LAL, R.; STEWART, B. A. (Ed.). Soil processes and water quality: advances in soil science. Boca Raton Lewis Publishers. 1994, 398 p.
- OWENS, L.B.; EDWARDS, W.M. Tillage studies with a corn-soybean rotation: Surface Runoff Chemistry. Soil Sci. Soc. of Am. J., 57: p. 1055-1060, 1993.
- PARANÁ. Seleção de consultoria para regulamentação e operacionalização do sistema estadual de gerenciamento de recursos hídricos (SEGRH/PR) e do sistema integrado de gestão e proteção dos mananciais da Região Metropolitana de Curitiba (SIGPROM/RMC), Curitiba, 2000.
- PAVAN, M.A.; BLOCH, M.F.; ZEMPULSKI, H.C.; MIYAZAWA, M.; ZOCOLER, D.C. Manual de análise química do solo e controle de qualidade. IAPAR, Circular Técnico 76, 1992, 40 p.
- PEGORINI, E.S.; CARNEIRO, C.; ANDREOLI, C.A.; Mananciais de abastecimento público In: ANDREOLI, C.A.; CARNEIRO, C.; (eds.) Gestão Integrada de Mananciais de Abastecimento Eutrofizados. Editora capital Ltda, Curitiba, 2005, p 47-82.
- PEREIRA, E.M. Estudo do comportamento à expansão de materiais sedimentares da Formação Guabirotuba em ensaios com sucção controlada. Tese de doutorado. UESC/USP. São Carlos, 2004, 227 p.
- PIERZYNSKI, G.M.; SIMS, J.T.; VANCE, G.F. Soil phosphorus and environmental quality. In: Soils and Environmental Quality. Boca Raton: Florida, p.155-207, 2000.

- POPP, J.H. Geologia Geral. Livros técnicos e científicos editora S.A. Rio de Janeiro, 375 p., 1998.
- PRADO, H. Manual de classificação de solos do Brasil. Funep. Jaboticabal. 2ª edição. 1996; 195 p.
- PRADO, H. Solos do Brasil - gênese, morfologia, classificação, levantamento, manejo de solos. Piracicaba. 4ª edição. 2005, 281 p.
- PRATT, P.F. Química do solo. Convênio MA/DPFS-USAID-BRASIL, nº1, 1966.
- RAMANATHAN, A.L.; SUBRAMANIAN, V.; RAMESH, R. CHIDAMBARAM, S.; JAMES, A. Environmental geochemistry of the Pichavaram mangrove ecosystem (tropical) southeast coast of India. Environmental Geology, v 37 (3), p 223-233, 1999.
- RIETZLER, A. C.; FONSECA, A. L.; LOPES, G. P. Heavy metals in tributaries of Pampulha reservoir, Minas Gerais. Braz. J. Biol., v.61, n. 3, p.363-370. Aug. 2001.
- RIFFEL, S.B. Curva hipsométrica no mapeamento de paleosuperfícies: abordagem quantitativa. Dissertação de mestrado, UFPR, Curitiba, 2005, 89 p.
- ROSA FILHO, E.F.; BITTENCOURT, A.V.L.; HINDI, E.C. Hidroquímica da Formação Guabirotuba na porção oriental da bacia de Curitiba. Boletim Paranaense de Geociências, v 46, p 131-139, 1998.
- RYDIN, E. Experimental studies simulating potential phosphorus release from municipal sewage sludge deposits. Water Research v 30; 7, 1996, p 1695-1701.
- SALAMUNI, E. Tectônica da Bacia Sedimentar de Curitiba (PR). Tese de doutorado – Rio Claro, SP, 1998.
- SALAMUNI, E.; SALAMUNI, R.; EBERT, H.D. ; Contribuição à geologia da bacia sedimentar de Curitiba. Boletim Paranaense de Geociências, v. 47, p 123-132, 1999.

- SALAMUNI, E.; STELLFELD, M.C. Banco de dados geológicos georeferenciados da bacia sedimentar de Curitiba (PR) como base de sistema de informação geográfica (SIG). Boletim Paranaense de Geociências, n. 49, p. 21-31, 2001.
- SALAS, H. J.; MARTINO, P. A simplified phosphorus trophic state model for warmwater tropical lakes. *Water Resources*, v. 25, n. 3, p. 341-350, 1991.
- SAMPLE, E.C.; SOPER, R.J.; RACZ, G.J. Reactions of phosphate fertilizers in soils. In: KHASAWNEH, F.E.; SAMPLE, E.C.; KAMPRATH, E.J. The role of phosphorus in agriculture. ASA, CSSA & SSSA, Madison, Wisconsin, 1980, 910 p.
- SANCHEZ, P.A.; UEHARA, G. Management considerations for acid soils with high phosphorus fixation capacity. In: KHASAWNEH, F.E.; SAMPLE, E.C.; KAMPRATH, E.J. The role of phosphorus in agriculture. ASA, CSSA & SSSA, Madison, Wisconsin, 1980, 910 p.
- SANEPAR (Coord). Plano de uso e ocupação da água e do entorno do reservatório do Iraí. 2002. Relatório Técnico, 600p.
- SANTOS, P. de S. Ciência e Tecnologia de Argilas, vol 1, Edit. Edgard Blücher Ltda, 2ª ed. São Paulo, 1989, 498 p.
- SHARPLEY, A.N.; Phosphorus cycling in unfertilized and fertilized agricultural soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, v(49), p 905 – 911, 1985
- SHARPLEY, A.N.; HALVORSON, A.D. The management of soil phosphorus availability and its impact on surface water quality. In: LAL, R.; STEWART, B.A. Soil process and water quality: advances in soil science. Boca Raton: Lewis publishers, 1994, 398 p.
- SHARPLEY, A.N. The enrichment of soil in runoff sediments. *J. Environ. Qual.*, v 9, p 521-526, 1980.
- SHARPLEY, A.N.; MENZEL R.G.; SMITH, S.J.; RHOADES, E.D.; OLNES, A.E. The sorption of soluble phosphorus by soil material during transport in runoff from cropped and grassed watersheds. *J. Environ. Qual.*, v 10, p 211-215, 1981.
- SILVA, N.G.M. Levantamento das cargas de fósforo no rio Timbu, afluente do reservatório Iraí, de acordo com os usos do solo de sua bacia contribuinte. Monografia. UFPR, Curitiba, 2004, 32 p.

- SILVA, F.C. Manual de análises químicas de solos, plantas e fertilizantes. EMBRAPA, Brasília: Embrapa Solos/Embrapa Informática Agropecuária/Embrapa Comunicação para Transferência de Tecnologia, 1999. 370p.
- SPERLING, M.V. Princípios básicos do tratamento de esgotos - vol 2. Belo Horizonte: Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental - UFMG, 1996, 211p.
- SPIEGEL, M. R. Estatística. 3. ed. São Paulo: Makron Books, 1993. 643p.
- SOUZA, L.C.de P.; SIRTOLI, E.A.; LIMA, M.R. de; DONHA, A.G. Estudo do meio físico na avaliação de bacias hidrográficas utilizadas como mananciais de abastecimento. In: ANDREOLI, C.V.; CARNEIRO, C. Gestão Integrada de Mananciais de Abastecimento Eutrofizados. Ed. Gráf. Capital Ltda, Curitiba, 2005, 500p.
- SPOHR, R.B. Influência das características físicas do solos nas perdas de água por escoamento artificial no sul do Brasil e Uruguai. Tese de Doutorado, UFSM, Santa Maria, 2007, 104 p.
- STUMM, W., MORGAN, J.J. Aquatic chemistry - an introduction emphasizing chemical equilibria in natural waters. 2<sup>a</sup> ed. New York: John Wiley, 1981, 780 p.
- SUDERHSA - Superintendência de Desenvolvimento de Recursos Hídricos e Saneamento Ambiental. Página de internet: [http://www.pr.gov.br/meioambiente/suderhsa/agua\\_prin\\_guabir.shtml](http://www.pr.gov.br/meioambiente/suderhsa/agua_prin_guabir.shtml), acessado em 20 de setembro de 2007, (2004).
- TAYLOR, A.W.; KILMER, V.J. Agricultural phosphorus in the environment. In: The role of phosphorus in agriculture. ASA, CSSA & SSSA, Madison, Wisconsin, 1980, 910 p.
- UMWELTBUNDESAMT. Daten zur Umwelt – Der Zustand der Umwelt in Deutschland. p.234-236, Ausgabe 1997.
- UUSITALO, R.; TURTOLO, E.; KAUPPILA, T.; LILJA, T. Particulate phosphorus and sediment in surface runoff and drainflow from clayey soils. J. Environmental Quality 30: 589-595, Finland, 2001

WESTERMAN, R.L. Soil Testing and Plant Analysis. Madison (WI), SSSA, 1990, 812p.

WILD, A. The retention of phosphate by soil. A review. Journal Soil Science, vol 1, p 221-238, 1950.

WILLIAMS, E.G.; REITH, J.W.S Residual effects of phosphate and the relative effectiveness on annual and rotational dressings. In: Residual value of applied nutrients. London, Min of agric., fish. and food. Tech. Bull., 20, 1971.

VAN ESPEN, P.; JANSSENS, K. Spectrum evaluation. In: VAN GRIEKEN, R.; MARKOWICZ, A. Handbook of X-ray Spectrometry, Methods and Techniques. New York, 1993.

VOLLENWEIDER, R.A.. 1968. Scientific Fundamentals of the Eutrophication of Lakes and Flowing Waters, with Particular Reference to Nitrogen and Phosphorus as Factors in Eutrophication. Paris, OECD-Report DAS/CSI/68.27. 220 p.

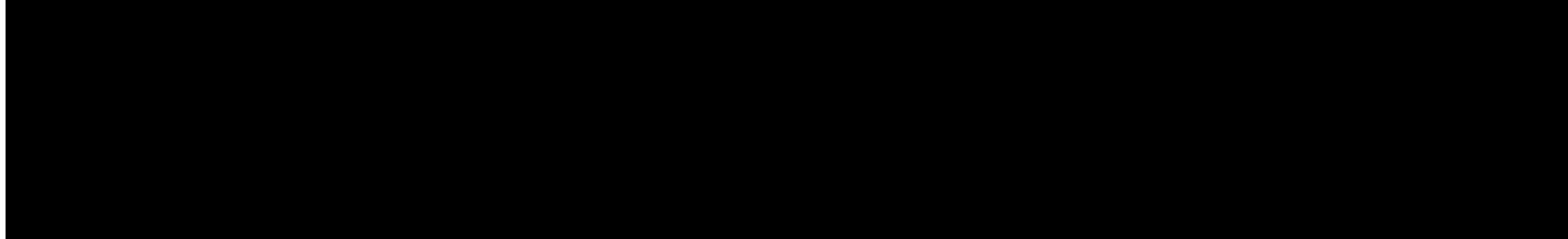
VON SPERLING, M. Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgotos. Belo Horizonte: Editora do Depto de Eng. Sanitária UFMG, 1995. 243

XAVIER, C.F. Avaliação da influência do uso e ocupação do solo e de características geomorfológicas sobre a qualidade das águas de dois reservatórios da região metropolitana de Curitiba – Paraná. Dissertação de Mestrado, UFPR, 2005, 167 p.

# ANEXOS



ANEXO 01 – TEORES DOS ELEMENTOS QUÍMICOS OBTIDOS POR FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X, VERIFICADOS NOS HORIZONTES B, C e D DE DIFERENTES POSIÇÕES PLANIALTIMÉTRICAS (COTA ALTA, COTA INTERMEDIÁRIA e COTA BAIXA) NA BACIA DO RIO TIMBU.



ANEXO 02 – ANÁLISE DE PARTÍCULA INDIVIDUAL: TEORES QUÍMICOS, PROPORÇÃO RELATIVA DE CADA ELEMENTO QUÍMICO EM FUNÇÃO DO GRUPO DE PARTÍCULAS, ENQUADRAMENTO DE GRUPOS CARACTERIZADOS E GRANULOMETRIA DE PARTÍCULAS EM AMOSTRAS DE ÁGUA DOS COMPARTIMENTOS 12AA E 27IU, NA BACIA DO RIO TIMBU.

| Ponto 12AA |           |               |           |             |           |            |           |           |  |  |
|------------|-----------|---------------|-----------|-------------|-----------|------------|-----------|-----------|--|--|
| Distance   | Euclidean | Fe Si Al P Ti | Si Al Fe  | Fe Si Ti Al | Ti Fe Si  | Si Fe Al P | Ti        | Ti Fe Si  |  |  |
| #Clusters  | 7         | Grupo 1       | Grupo 2   | Grupo 3     | Grupo 4   | Grupo 5    | Grupo 6   | Grupo 7   |  |  |
| #Objects   | 29        | 6             | 21        | 17          | 10        | 9          | 10        |           |  |  |
|            | %         | 28,4          | 5,9       | 20,6        | 16,7      | 9,8        | 8,8       | 9,8       |  |  |
| al         | Mean      | 15.790        | 12.260    | 14.137      | 6.937     | 20.313     | 2.483     | 6.600     |  |  |
|            | StDev     | 6.833         | 11.812    | 7.737       | 5.198     | 12.121     | 2.152     | 4.264     |  |  |
|            | NonZero   | 29            | 4         | 20          | 16        | 10         | 7         | 10        |  |  |
|            | rel Si/Al | 1,83          | 2,89      | 1,96        | 1,84      | 1,90       | 1,88      | 1,81      |  |  |
| si         | Mean      | 28.946        | 35.475    | 27.761      | 12.749    | 38.613     | 4.667     | 11.947    |  |  |
|            | StDev     | 15.173        | 30.405    | 20.676      | 9.641     | 19.224     | 4.327     | 8.702     |  |  |
|            | NonZero   | 29            | 4         | 21          | 16        | 10         | 8         | 10        |  |  |
|            | rel Si/Al | 1,83          | 2,89      | 1,96        | 1,84      | 1,90       | 1,88      | 1,81      |  |  |
| p          | Mean      | 1.374         | 0.000     | 0.000       | 0.000     | 9.418      | 0.000     | 0.000     |  |  |
|            | StDev     | 6.976         | 0.000     | 0.000       | 0.000     | 12.952     | 0.000     | 0.000     |  |  |
|            | NonZero   | 2             | 0         | 0           | 0         | 4          | 0         | 0         |  |  |
|            | rel Si/Al | 1,83          | 2,89      | 1,96        | 1,84      | 1,90       | 1,88      | 1,81      |  |  |
| k          | Mean      | 1.839         | 0.938     | 1.528       | 0.812     | 0.699      | 0.182     | 0.358     |  |  |
|            | StDev     | 3.872         | 2.298     | 3.349       | 1.663     | 1.477      | 0.547     | 0.757     |  |  |
|            | NonZero   | 10            | 1         | 6           | 4         | 2          | 1         | 2         |  |  |
|            | rel Si/Al | 1,83          | 2,89      | 1,96        | 1,84      | 1,90       | 1,88      | 1,81      |  |  |
| ca         | Mean      | 0.777         | 1.220     | 0.375       | 1.993     | 0.642      | 0.000     | 0.394     |  |  |
|            | StDev     | 1.593         | 2.988     | 0.941       | 8.217     | 2.030      | 0.000     | 0.831     |  |  |
|            | NonZero   | 6             | 1         | 3           | 1         | 1          | 0         | 2         |  |  |
|            | rel Si/Al | 1,83          | 2,89      | 1,96        | 1,84      | 1,90       | 1,88      | 1,81      |  |  |
| ti         | Mean      | 7.975         | 0.000     | 15.622      | 51.639    | 0.939      | 83.778    | 64.357    |  |  |
|            | StDev     | 16.292        | 0.000     | 25.402      | 26.676    | 2.001      | 16.527    | 20.399    |  |  |
|            | NonZero   | 10            | 0         | 10          | 15        | 2          | 9         | 10        |  |  |
|            | rel Si/Al | 1,83          | 2,89      | 1,96        | 1,84      | 1,90       | 1,88      | 1,81      |  |  |
| mn         | Mean      | 0.208         | 0.000     | 0.331       | 0.110     | 0.000      | 0.324     | 1.682     |  |  |
|            | StDev     | 0.778         | 0.000     | 1.517       | 0.454     | 0.000      | 0.973     | 3.907     |  |  |
|            | NonZero   | 2             | 0         | 1           | 1         | 0          | 1         | 3         |  |  |
|            | rel Si/Al | 1,83          | 2,89      | 1,96        | 1,84      | 1,90       | 1,88      | 1,81      |  |  |
| fe         | Mean      | 40.870        | 16.777    | 40.152      | 25.759    | 28.985     | 8.563     | 14.660    |  |  |
|            | StDev     | 22.605        | 20.835    | 30.463      | 26.470    | 26.236     | 15.096    | 11.674    |  |  |
|            | NonZero   | 28            | 4         | 19          | 17        | 9          | 6         | 9         |  |  |
|            | rel Si/Al | 1,83          | 2,89      | 1,96        | 1,84      | 1,90       | 1,88      | 1,81      |  |  |
| diam       | Mean      | 1.509         | 1.552     | 1.770       | 1.594     | 1.806      | 2.708     | 1.883     |  |  |
|            | StDev     | 0.479         | 0.569     | 0.952       | 0.423     | 0.888      | 1.039     | 0.665     |  |  |
|            | NonZero   | 29            | 6         | 21          | 17        | 10         | 9         | 10        |  |  |
|            | rel Si/Al | 1,83          | 2,89      | 1,96        | 1,84      | 1,90       | 1,88      | 1,81      |  |  |
| sump       | Mean      | 3.541.862     | 1.130.667 | 4.354.286   | 5.427.588 | 2.759.100  | 8.456.223 | 6.247.600 |  |  |
|            | StDev     | 245.568       | 954.906   | 245.882     | 308.469   | 119.344    | 762.039   | 236.565   |  |  |
|            | NonZero   | 29            | 4         | 21          | 17        | 10         | 9         | 10        |  |  |
|            | rel Si/Al | 1,83          | 2,89      | 1,96        | 1,84      | 1,90       | 1,88      | 1,81      |  |  |

| Ponto 27IU |           |           |           |            |           |           |             |           |           |
|------------|-----------|-----------|-----------|------------|-----------|-----------|-------------|-----------|-----------|
| Distance   | Euclidean | Si        | Fe Si Al  | Si Al Fe K | Al Si Fe  | Si Al     | Ti Si Fe Al | Fe        | Mn Si Al  |
| #Clusters  | 8         | Grupo 1   | Grupo 2   | Grupo 3    | Grupo 4   | Grupo 5   | Grupo 6     | Grupo 7   | Grupo 8   |
| #Objects   | 84        | 24        | 172       | 45         | 55        | 12        | 6           | 2         |           |
|            | %         | 21,0      | 6,0       | 43,0       | 11,3      | 13,8      | 3,0         | 1,5       | 0,5       |
| al         | Mean      | 1.352     | 18.078    | 31.223     | 34.906    | 12.293    | 12.722      | 2.577     | 12.030    |
|            | StDev     | 2.218     | 8.834     | 5.739      | 9.491     | 5.262     | 6.449       | 2.994     | 0.000     |
|            | NonZero   | 25        | 21        | 172        | 45        | 54        | 11          | 3         | 2         |
|            | rel Si/Al | 1,83      | 2,89      | 1,96       | 1,84      | 1,90      | 1,88        | 1,81      |           |
| si         | Mean      | 98.556    | 26.875    | 52.242     | 41.942    | 80.552    | 18.930      | 4.525     | 20.265    |
|            | StDev     | 2.312     | 10.681    | 4.593      | 8.512     | 7.874     | 9.651       | 5.294     | 0.000     |
|            | NonZero   | 84        | 23        | 172        | 44        | 55        | 11          | 3         | 2         |
|            | rel Si/Al | 1,83      | 2,89      | 1,96       | 1,84      | 1,90      | 1,88        | 1,81      |           |
| k          | Mean      | 0.000     | 0.188     | 4.360      | 1.201     | 0.797     | 1.250       | 0.000     | 0.000     |
|            | StDev     | 0.000     | 0.919     | 4.705      | 2.219     | 2.162     | 1.933       | 0.000     | 0.000     |
|            | NonZero   | 0         | 1         | 109        | 11        | 8         | 4           | 0         | 0         |
|            | rel Si/Al | 1,83      | 2,89      | 1,96       | 1,84      | 1,90      | 1,88        | 1,81      |           |
| ca         | Mean      | 0.000     | 1.068     | 0.321      | 0.678     | 0.370     | 0           | 0.000     | 0.000     |
|            | StDev     | 0.000     | 3.822     | 1.357      | 2.174     | 1.341     | 0.000       | 0.000     | 0.000     |
|            | NonZero   | 0         | 2         | 11         | 5         | 4         | 0           | 0         | 0         |
|            | rel Si/Al | 1,83      | 2,89      | 1,96       | 1,84      | 1,90      | 1,88        | 1,81      |           |
| ti         | Mean      | 0.025     | 0.000     | 0.921      | 0.370     | 0.485     | 49.214      | 0.000     | 0.000     |
|            | StDev     | 0.233     | 0.000     | 2.791      | 1.244     | 1.574     | 12.356      | 0.000     | 0.000     |
|            | NonZero   | 1         | 0         | 25         | 4         | 5         | 12          | 0         | 0         |
|            | rel Si/Al | 1,83      | 2,89      | 1,96       | 1,84      | 1,90      | 1,88        | 1,81      |           |
| mn         | Mean      | 0.000     | 1.958     | 0.065      | 0.763     | 0.139     | 0,682       | 0.000     | 60.750    |
|            | StDev     | 0.000     | 6.688     | 0.617      | 2.063     | 0.744     | 2.364       | 0.000     | 0.000     |
|            | NonZero   | 0         | 2         | 2          | 6         | 2         | 1           | 0         | 2         |
|            | rel Si/Al | 1,83      | 2,89      | 1,96       | 1,84      | 1,90      | 1,88        | 1,81      |           |
| fe         | Mean      | 0.067     | 50.347    | 10.631     | 19.327    | 4.690     | 17.072      | 92.898    | 6.950     |
|            | StDev     | 0.355     | 11.048    | 4.402      | 5.907     | 3.099     | 10.182      | 8.256     | 0.000     |
|            | NonZero   | 3         | 24        | 160        | 44        | 45        | 12          | 6         | 1         |
|            | rel Si/Al | 1,83      | 2,89      | 1,96       | 1,84      | 1,90      | 1,88        | 1,81      |           |
| zn         | Mean      | 0.000     | 0.000     | 0.000      | 0.000     | 0.419     | 0.000       | 0.000     | 0.000     |
|            | StDev     | 0.000     | 0.000     | 0.000      | 0.000     | 1.365     | 0.000       | 0.000     | 0.000     |
|            | NonZero   | 0         | 0         | 0          | 0         | 5         | 0           | 0         | 0         |
|            | rel Si/Al | 1,83      | 2,89      | 1,96       | 1,84      | 1,90      | 1,88        | 1,81      |           |
| ba         | Mean      | 0.000     | 0.000     | 0.000      | 0.000     | 0.254     | 0.000       | 0.000     | 0.000     |
|            | StDev     | 0.000     | 0.000     | 0.000      | 0.000     | 1.093     | 0.000       | 0.000     | 0.000     |
|            | NonZero   | 0         | 0         | 0          | 0         | 3         | 0           | 0         | 0         |
|            | rel Si/Al | 1,83      | 2,89      | 1,96       | 1,84      | 1,90      | 1,88        | 1,81      |           |
| diam       | Mean      | 2.960     | 2.037     | 2.676      | 2.384     | 2.403     | 1.623       | 1.968     | 1.905     |
|            | StDev     | 2.434     | 1.281     | 1.889      | 1.618     | 1.927     | 1.081       | 0.581     | 0.000     |
|            | NonZero   | 84        | 24        | 172        | 45        | 55        | 12          | 6         | 2         |
|            | rel Si/Al | 1,83      | 2,89      | 1,96       | 1,84      | 1,90      | 1,88        | 1,81      |           |
| sump       | Mean      | 3.525.976 | 1.658.542 | 2.126.855  | 1.788.667 | 2.453.146 | 3.036.833   | 1.430.333 | 1.620.500 |
|            | StDev     | 1.306.996 | 679.049   | 595.467    | 508.795   | 731.928   | 911.233     | 1.288.486 | 0.000     |
|            | NonZero   | 84        | 24        | 172        | 45        | 55        | 12          | 6         | 2         |
|            | rel Si/Al | 1,83      | 2,89      | 1,96       | 1,84      | 1,90      | 1,88        | 1,81      |           |

NOTA:  relação Si/Al  
 Concentrações acima de 10%  
 Concentrações de P e outras relevantes abaixo de 10%

ANEXO 03 – ANÁLISE DE PARTÍCULA INDIVIDUAL: TEORES QUÍMICOS, PROPORÇÃO RELATIVA DE CADA ELEMENTO QUÍMICO EM FUNÇÃO DO GRUPO DE PARTÍCULAS, ENQUADRAMENTO DE GRUPOS CARACTERIZADOS E GRANULOMETRIA DE PARTÍCULAS EM AMOSTRAS DE ÁGUA DOS COMPARTIMENTOS 29DU E 52FZ, NA BACIA DO RIO TIMBU.

| Ponto 29DU |           |           |           |           |             |           |           |             |           |                  |           |  |  |
|------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-------------|-----------|-----------|-------------|-----------|------------------|-----------|--|--|
| Distance   | Euclidean | Si Al     | Si Al Fe  | Si        | Si Ca Al Fe | Si Al Fe  | Si Al     | Ti Si Al Fe | Si Al Fe  | Fe Si Mn Al S Ca | Al        |  |  |
| #Clusters  | 10        | Grupo 1   | Grupo 2   | Grupo 3   | Grupo 4     | Grupo 5   | Grupo 6   | Grupo 7     | Grupo 8   | Grupo 9          | Grupo 10  |  |  |
| #Objects   | %         |           |           |           |             |           |           |             |           |                  |           |  |  |
| al         | Mean      | 41.549    | 31.499    | 3.700     | 20.721      | 28.202    | 21.378    | 20.167      | 34.917    | 13.320           | 92.765    |  |  |
|            | StDev     | 6.041     | 4.649     | 4.438     | 9.085       | 3.394     | 3.466     | 8.344       | 3.236     | 7.894            | 0.000     |  |  |
|            | NonZero   | 37        | 112       | 11        | 16          | 19        | 9         | 14          | 112       | 9                | 2         |  |  |
| si         | Mean      | 51.745    | 52.964    | 94.694    | 36.203      | 40.775    | 72.866    | 26.534      | 47.183    | 15.608           | 7.235     |  |  |
|            | StDev     | 7.155     | 3.489     | 6.067     | 7.731       | 3.621     | 5.955     | 10.026      | 3.300     | 7.543            | 0.000     |  |  |
|            | NonZero   | 37        | 113       | 23        | 18          | 19        | 9         | 14          | 112       | 10               | 2         |  |  |
| s          | Mean      | 0.000     | 0.000     | 0.000     | 0.393       | 0.000     | 0.000     | 1.295       | 0.000     | 6.168            | 0.000     |  |  |
|            | StDev     | 0.000     | 0.000     | 0.000     | 1.669       | 0.000     | 0.000     | 4.845       | 0.000     | 10.902           | 0.000     |  |  |
|            | NonZero   | 0         | 0         | 0         | 1           | 0         | 0         | 1           | 0         | 3                | 0         |  |  |
| cl         | Mean      | 0.000     | 0.000     | 0.301     | 1.126       | 0.000     | 0.000     | 0.000       | 0.098     | 1.529            | 0.000     |  |  |
|            | StDev     | 0.000     | 0.000     | 1.443     | 3.574       | 0.000     | 0.000     | 0.727       | 3.445     | 0.000            | 0.000     |  |  |
|            | NonZero   | 0         | 0         | 1         | 2           | 0         | 0         | 2           | 2         | 0                | 0         |  |  |
| k          | Mean      | 0.124     | 2.896     | 0.000     | 0.446       | 1.311     | 0.000     | 0.000       | 0.179     | 0.000            | 0.000     |  |  |
|            | StDev     | 0.755     | 4.123     | 0.000     | 1.890       | 2.617     | 0.000     | 0.000       | 1.486     | 0.000            | 0.000     |  |  |
|            | NonZero   | 1         | 44        | 0         | 1           | 4         | 0         | 0           | 2         | 0                | 0         |  |  |
| ca         | Mean      | 0.111     | 0.049     | 0.000     | 20.655      | 0.325     | 0.000     | 1.202       | 0.606     | 4.556            | 0.000     |  |  |
|            | StDev     | 0.674     | 0.371     | 0.000     | 7.828       | 1.415     | 0.000     | 3.476       | 2.268     | 5.365            | 0.000     |  |  |
|            | NonZero   | 1         | 2         | 0         | 18          | 1         | 0         | 2           | 8         | 5                | 0         |  |  |
| ti         | Mean      | 0.000     | 0.051     | 0.000     | 0.347       | 1.199     | 0.000     | 33.361      | 0.882     | 0.000            | 0.000     |  |  |
|            | StDev     | 0.000     | 0.389     | 0.000     | 1.471       | 3.681     | 0.000     | 12.298      | 2.966     | 0.000            | 0.000     |  |  |
|            | NonZero   | 0         | 2         | 0         | 1           | 2         | 0         | 14          | 10        | 0                | 0         |  |  |
| mn         | Mean      | 0.000     | 0.048     | 0.000     | 0.000       | 0.000     | 0.000     | 0.464       | 0.924     | 15.422           | 0.000     |  |  |
|            | StDev     | 0.000     | 0.511     | 0.000     | 0.000       | 0.000     | 0.000     | 1.735       | 2.517     | 15.674           | 0.000     |  |  |
|            | NonZero   | 0         | 1         | 0         | 0           | 0         | 0         | 1           | 14        | 6                | 0         |  |  |
| fe         | Mean      | 6.310     | 12.288    | 0.409     | 17.868      | 28.190    | 5.757     | 16.976      | 15.189    | 23.592           | 0.000     |  |  |
|            | StDev     | 4.774     | 3.611     | 1.409     | 9.019       | 5.092     | 3.928     | 6.955       | 3.572     | 23.836           | 0.000     |  |  |
|            | NonZero   | 25        | 111       | 2         | 17          | 19        | 7         | 14          | 110       | 8                | 0         |  |  |
| diam       | Mean      | 2.211     | 2.947     | 2.713     | 2.375       | 2.513     | 2.720     | 2.305       | 2.207     | 1.768            | 1.410     |  |  |
|            | StDev     | 1.593     | 3.145     | 3.789     | 2.026       | 1.259     | 3.088     | 1.624       | 1.467     | 1.120            | 0.000     |  |  |
|            | NonZero   | 37        | 113       | 23        | 18          | 19        | 9         | 14          | 112       | 11               | 2         |  |  |
| sump       | Mean      | 1.183.568 | 1.351.903 | 2.420.696 | 1.166.278   | 1.217.842 | 1.704.778 | 2.068.857   | 1.101.902 | 1.221.000        | 3.066.500 |  |  |
|            | StDev     | 463.492   | 624.566   | 1.136.003 | 449.682     | 180.043   | 701.612   | 1.157.012   | 269.726   | 652.630          | 0.000     |  |  |
|            | NonZero   | 37        | 113       | 23        | 18          | 19        | 9         | 14          | 112       | 11               | 2         |  |  |

| Ponto 52FZ |           |            |            |           |            |           |            |           |            |           |             |  |  |
|------------|-----------|------------|------------|-----------|------------|-----------|------------|-----------|------------|-----------|-------------|--|--|
| Distance   | Euclidean | Si Al Fe K | Si Al Fe K | Fe Si Al  | Si Al Fe K | Al Si K   | Si Al Fe K | Si Al     | Si         | Si Al     | Ti Fe Si Mn |  |  |
| #Clusters  | 10        | Grupo 1    | Grupo 2    | Grupo 3   | Grupo 4    | Grupo 5   | Grupo 6    | Grupo 7   | Grupo 8    | Grupo 9   | Grupo 10    |  |  |
| #Objects   | %         |            |            |           |            |           |            |           |            |           |             |  |  |
| mg         | Mean      | 0,076      | 0,076      | 0,000     | 0,068      | 0,000     | 0,409      | 0,000     | 0,000      | 0,000     | 0,194       |  |  |
|            | StDev     | 0,396      | 0,401      | 0,000     | 0,373      | 0,000     | 0,863      | 0,000     | 0,000      | 0,000     | 0,548       |  |  |
|            | NonZero   | 3          | 3          | 0         | 2          | 0         | 16         | 0         | 0          | 0         | 1           |  |  |
| al         | Mean      | 26,507     | 32,467     | 19,556    | 30,771     | 51,453    | 24,827     | 17,607    | 4,204      | 8,889     | 6,745       |  |  |
|            | StDev     | 3,074      | 3,122      | 3,824     | 5,285      | 15,428    | 2,111      | 3,908     | 1,274      | 2,753     | 3,483       |  |  |
|            | NonZero   | 82         | 81         | 14        | 59         | 3         | 83         | 12        | 25         | 33        | 8           |  |  |
| si         | Mean      | 54         | 56,049     | 33,313    | 47,470     | 26,570    | 58,853     | 73,752    | 94,802     | 87,238    | 13,485      |  |  |
|            | StDev     | 2,834      | 2,764      | 7,561     | 4,282      | 7,583     | 1,929      | 2,657     | 1,505      | 3,806     | 8,067       |  |  |
|            | NonZero   | 82         | 81         | 14        | 59         | 3         | 83         | 12        | 25         | 33        | 8           |  |  |
| k          | Mean      | 6          | 2,852      | 1,094     | 2,975      | 6,000     | 3,141      | 1,212     | 0,000      | 0,443     | 0,766       |  |  |
|            | StDev     | 4,400      | 2,232      | 1,570     | 2,149      | 8,863     | 2,027      | 1,545     | 0,000      | 0,763     | 1,177       |  |  |
|            | NonZero   | 81         | 56         | 5         | 43         | 2         | 63         | 5         | 0          | 9         | 3           |  |  |
| ca         | Mean      | 0,105      | 0,346      | 1,001     | 1,442      | 0,000     | 0,566      | 0,000     | 0,000      | 0,000     | 0,000       |  |  |
|            | StDev     | 0,468      | 0,932      | 1,447     | 4,460      | 0,000     | 0,972      | 0,000     | 0,000      | 0,000     | 0,000       |  |  |
|            | NonZero   | 4          | 11         | 5         | 16         | 0         | 22         | 0         | 0          | 0         | 0           |  |  |
| ti         | Mean      | 1          | 0,390      | 0,128     | 0,943      | 1,653     | 0,272      | 0,366     | 0,036      | 0,000     | 56,030      |  |  |
|            | StDev     | 2,596      | 1,012      | 0,478     | 1,654      | 1,645     | 0,851      | 0,915     | 0,182      | 0,000     | 19,412      |  |  |
|            | NonZero   | 23         | 12         | 1         | 17         | 2         | 9          | 2         | 1          | 0         | 8           |  |  |
| mn         | Mean      | 0          | 0,000      | 0,000     | 0,038      | 0,000     | 0,000      | 0,000     | 0,000      | 0,000     | 2,274       |  |  |
|            | StDev     | 0,000      | 0,000      | 0,000     | 0,290      | 0,000     | 0,000      | 0,000     | 0,000      | 0,000     | 4,346       |  |  |
|            | NonZero   | 0          | 0          | 0         | 1          | 0         | 0          | 0         | 0          | 0         | 4           |  |  |
| fe         | Mean      | 12         | 7,818      | 44,906    | 16,254     | 5,850     | 11,907     | 6,769     | 0,958      | 3,373     | 20,378      |  |  |
|            | StDev     | 3,119      | 2,503      | 10,890    | 5,031      | 2,730     | 1,941      | 2,513     | 0,752      | 1,239     | 15,403      |  |  |
|            | NonZero   | 81         | 80         | 14        | 59         | 3         | 83         | 12        | 17         | 33        | 8           |  |  |
| zn         | Mean      | 0,024      | 0,000      | 0,000     | 0,039      | 0,000     | 0,025      | 0,000     | 0,000      | 0,018     | 0,129       |  |  |
|            | StDev     | 0,215      | 0,000      | 0,000     | 0,303      | 0,000     | 0,226      | 0,000     | 0,000      | 0,106     | 0,364       |  |  |
|            | NonZero   | 1          | 0          | 0         | 1          | 0         | 1          | 0         | 0          | 1         | 1           |  |  |
| diam       | Mean      | 2,537,0    | 2,538,0    | 1,577,0   | 2,902,0    | 2,310,0   | 2,452,0    | 1,956,0   | 3,304,0    | 2,129,0   | 2,541,0     |  |  |
|            | StDev     | 1,974      | 1,884      | 0,603     | 2,796      | 1,126     | 2,054      | 0,894     | 2,560      | 1,333     | 1,729       |  |  |
|            | NonZero   | 82         | 81         | 14        | 59         | 3         | 83         | 12        | 25         | 33        | 8           |  |  |
| sump       | Mean      | 6.122.854  | 6.577.333  | 6.159.571 | 6.416.780  | 8.223.333 | 6.284.940  | 6.932.917 | 12.317.240 | 9.124.697 | 16.386.000  |  |  |
|            | StDev     | 1.910.795  | 2.444.453  | 1.401.637 | 2.356.211  | 1.680.441 | 2.289.659  | 2.536.162 | 4.615.305  | 3.273.955 | 7.093.474   |  |  |
|            | NonZero   | 82         | 81         | 14        | 59         | 3         | 83         | 12        | 25         | 33        | 8           |  |  |

NOTA:  relação Si/Al  
 Concentrações acima de 10%  
 Concentrações de P e outras relevantes abaixo de 10%

ANEXO 04 – ANÁLISE DE PARTÍCULA INDIVIDUAL: TEORES QUÍMICOS, PROPORÇÃO RELATIVA DE CADA ELEMENTO QUÍMICO EM FUNÇÃO DO GRUPO DE PARTÍCULAS, ENQUADRAMENTO DE GRUPOS CARACTERIZADOS E GRANULOMETRIA DE PARTÍCULAS EM AMOSTRAS DE ÁGUA DOS COMPARTIMENTOS 60NT E 80DU, NA BACIA DO RIO TIMBU.

| Ponto 60NT |           |            |            |            |             |            |            |               |          |  |
|------------|-----------|------------|------------|------------|-------------|------------|------------|---------------|----------|--|
| Distance   | Euclidean | TI         | Si Al Fe P | Si Al Fe K | Cu Zn Ca Ni | P Mn Fe Ca | Si P       | Fe Si Al Mn P | Al       |  |
| #Clusters  | 8         | Grupo 1    | Grupo 2    | Grupo 3    | Grupo 4     | Grupo 5    | Grupo 6    | Grupo 7       | Grupo 8  |  |
| #Objects   |           | 7          | 115        | 181        | 6           | 9          | 52         | 27            | 3        |  |
|            | %         | 1,8        | 28,8       | 45,3       | 1,5         | 2,3        | 13,0       | 6,8           | 0,8      |  |
| mg         | Mean      | 0.000      | 0.144      | 0.117      | 0.000       | 0.729      | 1.518      | 0.000         | 0.000    |  |
|            | StDev     | 0.000      | 1.019      | 0.505      | 0.000       | 1.455      | 5.399      | 0.000         | 0.000    |  |
|            | NonZero   | 0          | 3          | 10         | 0           | 2          | 5          | 0             | 0        |  |
| al         | Mean      | 4.793      | 30.018     | 29.546     | 2.857       | 4.469      | 6.578      | 7.787         | 100.000  |  |
|            | StDev     | 2.892      | 8.052      | 3.748      | 1.589       | 3.875      | 7.032      | 3.936         | 0.000    |  |
|            | NonZero   | 7          | 115        | 181        | 5           | 7          | 40         | 25            | 3        |  |
| si         | Mean      | 5.521      | 40.449     | 52.139     | 3.627       | 7.934      | 88.220     | 9.633         | 0.000    |  |
|            | StDev     | 4.599      | 6.985      | 3.810      | 5.128       | 8.692      | 11.952     | 8.620         | 0.000    |  |
|            | NonZero   | 7          | 115        | 181        | 3           | 6          | 52         | 22            | 0        |  |
| P          | Mean      | 0.000      | 0.058      | 0.000      | 0.000       | 22.350     | 0.377      | 0.504         | 0.000    |  |
|            | StDev     | 0.000      | 0.442      | 0.000      | 0.000       | 28.112     | 1.969      | 1.260         | 0.000    |  |
|            | NonZero   | 0          | 2          | 0          | 0           | 5          | 2          | 4             | 0        |  |
| s          | Mean      | 0.000      | 0.000      | 0.037      | 0.387       | 0.471      | 0.049      | 0.074         | 0.000    |  |
|            | StDev     | 0.000      | 0.000      | 0.357      | 0.947       | 1.413      | 0.355      | 0.383         | 0.000    |  |
|            | NonZero   | 0          | 0          | 2          | 1           | 1          | 1          | 0             | 0        |  |
| k          | Mean      | 0.000      | 1.579      | 4.101      | 0.000       | 0.000      | 0.319      | 1.877         | 0.000    |  |
|            | StDev     | 0.000      | 2.266      | 2.996      | 0.000       | 0.000      | 0.915      | 4.506         | 0.000    |  |
|            | NonZero   | 0          | 47         | 148        | 0           | 7          | 5          | 0             | 0        |  |
| ca         | Mean      | 0.000      | 1.619      | 0.641      | 9.250       | 9.430      | 0.465      | 1.568         | 0.000    |  |
|            | StDev     | 0.000      | 2.547      | 1.610      | 15.301      | 11.974     | 1.666      | 2.144         | 0.000    |  |
|            | NonZero   | 0          | 49         | 34         | 2           | 5          | 6          | 10            | 0        |  |
| ti         | Mean      | 83.899     | 2.918      | 0.747      | 0.000       | 0.000      | 0.113      | 2.230         | 0.000    |  |
|            | StDev     | 12.777     | 5.271      | 1.711      | 0.000       | 0.000      | 0.618      | 6.270         | 0.000    |  |
|            | NonZero   | 7          | 59         | 37         | 0           | 0          | 2          | 4             | 0        |  |
| mn         | Mean      | 0.000      | 2.931      | 0.186      | 0.000       | 12.833     | 0.031      | 7.167         | 0.000    |  |
|            | StDev     | 0.000      | 6.759      | 0.979      | 0.000       | 23.250     | 0.225      | 11.432        | 0.000    |  |
|            | NonZero   | 0          | 24         | 8          | 0           | 4          | 1          | 10            | 0        |  |
| fe         | Mean      | 5.784      | 20.256     | 12.467     | 0.982       | 12.533     | 2.261      | 67.785        | 0.000    |  |
|            | StDev     | 7.431      | 8.537      | 3.338      | 1.749       | 14.115     | 4.047      | 13.401        | 0.000    |  |
|            | NonZero   | 6          | 112        | 180        | 2           | 5          | 20         | 27            | 0        |  |
| ni         | Mean      | 0.000      | 0.000      | 0.000      | 3.273       | 0.000      | 0.000      | 0.305         | 0.000    |  |
|            | StDev     | 0.000      | 0.000      | 0.000      | 4.001       | 0.000      | 0.000      | 1.584         | 0.000    |  |
|            | NonZero   | 0          | 0          | 0          | 3           | 0          | 0          | 1             | 0        |  |
| cu         | Mean      | 0.000      | 0.000      | 0.000      | 56.283      | 0.000      | 0.000      | 0.101         | 0.000    |  |
|            | StDev     | 0.000      | 0.000      | 0.000      | 19.530      | 0.000      | 0.000      | 0.523         | 0.000    |  |
|            | NonZero   | 0          | 0          | 0          | 6           | 0          | 0          | 1             | 0        |  |
| zn         | Mean      | 0.000      | 0.000      | 0.000      | 22.487      | 7.899      | 0.000      | 0.000         | 0.000    |  |
|            | StDev     | 0.000      | 0.000      | 0.000      | 13.132      | 15.704     | 0.000      | 0.000         | 0.000    |  |
|            | NonZero   | 0          | 0          | 0          | 5           | 2          | 0          | 0             | 0        |  |
| ba         | Mean      | 0.000      | 0.029      | 0.019      | 0.000       | 0.000      | 0.016      | 0.080         | 0.000    |  |
|            | StDev     | 0.000      | 0.316      | 0.250      | 0.000       | 0.000      | 0.118      | 0.416         | 0.000    |  |
|            | NonZero   | 0,00       | 1          | 1          | 0           | 0          | 1          | 1             | 0        |  |
| diam       | Mean      | 2.426,00   | 2.563,00   | 2.155,00   | 1.348,00    | 1.467,00   | 2.780,00   | 2.215,00      | 4.870,00 |  |
|            | StDev     | 1.905,00   | 2.407,00   | 1.606,00   | 0.309       | 0.485      | 2.817,00   | 3.328,00      | 4.272,00 |  |
|            | NonZero   | 7          | 115        | 181        | 6           | 9          | 52         | 27            | 3        |  |
| sump       | Mean      | 172.081    | 6.146.018  | 5.445.552  | 9.956.833   | 5.108.333  | 10.097.520 | 5.291.074     | 120.000  |  |
|            | StDev     | 13.624.278 | 3.658.688  | 2.678.099  | 5.383.702   | 2.766.284  | 6.229.040  | 4.487.338     | 44.193   |  |
|            | NonZero   | 7          | 115        | 181        | 6           | 9          | 52         | 27            | 3        |  |

| Ponto 80DU |              |            |           |            |            |            |               |           |  |  |
|------------|--------------|------------|-----------|------------|------------|------------|---------------|-----------|--|--|
| Distance   | Euclidean    | Al Si Fe P | Al Si Fe  | Al Si Fe P | Al Si Fe P | Si Fe P Ti | Al Si P Cl Ca | Si        |  |  |
| #Clusters  | 7            | Grupo 1    | Grupo 2   | Grupo 3    | Grupo 4    | Grupo 5    | Grupo 6       | Grupo 7   |  |  |
| #Objects   | part/cluster | 13         | 132       | 64         | 108        | 34         | 16            | 33        |  |  |
|            | %            | 3,3        | 33,0      | 16,0       | 27,0       | 8,5        | 4,0           | 8,3       |  |  |
| mg         | Mean         | 0.000      | 0.031     | 0.000      | 0.141      | 0.281      | 0.000         | 0.054     |  |  |
|            | StDev        | 0.000      | 0.251     | 0.000      | 0.848      | 1.641      | 0.000         | 0.308     |  |  |
|            | NonZero      | 0          | 2         | 0          | 3          | 1          | 0             | 1         |  |  |
| al         | Mean         | 16.462     | 30.526    | 39.301     | 31.938     | 23.206     | 16.104        | 6.533     |  |  |
|            | StDev        | 6.896      | 3.500     | 5.685      | 2.960      | 9.442      | 12.379        | 7.354     |  |  |
|            | NonZero      | 13         | 132       | 64         | 108        | 31         | 13            | 20        |  |  |
| si         | Mean         | 21.088     | 54.060    | 49.461     | 47.597     | 36.448     | 27.872        | 90.603    |  |  |
|            | StDev        | 7.090      | 4.239     | 8.049      | 3.619      | 10.446     | 14.806        | 11.015    |  |  |
|            | NonZero      | 13         | 132       | 63         | 108        | 33         | 15            | 33        |  |  |
|            | rel Si/Al    | 1,28       | 1,77      | 1,26       | 1,49       | 1,57       | 1,73          | 13,87     |  |  |
| P          | Mean         | 1.035      | 0.000     | 0.248      | 0.114      | 1.959      | 4.147         | 0.000     |  |  |
|            | StDev        | 2.639      | 0.000     | 1.479      | 0.853      | 11.420     | 7.440         | 0.000     |  |  |
|            | NonZero      | 2          | 0         | 2          | 2          | 1          | 4             | 0         |  |  |
| cl         | Mean         | 0.000      | 0.000     | 0.000      | 0.000      | 0.360      | 5.601         | 0.000     |  |  |
|            | StDev        | 0.000      | 0.000     | 0.000      | 0.000      | 2.099      | 13.966        | 0.000     |  |  |
|            | NonZero      | 0          | 0         | 0          | 0          | 1          | 3             | 0         |  |  |
| k          | Mean         | 0.000      | 3.526     | 0.258      | 1.088      | 0.858      | 0.000         | 0.134     |  |  |
|            | StDev        | 0.000      | 3.785     | 1.269      | 2.185      | 2.659      | 0.000         | 0.539     |  |  |
|            | NonZero      | 0          | 73        | 3          | 23         | 4          | 0             | 2         |  |  |
| ca         | Mean         | 0.435      | 0.252     | 0.338      | 0.777      | 0.854      | 44.528        | 0.162     |  |  |
|            | StDev        | 1.570      | 0.923     | 1.380      | 2.154      | 2.806      | 22.110        | 0.930     |  |  |
|            | NonZero      | 1          | 10        | 4          | 15         | 4          | 16            | 1         |  |  |
| ti         | Mean         | 0.331      | 0.152     | 0.131      | 1.750      | 4.116      | 0.000         | 0.056     |  |  |
|            | StDev        | 1.193      | 0.710     | 0.734      | 3.780      | 12.717     | 0.000         | 0.324     |  |  |
|            | NonZero      | 1          | 6         | 2          | 24         | 6          | 0             | 1         |  |  |
| cr         | Mean         | 0.000      | 0.019     | 0.000      | 0.000      | 3.858      | 0.000         | 0.000     |  |  |
|            | StDev        | 0.000      | 0.219     | 0.000      | 0.000      | 9.870      | 0.000         | 0.000     |  |  |
|            | NonZero      | 0          | 1         | 0          | 0          | 5          | 0             | 0         |  |  |
| mn         | Mean         | 0.000      | 0.027     | 0.000      | 0.032      | 1.494      | 0.000         | 0.000     |  |  |
|            | StDev        | 0.000      | 0.313     | 0.000      | 0.329      | 7.391      | 0.000         | 0.000     |  |  |
|            | NonZero      | 0          | 1         | 0          | 1          | 3          | 0             | 0         |  |  |
| fe         | Mean         | 60.647     | 11.324    | 10.095     | 16.564     | 26.566     | 1.578         | 2.138     |  |  |
|            | StDev        | 10.602     | 3.760     | 4.036      | 3.194      | 9.433      | 4.314         | 3.498     |  |  |
|            | NonZero      | 13         | 126       | 61         | 108        | 32         | 2             | 14        |  |  |
| diam       | Mean         | 1.282      | 2.469     | 2.004      | 2.393      | 1.956      | 2.441         | 2.048     |  |  |
|            | StDev        | 0.270      | 1.868     | 1.290      | 1.545      | 1.437      | 1.350         | 1.541     |  |  |
|            | NonZero      | 13         | 132       | 64         | 108        | 34         | 16            | 33        |  |  |
| sump       | Mean         | 3.346.539  | 2.988.629 | 2.525.828  | 2.826.324  | 2.717.706  | 1.764.375     | 6.072.515 |  |  |
|            | StDev        | 1.351.132  | 1.521.543 | 838.639    | 1.040.162  | 1.478.141  | 2.657.433     | 5.333.347 |  |  |
|            | NonZero      | 13         | 132       | 64         | 108        | 34         | 16            | 33        |  |  |

NOTA:   
 relação Si/Al   
 Concentrações acima de 10%   
 Concentrações de P e outras relevantes abaixo de 10%

## ANEXO 05 – CONCENTRAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DO RIO TIMBU EM PERÍODO DE ESTIAGEM.

| PONTOS   | P tot<br>mg/L P | P reat<br>mg/L P | N amon<br>mg/L N(NH3) | N tot<br>mg/L N | N nitr<br>mg/L N(NO3) | N org<br>mg/L N | pH   | Cond Eletr<br>µS/cm | Alcal tot<br>mg/L CaCO3 | Ca<br>mg/L Ca | Mg<br>mg/L Mg | Na<br>mg/L Na | K<br>mg/L K | Sól tot<br>mg/L | Sól diss<br>tot<br>mg/L | Sól part<br>tot<br>mg/L | Vazão<br>l/s | Temp<br>°C |
|--|-----------------|------------------|-----------------------|-----------------|-----------------------|-----------------|------|---------------------|-------------------------|---------------|---------------|---------------|-------------|-----------------|-------------------------|-------------------------|--------------|------------|
| <b>Área Urbaniz Jardim Paulista - após confluência</b>               |                 |                  |                       |                 |                       |                 |      |                     |                         |               |               |               |             |                 |                         |                         |              |            |
| 49   | 1,38            | 1,16             | 1,90                  | 2,78            | 0,58                  | 0,30            | 7,53 | 173,10              | 25,69                   | 11,85         | 4,47          | 16,00         | 5,00        | 141,00          | 122,00                  | 19,00                   | NA           | 21,10      |
| 47   | 1,01            | 0,90             | 6,50                  | 15,90           | 7,90                  | 1,50            | 7,64 | 172,30              | 59,64                   | 6,98          | 1,27          | 16,60         | 4,30        | 125,00          | 118,00                  | 7,00                    | 1,20         | 20,90      |
| 44   | 0,78            | 0,01             | 0,60                  | 4,20            | 3,10                  | 0,50            | 7,88 | 107,30              | 24,03                   | 7,16          | 1,97          | 5,35          | 1,05        | 91,00           | 73,00                   | 18,00                   | 16,00        | 22,60      |
| 50   | 0,56            | 0,01             | 0,80                  | 3,50            | 2,30                  | 0,40            | 7,69 | 105,50              | 27,44                   | 7,17          | 1,64          | 5,13          | 1,28        | 204,00          | 63,00                   | 141,00                  | 5,00         | 21,50      |
| 41   | 0,46            | 0,17             | 1,00                  | 5,40            | 3,20                  | 1,20            | 7,85 | 190,50              | 9,24                    | 4,52          | 0,93          | 3,70          | 0,70        | 98,00           | 72,00                   | 26,00                   | 6,00         | 20,40      |
| 45   | 0,29            | 0,01             | 0,60                  | 3,00            | 1,80                  | 0,60            | 8,04 | 109,30              | 36,88                   | 9,46          | 4,06          | 2,40          | 2,33        | 93,00           | 73,00                   | 20,00                   | 78,00        | 17,20      |
| 46   | 0,25            | 0,02             | 0,60                  | 4,20            | 2,50                  | 1,10            | 7,97 | 113,00              | 31,14                   | 8,11          | 2,76          | 8,93          | 1,65        | 99,00           | 73,00                   | 26,00                   | 128,00       | 18,40      |
| 43   | 0,25            | 0,01             | 0,70                  | 2,70            | 1,40                  | 0,60            | 8,04 | 116,00              | 36,49                   | 9,14          | 3,85          | 2,45          | 0,70        | 81,00           | 71,00                   | 10,00                   | 75,00        | 16,00      |
| 54   | 0,20            | 0,01             | 0,70                  | 2,60            | 1,80                  | 0,10            | 7,97 | 122,80              | 33,86                   | 9,37          | 2,81          | 8,80          | 2,50        | 86,00           | 76,00                   | 10,00                   | NA           | 20,80      |
| 42   | 0,19            | 0,01             | 0,70                  | 2,40            | 1,60                  | 0,10            | 8,05 | 113,10              | 39,02                   | 9,54          | 4,11          | 2,35          | 0,53        | 84,00           | 72,00                   | 12,00                   | NA           | 15,10      |
| 52   | 0,18            | 0,01             | 0,50                  | 2,80            | 1,50                  | 0,80            | 8,14 | 119,00              | 35,42                   | 9,70          | 3,71          | 6,06          | 1,70        | 108,00          | 79,00                   | 29,00                   | 185,00       | 21,30      |
| 53   | 0,15            | 0,01             | 0,40                  | 2,00            | 1,40                  | 0,20            | 7,93 | 115,30              | 33,08                   | 8,72          | 2,37          | 8,45          | 1,70        | 82,00           | 72,00                   | 10,00                   | NA           | 21,30      |
| 51   | 0,11            | 0,01             | 0,60                  | 2,70            | 1,40                  | 0,70            | 8,16 | 148,50              | 42,81                   | 12,10         | 4,59          | 4,30          | 3,30        | 115,00          | 94,00                   | 21,00                   | 12,00        | 22,10      |
| 48   | 0,01            | 0,01             | 0,90                  | 2,19            | 0,99                  | 0,30            | 7,89 | 122,40              | 40,77                   | 8,08          | 2,44          | 12,30         | 1,50        | 121,00          | 96,00                   | 25,00                   | 1,50         | 17,30      |
|  | 1,78            | 0,82             | 1,00                  | 2,65            | 0,75                  | 0,90            | 7,47 | 170,00              | 148,29                  | 27,02         | 12,53         | 15,80         | 4,75        | 375,00          | 290,00                  | 84,00                   | 0,40         | 19,00      |
|  | 1,16            | 0,26             | 5,60                  | 14,90           |                       | 1,20            | 7,77 | 285,00              | 94,38                   | 15,75         | 6,34          | 17,80         | 4,60        | 202,00          | 166,00                  | 36,00                   | NA           | 19,10      |
|  | 1,08            | 0,38             | 6,00                  | 14,10           |                       | 0,60            | 8,09 | 298,00              | 144,42                  | 17,84         | 7,45          | 18,60         | 4,90        | 189,00          | 177,00                  | 12,00                   | NA           | 18,10      |
| <b>Áreas c/ agropecuária - Braço Dir</b>                             |                 |                  |                       |                 |                       |                 |      |                     |                         |               |               |               |             |                 |                         |                         |              |            |
| 27   | 0,03            | 0,01             | 0,80                  | 2,08            | 0,38                  | 0,90            | 8,21 | 118,00              | 56,43                   | 12,09         | 5,26          | 1,90          | 0,53        | 103,00          | 79,00                   | 24,00                   | 19,00        | 17,70      |
| 23   | 0,03            | 0,01             | 0,60                  | 1,32            | 0,62                  | 0,10            | 7,42 | 297,00              | 80,47                   | 20,64         | 8,93          | 21,80         | 1,03        | 196,00          | 180,00                  | 16,00                   | NA           | 18,20      |
| 25   | 0,02            | 0,01             | 1,00                  | 1,99            | 0,69                  | 0,30            | 7,94 | 69,90               | 28,90                   | 5,91          | 2,59          | 1,30          | 0,53        | 64,00           | 48,00                   | 16,00                   | 4,00         | 17,90      |
| 24   | 0,02            | 0,01             | 0,70                  | 1,38            | 0,28                  | 0,40            | 8,27 | 142,00              | 63,34                   | 14,28         | 6,54          | 3,15          | 0,48        | 99,00           | 98,02                   | 1,00                    | NA           | 16,80      |
| <b>Áreas c/ agropecuária - Braço Esq</b>                             |                 |                  |                       |                 |                       |                 |      |                     |                         |               |               |               |             |                 |                         |                         |              |            |
| 12   | 0,05            | 0,01             | 1,00                  | 1,91            | 0,71                  | 0,20            | 7,99 | 68,00               | 28,70                   | 6,25          | 2,35          | 1,08          | 0,38        | 55,00           | 47,00                   | 8,00                    | 32,00        | 18,30      |
| 11   | 0,05            | 0,01             | 1,10                  | 2,12            | 0,72                  | 0,30            | 7,97 | 68,60               | 28,12                   | 6,01          | 2,34          | 1,20          | 0,35        | 49,00           | 47,00                   | 2,00                    | NA           | 18,20      |
| 10   | 0,05            | 0,01             | 1,10                  | 2,16            | 0,66                  | 0,40            | 7,96 | 66,30               | 26,66                   | 6,17          | 2,31          | 1,23          | 0,48        | 55,00           | 48,00                   | 7,00                    | NA           | 18,60      |
| 8  | 0,05            | 0,01             | 1,00                  | 2,55            | 0,55                  | 1,00            | 7,98 | 64,60               | 30,07                   | 6,02          | 2,40          | 0,63          | 0,33        | 61,00           | 45,00                   | 16,00                   | NA           | 18,80      |
| 7  | 0,05            | 0,01             | 1,00                  | 1,73            | 0,63                  | 0,10            | 8,05 | 66,00               | 31,53                   | 5,97          | 2,38          | 0,68          | 0,38        | 61,00           | 44,00                   | 17,00                   | 18,00        | 19,50      |
| 9  | 0,04            | 0,01             | 1,20                  | 2,17            | 0,67                  | 0,30            | 7,95 | 70,50               | 30,45                   | 6,40          | 2,48          | 0,33          | 0,01        | 51,00           | 48,00                   | 3,00                    | 31,00        | 18,50      |
| 4  | 0,04            | 0,01             | 0,70                  | 1,49            | 0,19                  | 0,60            | 8,02 | 70,60               | 34,54                   | 7,06          | 2,82          | 1,05          | 0,78        | 64,00           | 51,00                   | 13,00                   | 18,00        | 19,70      |
| 5  | 0,03            | 0,01             | 0,70                  | 1,22            | 0,22                  | 0,30            | 8,03 | 76,30               | 35,22                   | 7,34          | 3,03          | 0,93          | 0,68        | 53,00           | 52,00                   | 1,00                    | 20,00        | 19,00      |
| 6  | 0,02            | 0,01             | 1,00                  | 2,56            | 0,16                  | 1,40            | 7,58 | 84,50               | 36,39                   | 7,21          | 2,97          | 0,90          | 0,63        | 51,00           | 50,00                   | 1,00                    | 19,00        | 18,20      |
| 2  | 0,02            | 0,01             | 0,90                  | 1,65            | 0,05                  | 0,70            | 7,73 | 85,00               | 43,20                   | 8,85          | 3,71          | 0,77          | 0,40        | 67,00           | 59,00                   | 8,00                    | 8,00         | 19,70      |
| 1  | 0,02            | 0,01             | 0,70                  | 1,16            | 0,36                  | 0,10            | 7,74 | 38,00               | 18,58                   | 3,20          | 0,77          | 0,98          | 0,40        | 52,00           | 27,00                   | 26,00                   | NA           | 16,60      |
| 3  | 0,01            | 0,01             | 0,90                  | 1,29            | 0,19                  | 0,20            | 8,13 | 88,80               | 45,54                   | 8,96          | 3,76          | 0,80          | 0,38        | 75,00           | 61,00                   | 14,00                   | 8,00         | 18,00      |
| <b>Área Urbaniz - imediat. após confluência dos braços Dir e Esq</b> |                 |                  |                       |                 |                       |                 |      |                     |                         |               |               |               |             |                 |                         |                         |              |            |
| 40   | 0,38            | 0,08             | 0,70                  | 4,00            | 2,80                  | 0,50            | 8,06 | 138,00              | 35,58                   | 10,48         | 4,36          | 3,65          | 0,93        | 114,00          | 89,00                   | 24,00                   | 72,00        | 18,90      |

## ANEXO 06 – TEORES DOS ELEMENTOS QUÍMICOS EM 4 COMPARTIMENTOS NO RIO TIMBU EM FUNCAO DO TEMPO, SOB CHUVA DE 4,9 mm.

| estação | tempo   | P-tot<br>ug P/L | P-reat<br>ug P/L | P-tot diss<br>ug P/L | P-reat diss<br>ug P/L | N total<br>mg N/L | N.Nitr<br>mg NO3-N/L | N.Amon<br>mg NH3-N/L | N org<br>mg Norg/L | mg Ca/L<br>Ca Dis. | mg Mg/L<br>Mg Dis. | mg Na/L<br>Na Dis. | mg K/L<br>K Dis. | mg Fe/L<br>Fe Dis. | mg Al/L<br>Al Dis. | mg Cu/L<br>Cu Dis. | Pluviosidade<br>mm | cond eletr<br>(ms/cm) |
|---------|---------|-----------------|------------------|----------------------|-----------------------|-------------------|----------------------|----------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|-----------------------|
| P27/1C  | 0 min   | 10              | 10               | 10                   | 10                    | 0,15              | 0,10                 | 0,02                 | 0,03               | 10,30              | 5,36               | 2,52               | 0,05             | 0,26               | 0,07               | 0,01               | 0,00               | 90                    |
| P27/2C  | 34 min  | 10              | 10               | 10                   | 10                    | 0,85              | 0,74                 | 0,09                 | 0,02               | 10,50              | 5,42               | 2,71               | 0,05             | 0,21               | 0,05               | 0,01               | 0,01               | 90                    |
| P27/3C  | 46 min  | 10              | 10               | 10                   | 10                    | 0,25              | 0,10                 | 0,06                 | 0,09               | 10,20              | 5,41               | 2,74               | 0,05             | 0,24               | 0,06               | 0,01               | 1,00               | 90                    |
| P27/4C  | 49 min  | 10              | 10               | 10                   | 10                    | 0,15              | 0,10                 | 0,02                 | 0,03               | 10,10              | 5,27               | 2,50               | 0,05             | 0,24               | 0,06               | 0,01               | 2,50               | 40                    |
| P27/5C  | 55 min  | 10              | 10               | 10                   | 10                    | 0,41              | 0,10                 | 0,06                 | 0,25               | 10,30              | 5,32               | 2,42               | 0,05             | 0,21               | 0,06               | 0,01               | 4,80               | 70                    |
| P27/6C  | 73 min  | 10              | 10               | 10                   | 10                    | 0,28              | 0,14                 | 0,04                 | 0,10               | 10,00              | 5,28               | 2,34               | 0,05             | 0,29               | 0,13               | 0,01               | 4,90               | 80                    |
| P27/7C  | 82 min  | 20              | 10               | 10                   | 10                    | 0,34              | 0,19                 | 0,10                 | 0,05               | 10,10              | 5,24               | 2,39               | 0,05             | 0,33               | 0,22               | 0,01               | 4,90               | 70                    |
| P80/1C  | 0 min   | 160             | 70               | 80                   | 30                    | 1,97              | 0,67                 | 0,89                 | 0,41               | 12,30              | 6,38               | 7,90               | 2,32             | 0,09               | 0,05               | 0,01               | 0,00               | 157                   |
| P80/2C  | 54 min  | 150             | 50               | 80                   | 30                    | 1,88              | 0,51                 | 1,00                 | 0,37               | 12,10              | 6,30               | 8,54               | 2,35             | 0,05               | 0,05               | 0,01               | 1,00               | 157                   |
| P80/3C  | 88 min  | 130             | 40               | 70                   | 20                    | 1,66              | 0,59                 | 0,79                 | 0,28               | 12,00              | 6,25               | 8,12               | 2,33             | 0,06               | 0,05               | 0,01               | 1,00               | 153                   |
| P80/4C  | 143 min | 190             | 90               | 110                  | 40                    | 2,15              | 0,70                 | 1,07                 | 0,38               | 12,80              | 6,35               | 9,67               | 2,61             | 0,06               | 0,05               | 0,01               | 1,00               | 168                   |
| P12/1C  | 0 min   | 140             | 40               | 50                   | 20                    | 1,43              | 0,47                 | 0,69                 | 0,27               | 6,72               | 3,26               | 6,27               | 2,20             | 0,15               | 0,05               | 0,01               | 0,00               | 97                    |
| P12/2C  | 56 min  | 120             | 50               | 50                   | 10                    | 1,06              | 0,41                 | 0,48                 | 0,17               | 6,53               | 3,20               | 6,16               | 2,04             | 0,14               | 0,05               | 0,01               | 1,00               | 97                    |
| P12/3C  | 81 min  | 120             | 30               | 40                   | 10                    | 1,05              | 0,43                 | 0,36                 | 0,26               | 6,57               | 3,22               | 6,09               | 0,92             | 0,12               | 0,05               | 0,01               | 1,00               | 94                    |
| P12/4C  | 136 min | 120             | 30               | 40                   | 10                    | 1,27              | 0,47                 | 0,48                 | 0,32               | 6,49               | 3,16               | 5,78               | 2,05             | 0,15               | 0,05               | 0,01               | 1,00               | 89                    |
| P52/1C  | 0 min   | 120             | 10               | 20                   | 10                    | 0,87              | 0,42                 | 0,37                 | 0,08               | 9,10               | 4,10               | 7,41               | 2,25             | 0,05               | 0,05               | 0,01               | 0,00               | 100                   |
| P52/2C  | 71 min  | 110             | 10               | 10                   | 10                    | 1,02              | 0,48                 | 0,33                 | 0,21               | 9,31               | 4,14               | 7,68               | 2,27             | 0,08               | 0,05               | 0,01               | 0,00               | 95                    |
| P52/3C  | 120 min | 130             | 30               | 70                   | 10                    | 0,98              | 0,45                 | 0,39                 | 0,14               | 9,28               | 4,16               | 7,48               | 2,19             | 0,08               | 0,05               | 0,01               | 0,00               | 100                   |
| P52/4C  | 156 min | 120             | 10               | 10                   | 10                    | 1,00              | 0,47                 | 0,38                 | 0,15               | 9,29               | 4,15               | 7,35               | 2,14             | 0,06               | 0,05               | 0,01               | 0,00               | 105                   |

ANEXO 07 – TEORES DOS ELEMENTOS QUÍMICOS E FÍSICOS EM 4 COMPARTIMENTOS NO RIO TIMBU EM FUNCAO DO TEMPO, SOB CHUVA DE 16,8 mm.

| Pontos           | Amostra | Hora  | Tempo (h) | Tempo (min) | Cond eletr (us/cm) | Prec acumul (mm) | Prec por coleta (mm) | Régua (cm) | Vazão (m³/s) | P Total T mg/L | P Total Dis mg/L | P Reat.Tot mg/L | P Reat.Dis mg/L | N Kjeldah mg/L | N. Amon mg/L | N.Nitr mg/L | Ca Dis. mg/L | Mg Dis. mg/L | Na Dis. mg/L | K Dis. mg/L | Fe Dis. mg/L | Al Dis. mg/L | Cu Dis. mg/L |  |
|------------------|---------|-------|-----------|-------------|--------------------|------------------|----------------------|------------|--------------|----------------|------------------|-----------------|-----------------|----------------|--------------|-------------|--------------|--------------|--------------|-------------|--------------|--------------|--------------|--|
| 27               | 1       | 16:50 | 0:00      | 0           | 120                | 5                | 5                    | 2,8        | 0,011        | 0,01           | 0,01             | 0,01            | 0,01            | 0,05           | 0,02         | 0,4         | 6,09         | 4,32         | 4,16         | 1,16        | 0,19         | 0,05         | < 0,01       |  |
|                  | 2       | 16:56 | 0:06      | 6           | 50                 | 10               | 5                    | 4,7        | 0,029        | 0,66           | 0,01             | 0,08            | 0,01            | 1,43           | 0,22         | 0,52        | 10,5         | 3,41         | 2,16         | 1,57        | 0,05         | 0,05         | < 0,01       |  |
|                  | 3       | 17:01 | 0:11      | 11          | 20                 | 14               | 4                    | 6,3        | 0,050        | 1,05           | 0,07             | 0,12            | 0,02            | 0,41           | 0,2          | 0,6         | 1,96         | 1,06         | 1,24         | 1,27        | 0,05         | 0,05         | < 0,01       |  |
|                  | 4       | 17:07 | 0:17      | 17          | 50                 | 15               | 1                    | 6,3        | 0,050        | 0,92           | 0,03             | 0,03            | 0,01            | 0,27           | 0,15         |             |              |              |              |             |              |              |              |  |
|                  | 5       | 17:18 | 0:28      | 28          | 40                 | 15               | 0                    | 4,8        | 0,030        | 0,34           | 0,02             | 0,06            | 0,01            | 0,24           | 0,07         | 0,8         | 4,86         | 2,82         | 2,37         | 1,4         | 0,05         | 0,05         | < 0,01       |  |
|                  | 6       | 17:28 | 0:38      | 38          | 10                 | 16               | 1                    | 8,5        | 0,088        | 0,76           | 0,05             | 0,09            | 0,05            | 0,62           | 0,37         |             |              |              |              |             |              |              |              |  |
|                  | 7       | 17:43 | 0:53      | 53          | 90                 | 16               | 0                    | 7,5        | 0,070        | 0,82           | 0,04             | 0,05            | 0,03            | 0,7            | 0,45         | 1,6         | 8,56         | 2,62         | 4,59         | 7,11        | 0,05         | 0,05         | < 0,01       |  |
|                  | 8       | 17:58 | 1:08      | 68          | 100                | 16,5             | 0,5                  | 6,8        | 0,058        | 0,54           | 0,04             | 0,08            | 0,02            | 0,69           | 0,47         |             |              |              |              |             |              |              |              |  |
|                  | 9       | 18:11 | 1:21      | 81          | 100                | 16,8             | 0,3                  | 6,0        | 0,046        | 0,02           | 0,04             | 0,05            | 0,02            | 0,46           | 0,26         |             |              |              |              |             |              |              |              |  |
|                  | 10      | 18:20 | 1:30      | 90          | 90                 | 16,8             | 0                    | 5,9        | 0,044        | 0,36           | 0,04             | 0,08            | 0,01            | 0,46           | 0,21         | 1,25        | 5,96         | 3,21         | 3,28         | 5,04        | 0,05         | 0,07         | < 0,01       |  |
|                  | 11*     | 10:30 |           | 930         | 122                | 0                |                      | 4,0        | 0,021        | 0,02           | 0,01             | 0,03            | 0,01            | 0,12           | 0,05         |             | 10,8         | 4,09         | 2,51         | 1,19        | 0,22         | 0,05         | < 0,01       |  |
| 12               | 1       | 16:49 | 0:00      | 0           | 110                | 0                | 0                    | 8,0        | 0,031        | 0,08           | 0,06             | 0,08            | 0,04            | 0,14           | 0,05         | 1,43        | 4,8          | 2,31         | 5,59         | 1,43        | 0,63         | 0,05         | < 0,01       |  |
|                  | 2       | 17:02 | 0:13      | 13          | 98                 | 7                | 7                    |            | 0,050        | 0,16           | 0,03             | 0,07            | 0,03            | 0,7            | 0,45         | 1,35        | 4,36         | 2,12         | 3,48         | 1,22        | 0,51         | 0,05         | < 0,01       |  |
|                  | 3       | 17:09 | 0:20      | 20          | 92,7               | 12               | 5                    |            | 0,060        | 0,14           | 0,04             | 0,07            | 0,03            | 0,36           | 0,13         | 1,25        | 4,04         | 2,02         | 3            | 1,69        | 0,48         | 0,05         | < 0,01       |  |
|                  | 4       | 17:26 | 0:37      | 37          | 89,2               | 13               | 1                    | 12,0       | 0,065        | 0,09           | 0,04             | 0,07            | 0,03            | 0,57           | 0,12         |             |              |              |              |             |              |              |              |  |
|                  | 5       | 17:36 | 0:47      | 47          | 89,2               | 14               | 1                    |            | 0,181        | 0,14           | 0,05             | 0,09            | 0,04            | 0,41           | 0,12         | 4,45        | 4,09         | 2            | 4,86         | 1,98        | 0,45         | 0,05         | < 0,01       |  |
|                  | 6       | 17:44 | 0:55      | 55          |                    | 14               | 0                    |            | 0,283        | 0,85           | 0,03             | 0,07            | 0,03            | 0,25           | 0,1          |             |              |              |              |             |              |              |              |  |
|                  | 7       | 17:55 | 1:06      | 66          |                    | 14,5             | 0,5                  |            | 0,250        | 0,1            | 0,07             | 0,07            | 0,03            | 0,31           | 0,18         | 1,31        | 4,28         | 2,1          | 3,54         | 1,72        | 0,49         | 0,05         | < 0,01       |  |
|                  | 8       | 18:00 | 1:11      | 71          | 96                 | 15               | 0,5                  | 30,0       | 0,230        | 0,39           | 0,06             | 0,07            | 0,03            | 0,69           | 0,38         |             |              |              |              |             |              |              |              |  |
|                  | 9       | 18:24 | 1:35      | 95          |                    | 15               | 0                    |            | 0,209        | 0,43           | 0,05             | 0,07            | 0,03            | 0,46           | 0,34         |             |              |              |              |             |              |              |              |  |
|                  | 10      | 18:50 | 2:01      | 121         |                    | 15               | 0                    |            | 0,206        | 0,41           | 0,08             | 0,07            | 0,04            | 0,92           | 0,52         | 1,11        | 3,79         | 1,9          | 4,7          | 1,81        | 0,37         | 0,05         | < 0,01       |  |
|                  | 11*     | 10:50 |           | 991         | 79,5               | 0                |                      | 12,0       | 0,052        | 0,04           | 0,02             | 0,05            | 0,02            | 0,31           | 0,18         |             | 3,94         | 2,03         | 3,16         | 1,45        | 0,39         | 0,05         | < 0,01       |  |
| 80               | 1       | 16:49 | 0:00      | 0           | 249                | 0                | 0                    | 17,0       | 0,018        | 0,37           | 0,21             | 0,1             | 0,07            | 3,09           | 3,03         | 0,35        | 9,64         | 7,33         | 9,25         | 2,45        | 0,05         | 0,05         | < 0,01       |  |
|                  | 2       | 17:02 | 0:13      | 13          | 240                | 7                | 7                    |            | 0,043        | 0,47           | 0,25             | 0,1             | 0,07            | 3,28           | 3,28         | 0,5         | 7,88         | 4,76         | 8,88         | 2,41        | 0,05         | 0,05         | < 0,01       |  |
|                  | 3       | 17:09 | 0:20      | 20          | 203                | 12               | 5                    |            | 0,058        | 0,4            | 0,18             | 0,08            | 0,06            | 3,37           | 3,21         | 0,49        | 6,32         | 4,45         | 8,37         | 2,8         | 0,05         | 0,05         | < 0,01       |  |
|                  | 4       | 17:26 | 0:37      | 37          | 222                | 13               | 1                    | 22,0       | 0,063        | 0,41           | 0,22             | 0,07            | 0,05            | 3,08           | 2,93         |             |              |              |              |             |              |              |              |  |
|                  | 5       | 17:36 | 0:47      | 47          | 191                | 14               | 1                    |            | 0,356        | 2,62           | 0,1              | 0,1             | 0,08            | 3,76           | 3,13         | 1,64        | 12,8         | 4,65         | 9,14         | 3,58        | 0,05         | 0,05         | < 0,01       |  |
|                  | 6       | 17:44 | 0:55      | 55          | 191,5              | 14               | 0                    |            | 0,575        | 1,05           | 0,07             | 0,09            | 0,07            | 1,94           | 1,8          |             |              |              |              |             |              |              |              |  |
|                  | 7       | 17:55 | 1:06      | 66          |                    | 14,5             | 0,5                  |            | 0,575        | 1,33           | 0,1              | 0,11            | 0,05            | 3,19           | 2,58         | 0,23        | 5,28         | 3,87         | 9,47         | 5,23        | 0,05         | 0,05         | < 0,01       |  |
|                  | 8       | 18:00 | 1:11      | 71          | 182                | 15               | 0,5                  | 75,0       | 0,449        | 1,02           | 0,15             | 0,19            | 0,14            | 3,51           | 3,13         |             |              |              |              |             |              |              |              |  |
|                  | 9       | 18:24 | 1:35      | 95          |                    | 15               | 0                    |            | 0,312        | 1,32           | 0,35             | 0,37            | 0,33            | 4,98           | 4,29         |             |              |              |              |             |              |              |              |  |
|                  | 10      | 18:50 | 2:01      | 121         |                    | 15               | 0                    |            | 0,250        | 1,6            | 0,23             | 0,28            | 0,16            | 6,2            | 4,5          | 0,13        | 11,1         | 2,8          | 10,1         | 7,37        | 1,16         | 0,05         | < 0,01       |  |
|                  | 11*     | 10:45 |           | 995         | 176                | 0                |                      | 22,0       | 0,037        | 0,11           | 0,06             | 0,08            | 0,04            | 0,99           | 0,99         |             | 7,19         | 4,35         | 5,42         | 2,1         | 0,05         | 0,05         | < 0,01       |  |
| 52               | 1       | 16:48 | 0:00      | 0           | 230                | 0                | 0                    | 10,0       | 0,182        | 0,56           | 0,2              | 0,12            | 0,06            | 3,81           | 3,64         | 0,17        | 11,6         | 2,99         | 17,2         | 3,9         | 0,09         | 0,05         | < 0,01       |  |
|                  | 2       | 17:00 | 0:12      | 12          | 220                | 9                | 9                    | 11,0       | 0,214        | 0,55           | 0,33             | 0,14            | 0,09            | 5,21           | 5            | 0,16        | 11,5         | 2,87         | 16,1         | 3,77        | 0,15         | 0,05         | < 0,01       |  |
|                  | 3       | 17:15 | 0:27      | 27          | 140                | 12               | 3                    | 14,0       | 0,319        | 0,51           | 0,12             | 0,13            | 0,07            | 3,08           | 3,01         | 0,37        | 4,23         | 1,88         | 9,45         | 3,1         | 0,3          | 0,05         | < 0,01       |  |
|                  | 4       | 17:20 | 0:32      | 32          | 150                | 13               | 1                    | 21,0       | 0,627        | 0,73           | 0,09             | 0,1             | 0,06            | 2,68           | 2,5          |             |              |              |              |             |              |              |              |  |
|                  | 5       | 17:30 | 0:42      | 42          | 120                | 14               | 1                    | 36,0       | 1,538        | 0,3            | 0,05             | 0,11            | 0,05            | 2,88           | 2,59         | 0,4         | 3,13         | 1,56         | 6,74         | 3,47        | 0,12         | 0,09         | < 0,01       |  |
|                  | 6       | 17:47 | 0:59      | 59          | 160                | 14,5             | 0,5                  | 45,0       | 2,229        | 0,36           | 0,16             | 0,08            | 0,06            | 5,08           | 4,72         |             |              |              |              |             |              |              |              |  |
|                  | 7       | 17:55 | 1:07      | 67          | 90                 | 15               | 0,5                  | 45,0       | 2,229        | 0,91           | 0,08             | 0,15            | 0,07            | 2,56           | 2,36         | 0,42        | 3,14         | 1,21         | 5,29         | 3,34        | 0,19         | 0,06         | < 0,01       |  |
|                  | 8       | 18:07 | 1:19      | 79          | 60                 | 15,5             | 0,5                  | 40,0       | 1,832        | 0,91           | 0,07             | 0,15            | 0,03            | 2,19           | 2            |             |              |              |              |             |              |              |              |  |
|                  | 9       | 18:20 | 1:32      | 92          | 70                 | 15,6             | 0,1                  | 34,0       | 1,398        | 0,75           | 0,06             | 0,13            | 0,05            | 1,99           | 1,49         |             |              |              |              |             |              |              |              |  |
|                  | 10      | 18:35 | 1:47      | 107         | 120                | 15,7             | 0,1                  | 31,0       | 1,199        | 0,63           | 0,05             | 0,08            | 0,05            | 2,18           | 1,95         | 0,58        | 4,13         | 1,62         | 7,05         | 4,49        | 0,17         | 0,13         | < 0,01       |  |
|                  | 11*     | 11:15 |           | 1007        | 156,5              | 0                |                      | 13,0       | 0,282        | 0,5            | 0,11             | 0,09            | 0,05            | 2,26           | 2,14         |             | 10,4         | 2,92         | 7,27         | 2,96        | 0,23         | 0,05         | < 0,01       |  |
| esgoto in natura |         |       |           |             |                    |                  |                      |            | 0,020        | 1,74           | 1,12             | 1,39            | 0,96            | 59,7           | 57,7         |             | 6,03         | 3,43         | 116,00       | 24,40       | 0,37         | < 0,05       | < 0,01       |  |

