# UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO CENTRO DE ENERGIA NUCLEAR NA AGRICULTURA

JOÃO PAULO RAMBELLI BIBIAN

Caracterização hidrogeoquímica da microbacia de drenagem do córrego Barra Bonita, São Paulo

> PIRACICABA Estado de São Paulo – Brasil Agosto – 2007

JOÃO PAULO RAMBELLI BIBIAN Biólogo

Caracterização hidrogeoquímica da microbacia de drenagem do córrego Barra Bonita, São Paulo

> Dissertação apresentada ao Centro de Energia Nuclear na Agricultura da Universidade de São Paulo para obtenção do titulo de Mestre em Ciências.

> Área de Concentração: Química na Agricultura e no Ambiente Orientador: Prof. Dr. Jefferson Mortatti

PIRACICABA Estado de São Paulo – Brasil Agosto - 2007 AUTORIZO A REPRODUÇÃO E DIVULGAÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE TRABALHO, POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO, PARA FINS DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE.

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP) Seção Técnica de Biblioteca - CENA/USP

Bibian, João Paulo Rambelli

Caracterização hidrogeoquímica da microbacia de drenagem do córrego Barra Bonita, São Paulo / João Paulo Rambelli Bibian; orientador Jefferson Mortatti. - - Piracicaba, 2007. 194 f : fig.

Dissertação (Mestrado – Programa de Pós-Graduação em Ciências. Área de Concentração: Química na Agricultura e no Ambiente) – Centro de Energia Nuclear na Agricultura da Universidade de São Paulo.

Bacia hidrográfica 2. Poluição de águas naturais 3. Química aquática
Sedimentologia fluvial 5. Uso do solo I. Título

CDU 556.51:504.064

A meus pais Renato Bibian e Maria do Carmo Rambelli Bibian, com muito carinho e gratidão pelo seu infinito amor e incentivo

Dedico

Às minhas irmãs, companheiras desta estrada, Lívia Rambelli Bibian e Mariana Rambelli Bibian

> e a Fabiana de Souza Gouveia, pelo seu amor e dedicação

> > Ofereço

### AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Jefferson Mortatti, amigo e orientador, pela sua dedicação e ensinamentos nesta minha formação

Ao Prof. Dr. Helder de Oliveira pela amizade, dedicação e ajuda na realização dos trabalhos

Aos pesquisadores do Laboratório de Isótopos Estáveis, José Albertino Bendassoli e Paulo César Ocheuze Trivelin pelo apoio dispendido a mim e ótimas condições de trabalho

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo pela bolsa de estudos concedida

Ao Capitão Helio Palmezan, Prof. Dr. Glauber Gava e Biól. Gisele Marconato da ONG – Movimento de Amparo Ecológico (MAE Natureza) pela colaboração logística e financeira durante a execução dos trabalhos de campo

À Jéferson Mello pelo grande auxílio na confecção dos mapas da microbacia

Aos proprietários de sítios na área da microbacia Josefina, Dr. Constantino e Sidney pela colaboração no acesso aos pontos de amostragem localizados em suas propriedades

À prefeitura da estância turística de Barra Bonita e ao Departamento Municipal de Planejamento Urbano e Gestão Ambiental pela valiosa colaboração logística e interesse pela realização deste estudo

Aos companheiros José Aurélio Bonassi, Miguel Luiz Baldessin e Hugo Henrique Batagello pelo auxílio nas análises laboratoriais

Aos amigos do laboratório de Hidrogeoquímica Renato Alessandro Lopes, Alexandre Martins Fernandes, Diego Vendramini, Graziela Meneghel e Murilo Nolasco pelo indiscutível apoio nos trabalhos e pela ótima convivência

Aos colegas do laboratório de Isótopos Estáveis pelo ótimo convívio e apoio

Aos colegas do curso de Pós-graduação do Centro de Energia Nuclear na Agriculura (CENA-USP) pelos momento de descontração e amizade

À Marília Ribeiro Garcia Henyei, pela normatização da referencias bibliográficas e pela amizade, e aos funcionários do setor de Biblioteca pela sua amizade e dedicação no atendimento

Ao Centro de Energia Nuclear na Agricultura, da Universidade de São Paulo (CENA-USP) que possibilitou a realização do curso de mestrado e a todo o corpo docente do CPG/CENA, pelos ensinamentos nesta minha formação

# NASCENTE DO CÓRREGO BARRA BONITA



O córrego Barra Bonita possui sua nascente em um dos poucos remanescentes de maciços florestais presentes em sua bacia de drenagem, que em nada se compara às situações degradantes observadas ao longo de seu curso até a confluência com o rio Tietê.

João Paulo Rambelli Bibian

"As bacias hidrográficas nascem em famílias; níveis aninhados de intimidade. À medida que você sobe um em direção à sua casa, está mais intimamente relacionado ao problema. O grande rio é como sua nação, guardadas às proporções. O lago é seu primo. O riacho é a sua irmã. A lagoa é filho dela. E, na alegria e na tristeza, na doença e na saúde, você está casado com a sua pia".

Michael Parfit, National Geographic

### RESUMO

BIBIAN, J. P. R. Caracterização hidrogeoquímica da microbacia de drenagem do córrego Barra Bonita, São Paulo. 2007. 194 f. Dissertação (Mestrado em Química na Agricultura e no Ambiente) – Centro de Energia Nuclear na Agricultura, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2007.

O estudo da microbacia de drenagem do córrego Barra Bonita, (S: 22º 25' 53,9"; O: 48º 32' 34,8") objetivou a caracterização de seus parâmetros hidrogeoquímicos utilizando-se os modelos de transporte de materiais nas fases dissolvida e particulada para identificar as relações entre os processos de ocupação do solo e qualidade da água. Pelo fato de não existir um zoneamento ambiental no município, este estudo foi pioneiro investigação da qualidade ambiental da microbacia, contribuindo diretamente em futuros planos de conservação e utilização de suas águas superficiais para abastecimento público. O estudo foi conduzido de setembro de 2005 a dezembro de 2006 em quatro córregos principais formadores da microbacia, sendo selecionados oito pontos de amostragem de montante a jusante para coletas de água durante as diferentes fases da hidrógrafa. Além disso, uma amostragem intensiva foi realizada durante um evento de chuva para melhor acompanhamento dos mecanismos de transporte de materiais dissolvidos e particulados. O protocolo analítico empregado neste estudo possibilitou a determinação de variáveis hidrogeoquímicas como vazão, concentração de sedimentos em suspensão e sua caracterização isotópica quanto ao carbono e nitrogênio orgânico particulado, concentração de íons maiores dissolvidos, transporte de material dissolvido e particulado, concentração de metais em solução, sua biodisponibilidade nos sedimentos aquáticos, separação das componentes superficial e subterrâneo no escoamento total da microbacia e mecanismos de aporte difuso e pontual da carga dissolvida e particulada em escalas espaciais e temporais. Com relação ao material dissolvido na microbacia, as espécies químicas apresentaram comportamento de diluição com o aumento das vazões, predominando, portanto os aportes pontuais de carga dissolvida na microbacia. Por outro lado, durante o evento de chuva estudado as concentrações apresentaram aumento em função das vazões, destacando-se a origem superficial das espécies química nestas condições. As espécies químicas predominantes foram o  $HCO_3^-$ ,  $Na^+$  e  $Ca^{2+}$ , as quais estiveram relacionadas tanto à formação geológica da região quanto à aportes pontuais por meio de aplicação de insumos agrícolas como gesso, calcário e vinhaça. A parte agrícola da microbacia apresentou maior contribuição à carga dissolvida transportada durante o período considerado como chuvoso, enquanto os aportes pontuais de efluentes domésticos e de águas urbanas sobressaíram-se durante o período de seca. O material particulado em suspensão apresentou correlacionamento significativo com o incremento das vazões, sendo a parte agrícola a principal responsável pela carga transportada pela microbacia. A caracterização isotópica do material orgânico particulado para o carbono e nitrogênio evidenciou os processos de fracionamento da assinatura isotópica da matriz de plantas C<sub>4</sub> (cana de açúcar) presente na microbacia, estando tais processos mais relacionados à degradação do material orgânico presente no solo, bem como do aporte de poluição originado da parte urbana. Apenas durante eventos de maior escoamento rápido superficial, o carbono orgânico particulado do sedimento em suspensão se aproximou do  $\delta$ ‰ das plantas C<sub>4</sub>. As concentrações de metais dissolvidos foram bastante baixas conforme o esperado, destacando-se o Fe e Al que estiveram mais relacionados ao tipo de solo da região. A biodisponibilidade de metais nos sedimentos aquáticos também foi baixa em relação a bacias hidrográficas mais industrializadas.

Palavras-chave: Carga dissolvida e particulada, Mecanismos de transporte, poluição pontual

### ABSTRACT

BIBIAN, J. P. R. Hydrogeochemistry characterization of the Barra Bonita stream small watershed, São Paulo. 2007. 194 f. Dissertação (Mestrado em Química na Agricultura e no Ambiente) – Centro de Energia Nuclear na Agricultura, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2007.

The study in the Barra Bonita stream small watershed (S: 22° 25' 53,9" and W: 48° 32' 34,8") aimed to characterize its hydrogeochemical parameters by dissolved and particulate material transport models to identify the relations between soil use and water quality. Because there was no longer an environmental zoning in the municipality of Barra Bonita, this study was pioneer on the watershed environmental investigation, which may contribute directly to future conservation plans for the utilization of this water source as public supplying. The study was conducted from September 2005 to December 2006 in four main watershed tributaries where eight sampling points were established, upstream to downstream, for water sampling along with the hidrogram phases. Besides that, an intensive sampling excursion was carried out during a storm event in order to achieve better data about the dissolved and particulate material transport. In this study were analyzed the following hydrogeochemical parameters: discharge, major dissolved ions, suspended sediments concentrations and their isotopic characterization for particulate carbon and nitrogen, dissolved and particulate transport, dissolved metals concentration and the biodisponibility of metal from the bottom aquatic sediments, superficial and sub superficial components of the total discharge and the punctual and diffuse input mechanisms of dissolved and particulate load for spatial and time scales. For the dissolved material in the watershed the major chemical species presented decreased concentrations with the discharge, showing the dominance of punctual input processes in the watershed. On the other hand during the storm flow event the ions concentrations increased with the discharge, showing their superficial origins in this condition. The dominant chemical species were  $HCO_3^-$ ,  $Na^+$  and  $Ca^{2+}$ , which were related to the regional geological formation and punctual input by agriculture like gypsum, liming and stillage. The agricultural area of the watershed presented the major contribution to the transported dissolved load in thee rainy period while the punctual inputs of domestic sewage and urban waters more important in the dry period. The suspended particulate material showed significant correlation with the discharge increasing and the agricultural part was source of the total transported load in the watershed. The isotopic characterization of the particulate organic carbon and nitrogen showed the fractioning processes of the isotopic signature from the C<sub>4</sub> plants (sugarcane) matrix presented in the watershed, which were more related to the soil organic matter mineralization as well as with the pollution input from the urban area Only at high flows periods the particulate organic carbon was to the  $C_4 \delta$ % values. The dissolved metals concentrations were low as previewed, except for Fe and Al that were related to the regional soil types. The metals biodisponibility in the bottom aquatic sediments were also low in relation to more industrialized regions.

Keywords: Dissolved and particulate load, Transport mechanism, Punctual pollution

Figura	Legenda	Pg.
1	Localização da bacia de drenagem do córrego Barra Bonita na UGRHI – TJ conforme divisão hidrográfica do Estado de São Paulo. Fonte: Projeto Qualised/UFSCAR, www.da.ufscar.br/Labs/biogeoquimica/qualised/tietejacare.htm (20/04/05)	34
	Miarahagia da gárraga Parra Ponita a respectives pontos da galeta (P0 P7)	
2	Córrego Riachuelo ou Santa Maria (A), córrego Barra Bonita (B), córrego Conceição e córrego dos Moraes (D). Fonte: Mello (2005)	35
3	Esgoto doméstico de uma parte da cidade de Barra Bonita sendo despejado no córrego Barra Bonita entre os pontos B4 e B2	37
4	Saída da tubulação que canaliza o córrego dos Moraes; Confluência com o córrego Barra Bonita a jusante do ponto B2	37
5	Sub-bacia do córrego Riachuelo ou Santa Maria, cujas margens apresentam pouca ou nenhuma formação florestal de mata ciliar	38
6	Solo exposto em área de reforma de canavial dentro da microbacia e próximo à nascente do córrego Barra Bonita	38
7	Canal de transporte de vinhaça presente na microbacia e próximo à nascente do córrego Riachuelo ou Santa Maria	39
8	Lagoa de armazenamento de vinhaça presente na microbacia do córrego Barra Bonita	39
9	Classes de solo predominantes na área da microbacia do córrego Barra Bonita. Fonte: Mello (2005)	41
10	Precipitações mensais para os municípios de Jaú (SIGRH - 1936 a 1999) e Barra Bonita (Usina – 1999 a 2004 e SIGRH – 1959 a 1997)	42
11	Ponto de coleta B0 apresentando seu leito canalizado e o local de sua confluência com o rio Tietê	43
12	Confluência de águas de galeria na parte urbana e canalizada do córrego Barra Bonita entre os pontos B1 e B0	44
13	Córrego dos Moraes após a sua passagem subterrânea e sua confluência com o córrego Barra Bonita	45
14	Ponto de amostragem B2, local onde se inicia o perímetro urbano da microbacia e uma tubulação de água de galeria a montante do ponto de coleta	45
15	Local de amostragem do ponto B3 próximo a um pasto e com alguma mata ciliar parcialmente preservada	46
16	Lagoa artificial localizada a montante do ponto B3 cuja água é captada por uma usina de açúcar e álcool do município de Barra Bonita	47
17	Local de amostragem do ponto B4 com ausência de mata ciliar	48
18	Aspecto do fundo do leito do córrego Barra Bonita no ponto de amostragem B4, com a presença de seixos, fragmentos mais grosseiros de rocha e pequena quantidade de sedimentos finos	48
19	Ponto de amostragem B5 localizado no córrego Riachuelo	49
20	Características do leito do córrego Barra Bonita em sua parte agrícola próximo ao ponto de amostragem B6 (A); Canais com água oriunda do córrego Barra Bonita encontrados em algumas propriedades rurais na microbacia (B)	50

# LISTA DE FIGURAS

21	Escoamento superficial da água da nascente sobre estrada de terra próxima ao ponto de amostragem B7	50
22	Sistema de filtragem manual à vácuo (A), microtitulação de Gram (B), Cromatógrafo DIONEX-ICS90 (C) e linha de AVS (D)	54
23	Micromolinete utilizado para medição das velocidades médias do fluxo da água nos pontos de amostragem	55
24	Determinação das distâncias entre a trena e o fundo do leito dos córregos para caracterização da seção dos pontos	56
25	Seção do ponto B0 considerada no cálculo da área. Largura da lâmina d'água (largura), profundidade da coluna d' água (H), velocidades de fluxo medidas (P1, P2 e P3); Margem esquerda (ME) e margem direita (MD)	66
26	Tubulação localizada na parte final do córrego dos Moraes, antes de sua confluência com B2 e identificado como ponto B1; Diâmetro da tubulação (D), largura da lamina d'água (l), velocidade média da água (P)	67
27	Seções transversais consideradas para a determinação das vazões no ponto B2. Margem esquerda (ME) e margem direita (MD), em 21/09/2005 e 07/12/2006	68
28	Seção transversal considerada para determinação das vazões no ponto de amostragem B3. Margem esquerda (ME) e margem direita (MD), em 21/09/2005 e 21/05/2006	69
29	Seção transversal considerada para determinação das vazões no ponto de amostragem B4. Margem esquerda (ME) e margem direita (MD), em 21/09/2005 e 21/05/2006	70
30	Ponto de amostragem B5 e respectiva Figura geométrica utilizada para determinação da área da seção; bases dos trapézio (B e b), Altura (H), lados do retângulo (L e l), ponto de medida da velocidade média (P)	71
31	Ponto de amostragem B6 e respectiva Figura geométrica utilizada na determinação da área da seção	71
32	Cano enterrado em uma encosta drenando a água da nascente do córrego da Conceição (ponto de amostragem B7)	72
33	Erro analítico relativo ao equilíbrio iônico entre cátions e anions analisados nas amostras de água da microbacia do córrego Barra Bonita, período de 21/09/2005 a 07/12/2006.	76
34	Relacionamento entre a soma cátions ( $\Sigma^+$ ) e anions ( $\Sigma^-$ ) para as amostras de água da microbacia do córrego Barra Bonita, período de 21/09/2005 a 07/12;2006	76
35 (A e B)	Porcentagens relativas ao TDS das principais espécies químicas dissolvidas nos pontos de amostragem, período de 21/09/2005 a 07/12/2007. <i>Contibua</i>	78, 79
36	Variação sazonal das concentrações das espécies químicas dissolvidas e vazões observadas no ponto B0; período de seca (S) e chuvoso (Ch)	82
37	Variação sazonal das concentrações das espécies químicas dissolvidas e vazões observadas no ponto B1; período de seca (S) e chuvoso (Ch)	83
38	Variação sazonal das concentrações das espécies químicas dissolvidas e vazões observadas no ponto B2; período de seca (S) e chuvoso (Ch)	85
39	Variação sazonal das concentrações das espécies químicas dissolvidas e vazões observadas no ponto B3; período de seca (S) e chuvoso (Ch)	86
40	Variação sazonal das concentrações das espécies químicas dissolvidas e vazões observadas no ponto B4; período de seca (S) e chuvoso (Ch)	88
41	Variação sazonal das concentrações das espécies químicas dissolvidas e vazões observadas no ponto B5; período de seca (S) e chuvoso (Ch)	89
42	Variação sazonal das concentrações das espécies químicas dissolvidas e vazões observadas no ponto B6; período de seca (S) e chuvoso (Ch)	91
43	Variação sazonal das concentrações das espécies químicas dissolvidas e vazões observadas no ponto B7; período de seca (S) e chuvoso (Ch)	92
44	Variação espacial das concentrações dos principais cátions e ânions, além do SiO <sub>2</sub> ao longo da microbacia do córrego Barra Bonita; agosto e dezembro/2006	94
45 (A e B)	Relacionamento concentração-vazão para $Na^+$ nos pontos de amostragem para o período $21/09/2005$ a $07/12/2006$	97, 98
46	Relacionamento concentração-vazão para $Mg^{2+}$ nos pontos de amostragem para o período $21/09/2005$ a $07/12/2006$ .	99, 100
47	Relacionamento concentração-vazão para $K^+$ nos pontos de amostragem para o período 21/00/2005 a 07/12/2006	100
(A e B)	21/07/2005 a V//12/2000.	102

48 (A e B)	Relacionamento concentração-vazão para $Ca^{2+}$ nos pontos de amostragem para o período $21/09/2005$ a $07/12/2006$ .	104, 105
$\begin{array}{c} (49) \\ (A \in B) \end{array}$	Relacionamento concentração-vazão para $NH_4^+$ nos pontos de amostragem para o período $21/09/2005$ a $07/12/2006$ .	106, 107
$\begin{array}{c} (\mathbf{A} \mathbf{e} \mathbf{B}) \\ \hline 50 \\ (\mathbf{A} \mathbf{e} \mathbf{B}) \end{array}$	Relacionamento concentração-vazão para Cl <sup>-</sup> nos pontos de amostragem para o período 21/09/2005 a 07/12/2006.	108,
$\begin{array}{c} (\mathbf{A} \circ \mathbf{B}) \\ 51 \\ (\mathbf{A} \circ \mathbf{B}) \end{array}$	Relacionamento concentração-vazão para $NO_3^-$ nos pontos de amostragem para o período $21/09/2005$ a $07/12/2006$ .	111,
$\begin{array}{c} (A \in B) \\ 52 \\ (A \circ B) \end{array}$	Relacionamento concentração-vazão para $PO_4^{3-}$ nos pontos de amostragem para o período $21/09/2005 a 07/12/2006$	112
$\begin{array}{c} (A e B) \\ 53 \\ (A - B) \end{array}$	Relacionamento concentração-vazão para $HCO_3^-$ nos pontos de amostragem para o período $21/09/2005 \approx 0.7/12/2006$	114
(A e B) 54	Relacionamento concentração-vazão para $SO_4^{2-}$ nos pontos de amostragem para o período $21/00/2005 \circ 07/12/2006$	116
(A e B) 55	Relacionamento concentração-vazão para $SiO_2$ nos pontos de amostragem para o período	119 120,
(A e B)	21/09/2005 a 0 //12/2006.     Diagramas ternários de cátions e anions para as cargas dissolvidas dos pontos de amostragem	121
57	dos córregos Barra Bonita, Riachuelo, Conceição e Moraes, período 21/09/2005 a 07/12/2006 Concentrações dos principais metais dissolvidos na microbacia de drenagem do córrego para os	120
58	variação espacial das concentrações e transporte da carga total dissolvida nos pontos da microbacia do córrego Barra Bonita	131
59	Variação espacial dos valores de transporte (kg d <sup>-1</sup> ) para o Na <sup>+</sup> , K <sup>+</sup> , Mg <sup>2+</sup> e Ca <sup>2+</sup> nos pontos da microbacia do córrego Barra Bonita em agosto e dezembro/2006	132
60	Variação espacial dos valores de transporte (kg d <sup>-1</sup> ) para o Cl <sup>-</sup> , NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> , SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> e SiO <sub>2</sub> nos pontos da microbacia do córrego Barra Bonita em agosto e dezembro/2006	133
61 (A e B)	Modelos de distribuição para os sedimentos finos em suspensão em função das vazões observadas, período de 21/09/2005 a 07/12/2006	139, 140
62 (A e B)	Variação sazonal das concentrações de sedimentos finos em suspensão (Fss) para os pontos de amostragem da microbacia do córrego Barra Bonita, período 21/09/2005 a 07/12/2006	141, 142
63	Variação espacial das concentrações de Fss ao longo dos pontos de amostragem, período 21/09/2005 a 07/12/2006	145
64	Variação espacial do transporte de sedimentos finos em suspensão nos pontos da microbacia, período agosto e dezembro/2006	146
65	Variabilidade sazonal das concentrações e valores isotópicos para o COP e NOP no ponto B0 para o período de 21/09/2005 a 07/12/2006	151
66	Variabilidade sazonal das concentrações e valores isotópicos para COP e NOP no ponto B1 para o período 21/09/2005 a 07/12/2006	153
67	Variabilidade sazonal das concentrações e valores isotópicos para COP e NOP no ponto B2 para o período 21/09/2005 a 07/12/2006	153
68	Variabilidade sazonal dos valores isotópicos do $\delta^{13}$ C e do $\delta^{15}$ N nos ponto B2, B3 e B4 durante o período de 21/09/2005 a 07/12/2006	154
69	Variabilidade sazonal das concentrações e valores isotópicos para COP e NOP no ponto B3 para o período 21/09/2005 a 07/12/2006	155
70	Variabilidade sazonal das concentrações e valores isotópicos para COP e NOP no ponto B4 para o período 21/09/2005 a 07/12/2006	155
71	Determinação da seção transversal para o período de coleta intensiva, dia 06/12/2006	159
72	Ponto B2 em 07/12/2006 apresentando alta concentração de sedimentos em suspensão	159
73	Seção transversal considerada para a determinação das vazões no ponto B2 em 06/12/2006. Margem esquerda (ME) e margem direita (MD)	159
74	Relacionamento entre a soma cátions ( $\Sigma^+$ ) e anions ( $\overline{\Sigma^-}$ ) para as amostras de água da microbacia do córrego Barra Bonita, período de 6 a 13/12/2006	163
75	Porcentagens relativas ao TDS das principais espécies químicas dissolvidas no ponto	163

	de amostragem B2, período de 6 a 13/12/2006	
76	Variação temporal, base horária, das concentrações das espécies químicas dissolvidas e vazões observadas no ponto de amostragem B2, período de 6 a 13/12/2006.	164
77	Relacionamento concentração-vazão para as espécies químicas no ponto de	166,
(A e B)	amostragem B2 durante o período de amostragem intensiva	167
78	Relacionamento concentração-vazão para os sedimentos finos em suspensão nas amostras de água coletadas no período de 6 a 13/12/2006	171
79	Variação temporal, na base horária, das concentrações de Fss observadas nas amostras de águas e valores de vazão medidos, período 6 a 13/12/2006	172
80	Relacionamento entre COP e NOP nos sedimentos em suspensão para o córrego Barra Bonita no ponto de amostragem B2, período 6 a 13/12/2006	174
81	Variação temporal na base horária para dos valores isotópicos de $\delta^{13}$ COP e $\delta^{15}$ NOP, concentrações de carbono orgânico particulado (COP) e nitrogênio orgânico particulado (NOP) e relacionamento concentração-vazão para COP e NOP no período de 6 a 13/12/2006	175
82	Separação de hidrografas do córrego Barra Bonita nos reservatórios superficial rápido (Qr) e subterrâneo (Qn) usando filtros numéricos	176

#### Tabela Legenda Pg. Alguns dados físicos dos córregos Barra Bonita, Conceição, Riachuelo ou Santa Maria, Moraes 1 36 e da microbacia como um todo. Fonte: Mello (2005) Localização dos pluviômetros utilizados na caracterização do regime hidrológico da 2 microbacia. Fontes: SIGRH (2005), http://www.sigrh.sp.gov.br/cgi-bin/bdhm.exe/plu. (20 de 42 abril de 2005) e COSAN Usina da Barra Concentrações (mg L<sup>-1</sup>) das principais espécies químicas dissolvidas nas amostras de água da 74. 3 microbacia do córrego Barra Bonita, período de 21/09/2005 a 07/12/2006.; Média normalizada 75 pela vazão (MNQ). Valores nulos referem-se a concentrações abaixo do nível de detecção Matriz dos coeficientes de correlação entre as principais espécies químicas dissolvidas no 4 ponto de amostragem B0, período 21/09/2005 a 07/12/2006. Sólidos totais dissolvidos (TDS), 123 condutividade elétrica (Cond) e vazão (Q) Matriz dos coeficientes de correlação entre as principais espécies químicas dissolvidas no ponto de amostragem B1, período 21/09/2005 a 07/12/2006. Sólidos totais dissolvidos (TDS), 5 124 condutividade elétrica (Cond) e vazão (Q) Matriz dos coeficientes de correlação entre as principais espécies químicas dissolvidas no 6 ponto de amostragem B2, período 21/09/2005 a 07/12/2006. Sólidos totais dissolvidos (TDS), 124 condutividade elétrica (Cond) e vazão (Q) Matriz dos coeficientes de correlação entre as principais espécies químicas dissolvidas no 7 ponto de amostragem B3, período 21/09/2005 a 07/12/2006. Sólidos totais dissolvidos (TDS), 125 condutividade elétrica (Cond) e vazão (Q) Matriz dos coeficientes de correlação entre as principais espécies químicas dissolvidas no ponto de amostragem B4, período 21/09/2005 a 07/12/2006. Sólidos totais dissolvidos (TDS), 8 125 condutividade elétrica (Cond) e vazão (Q) Matriz dos coeficientes de correlação entre as principais espécies químicas dissolvidas no 9 ponto de amostragem B5, período 21/09/2005 a 07/12/2006. Sólidos totais dissolvidos (TDS), 126 condutividade elétrica (Cond) e vazão (Q) Matriz dos coeficientes de correlação entre as principais espécies químicas dissolvidas no 10 ponto de amostragem B6, período 21/09/2005 a 07/12/2006. Sólidos totais dissolvidos (TDS), 126 condutividade elétrica (Cond) e vazão (Q) Matriz dos coeficientes de correlação entre as principais espécies químicas dissolvidas no 11 ponto de amostragem B7, período 21/09/2005 a 07/12/2006. Sólidos totais dissolvidos (TDS), 127 condutividade elétrica (Cond) e vazão (Q) Concentrações de metais dissolvidos na microbacia do córrego Barra Bonita nos pontos 12 129 estudados, período 21/09/2005 a 07/12/2006. Os valores em branco referem-se a concentrações abaixo do limite de detecção Valores de transporte total e específico das principais espécies químicas dissolvidas no ponto de amostragem B0, total anual e para dois períodos considerados seco e chuvoso. Transporte 13 total em kg d<sup>-1</sup> (Transp. total) e Transporte específico em kg d<sup>-1</sup> km<sup>-2</sup> (Transp. Esp.), 134 concentração média das espécies químicas no ponto B0 (Cf), transporte específico (Transp. Esp.) Valores de vazão em L s<sup>-1</sup> (Q) e sedimentos finos em suspensão em mg $L^{-1}$ (Fss) para todos os 14 pontos estudados para o período de 15/09/2006 a 07/12/2006. Média normalizada pela vazão 136 (MNO) Concentrações de metais, sulfetos voláteis ácidos e razão AVS/SEM para os sedimentos dos 147 15 pontos estudados em 21/09/2005. Resultados químicos (mg L<sup>-1</sup>) e isotópicos ( $\delta$ %) para as espécies carbono orgânico particulado 16 150 (COP) e nitrogênio orgânico particulado (NOP) para os pontos B0, B1, B2, B3 e B4, durante o período de 21/09/2005 a 07/12/2006 Dias e horários de amostragens, horas acumuladas, altura da lâmina d'água, área da seção, 160 17 vazão, condutividade elétrica, temperatura, oxigênio dissolvido e pH para cada coleta realizada durante o período de (06 a 13/12/2006) Concentrações em mg L<sup>-1</sup> das principais espécies químicas em solução observadas para o ponto 18 162 B2 no período de 6 a 13/12/2006. Média normalizada pela vazão (MNQ) Valores de transporte total e específico das principais espécies químicas dissolvidas no ponto 19 170 de amostragem B2, período de 6 a 13/12/2006. Concentração média da espécie química (Cf) Valores de concentração para o carbono e nitrogênio particulado, COP e NOP, respectivamente 20 173 e concentrações isotópicas do $\delta^{13}$ C e $\delta^{15}$ N, período de 6 a 13/12/2006

### LISTA DE TABELAS

1. INTRODUÇÃO	16
2. REVISÃO DA LITERATURA	21
2.1. Hidrogeoquímica de grandes bacias hidrográficas	21
2.2. Hidrogeoquímica de médias bacias hidrográficas	
2.3. Hidrogeoquímica de microbacias hidrográficas	
3. ÁREA DE ESTUDO	
3.2. Caracterização geral da microbacia do córrego Barra Bonita	
3.2.1. Caracterização geológica	41
3.2.2. Solo	41
3.2.3. Vegetação	
3.2.4. Precipitação	42
3.3. Caracterização dos pontos de amostragem	44
3.3.2. Ponto de amostragem B0	44
3.3.3. Ponto de amostragem B1	45
3.3.4. Ponto de amostragem B2	46
3.3.5. Ponto de amostragem B3	47
3.3.6. Ponto de amostragem B4	48
3.3.7. Ponto de amostragem B5	49
3.3.8. Ponto de amostragem B6	50
3.3.9. Ponto de amostragem B7	51
4. MATERIAIS E MÉTODOS	
4.1. Materiais	
4.2. Desenvolvimento metodológico	53
4.2.1. Protocolo de amostragem	53
4.2.2. Protocolo analítico	54
4.3. Caracterização hidroquímica fluvial	55
4.3.1. Hidrologia e parâmetros físico-químicos	55
4.3.2. Concentrações das amostras fluviais e equilíbrio iônico	57
4.3.3. Variabilidade sazonal das concentrações de solutos	59
4.3.4. Variabilidade espacial das concentrações	59
4.3.5. Relacionamento concentração-vazão: modelos de distribuição	59
4.3.6. Matriz dos coeficientes de correlação	60

# SUMÁRIO

4.3.7. Diagramas ternários aplicados às águas fluviais	60
4.3.8. Metais dissolvidos	61
4.3.9. Transporte fluvial de solutos: variabilidade sazonal e espacial	61
4.4. Dinâmica do sedimento fino em suspensão	62
4.4.1. Relacionamento concentração-vazão: modelos de distribuição	62
4.4.2. Variabilidade temporal das concentrações de Fss	62
4.4.3. Variabilidade espacial das concentrações de Fss	62
4.4.4. Transporte de sedimentos em suspensão: variabilidade sazonal e espacial	63
4.5. Potencial de disponibilidade de metais pesados em sedimentos de fundo	63
4.6. Caracterização isotópica do material orgânico particulado	64
4.7. Análise de um hidrograma de cheia	64
4.8. Separação de hidrógrafas	65
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	67
5.1. Caracterização hidroquímica fluvial	67
5.1.1. Hidrologia e parâmetros físico-químicos	67
5.1.2. Concentrações das amostras fluviais e equilíbrio iônico	74
5.1.3. Variabilidade sazonal da concentração dos solutos	81
5.1.4. Variabilidade espacial das concentrações	94
5.1.5. Relacionamento concentração-vazão: modelos de distribuição	96
5.1.6. Matriz dos coeficientes de correlação	123
5.1.7. Diagramas ternários aplicados às águas fluviais	128
5.1.8. Metais dissolvidos	129
5.1.9. Transporte fluvial de solutos: variabilidade sazonal e espacial	131
5.2. Dinâmica do sedimento fino em suspensão	135
5.2.1. Relacionamento concentração-vazão: modelos de distribuição	135
5.2.2. Variabilidade temporal das concentrações de Fss	142
5.2.3. Variabilidade espacial das concentrações de Fss	145
5.2.4. Transporte fluvial dos sedimentos em suspensão: variabilidade sazonal e espacial.	146
5.3. Potencial de disponibilidade de metais pesados em sedimentos de fundo	148
5.4. Caracterização química e isotópica de carbono e nitrogênio	149
5.4.1.Variabilidade temporal	152
5.4.1.1. Ponto de amostragem B0	152
5.4.1.2. Ponto de amostragem B1	153
5.4.1.3. Ponto de amostragem B2	154

5.4.1.4. Ponto B3	155
5.4.1.5. Ponto B4	156
6. ANÁLISE DE UM HIDROGRAMA DE CHEIA	159
6.1. Concentrações das amostras fluviais e equilíbrio iônico	162
6.2. Variabilidade temporal das concentrações de solutos	164
6.4. Transporte fluvial de solutos	169
6.5. Dinâmica do sedimento fino em suspensão (Fss)	171
6.6. Caracterização química e isotópica de carbono e nitrogênio particulado	173
6.7. Separação do hidrograma de cheia	177
7.CONCLUSÕES	178
ANEXO A	186
ANEXO B	187
ANEXO C	
ANEXO D	
8. REFERÊNCIAS	

### 1. INTRODUÇÃO

A unidade de estudo denominada bacia hidrográfica ou bacia de drenagem compreende os atributos físicos, químicos e biológicos do ecossistema terrestre de uma determinada região. Está limitada topograficamente pelas curvas de nível do terreno, desencadeando a convergência das águas precipitadas ou de corpos d'água superficiais localizados dentro deste limite para um canal de drenagem principal (rio, córrego, ribeirão) (SWAMI; MATTOS, 1975). O termo microbacia se refere apenas às dimensões espaciais da região de estudo, conservando semelhantes relações com os processos hidrogeoquímicos observados em estudos de grandes bacias.

A escolha de uma bacia hidrográfica, qualquer que seja sua dimensão espacial, em estudos para mitigar a ocupação do solo por ações antrópicas, reflete a preocupação em se determinar as inter-relações dos atributos físicos, químicos e biológicos da área de estudo. Segundo Odum (1988), o estudo da bacia hidrográfica como um todo e não de seus atributos isolados devem ser considerados quando se trata de avaliar os impactos decorrentes da ocupação de sua área pelos interesses humanos. Da mesma forma, Jenkins, Peters e Rodhe (1994) consideraram que qualquer bacia hidrográfica pode ser considerada como unidade ideal para estudo, porque seus cursos de água refletem o resultado de toda a ciclagem biogeoquímica que ocorre no seu entorno. Portanto, torna-se evidente que independente da dimensão espacial de uma microbacia, a caracterização físico-química de suas águas, através de um monitoramento contínuo, pode evidenciar importantes alterações naturais ou antrópicas que estejam ocorrendo dentro de seus limites.

Metodologias referentes ao controle físico-químico das águas e ao transporte de material em suspensão em uma bacia hidrográfica se constituem no monitoramento hidrogeoquímico, o qual considera os efeitos globais e locais das alterações naturais ou antrópicas ocorridas no interior da bacia em estudo, tanto a níveis qualitativos quanto quantitativos (MORTATTI, 1995). Para tal, alguns importantes parâmetros como as perdas de solo e o perfil de alterações das rochas devem ser analisados para melhor compreensão da dinâmica da área de estudo.

De acordo com as dimensões e alterações ocorridas em uma bacia hidrográfica, os objetivos do monitoramento hidrogeoquímico podem ser diversos. Em grandes bacias hidrográficas, como a Amazônica, do rio Congo e rio Niger, onde os processos naturais de intemperismo químico e mecânico e transporte de material são pouco influenciados pelas atividades humanas, um grande número de pesquisas de longa duração foram realizadas, sobretudo devido à influência, em nível global, dos processos naturais ocorridos nessas bacias. Entre estes estudos podem ser citados os referentes ao seqüestro de CO<sub>2</sub> solo/atmosférico consumido durante os processos de intemperismo químico das rochas (erosão química) que induzem a formação dos solos (PROBST et al., 1992, PROBST; MORTATTI; TARDY, 1994; MORTATTI; PROBST, 1998, 2003; BOEGLIN; PROBST, 1998), balanço entre perda (erosão mecânica) e formação de solos (MORTATTI; VICTORIA; TARDY, 1997; MORTATTI, 1995; BOEGLIN; MORTATTI; TARDY, 1997) e o transporte de material particulado e de sais dissolvidos dos continentes para os oceanos (MARTINELLI et al., 1989; MORTATTI; PROBST; FERREIRA, 1992; MORTATTI; PROBST; TARDY, 1994; TARDY; BUSTILLO; BOEGLIN, 2004; TARDY et al., 2005).

Bacias hidrográficas consideradas de médio porte como as do rio Tietê e Piracicaba, no Brasil, entre outras no mundo, tem sido objeto de estudos hidrogeoquimicos, porém os processos naturais de intemperismo químico e mecânico já possuem uma componente antropica de interferência, tanto pela ocupação dos solos para fins agrícolas e urbanos, quanto o despejo de efluentes urbanos e industriais nos corpos d'água. Bortoletto Junior, (2004), Bortoletto Junior, Mortatti e Probst (2002) e Mortatti, Probst e Bortoletto Junior (2003), forneceram importantes informações a respeito de processos de erosão química e mecânica desta região e da qualidade das águas destes rios, procurando distinguir os aportes naturais de espécies químicas dissolvidas provenientes da erosão química, daqueles originados pelas atividades antrópicas nestas bacias.

Os estudos hidrogeoquímicos em microbacias são escassos no Brasil, sobretudo em bacias degradadas e relativamente urbanizadas como a do córrego Barra bonita. Trabalhos como os de Lima (1988), Vital, Lima e De Camargo (1999) e Ranzine e Lima (2002) utilizaram microbacias experimentais dentro de florestas plantadas com o objetivo de se avaliar as relações entre o seu comportamento hídrico e o transporte/perda de solo agriculturável e nutrientes. Entretanto, esses trabalhos tiveram apenas um enfoque hidroquímico, não contemplando uma avaliação da componente geológica das microbacias, que é um parâmetro fundamental para estudos de transporte de material dissolvido.

Microbacias hidrográficas não experimentais, sobretudo as presentes em pequenos municípios, acabam não tendo suas águas utilizadas para o abastecimento público devido a suas pequenas vazões. Especificamente na unidade de gerenciamento de recursos hídricos 13 (Tietê-Jacaré) do estado de São Paulo, onde está localizada a microbacia do córrego Barra Bonita, apenas 30% do municípios pertencentes a esta unidade possuem algum tipo de tratamento dos efluentes urbanos, o que contribui para o uso destas pequenas microbacias como corpos receptores de esgoto (CETESB, 2005). Grande parte dos municípios faz ainda o uso de águas subterrâneas para abastecimento de sua população, relegando a importância do monitoramento ambiental de suas águas superficiais e o descaso com a preservação destes mananciais

Mediante o exposto, a caracterização hidrogeoquímica das águas de uma bacia hidrográfica configura-se como uma ferramenta metodológica útil para o estudo destes ecossistemas, sobretudo quando os objetivos estão relacionados à avaliação de alterações que afetam diretamente a sociedade, como a poluição hídrica e erosão de solos agriculturáveis. Portanto, a área de estudo aqui proposta à microbacia de drenagem do córrego Barra Bonita, localizada no município de Barra Bonita, São Paulo, cuja área encontra-se extremamente modificada de suas características originais devido, principalmente, ao plantio extensivo de cana-de-açúcar (70%) e ocupação urbana desordenada.

Um dos problemas visualizados em termos de degradação e perigo à saúde humana baseia-se no fato de que o local de desembocadura das águas dessa microbacia, o reservatório de Bariri (rio Tietê), é utilizado para fins de subsistência de moradores de baixa renda do município e lazer como a pesca, esportes náuticos e turismo. O córrego Barra Bonita, ao desembocar no reservatório de Bariri, deposita os rejeitos "in natura" do município de Barra Bonita, recebidos ao atravessar sua zona urbanizada, assim como os sedimentos trazidos da zona rural devido aos processos de erosão mecânica, estes agravados pelo estado crítico de conservação em que se encontram os córregos da microbacia. É importante salientar que o título de estância turística do município foi conferido pelo estado em 1979, refletindo a múltipla utilização das águas deste reservatório.

Além disso, o município capta 100% de sua água para abastecimento público através dos aqüíferos Serra Geral e Guarani (formação Botucatu) (IPT, 2000) e, dependendo do grau de poluição apresentado pela microbacia, esta poderá afetar a qualidade destes mananciais subterrâneos

Deste modo, a caracterização hidrogeoquímica da microbacia do córrego Barra Bonita, através do estudo dos materiais dissolvidos e particulados transportados, vem colaborar no entendimento dos processos de ocupação do solo e sua relação com a qualidade e disponibilidade de água a médio e longo prazo na microbacia, assim como fornecer subsídios para averiguações do seu grau de degradação.

O presente estudo se mostra harmonizado com o modelo de gestão dos recursos hídricos, por meio de comitês de bacias, conforme a legislação paulista, os quais por sua vez

possuem sua ação focalizada na gestão dos recursos hídricos localizados em suas microbacias constituintes, além de delegar aos municípios a gestão de águas de interesse exclusivamente local (lei 7663 de 30/12/1991 do Estado de São Paulo).

O objetivo do presente trabalho foi a caracterização de parâmetros hidrogeoquímicos da microbacia do córrego Barra Bonita, utilizando-se os modelos de transporte de materiais nas fases dissolvida e particulada para identificar as relações entre os processos de ocupação do solo e qualidade da água.

### 2. REVISÃO DA LITERATURA

Ecossistemas naturais que estão sob diversos tipos de ocupação intensiva, industrial ou agrícola, podem ser avaliados por diferentes metodologias que utilizam a bacia hidrográfica como unidade de estudo (MORTATTI, 1995). A caracterização físico-química de águas fluviais e seu relacionamento com as características geológicas das bacias hidrográficas têm sido utilizados em várias bacias de drenagem do mundo como parâmetros que configuram e controlam processos erosivos químicos e mecânicos. Os trabalhos aqui revisados são apresentados de modo a caracterizar os estudos realizados em bacias hidrográficas de variadas escalas espaciais, com diferentes características geoclimáticas e sob condições naturais e antropizadas.

### 2.1. Hidrogeoquímica de grandes bacias hidrográficas

Stallard e Edmond (1981, 1983 e 1987) publicaram uma serie de artigos sobre os aspectos hidrológicos e geoquímicos da bacia Amazônica que contribuíam para a carga de material dissolvido presentes nas águas desta bacia. No primeiro deles, a contribuição atmosférica por meio da precipitação foi avaliada quanto a sua participação na carga dissolvida das espécies químicas nos picos de cheia da bacia. A química do material removido da atmosfera por meio da precipitação apresentou características semelhantes às de suas fontes de origem, podendo ser evidenciado a contribuição dos aerossóis marinhos neste compartimento, sobretudo em relação às espécies químicas Na<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup> e Cl<sup>-</sup>. Com relação às espécies químicas PO4<sup>3-</sup>, K<sup>+</sup>, SO4<sup>2-</sup> e N-(NO3<sup>-</sup> + NO2<sup>-</sup>) presentes nas chuvas, estas tiveram sua origem determinada pelos processos ocorridos no compartimento terrestre da bacia, como emissões biológicas, queimadas e poeira. A partir da zona costeira da bacia em direção a sua região à montante, foi verificado o declínio da concentração de Na nas precipitações, sugerindo uma contribuição predominantemente marinha para esta espécie química.

O relacionamento entre as espécies químicas dissolvidas na bacia Amazônica e as ocorrências geológicas na região, bem como as correções pela química das chuvas, foi realizado por Stallard e Edmond (1983). A denudação química das formações geológicas presentes nesta região e o aporte de sólidos dissolvidos nos corpos d'água foram caracterizados pelo tipo de processo envolvido, isto é, aqueles limitados pela susceptibilidade ao intemperismo químico (weathering limited) dos diferentes tipos de rochas, e aqueles limitados pela capacidade de transporte das sub-bacias dos produtos de intemperismo (transport limited). Em áreas limitadas pelo transporte, o aporte de espécies químicas foi proporcional à área exposta ao processo de erosão química, ocorrendo pequeno fracionamento entre as concentrações das espécies químicas presentes nas rochas e em solução. Com relação às regiões limitadas pelo intemperismo, o aporte de espécies químicas esteve relacionado tanto com a área exposta aos processos erosivos quanto à susceptibilidade a este processo das diferentes formações rochosas presentes numa região específica, o que promoveu um maior fracionamento entre as concentrações das espécies químicas presentes na rocha e em solução. As razões entre as concentrações das espécies químicas dissolvidas e sua relação com os balanços estequiométricos das reações de intemperismo para diferentes minerais foram realizadas para caracterização das fontes de material dissolvido nas sub-bacias amostradas, sendo  $(Na^+ + K^+)/Cl^- e (Ca^{2+} + Mg^{2+}/HCO_3^- + SO_4^{2-})$  utilizados para rochas evaporíticas e,  $K^{+}/((Na^{+}-Cl^{-})+K^{+})$  para rochas silicatadas.

Os aspectos químicos do processo de erosão química das formações rochosas silicatadas e carbonáticas da bacia Amazônica foram analisados por Stallard e Edmond (1987) a partir das razões entre os produtos de alteração de rochas observados nas águas da bacia. Tais relacionamentos foram tidos como mais simples para as águas provenientes de regiões com formações carbonáticas, pois tais formações são erodidas completamente para a fase dissolvida, apresentando razão (Ca<sup>2+</sup> + Mg<sup>2+</sup>/HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>) próxima a 1 conforme o verificado na

estequiometria da reação de diluição da dolomita. Com relação aos produtos de intemperismo das regiões onde há o predomínio de rochas silicatadas, tais relacionamentos são prejudicados pelas varias fases sólidas formadas durante a hidrólise dos minerais primários silicatados. A hidrólise destes minerais é dependente da disponibilidade de prótons em solução, geralmente originários de ácidos carbônico e orgânico, onde os metais alcalinos e terrosos, sílica, ferro e alumínio são deslocados para a solução. Para a erosão química de silicatos em regiões tropicais, a razão entre os produtos de intemperismo HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>: SiO<sub>2</sub> é da ordem de 1:2, o que reflete a predominância da formação de kaolinita nestas regiões.

Martinelli et al. (1989) procuraram quantificar de maneira precisa o transporte total de material dissolvido lançado no oceano Atlântico pela bacia Amazônica, dada à importância global deste sistema. O fluxo de massa final observado no estudo foi de 270 x 10<sup>6</sup> t a<sup>-1</sup>, valor este que colocou o rio Amazonas como o maior transportador de elementos dissolvidos do mundo. A análise detalhada dos transportes das espécies químicas Ca<sup>2+</sup> e SiO<sub>2</sub>, evidenciou seu relacionamento com a base geológica da bacia, sendo sua origem atribuída à dissolução de silicatos. Por outro lado, os rios amazônicos que tiveram taxa de exportação de alcalinidade mais elevada apresentaram maior contribuição das formações carbonáticas para as espécies químicas Ca<sup>2+</sup> e Mg<sup>2+</sup>. O rio Madeira, com suas cabeceiras nos Andes Bolivianos, contribuiu com o maior fluxo de material dissolvido entre os tributários, o que ressaltou a influência Andina na origem de material dissolvido transportado pela bacia Amazônica ao oceano.

As águas do rio Congo e Ubangi foram amostradas mensalmente por Probst et al. (1992) para determinação das variações sazonais de seus parâmetros físico-químicos e fluxos anuais de material dissolvido. Em ambos, a carga inorgânica dissolvida foi composta principalmente por  $HCO_3^-$  e SiO<sub>2</sub>, não apresentando variação com o tempo (anual). Devido à presença de rochas carbonáticas Pré-cambrianas na bacia do rio Ubangi, as proporções de  $HCO_3^-$  e Ca<sup>2+</sup> foram maiores que as do rio Congo. O comportamento das concentrações de

cátions e anions em função das vazões observadas foi comparado com suas respectivas curvas de diluição teórica. No rio Congo evidenciou-se que as concentrações de solutos foram apenas diluídas pelo aumento das vazões, enquanto que para o rio Ubangi, o maior distanciamento da curva de concentração com relação à de diluição teórica indicou um maior aporte de solutos, sobretudo pelas águas superficiais, durante o aumento de sua hidrografa.

O fluxo global de CO<sub>2</sub> atmosférico consumido em 100 anos durante os processos de intemperismo das rochas foi determinado por Probst e Amiotte-Suchet (1992) a partir de um modelo de regressão múltipla. Na elaboração do modelo foram relacionados alguns fatores ambientais (vegetação, altitude, área de drenagem, culturas, intensidade de drenagem, temperatura, relevo e densidade das rochas) das 45 maiores bacias hidrográficas do mundo e o transporte de HCO<sub>3</sub> pelos seus respectivos rios e, a sua concentração em relação aos dados de drenagem. A drenagem foi o fator ambiental que mais influenciou no fluxo de HCO<sub>3</sub>, apresentando variações de acordo com a latitude, ou seja, valores máximos para ambos no equador e zonas temperadas e, mínimos nos trópicos e zonas polares. Por outro lado, as concentrações de HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> apresentaram diminuição em relação à intensidade da drenagem causada pelo fator de diluição. Através das equações que relacionaram as concentrações e fluxos de HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> com a drenagem e, aliado a dados recentes de literatura que estimaram a contribuição do CO<sub>2</sub> atmosférico no fluxo desta espécie química nos rios, foi possível calcular uma nova equação que pudesse relacionar o fluxo de  $CO_2$  atmosférico com a drenagem. Deste modo, para uma drenagem global média estimada em 266 mm  $a^{-1}$ , o fluxo de CO<sub>2</sub> atmosférico consumido durante processos de intemperismo foi de 2,53 . 10<sup>23</sup> moles a<sup>-1</sup>.

A partir do transporte de carbono orgânico dissolvido e particulado, Probst, Mortatti; Tardy (1994) compararam as bacias hidrográficas do rio Congo e Amazonas com relação ao consumo de  $CO_2$  atmosférico durante os processos de intemperismo químico de rochas carbonáticas e silicatadas. O  $HCO_3^-$  transportado pelos rios é fruto do intemperismo químico e a participação do fluxo de  $CO_2$  solo/atmosférico nas concentrações de  $HCO_3^-$  está relacionada à existência de rochas carbonáticas e/ou silicatadas na área da bacia hidrográfica. O  $CO_2$ atmosférico consumido pela bacia do rio Amazonas durante o intemperismo de rochas carbonaticas e silicatadas foi cerca de seis superior ao do rio Congo, com 3,1 .  $10^5$  moles a<sup>-1</sup> km<sup>-2</sup>. Por outro lado, a contribuição relativa deste  $CO_2$  consumido no total de  $HCO_3^$ transportado pelo rio Congo foi de 74,7%, enquanto que para o rio Amazonas foi de 67,4%.

Mortatti, Probst e Tardy (1994) realizaram a análise do escoamento superficial na bacia Amazônica a partir do próprio material fluvial transportado, utilizando-se um modelo de reservatórios de contribuição variável e de composição constante ao longo do tempo. Os valores de escoamento superficial e subterrâneo obtidos foram independentes da espécie química utilizada ou da concentração de sedimentos em suspensão utilizados no cálculo, apresentando valores de 72,87% e 23,55%, respectivamente para o ponto de amostragem em Obidos (próximo à foz) e, 76,45% 27,13% para a amostragem em Vargem Grande (montante). Os autores observaram que a os materiais em suspensão apresentaram maior concentração no escoamento superficial em relação ao escoamento total e subterrâneo, o Na<sup>+</sup> e o NO<sub>3</sub><sup>-</sup> transitaram em sua maior parte na componente subterrânea, enquanto que o K<sup>+</sup> apresentou-se mais concentrado na componente superficial.

A região superior da bacia do rio Niger, África, foi estudada por Boeglin e Probst (1998) para determinação das taxas de intemperismo desta região, bem como avaliar o grau de equilíbrio entre os processos de erosão mecânica e química. Os processos dominantes foram a formação de caulinita, ocorrendo variação espacial e sazonal dos índices de intemperismo, com valores maiores nos períodos de seca (Re = 2,44) e menores no período mais úmido (Re = 1,67). A diferença entre a erosão química e mecânica foi positiva, mostrando que atualmente na região superior do rio Niger há o predomínio de aprofundamento do perfil do solo. Porém, os autores ressaltam a variabilidade espacial ocorrida na bacia, onde em locais de

maior precipitação pode ocorrer o predomínio da erosão mecânica sobre a química e ainda equilíbrio entre os dois processos. Com relação ao consumo de  $CO_2$  durante as reações de hidrolise dos silicatos da bacia de drenagem, os valores obtidos foram da ordem 59 .  $10^3$  mol km<sup>-2</sup> a<sup>-1</sup>.

A erosão química dos silicatos da Amazônia foi avaliada por Mortatti e Probst (2002) a partir do transporte de material fluvial dissolvido, contribuições atmosféricas e modelos de consumo de CO<sub>2</sub> durante os processos de intemperismo das rochas. O dados da química da chuva na região foram utilizados para corrigir a taxa de erosão química dos silicatos em função do total de sólidos dissolvidos transportados pela bacia, destacando a origem atmosférica dos íons  $SO_4^{2+}$  (56%), Cl<sup>-</sup> (21,9%), Ca<sup>2+</sup> (6%), Mg<sup>2+</sup> (3,7%), Na<sup>+</sup>(13,8%) e K<sup>+</sup> (32,3%). Com relação ao HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> transportado, cerca de 68% teve origem a partir da contribuição do CO<sub>2</sub> atmosferico/solo. Segundo os autores a taxa média de alteração de silicatos foi 14,8 m Ma<sup>-1</sup>, podendo ser evidenciado um desequilíbrio entre os processo de formação e perda de solo na bacia como um todo. Porém, tributários localizados nos escudos cristalinos apresentaram taxas de erosão química superiores a de erosão mecânica caracterizando um maior equilíbrio entre os processos de formação e perda de solo.

Mortatti e Probst (2003) utilizaram dados de 1982 a 1984 sobre a geoquímica do rio Amazonas e de seus principais tributários para determinar o consumo de CO<sub>2</sub> solo/atmosférico na erosão química de rochas silicatadas. Além disso, para o cálculo da erosão química, as contribuições atmosféricas das espécies químicas foram determinadas e corrigidas na carga total dissolvida transportada. O estudo observou que o consumo de CO<sub>2</sub> solo/atmosférico no processo de intemperismo químico dos silicatos da Amazônia foi de cerca de 331 . 10<sup>3</sup> mol km<sup>-2</sup> a<sup>-1</sup>. Observou-se ainda que na região mais a montante da bacia, as espécies químicas Ca<sup>2+</sup>, K<sup>+</sup> e HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> apresentaram aumento de suas concentrações com a vazão, indicando seu acúmulo nos solos e posterior carreamento durante eventos de cheia. A variabilidade diária da concentração de sedimentos fluviais em suspensão foi determinada para 60 regiões espalhadas pelo mundo (MEYBECK et al., 2003), cujos dados representaram condições naturais das regiões estudadas. Uma série de parâmetros, como diferenças nas escalas espaciais dos ambientes, produção de sedimentos, fluxo, esforço amostral, médias ponderadas para dados de concentração e variabilidade temporal dos locais de estudo foram comparados e agrupados em seis classes de indicadores da variabilidade dos processos de transporte. Com relação à influência do tamanho da bacia hidrográfica e o transporte de sedimentos em suspensão, a porcentagem de material em suspensão transportado em apenas 2% do período de estudo, em relação ao total transportado, apresentou correlacionamento negativo com o aumento da área das bacias (base log). Para bacias de 64-500 km<sup>2</sup>, cerca de 50 a 90% dos sedimentos em suspensão foram transportados em 2% do tempo de estudo, enquanto que para bacias maiores que 100.000 km<sup>2</sup> esta proporção limitouse a 30%.

Tardy; Bustillo e Boeglin (2004) realizaram, durante três anos, estudos para a modelagem hidroquímica da bacia do rio Niger, África, a partir da identificação de cinco reservatórios: escoamentos rápido, superficial e sub-superficial, águas subterrânea superficial e profunda (fluxo de base). A contribuição temporal de cada reservatório foi variável enquanto que sua composição físico-química assumida constante. O modelo foi calibrado utilizando-se duas espécies químicas traçadoras, Na<sup>+</sup> e HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, e sedimentos transportados, seguido da análise da contribuição ao fluxo total de cada um dos reservatórios e suas concentrações de K<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Cl<sup>-</sup>, SO4<sup>2-</sup>, carbono dissolvido e SiO<sub>2</sub>. O modelo foi validado pela comparação entre os valores observados e os preditos pelo modelo das concentrações de cada elemento. A partir desta validação, o intemperismo físico e químico foi avaliado, com especial atenção a liberação de SiO<sub>2</sub> e consumo de CO<sub>2</sub>. O modelo proposto

obteve validação de seus dados, conFigurando-se como importante ferramenta de estudo de bacias hidrográficas em diversas escalas de tempo e espaço.

### 2.2. Hidrogeoquímica de médias bacias hidrográficas

Em um estudo sobre o transporte de material em suspensão do rio Girou (França), Probst (1986) determinou que as melhores estimativas para as taxas de erosão mecânica e química do ambiente terrestre foram obtidas medindo-se a quantidade de material em suspensão ou dissolvido carregado pelo rio até o oceano. O autor registrou o comportamento das concentrações dos íons em relação à descarga do sistema fluvial, observando, por exemplo, maiores concentrações de  $NO_3^-$  e  $PO_4^{3-}$  em períodos de cheias devido ao seu acúmulo no solo (fertilizante) e queda nas concentrações de  $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$  e  $HCO_3^-$ , o quais são principalmente liberados pela dissolução de carbonatos. Os processos erosivos apresentaram cerca de 61% da quantidade de material dissolvido transportado pelo rio Girou.

Mortatti, Probst e Ferreira (1992) investigaram as características hidrológicas e geoquímicas das bacias de drenagem dos rios Jamari e Ji-paraná no Estado de Rondônia utilizando a análise espectral de Fourier para a separação do hidrograma de cheia do sistema fluvial. A análise de Fourier foi utilizada em alguns dos maiores rios do mundo para determinação da contribuição específica do escoamento superficial na descarga total do sistema e sua carga transportada. As flutuações de cheia e águas baixas podem ser comparadas com funções senoidais, sendo a análise de Fourier utilizada na descrição de uma determinada função senóide produzida por estas flutuações.

De acordo com Boeglin et al. (1997), a velocidade de formação dos solos (erosão química), ou perda de solo (erosão mecânica), chamada de taxa de desenvolvimento do perfil rochoso, pode ser determinada fazendo-se a diferença entre a velocidade de alteração química, na base, e erosão mecânica, no topo do perfil pedológico. A obtenção de um valor negativo para esta estimativa significaria que este perfil estaria sendo mais rapidamente desgastado na

superfície do que tendo solo sendo formando na base. Tal processo baseia-se no conhecimento prévio das concentrações de  $SiO_2$  na rocha matriz e no saprólito, bem como o fluxo específico de  $SiO_2$  dissolvido no canal fluvial.

A avaliação do fluxo de SiO<sub>2</sub> no rio Garonne (França) para determinação do estágio de intemperismo de sua bacia foi realizado por Semhi, Amiotte-Suchet e Probst (2000). Após a correção dos aportes atmosféricos, as espécies químicas presentes em solução tiveram sua origem atribuída à dissolução de alguns minerais presentes na bacia como halita (Na<sup>+</sup>, Cl<sup>-</sup>), gesso (Ca<sup>2+</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>), silicatos de Na<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup> e Mg<sup>2+</sup>, dolomita e calcita. Segundo os autores a baixa concentração de sílica em águas naturais se deve à sua lenta dissolução a partir de minerais silicatados e ainda em função de seu consumo por algumas algas como as diatomáceas. As concentrações de SiO<sub>2</sub> no rio Garonne, durante este estudo aumentaram em função do aumento das vazões, sendo tal fato atribuído à remoção de solutos presentes no solo durante os períodos de maior vazão. Com relação aos processos de intemperismo de silicatos na bacia do Garonne, a bissialitização, com a formação de montmorilonita como mineral secundário foi predominante.

Através de um estudo hidrogeoquímico da dinâmica do material dissolvido e transportado fluvialmente, Bortoletto Junior; Mortatti e Probst (2002) caracterizaram os processos erosivos químicos da bacia do rio Corumbataí, SP. De acordo com o modelo geoquímico proposto por Probst e Amiotte-Suchet (1994), o qual tem como base a identificação das principais espécies químicas fluviais produzidas pelo processo de alteração das rochas na bacia de drenagem, constataram que a erosão química global estimada em termos de sólidos totais dissolvidos (TDS) foi de 22t km<sup>-2</sup> a<sup>-1</sup>, sendo a taxa de alteração de silicatos calculada da ordem 7,4 m Ma<sup>-1</sup> e carbonatos 16,3 m Ma<sup>-1</sup>.

A avaliação do processo erosivo mecânico em uma bacia subtropical de meso-escala, rio Piracicaba/SP, foi realizada por Ferraz e Mortatti (2002) através da análise do transporte e concentração dos sedimentos finos em suspensão. O transporte específico foi calculado para cada sub-bacia considerada no estudo e determinado a sua relação com os processos de remobilização e sedimentação. A erosão mecânica do solo da bacia foi estimada através da sua densidade média e transporte específico produzido pelo escoamento superficial. A partir das relações entre as concentrações de sedimentos e as vazões, foram descritos três períodos distintos para a dinâmica dos sedimentos transportados. O impacto das primeiras chuvas causou constante aumento nas concentrações de sedimentos transportados até o pico das chuvas em janeiro. De janeiro a abril, período de vazante, as concentrações diminuíram gradativamente em função da deposição dos sedimentos. O período de abril a agosto foi caracterizado pela estabilidade na concentração de sedimentos, sendo o transporte observado neste período decorrente da erosão do próprio canal do rio. As menores taxas de erosão foram determinadas para duas sub-bacias na cabeceira do rio Piracicaba, apresentando aumentando em direção à região da Depressão Periférica (centro da bacia do rio Piracicaba).

Mortatti, Probst e Bortoletto Junior (2003) caracterizaram os processos erosivos químicos e mecânicos da bacia de drenagem do rio Piracicaba utilizando os transportes fluviais do material particulado e dissolvido. A degradação física constatada foi da ordem de 90 t km<sup>-2</sup> a<sup>-1</sup>, sendo determinada pelo transporte de sedimentos em suspensão com base nas suas concentrações e escoamento superficial rápido. A carga dissolvida de materiais foi corrigida dos aportes atmosféricos, possibilitando o calculo do fluxo especifico do CO<sub>2</sub> de origem atmosfera/solo consumido pela alteração das rochas da bacia de drenagem. A erosão química total foi da ordem de 16,6 t km<sup>-2</sup> a<sup>-1</sup>, evidenciando uma maior perda de solo (degradação física) em relação à formação (erosão química) na bacia do rio Piracicaba.

### 2.3. Hidrogeoquímica de microbacias hidrográficas

A utilização dos modelos hidrogeoquímicos, obtidos a partir de décadas de estudos nas diversas bacias hidrográficas do globo, ainda são escassos em estudos de microbacias, no entanto, trabalhos desta natureza tem se utilizado de variáveis comuns aos estudos hidrogeoquímicos, tais como vazão, formações geológicas, precipitação e parâmetos físicoquímicos das águas para inferir sobre aspectos da qualidade das águas dessas microbacias.

Os estudos de microbacias florestadas possuem entre seus objetivos o que se refere a dinâmica da hidrologia florestal, podendo levar em consideração os balanços de perda de solo e nutrientes destas áreas. Lima (1988) propôs um estudo sobre o relacionamento entre as chuvas, formação de escoamento superficial e perdas de solo e nutrientes em microbacias florestadas com eucalipto, procurando informações sobre manejo da cultura e preparo de solo que viessem minimizar as perdas de solo e nutrientes nestas bacias. Segundo o autor, as perdas dos nutrientes NO<sub>3</sub><sup>-</sup> e Ca<sup>2+</sup> estiveram altamente relacionadas com o escoamento superficial, observando menores correlações para o K<sup>+</sup> e Mg<sup>2+</sup>. Com relação à formação do escoamento superficial, em solo acentuadamente drenados como os deste estudo, o mesmo foi originado principalmente ao longo de áreas onde a permeabilidade foi menor devido à presença de manchas de solos rasos e/ou condições de saturação. Embora tenha sido observado relacionamento entre a chuva e escoamento, o mesmo esteve restrito às áreas citadas, proporcionando um balanço positivo entre a entrada de nutrientes pela chuva e sua perda por escoamento superficial.

Muscutt et al. (1990) estudaram a hidroquímica de uma microbacia durante a variação de sua hidrografa quando submetida a um evento de precipitação de aproximadamente 58 mm. A espécies químicas Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, K<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, Cl<sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, além do carbono orgânico dissolvido (COD) apresentaram relacionamento positivo com o aumento das vazões, sendo que, após o restabelecimento das vazões para valores próximos aos observados pré-evento de chuva (*baseflow*), as concentrações foram menores que as anteriormente observadas. Segundo os autores, estudos anteriores nesta mesma microbacia indicaram que o aumento das vazões normalmente desencadeia processos de diluição das

espécies químicas em solução, entretanto, eventos de chuva após um longo período de seca podem evidenciar o acumulo de sais depositados sobre a microbacia, sejam aqueles originados pelo intemperismo químico, deposição atmosférica e ou antrópica.

O estudo de uma microbacia submetida a um evento de chuva foi objeto de estudo de Sandén et al. (1997), os quais procuraram discutir as principais alterações das concentrações das espécies químicas neste tipo de situação. Durante a faze de subida da hidrógrafa foi observado o aumento das concentrações de Ca<sup>2+</sup>, K<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> e Cl<sup>-</sup>, o que, segundo propuseram os autores, esteve relacionado à mistura das águas de diferentes áreas da microbacia, submetidos a diferentes ocupações de solo e condições hidrológicas distintas.

Vital et al. (1999) estudaram os efeitos do corte raso de uma plantação de eucalipto sobre o balanço hídrico e de nutrientes, qualidade da água e as perdas de solo ao longo de oito anos. Conforme o crescimento da cultura foi observado uma pequena diminuição no deflúvio da microbacia, em parte relacionado à utilização da água pela cultura. A colheita florestal através do corte raso realizada no oitavo ano de estudo resultou numa alteração da qualidade da água no que se refere à turbidez e condutividade elétrica, provocada pelo dobro de perda de sedimentos (19 para 41 kg ha<sup>-1</sup>) e ligeiro aumento nas perda de nutrientes.

Os trabalhos realizados em microbacias raramente realizam cálculos para a determinação das taxas de formação e denudação do solo, sendo os estudos de caráter experimental ou de caracterização da qualidade de água para fins agrícolas e consumo humano. Amiotte-Suchet et al. (1999) apresentaram um estudo da parte dissolvida de carbono em uma microbacia utilizando uma técnica de isótopos estáveis. A partir do <sup>13</sup>C, a transferência e origens do carbono inorgânico dissolvido (CID) durante um ano em uma pequena bacia hidrográfica de embasamento granítico (Strengbach, França) foi determinado. Segundo os autores, devido à formação geológica da bacia, o CID foi originado do CO<sub>2</sub> gerado pela oxidação da matéria orgânica do solo. O comportamento do <sup>13</sup>C nas nascentes

apresentou um fracionamento variável de acordo com a estação (-4‰ inverno, -20‰ verão), este induzido provavelmente pela difusão molecular do  $CO_2$  do solo durante o verão. Na água do curso da bacia, a variação do fracionamento isotópico foi menor, estando o <sup>13</sup>C dissolvido em equilíbrio com o  $CO_2$  atmosférico.

O estudo da influencia do manejo de plantações de eucaliptos em duas microbacias experimentais sobre as perdas de solo e ciclagem geoquímica foi proposto por Ranzini e Lima (2002). As características de drenagem dos solos foram diferentes entre as duas áreas, mostrando que para aquela de solos mais drenados o pico de vazão durante um evento de chuva foi mais suave e a componente subterrânea de escoamento teve maior contribuição no escoamento total. Onde o solo se apresentou mais impermeável devido à alta concentração de argila no horizonte B, o pico de vazão foi mais rápido favorecido pelo maior escoamento superficial, ocasionando ainda maior perda de solo e nutrientes por esta microbacia. O balanço de nutrientes foi negativo para as duas bacias, sobretudo com relação às espécies químicas Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Fe<sup>2+</sup> Na<sup>+</sup>. Segundo os autores um manejo adequado das duas áreas deve levar em consideração as suas respectivas características hidrológicas para a manutenção da produtividade e conservação do crescimento florestal.

A variabilidade inter-anual da composição de íons no rio Pilcomayo (Bolívia) em relação a sua vazão foi estudada por Smolders et al. (2004). De acordo com este estudo, enquanto a vazão do rio diminuía nos meses de seca (maio a outubro), a maioria dos íons tinha sua concentração aumentada. Utilizando o mesmo enfoque que Gibbs (1970, 1971) aplicou sobre seus dados, o estudo plotou as concentrações totais dos principais sais dissolvidos com as proporções relativas dos principais anions observados, resultando num modelo de três ramificações, isto é, a ocorrência de 3 processos que regulam os valores de sólidos totais dissolvidos (TDS) observados. Os dados de TDS do rio Pilcomayo nos meses de seca apresentaram altas concentrações devido a processos evaporativos do clima, enquanto

que nos primeiros meses do período chuvoso, as menores concentrações de TDS estiveram relacionadas com os processos de precipitação e seus efeitos de diluição.

Pathak et al. (2004) estudaram 5 microbacias hidrográficas ocupadas por agricultura, procurando identificar os efeitos das hidrógrafas e tipos de manejo do solo sobre a perda de solos e tipos de sedimentos transportados. Os valores de concentração de sedimentos nas fases que antecedem o pico do escoamento superficial apresentaram maior variabilidade de dados que na fase de recessão da hidrógrafa. As condições do solo de cobertura da bacia, ou seja, solo exposto ou proveniente de período de estiagem e, compactados por chuva recente ou submetido a escoamento em um curto período de tempo, foram os principais fatores determinantes para as variações de concentração nas fases que antecederam o pico de escoamento. Quanto à textura do solo perdido pela erosão mecânica, as composições granulométricas estiveram relacionadas aos tipos de manejo do solo e foram mais evidentes durante os eventos de pequeno e médio escoamento superficial. Nos estágios iniciais do escoamento, as concentrações de argila nos sedimentos transportados foram maiores que as observadas no solo de cultivo, decaindo com o aumento do período de pico do escoamento. O inverso foi observado para as concentrações de areia fina e grossa. Durante os longos períodos de pico dos escoamentos a composição do material transportado apresentou valores similares ao observado no solo de cultivo, sugerindo perda por igual das diferentes partículas de solo. De maneira geral, a utilização de sulcos no solo aliado a pavimentação vegetada da bacia hidrográfica apresentou a menor erosão mecânica e concentração de argila nos sedimentos.

### 3. ÁREA DE ESTUDO

### 3.2. Caracterização geral da microbacia do córrego Barra Bonita

A microbacia de drenagem do córrego Barra Bonita (Fig. 1) localizada no município de Barra Bonita, SP, está posicionada na 13<sup>a</sup> Unidade de Gerenciamento de Recursos Hídricos do Estado de São Paulo, denominada Tietê – Jacaré (UGRHI – TJ), divisão hidrográfica do Estado estabelecida pela Lei 9.034/94.



Figura 1. Localização da bacia de drenagem do córrego Barra Bonita na UGRHI – TJ conforme divisão hidrográfica do Estado de São Paulo. Fonte: Projeto Qualised/UFSCAR, www.dq.ufscar.br/Labs/biogeoquimica/qualised/tietejacare.htm, (20/04/05)

O presente projeto de mestrado realizado na microbacia de drenagem do córrego Barra Bonita (Fig. 2) se restringiu ao estudo dos quatro principais córregos desta bacia, sendo o córrego dos Moraes, Riachuelo ou Santa Maria, Conceição e Barra Bonita. Alguns dados físicos destes córregos foram levantados junto ao departamento de topografia de uma usina de açúcar e álcool localizada no município de Barra Bonita e podem ser observados na Tabela 1.


Figura 2. Microbacia do córrego Barra Bonita e respectivos pontos de coleta (B0 – B7). Córrego Riachuelo ou Santa Maria (A), córrego Barra Bonita (B), córrego Conceição e córrego dos Moraes (D). Fonte: Mello (2005)

A microbacia do córrego Barra Bonita tem como principal atividade de uso e ocupação do solo a cultura da cana-de-açúcar. Este é um dos principais fatores de pressão ambiental que ocorrem nesta microbacia, seguido dos efluentes urbanos que são lançados nas águas do córrego Barra Bonita sem tratamento prévio (Figs. 3 e 4).

	Nascente (Principal)	Sul (y) 22° 25' 53,9"	
Córrego Barra Bonita		Oeste (x)48° 32'34,8"	
	Altitude	665 metros	
	Extenção em área urbana	2,223 km	
	Extenção em área agrícola	7,003 km	
	Área represada (1)	$103.200 \text{ m}^2$	
	Área represada (2)	8.600 m <sup>2</sup>	
Córrego da Conceição	Nascente (Principal)	Sul (y) 22° 26' 42,3"	
		Oeste (x)48° 31' 27,5"	
	Altitude	639 metros	
	Extensão em área agrícola	11,895 km	
	Área represada (1)	85.000 m <sup>2</sup>	
	Área represada (2)	29.800 m <sup>2</sup>	
Córrego Riachuelo ou Santa Maria Córrego dos Moraes	Nasconto (Principal)	Sul (y) 22° 25' 49,4"	
	Nascenie (I Interpar)	$Oosta(x) = 48^{\circ} 22^{\circ} 26^{\circ} 0^{\circ}$	
		Oeste(x)48 55 50,9	
	Altitude	668 metros	
	Extensão em área agrícola	4,120 km	
	Nascente (Princinal)	Sul (y) 22° 28' 21,3"	
	(allocine (1 milipal)	Oeste (x)48° 33' 38,7"	
	Altitude	521 metros	
	Extensão em área urbana	1,747 km	
		$29,31 \text{ km}^2$	
	Área da bacia	$29.31 \text{ km}^2$	
Microbacia	Área da bacia Área represada	$\begin{array}{c} 29.31 \text{ km}^2 \\ 0.21 \text{ km}^2 \end{array}$	
Microbacia	Área da bacia Área represada Área urbanizada	29,31 km <sup>2</sup> 0,21 km <sup>2</sup> 6,50 km <sup>2</sup>	
Microbacia	Área da bacia Área represada Área urbanizada Área de preservação	29,31 km <sup>2</sup> 0,21 km <sup>2</sup> 6,50 km <sup>2</sup> 1,70 km <sup>2</sup>	

Tabela 1 - Alguns dados físicos dos córregos Barra Bonita, Conceição, Riachuelo ou Santa Maria, Moraes e da microbacia como um todo. Fonte: Mello (2005)



Figura 3. Esgoto doméstico de uma parte da cidade de Barra Bonita sendo despejado no córrego Barra Bonita entre os pontos B4 e B2



Figura 4. Saída da tubulação que canaliza o córrego dos Moraes; Confluência com o córrego Barra Bonita a jusante do ponto B2

Devido a sua característica agrícola, as áreas de proteção permanente (APP) encontram-se bastante reduzidos pela ocupação dos canaviais, sendo encontrados pequenos fragmentos de mata ciliar apenas em algumas propriedades rurais particulares. Deste modo, o manejo agrícola das áreas adjacentes aos corpos d'água podem estar influenciando diretamente nas qualidade destas águas (Fig. 5).



Figura 5. Sub-bacia do córrego Riachuelo ou Santa Maria, cujas margens apresentam pouca ou nenhuma formação florestal de mata ciliar

Entre os manejos agrícolas mais recorrentes nesta área estão a exposição dos solos de parte da microbacia (Fig. 6) quando da reforma dos canaviais (plantio de mudas de cana) e colheita, ocorrendo concomitantemente aplicações variáveis de gesso (CaSO<sub>4</sub>), calcário (CaCO<sub>3</sub>) e fertilizantes tanto superficialmente quanto em profundidade (soqueiras). Estes procedimentos coincidem com o período de safra dos canaviais paulistas e de menores valores de precipitação na bacia, ou seja, dos meses de Abril a Setembro.



Figura 6. Solo exposto em área de reforma de canavial dentro da microbacia e próximo à nascente do córrego Barra Bonita

O processo de industrialização da cana de açúcar gera grandes quantidades de efluentes líquidos industriais, entre os quais se destaca a vinhaça (cerca de 12 litros vinhaça por litro de álcool). Devido a suas características químicas e potencial de poluição hídrica (alta DBO), a vinhaça é comumente utilizada para irrigação dos canaviais, sobretudo durante a instalação de sua reforma. Para tal, são construídos canais e lagoas em meio às lavouras para o transporte deste efluente da indústria até os talhões de cana (Figs 7 e 8).



Figura 7. Canal de transporte de vinhaça presente na microbacia e próximo à nascente do córrego Riachuelo ou Santa Maria



Figura 8. Lagoa de armazenamento de vinhaça presente na microbacia do córrego Barra Bonita

#### 3.2.1. Caracterização geológica

A UGRHI – TJ, onde se encontra a microbacia do córrego Barra Bonita, está localizada sobre a Depressão Periférica do estado de São Paulo, na zona do Médio Tietê. Esta zona é constituída principalmente por sedimentos com áreas expressivas de intrusões de rochas básicas com reflexos na sua topografia (IPT, 1981a,b). Ocorrem na UGRHI – TJ as unidades geológicas do Grupo São Bento (mesozóico da Bacia do Paraná), ou seja, formações Piramboia, Botucatu e Serra Geral, unidades de rochas sedimentares do Grupo Bauru (cretáceo superior da Bacia do Bauru) e sedimentos cenozóicos representados pela formação Itaqueri e depósitos correlatos (Serra de Santana e São Carlos), depósitos aluvionares, coluviões e eluviões (IPT, 2000).

No Vale do rio Tietê, desde São Manuel e a represa de Barra Bonita até a jusante da barragem de Ibitinga, a formação Serra Geral é predominante (IPT, 2000), ocupando portanto, a maior parte da área da microbacia hidrográfica do córrego Barra Bonita, sendo esta a formação mais superficial do Grupo São Bento, seguida da formação Botucatu e Pirambóia. Petrograficamente, os basaltos da formação Serra Geral apresentam composição mineralógica simples, essencialmente constituídos de labradorita associada a clinopiroxênios (augita e as vezes pigeomita) e, acessoriamente, titano-magnetita, apatita, quartzo e olivina ou seus produtos de transformação (IPT, 1981b).

#### 3.2.2. Solo

A ocupação do solo na microbacia hidrográfica do córrego Barra Bonita está destinada principalmente ao plantio de cana de açúcar (70% da área total), sendo que a região urbanizada da bacia corresponde apenas a 22% de sua área.

Os solos da região onde a microbacia está inserida, originados principalmente da formação Serra Geral e conhecidos como Terra Roxa, são tidos como bastante férteis, o que propiciou o predomínio de atividades agrícolas extensivas na região. As classes de solo que

predominam dentro da área da microbacia são o Podzólico Vermelho Amarelo Distrófico, Terra Roxa Estruturada LR Eutrófica e Latossolo Vermelho Escuro (Fig. 9).



Figura 9. Classes de solo predominantes na área da microbacia do córrego Barra Bonita. Fonte: Mello (2005)

# 3.2.3. Vegetação

A cobertura vegetal presente na área da microbacia apresenta-se bastante diminuída e inexistente em alguns cursos d'água encontrados. Apenas em algumas propriedades rurais particulares, onde a atividade agrícola dá lugar a atividades de subsistência e lazer é que puderam ser identificados maiores fragmentos de floresta ciliar.

Em um destes fragmentos Marconato et al. (2004) observaram a ocorrência das seguintes famílias de árvores: *Anacardiaceae, Myrtaceae, Rutaceae, Guttiferae, Cecropiacea, Icacinaceae.* Entre os representantes da família Guttiferae foi observada a espécie *Calophyllum brasiliense*, o guanandi, comum em todas as bacias brasileiras e com freqüência ocupando planícies inundadas.

## 3.2.4. Precipitação

Os dados hidrológicos referentes à precipitação na microbacia do córrego Barra Bonita foram obtidos junto ao Sistema Integrado de Gerenciamento de Recursos Hídricos do Estado de São Paulo (SIGRH, 2005) e relatórios da estação meteorológica de uma usina de açúcar e álcool localizada no município de Barra Bonita. As localizações dos pluviômetros cujos dados foram utilizados para caracterização das chuvas na microbacia estão na Tabela 2. As séries históricas para os dados de chuva possuem períodos distintos e estão representados na Figura 10.

Tabela 2 - Localização dos pluviômetros utilizados na caracterização do regime hidrológico da microbacia. Fontes: SIGRH (2005), <u>http://www.sigrh.sp.gov.br/cgi-bin/bdhm.exe/plu. (20</u> de abril de 2005) e COSAN Usina da Barra

Nome	Prefixo	Localização	Coordenas		Altitude
		3	S	WO	•
DAEE	D5-028	Barra Bonita/SP	22° 30'	48° 32'	456m
DAEE	D5-007	Jaú/SP	22° 17'	48° 32'	500m
COSAN/Usina da .Barra		Lagoa da Conceição	22° 27'	48° 31'	648m



Figura 10. Precipitações mensais para os municípios de Jaú (SIGRH - 1936 a 1999) e Barra Bonita (Usina - 1999 a 2004 e SIGRH - 1959 a 1997)

A variação sazonal das chuvas foi marcante para as três séries de dados obtidos, apresentando a mesma tendência de maiores precipitações nos meses de outubro a março (primavera – verão) e menores nos meses de abril a setembro (outono – inverno). A classificação climática para a microbacia, segundo Koeppen, é do tipo Cwa, com verões chuvosos e invernos secos.

# 3.3. Caracterização dos pontos de amostragem

# 3.3.2. Ponto de amostragem B0

O ponto de amostragem B0 corresponde ao exutório final da microbacia de drenagem do córrego Barra Bonita, localizando-se no perímetro urbano do município de Barra Bonita, onde seu canal de escoamento encontra-se impermeabilizado e canalizado (Fig.11)



Figura 11. Ponto de coleta B0 apresentando seu leito canalizado e o local de sua confluência com o rio Tietê

Este ponto de amostragem integraliza o escoamento total da microbacia, tanto de sua parte agrícola quanto de sua parte urbanizada, observando-se na parte urbana alguns pontos onde águas pluviais e/ou de galeria, assim como os esgotos clandestinos de residências e estabelecimentos comerciais são despejados no canal principal (Fig. 12). Devido a sua

localização, as características hídricas e químicas neste ponto de amostragem podem ser influenciadas pelo escoamento superficial da cidade, seja este oriundo da precipitação ou da utilização da água no âmbito doméstico, como lavagem de calçadas, esgotamentos de piscinas, lavagem de carros, entre outros.



Figura 12. Confluência de águas de galeria na parte urbana e canalizada do córrego Barra Bonita entre os pontos B1 e B0

#### 3.3.3. Ponto de amostragem B1

O ponto de amostragem B1 foi determinado para o córrego dos Moraes na sua porção mais a jusante, antes da sua confluência com o córrego Barra Bonita, caracterizandose, portanto, como o exutório final deste curso d'água. O córrego dos Moraes encontra-se totalmente localizado dentro do perímetro urbano do município de Barra Bonita, de forma que seu curso foi canalizado desde a sua nascente e diversos aportes pontuais de efluentes domésticos e de águas urbanas são despejados ao longo de seu curso, o que contribuiu para as suas características hidroquímicas. Na sua porção final, o córrego dos Moraes apresenta uma grande tubulação (2,2 m de diâmetro), a qual canaliza as águas por via subterrânea até a sua confluência com o córrego Barra Bonita (Fig. 13).



Figura 13. Córrego dos Moraes após a sua passagem subterrânea e sua confluência com o córrego Barra Bonita

#### 3.3.4. Ponto de amostragem B2

O ponto de amostragem B2, localizado no córrego Barra Bonita, abrange toda a rede de drenagem relacionada à parte agrícola da microbacia, sendo considerado como seu exutório final, recebendo uma pequena parcela do escoamento superficial urbano (Fig. 14). O leito do córrego Barra Bonita neste ponto foi semelhante ao dos demais pontos de amostragem localizados na parte agrícola, ou seja, rochoso e com grande quantidade de seixos, apresentando pequena deposição de sedimentos finos.



Figura 14. Ponto de amostragem B2, local onde se inicia o perímetro urbano da microbacia e uma tubulação de água de galeria a montante do ponto de coleta

### 3.3.5. Ponto de amostragem B3

O ponto de amostragem B3 correspondeu a um dos pontos de amostragens localizados no córrego da Conceição, sendo considerado como o exutório final deste córrego (Fig. 15). Esteve localizado em uma área íngreme de pasto, parcialmente florestada com mata ciliar, sendo principalmente influenciado pelo recebimento das águas originadas de áreas agrícolas adjacentes, bem como das águas de escoamento superficial de uma auto-estrada próxima ao ponto.



Figura 15. Local de amostragem do ponto B3 próximo a um pasto e com alguma mata ciliar parcialmente preservada

A montante do ponto de amostragem B3 encontra-se uma lagoa artificial (Fig. 16), cujas águas são utilizadas para a lavagem de cana e suprimento das caldeiras da usina de açúcar e álcool instalada no município de Barra Bonita. A captação da água da lagoa é feita por gravidade através de canais, sendo levadas até um tanque de armazenamento cuja capacidade é de 5 milhões de litros. Devido ao fato deste tanque estar localizado em outra microbacia (córrego do Pau d'Álho) não contemplada neste estudo, vem ocorrendo neste local uma transposição de águas da sub-bacia do córrego da Conceição para a bacia do córrego do Pau d'Álho.



Figura 16. Lagoa artificial localizada a montante do ponto B3 cuja água é captada por uma usina de açúcar e álcool do município de Barra Bonita

Em períodos de estiagem na microbacia, o deflúvio desta lagoa, principal contribuição da carga hídrica para o ponto B3, não apresenta vazão, segundo comunicação pessoal fornecida por um funcionário da usina que trabalha junto à lagoa. Deste modo, em períodos mais secos, as vazões obtidas para o ponto B3 tiveram na componente subterrânea do córrego da Conceição a sua principal contribuição de fluxo. Além disso, segundo as informações obtidas, em períodos chuvosos os canais de transporte da água até o tanque de armazenamento transbordam devido ao aumento do nível da lagoa, o que contribui para os processos de erosão mecânica na área de drenagem do ponto B3.

#### 3.3.6. Ponto de amostragem B4

O ponto de amostragem B4, localizado no córrego Barra Bonita, foi selecionado devido à possibilidade de se separar, em termos qualitativos e quantitativos, as contribuições hídricas dos córregos Barra Bonita e Riachuelo. Neste ponto de amostragem, o córrego Barra Bonita apresentou características meândricas, com margens em avançado processo erosivo além de maciços ciliares bastante degradados. (Fig. 17).



Figura 17. Local de amostragem do ponto B4 com ausência de mata ciliar

Quanto ao leito do córrego Barra Bonita neste local, o mesmo apresentou seixos e fragmentos mais grosseiros de rocha, com fina camada de sedimentos depositados e pequena profundidade (Fig. 18).



Figura 18. Aspecto do fundo do leito do córrego Barra Bonita no ponto de amostragem B4, com a presença de seixos, fragmentos mais grosseiros de rocha e pequena quantidade de sedimentos finos

# 3.3.7. Ponto de amostragem B5

No córrego Riachuelo, em sua porção mais a jusante e anterior a sua confluência com

o córrego Barra Bonita, foi determinada a localização do ponto de amostragem B5 (Fig. 19).

A montante de B5, o córrego Riachuelo percorre algumas propriedades agrícolas de pequeno porte, as quais se utilizam de suas águas para abastecimento doméstico e tratamento de animais. Os fragmentos de mata ciliar presentes no córrego Riachuelo apresentaram-se mais preservados em relação aos observados na região, o que contribuiu para a preservação deste curso d'água quanto a processos erosivos mecânicos. O córrego Riachuelo não apresenta tributários perenes, sendo seu fluxo superficial devido apenas às recargas atmosféricas e subterrâneas. Neste ponto de amostragem, o leito do córrego Riachuelo apresenta-se como um maciço rochoso formado pelo afloramento da formação Serra Geral (basalto), com pequena quantidade de sedimentos mais finos depositados.



Figura 19. Ponto de amostragem B5 localizado no córrego Riachuelo

#### 3.3.8. Ponto de amostragem B6

O ponto de amostragem B6 representa o exutório do córrego Barra Bonita antes de sua confluência com o córrego Riachuelo, possuindo, assim como o ponto B5, mata ciliar preservada e pequenas propriedades agrícolas que captam sua água para utilização doméstica e tratamento de animais (Fig. 20). As características do leito do córrego Barra Bonita neste local são semelhantes à do ponto B5, sendo formado pelo afloramento da formação Serra Geral e por pequena quantidade de sedimentos mais finos depositados em alguns trechos do córrego.





Figura 20. Características do leito do córrego Barra Bonita em sua parte agrícola próximo ao ponto de amostragem B6 (A); Canais com água oriunda do córrego Barra Bonita encontrados em algumas propriedades rurais na microbacia (B)

#### 3.3.9. Ponto de amostragem B7

No ponto de amostragem B7, referente à nascente do córrego Conceição, observouse um avançado estado de degradação ambiental, como a presença de grandes voçorocas próximas ao seu afloramento e nenhuma vegetação ciliar, sendo por vezes observado durante as amostragens, fluxo superficial da água da nascente sobre os carreadores de cana mais próximos (Fig. 21). Neste local foi encontrado um cano de ferro enterrado numa pequena encosta por onde era escoada a água subterrânea da nascente, o que facilitou o processo de amostragem. Devido ao rebaixamento de seu lençol freático, a partir do mês de abril/2006 não foi mais possível realizar a medição da vazão no ponto B7, sendo verificados apenas locais de maior encharcamento onde provavelmente ocorra o fluxo subsuperficial das águas da nascente.



Figura 21. Escoamento superficial da água da nascente sobre estrada de terra próxima ao ponto de amostragem B7

# 4. MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1. Materiais

Cromatógrafo iônico

Espectrômetro de massas

Analisador de nitrogênio e carbono (ANCA)

Espectrômetro de emissão atômica com plasma induzido (ICP-AES)

Linha de extração de sulfetos voláteis ácidos (AVS)

Medidor de oxigênio dissolvido digital

Medidor de pH digital portátil

Medidor digital de condutividade e temperatura portátil

Estufa de secagem com circulação de ar

Freezer

Vidraria convencional de laboratório

Kit de reagentes para análise de nitrogênio e carbono no ANCA-SL

Cápsulas de estanho para a combustão das amostras

Sacos plásticos para acondicionamento das amostras

Frascos de polietileno (100, 200, 500, 1000 mL).

Sistemas de filtração manual à vácuo (47 e 100 mm)

Filtros de membrana celulose 0,45 µm

Gases especiais: O<sub>2</sub> e N<sub>2</sub>

Microbureta (2 mL) para titulação de Gran

Ácido sulfúrico e sais para preparo de padrões: NaCl, NH4NO3, NaH2PO4, NaNO2, NaF,

KCl, CaCl<sub>2</sub>, MgCl<sub>2</sub>, LiCl, NaCH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>, NaBr

Tetrabutil amônio hidróxido

Bicarbonato e carbonato de sódio

### 4.2. Desenvolvimento metodológico

#### 4.2.1. Protocolo de amostragem

As coletas das águas fluviais e dos sedimentos em suspensão foram realizadas nas oito estações de amostragens nos meses de setembro, outubro, novembro e dezembro de 2005, e nos meses de janeiro, abril, maio, junho, agosto e dezembro de 2006. A partir de Abril de 2006 o ponto B7 não apresentou mais água e a coleta neste local foi interrompida.

Devido às pequenas profundidades encontradas nos pontos de amostragem, impossibilitando a utilização do amostrador pontual de estágio simples, para as coletas de água e sedimento em suspensão utilizaram-se frascos de polietileno (1 L e 500 mL).

Foram utilizados frascos de 1 L para coleta de águas fluviais e determinação dos íons maiores dissolvidos e alcalinidade; Frascos de 500 mL para determinação dos sedimentos em suspensão e de 500 mL preservados com 0,5 mL de ácido sulfúrico para análise de metais.

As amostras acondicionadas nos frascos foram mantidas em refrigeração (4 °C) até o momento de análise e preparação das mesmas.

Os sedimentos de fundo foram coletados em um ponto submerso de cada ponto de amostragem durante a primeira coleta (21/09/2005), acondicionados em recipientes plásticos com tampa e conservados sob refrigeração (4°C).

Conforme previsto, um acompanhamento mais intensivo das alterações da hidrógrafa na microbacia foi realizado, procurando se obter amostras de água de hora em hora para verificação das relações entre os sedimentos em suspensão e sólidos dissolvidos com as vazões observadas. O ponto de amostragem escolhido para realização desta coleta intensiva foi o B2, referente à integração da drenagem de toda a parte agrícola da microbacia e uma pequena parte da área urbana. Tal procedimento de amostragem foi executado entre os dias 06/12/2006 a 13/12/2006, antes e após um evento chuvoso de 60 mm.

### 4.2.2. Protocolo analítico

Para as amostras não preservadas de águas fluviais, foram filtrados 300 mL em filtros de milipore acetato (0,45  $\mu$ m), sob vácuo manual, para quantificação gravimétrica da concentração de sedimentos finos menores que 63  $\mu$ m. O filtrado foi utilizado na determinação da concentração de HCO<sup>3-</sup>, representado pela alcalinidade total, determinado pelo método de micro titulação de Gran. Parte do mesmo filtrado foi destinado ao cromatógrafo iônico Dionex para determinação dos principais íons dissolvidos (Na<sup>+</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Cl<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> e SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) (Fig. 22 A, B e C).

As amostras preservadas foram submetidas ao mesmo processo de filtragem, sendo parte do filtrado (cerca de 50 mL) destinado à analise de metais dissolvidos e teor de Si total em equipamento de ICP-AES. O Si foi posteriormente convertido para SiO<sub>2</sub>.

Em filtros de fibra de vidro, pelo mesmo processo de filtração a vácuo, foram filtrados volumes conhecidos de amostras não preservadas para que, a partir da massa de sólidos particulados retidos no filtro pudessem ser analisadas, em equipamento ANCA, quanto ao teor de carbono orgânico particulado (COP),  $\delta^{13}$ C, nitrogênio orgânico particulado (NOP) e  $\delta^{15}$ N. Apenas o material referente aos pontos B0, B1, B2, B3 e B4 foram considerados para esta análise.

Alguns parâmetros físico-químicos associados à qualidade da água, como temperatura, pH, oxigênio dissolvido e condutividade elétrica foram analisados em campo logo após as coletas.

Os sedimentos de fundo coletados foram submetidos à análise de sulfetos voláteis ácidos (AVS) (Fig. 22 D) enquanto que os metais dissolvidos, extraídos simultaneamente na fração residual, foram quantificados em equipamento de ICP-AES.





Figura 22. Sistema de filtragem manual à vácuo (A), microtitulação de Gram (B), Cromatógrafo DIONEX-ICS90 (C) e linha de AVS (D)

# 4.3. Caracterização hidroquímica fluvial

# 4.3.1. Hidrologia e parâmetros físico-químicos

As vazões para todos os pontos de amostragem foram medidas a partir do produto entre a área de uma seção transversal do ponto e a velocidade média do fluxo de água que passava por esta seção. Obtendo-se a área em metros quadrados ( $m^2$ ) e a velocidade em metros por segundo ( $m \, s^{-1}$ ), a vazão (Q) foi obtida em metros cúbicos por segundo ( $m^3 \, s^{-1}$ ), que para melhor tratamento dos dados foi convertida para litros por segundo ( $L \, s^{-1}$ ). A velocidade média do fluxo da água nos pontos de amostragem selecionados foi medida através de um medidor digital do tipo Micromolinete (Fig. 23).



Figura 23. Micromolinete utilizado para medição das velocidades médias do fluxo da água nos pontos de amostragem

Nos pontos de amostragem B2, B3 e B4, as seções transversais foram obtidas com o auxílio do software WinXPRo 3.0 que simulava a morfologia dos leitos dos córregos nesses locais e fornecia a área da seção. Para obtenção dos dados que alimentaram o programa, nos pontos de amostragem B2, B3 e B4, foi instalada sobre o leito dos córregos e paralelamente à superficie da água, uma trena. Com o auxílio de um metro foram medidas, a cada dez centímetros de largura, as distâncias entre a trena e o fundo do leito (Fig. 24). Deste modo, os dados de alimentação do programa foram do tipo ordenadas, sendo a largura do canal o eixo X e a distância da fita ao fundo do leito o eixo Y. Este procedimento foi repetido duas vezes em B3 e B4 a fim de se avaliar as alterações nos leitos dos córregos durante um mês considerado de seca e outro mais úmido. Em B2 não ocorreram alterações significativas na morfologia do leito durante o período de estudo, apenas sendo realizada uma nova medida em 07/12/2006 durante a realização de uma amostragem intensiva neste ponto em um evento de chuva.

Além disso, a profundidade da lamina d'água no ponto de maior distancia entre a trena e o leito do córrego foi obtida para cada amostragem a fim de que o o programa gerasse as respectivas áreas das seções.



Figura 24. Determinação das distâncias entre a trena e o fundo do leito dos córregos para caracterização da seção dos pontos

Os pontos de amostragem B0, B5 e B6 devido às pequenas dimensões de seus canais (B5 e B6) e leito canalizado (B0), tiveram suas seções associadas a uma figura geométrica. Dados necessários para o cálculo das áreas destas figuras foram obtidos em campo a cada excursão. No ponto B7, a vazão foi medida através de um balde graduado cronometrando-se o tempo de enchimento do mesmo. A medida da vazão no ponto B1 foi obtida a partir de uma tabela padrão que acompanhava o equipamento de medição de velocidade (molinete) quando utilizado em tubulações.

Para os dados referentes á condutividade elétrica da água, pH, oxigênio dissolvido e temperatura foram utilizados equipamentos portáteis, sendo efetuadas as medições em campo logo após as coletas.

## 4.3.2. Concentrações das amostras fluviais e equilíbrio iônico

As concentrações das espécies químicas consideradas foram todas normalizadas em termos das vazões obtidas nos dias de amostragem de acordo com equação1:

• 
$$Cf = \frac{\Sigma(Qi \cdot Ci)}{\Sigma Qi}$$
 •

onde,  $C_f$  é a concentração média das espécies químicas fluviais normalizada pela vazão;  $Q_i$  é a vazão medida no dia da amostragem;  $C_i$  a concentração medida para cada dia de amostragem e  $\sum Q_i$  é somatória das vazões dos dias de amostragem.

Os valores de C<sub>f</sub> obtidos para cada espécie química em seu respectivo ponto de amostragem, quando somados, forneceram a concentração de sólidos totais dissolvidos (TDS) neste ponto. A partir das razões entre o C<sub>f</sub> e o TDS foi possível a determinação das porcentagens de contribuição de cada uma das espécies químicas nos pontos de amostragem. As porcentagens de contribuição foram calculadas de acordo com a equação 2:

• 
$$X\% = \frac{Xi}{TDS} \cdot 100$$
 •

onde X<sub>i</sub> (%) representa a abundância relativa da espécie química; X<sub>i</sub> a concentração média da espécie química normalizada pela vazão e TDS a concentração de sólidos totais dissolvidos.

A verificação da qualidade analítica das amostras foi determinada em função do equilíbrio iônico existente, sendo este o relacionamento entre a soma de cátions ( $\Sigma^+$ ) e soma de anions ( $\Sigma^-$ ). Tal método segue o procedimento adotado por Probst (1992), expressando-se o erro analítico de acordo com a equação 3:

$$\Delta = \left[\frac{2 \cdot (\Sigma^+ - \Sigma^-)}{(\Sigma^+ + \Sigma^-)}\right] \cdot 100 \tag{3}$$

onde,  $\Delta$  é o erro analítico,  $\Sigma^+$  e  $\Sigma^-$  a soma de cátions e ânions respectivamente

Outro parâmetro importante utilizado na verificação da qualidade analítica foi a razão  $\Sigma^+/\Sigma^-$  na base meq L<sup>-1</sup> e respectivo desvio da unidade 1.

#### 4.3.3. Variabilidade sazonal das concentrações de solutos

Um dos parâmetros importantes na caracterização hidroquímica fluvial da microbacia de drenagem é o estudo da evolução ou variação temporal das vazões e das concentrações das diversas espécies químicas. Este tipo de análise permitiu identificar, em um primeiro momento, as relações entre as concentrações das espécies químicas em função das vazões, ou seja, se as mesmas se encontram em fase ou defasadas com respeito à vazão.

### 4.3.4. Variabilidade espacial das concentrações

Na determinação das principais origens da carga dissolvida na microbacia do córrego Barra Bonita, foram relacionadas às concentrações das principais espécies químicas observadas nos pontos de amostragem e a sua respectiva distância do ponto B0. Para uma melhor verificação do comportamento espacial das concentrações, as mesmas foram analisadas durante um período de seca (agosto/2006) e um chuvoso (dezembro/2006).

# 4.3.5. Relacionamento concentração-vazão: modelos de distribuição

Após a realização das análises químicas convencionais das águas fluviais da microbacia de drenagem do córrego Barra Bonita, foram verificados os principais modelos de correlação entre os valores de vazão e concentração das principais espécies químicas dissolvidas, comparando-os com valores do modelo de diluição teórica desenvolvido por Probst et al. (1992) e Mortatti (1995), de acordo com a equação 4:

$$Ci = \frac{C \max \cdot Q \min}{Qi}$$

onde,  $C_i$  é concentração de uma espécie química na curva de diluição;  $C_{max}$  é a concentração máxima observada da espécie química;  $Q_{min}$  é a vazão mínima observada e  $Q_i$  é a vazão do dia de amostragem.

A comparação entre as concentrações observadas e a curva de diluição teórica permite distinguir os aportes de origem pontual daqueles de origem difusa, relacionados principalmente com o processo de alteração de rochas na bacia de drenagem, aportes atmosféricos e possivelmente com alguma influência antrópica.

#### 4.3.6. Matriz dos coeficientes de correlação

As principais espécies químicas analisadas foram correlacionadas entre si, formando uma matriz de correlação, no sentido da verificação de possíveis comportamentos análogos e interdependentes, principalmente com relação às espécies químicas originadas do processo de alteração de rochas da bacia de drenagem, visando o estabelecimento de modelos de transporte fluvial.

### 4.3.7. Diagramas ternários aplicados às águas fluviais

Numa análise complementar da caracterização hidroquímica fluvial, as concentrações dos cátions e ânions principais foram dispostas em diagramas ternários. Tais diagramas, calculados com relação às concentrações molares das espécies químicas, foram representados como aplicações gráficas que possibilitaram a indicação da porcentagem de uma determinada amostra com respeito às espécies químicas situadas nos vértices do triângulo. Quanto mais próxima de um determinado vértice estiver a amostra, maior será a porcentagem de concentração naquele ponto, relativo à espécie química do vértice.

Desta forma, através da observação das nuvens de pontos obtidas, foi possível verificar qual o cátion e o ânion mais significativo existente nessas águas fluviais, fornecendo as principais características minerais das mesmas.

### 4.3.8. Metais dissolvidos

As concentrações de alguns metais dissolvidos e sua evolução ao longo do período de amostragem foi verificada para os córregos Barra Bonita, Conceição, Riachuelo e Moraes. Neste caso, as espécies químicas consideradas foram: Al, B, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mo, Ni, Pb, V e Zn. As análises dos metais foram realizadas em equipamento de ICP-AES

# 4.3.9. Transporte fluvial de solutos: variabilidade sazonal e espacial

O transporte fluvial das espécies dissolvidas, em suas respectivas estações de amostragem, foi avaliado a partir de uma modificação do modelo de Hall n<sup>o</sup>. 3, o qual também foi utilizado por Mortatti, Victoria e Tardy (1997) e Probst (1992). Tal procedimento permite o cálculo do transporte fluvial das espécies químicas e particuladas de uma forma global, envolvendo a concentração normalizada pela vazão e as vazões diárias do período de amostragem, conforme descrito na equação 5.

Os valores obtidos de transporte de material dissolvido para todos os pontos foram ainda verificados em função de duas épocas, seca e úmida (sazonal), e em função de suas respectivas distâncias ao longo da microbacia (espacial).

$$T = \left[\frac{\Sigma(Qi \cdot Ci)}{\Sigma Qi}\right] \cdot Q \cdot 0,0864 \tag{5}$$

onde: T é o transporte fluvial da espécie química, expresso em t a<sup>-1</sup>; Q<sub>i</sub> é a vazão medida no dia da amostragem; C<sub>i</sub> a concentração medida para cada dia de amostragem e  $\sum$ Qi a somatória das vazões dos dias de amostragem; Q é a vazão média medida para os dois períodos utilizados (seco e úmido) e 0,0864 a correção da massa e do tempo para o cálculo do transporte fluvial em kg d<sup>-1</sup>.

Os transportes fluviais específicos, para cada espécie química, normalmente expressos em t km<sup>-2</sup>.d<sup>-1</sup>, foram calculados de modo similar, apenas envolvendo a área da bacia

de drenagem, conforme pode ser observado na equação 6. Tal procedimento foi realizado apenas para o ponto B0, exutório final da microbacia.

 $T_E = T. A^{-1}$  (6) onde: A representa a área da bacia de drenagem (km<sup>2</sup>) e T o transporte fluvial da espécie química (kg d<sup>-1</sup>)

## 4.4. Dinâmica do sedimento fino em suspensão

### 4.4.1. Relacionamento concentração-vazão: modelos de distribuição

As concentrações de sedimentos finos em suspensão (<  $63 \mu$ m) foram verificadas de acordo com as vazões medidas para cada coleta, sendo utilizado o modelo logaritmo que melhor se ajustou ao comportamento dos dados.

# 4.4.2. Variabilidade temporal das concentrações de Fss

A quantificação das concentrações de sedimentos finos em suspensão para cada de ponto de amostragem foi realizada de acordo com o protocolo analítico estabelecido no item 4.2.2, sendo verificado a variabilidade das concentrações em função do tempo. O tempo de resposta entre a chegada da chuva e a liberação de sedimentos em suspensão pode ser verificado em função da defasagem entre as curvas de vazão e concentração dos sedimentos para cada estação de amostragem.

#### 4.4.3. Variabilidade espacial das concentrações de Fss

As concentrações de Fss obtidas foram verificas de acordo com a localização espacial dos pontos de amostragem ao longo da microbacia, sendo utilizadas as distâncias de cada ponto em relação a B0 (exutório final da microbacia).

### 4.4.4. Transporte de sedimentos em suspensão: variabilidade sazonal e espacial

O transporte de sedimentos finos em suspensão foi calculado de acordo com a equação 4, apenas substituindo-se os valores de concentração dos sólidos dissolvidos pelas concentrações de material particulado em suspensão obtido nos pontos de coleta.

Os valores obtidos de transporte de material particulado para todos os pontos de amostragem foram verificados em função de sua sazonalidade, período seco (agosto/2006) e úmido (dezembro/2006), e em função de suas respectivas distâncias ao longo da microbacia (variação espacial). Apenas os pontos de amostragem localizados no córrego Barra Bonita foram utilizados nesta análise.

O transporte específico de material particulado foi calculado de maneira similar ao procedimento descrito para a carga dissolvida, também incluindo a área da microbacia de drenagem (equação 8).

#### 4.5. Potencial de disponibilidade de metais pesados em sedimentos de fundo

A avaliação do potencial de disponibilidade dos metais nos sedimentos aquáticos da microbacia foi realizada segundo a razão entre a concentração de sulfetos volteis ácidos (AVS) presentes nos sedimentos e a soma de metais (SEM) extraídos na sua fração residual após ataque acido à frio. Valores maiores do que 1 para a razão AVS/SEM indicam uma menor disponibilidade dos metais devido à sua complexação com o enxofre, ao passo que valores menores que 1 indicam maior concentração de metais em relação à disponibilidade de enxofre para a complexação.

A base do referido método está inserida no fato que a matéria orgânica ligada aos sedimentos, normalmente é oxidada por bactérias que usam o sulfato como receptores de elétrons. Essa redução bacteriana do sulfato produz sulfeto de hidrogênio (H<sub>2</sub>S) e outros componentes de S reduzidos. De acordo com Di Toro et al. (1990) e Allen et al. (1993), nessas condições, os óxidos de ferro são reduzidos às formas iônicas ferrosas, que por sua vez

reagem com  $H_2S$ , formando uma grande variedade de minerais de sulfetos de ferro, incluindo a forma amorfa (FeS) e a pirita (FeS<sub>2</sub>), Essa forma amorfa é a mais comum nos sedimentos aquáticos de fundo, principalmente na zona anóxica, controlando as fases de ligações dos principais metais na fase sortiva sedimento-água.

A dissociação de FeS, na fase aquosa facilita a aproximação de metais divalentes que, em concentrações elevadas, reagem com o sulfeto formando sulfetos mais insolúveis que os de ferro e manganês. Essas ligações controlam as concentrações de metais pesados e a disponibilidade dos mesmos na fase sortiva dos sedimentos aquáticos de fundo.

### 4.6. Caracterização isotópica do material orgânico particulado

Os valores isotópicos do material orgânico particulado dos sedimentos em suspensão permitiram indicar as principais vias de origem do material particulado e sua relação com os processos de aporte deste material. Para isso foram apontados os principais processos de fracionamento do  $\delta^{13}$ C e  $\delta^{15}$ N ocorridos na microbacia, bem como os valores isotópicos de componentes bióticos (plantas C<sub>3</sub>, C<sub>4</sub> e fitoplâncton) e do material orgânico do solo obtidos em literatura. As análises de carbono orgânico particulado e nitrogênio orgânico particulado foram realizadas diretamente em um espectrômetro de massas acoplado com um sistema de cromatografia gasosa, ANCA-SL (analisador automático de nitrogênio e carbono para amostras sólidas e liquidas), por meio de combustão direta do material particulado. Em conjunto também foram determinados seus valores de concentração, a partir dos quais puderam ser conhecidos seus valores médios.

#### 4.7. Análise de um hidrograma de cheia

Pequenas bacias como a do córrego Barra Bonita dificilmente apresentam registros de séries históricas de precipitação, vazão ou de análises físico-químicas de suas águas, o que impossibilita um estudo mais detalhado no âmbito da hidrogeoquímica. Com o objetivo de se obter um estudo um pouco mais aprofundado da microbacia quanto ao comportamento dos materiais dissolvidos e particulados em relação às diferentes vazões, foi realizada a análise de um hidrograma de cheia durante um evento chuvoso de grande intensidade (60 mm), com amostragem intensiva, em um dos pontos da microbacia.

O ponto de amostragem B2 foi selecionado para a realização das amostragem horárias em função de alguns fatores como, freqüência de amostragem, facilidade de acesso e águas praticamente provenientes apenas da parte agrícola da microbacia (70% da área de drenagem). O protocolo de amostragem seguiu os mesmos procedimentos realizados em coletas normais, efetuando-se, porém, o congelamento das amostras logo após as determinações de condutividade, temperatura, oxigênio dissolvido e pH.

# 4.8. Separação de hidrógrafas

A modelagem chuva-vazão se apresenta como uma importante ferramenta na identificação e controle de problemas hidrológicos como controle de cheias e qualidade das águas em bacias de drenagem.

No presente estudo, a partir do acompanhamento intensivo da hidrógrafa da microbacia do córrego Barra Bonita durante um evento de chuva objetivou-se a separação das componentes subterrânea e superficial do escoamento. A análise destas duas componentes pode fornecer informações sobre o relacionamento das precipitações com a qualidade das águas superficiais.

A separação da hidrógrafa num modelo de dois reservatórios, subterrâneo e superficial, foi proposto por Hino e Hasebe (1984) e tem sido utilizado em estudos de grandes e medias bacias hidrográficas como os rios Jangada (PR) (ARAÚJO; DIAS, 1995) e Amazonas (MORTATTI et al., 1997).

A metodologia proposta de separação do hidrograma envolve a utilização de um filtro numérico de separação de alta freqüência o qual permite somente a passagem dos sinais

de baixa freqüência, associados à componente subterrânea do escoamento total. O filtro numérico de separação de alta freqüência, para uma série temporal de dados do escoamento total (Qt), de um rio, calculados para a equação de filtro de primeira ordem, é expresso da seguinte forma:

$$Q_b(t) = \alpha [B . Qb . (t-1)] + A . Q(t)$$
 (7)

onde:  $Q_b$  (t) corresponde à vazao do fluxo de base ou subterrâneo filtrado,  $\alpha$  é o fator de ponderação escolhido de maneira a evitar os sinais filtrados negativos, A e B são constantes, expressas nas formas:

$$A = \frac{e^{(-1/T_c)}}{T_c} \qquad B = \frac{\Delta T}{T_c}$$
(8)

onde:  $\Delta t$  corresponde ao intervalo de tempo e Tc é o período da função de separação. Tal período corresponde ao inverso da freqüência de separação (Tc = 1 Fc<sup>-1</sup>). A freqüência de separação Fc<sup>-1</sup> foi determinada por análise estatística de series temporais, executando a determinação do periodograma, sendo a base de dados utilizada em minutos.

As constantes de escoamento superficial (Kr) e subterrâneo (Kn) foram determinadas como sendo: Kr = Qr/Qt e Kn=Qn/Qt.

### **5. RESULTADOS E DISCUSSÃO**

### 5.1. Caracterização hidroquímica fluvial

#### 5.1.1. Hidrologia e parâmetros físico-químicos

Os valores de vazão utilizados no presente estudo foram obtidos para todos os pontos de amostragens estudados, por meio de medidas diretas realizadas durante as excursões de coleta de acordo com procedimento citado no item 4.3.1. Para a microbacia do córrego Barra Bonita, assim como para a grande maioria das bacias de pequeno não administradas por empresas de saneamento, séries históricas de vazão são dificilmente encontradas, o que dificulta o estabelecimento de um cronograma ideal de amostragens para seus cursos d'água.

A seção utilizada para cálculo da vazão no ponto de amostragem B0 tomou como base a forma de um triangulo isósceles devido a sua semelhança com o leito de passagem da água. Para isso foram tomadas as medidas, a cada coleta, da largura da lâmina d'água no local (base do triângulo) e a sua profundidade na parte mais central do fluxo de escoamento da água pelo canal (altura do triângulo) (Fig. 25).



Figura 25. Seção do ponto B0 considerada no cálculo da área. Largura da lâmina d'água (largura), profundidade da coluna d' água (H), velocidades de fluxo medidas (P1, P2 e P3); Margem esquerda (ME) e margem direita (MD)

O ponto de amostragem B1 (Fig. 26), localizado na parte mais a jusante do córrego dos Moraes, apresentou uma tubulação de esgoto de cerca de 2,2 m de diâmetro por onde o córrego é conduzido antes de sua confluência com o córrego Barra Bonita. Devido a esta particularidade, a vazão neste ponto foi obtida através de um fluxo de cálculo simples apresentado pelo manual do equipamento utilizado para medir a velocidade de fluxo quando em tubulações. Para tal, eram obtidos a cada excursão, a profundidade da lamina d'água que passava pela tubulação em seu ponto de maior fluxo, o diâmetro da tubulação, a largura da lamina d'água dentro da tubulação, e velocidade de fluxo.



Figura 26. Tubulação localizada na parte final do córrego dos Moraes, antes de sua confluência com B2 e identificado como ponto B1; Diâmetro da tubulação (D), largura da lamina d' água (l), velocidade média da água (P)

Para a determinação das áreas das seções nos pontos de amostragens B2, B3 e B4 (Fig. 27, 28, 29) foi realizada a batimetria dos locais, as cada dez centímetros de uma margem a outra, a partir das distâncias do fundo do leito até uma fita posicionada horizontalmente sobre o leito dos canais. Os valores foram plotados em uma planilha e transferidos para o *software* WinXPro 3.0 (USDA, 2005), o qual simulou a morfologia do canal. A partir disso, com o fornecimento da altura da lâmina de água do ponto mais profundo, o programa calculou a área inundada pelo fluxo de água do dia de amostragem que multiplicada pela velocidade média medida forneceu a vazão no dia da amostragem.





Figura 27. Seções transversais consideradas para a determinação das vazões no ponto B2. Margem esquerda (ME) e margem direita (MD), em 21/09/2005 e 07/12/2006





Figura 28. Seção transversal considerada para determinação das vazões no ponto de amostragem B3. Margem esquerda (ME) e margem direita (MD), em 21/09/2005 e 21/05/2006





Figura 29. Seção transversal considerada para determinação das vazões no ponto de amostragem B4. Margem esquerda (ME) e margem direita (MD), em 21/09/2005 e 21/05/2006

A área da seção transversal do ponto de amostragem B5 foi obtida pela associação de sua morfologia à Figura geométrica de um trapézio e de um retângulo (Fig. 30), enquanto que para o ponto de amostragem B6 foi atribuída a figura de um triângulo retângulo (Fig. 31).


Figura 30. Ponto de amostragem B5 e respectiva Figura geométrica utilizada para determinação da área da seção; bases dos trapézio (B e b), Altura (H), lados do retângulo (L e l), ponto de medida da velocidade média (P)



Figura 31. Ponto de amostragem B6 e respectiva Figura geométrica utilizada na determinação da área da seção

Conforme proposto no item 4.3.1, a presença de um cano enterrado na nascente do córrego da Conceição (ponto de amostragem B7) possibilitou a verificação da vazão deste por meio de um balde graduado onde o tempo de enchimento era cronometrado (Fig. 32).



Figura 32. Cano enterrado em uma encosta drenando a água da nascente do córrego da Conceição (ponto de amostragem B7)

Os principais parâmetros físico-químicos pH, condutividade elétrica, temperatura e oxigênio dissolvido medidos nas amostras fluviais de acordo com o citado no item 4.3.1, além dos valores de vazão obtidos, foram agrupados por ponto de amostragem e podem ser observados nos anexos A e B.

Foi possível observar que a condutividade elétrica esteve relacionada negativamente com as vazões na maioria dos pontos, ou seja, apresentou declínio de seus valores conforme o aumento das vazões. Tal comportamento correspondeu ao observado para grandes bacias hidrográficas, onde o processo de diluição da carga total dos íons dissolvidos é acentuado (NKOUNKOU; PROBST, 1987; ROY et al., 1999). Nos pontos B0 e B1 foram observados os maiores valores de condutividade elétrica, com 265 e 334 µS cm<sup>-1</sup>, respectivamente.

Em relação ao pH, as amostras coletadas apresentaram em sua maioria, caráter neutro a levemente básico, com exceção do ponto de amostragem B7, que apresentou valores abaixo da neutralidade, evidenciando possível influência de tratos culturais ligados à cana de açúcar.

As concentrações de oxigênio dissolvido se mostraram dentro da normalidade para todos os pontos de amostragens com exceção de B0 e B1 (próximos ao exutório da microbacia), com mínimo de 1,3 e 1,5 mg  $O_2 L^{-1}$ , respectivamente, evidenciando a influência de efluentes urbanos nesta parte da microbacia.

## 5.1.2. Concentrações das amostras fluviais e equilíbrio iônico

Os valores de concentração das espécies químicas obtidas nas amostras de águas fluviais da microbacia do córrego Barra Bonita podem ser observados na Tabela 11, assim como as concentrações médias normalizadas pela vazão (MNQ). Os dados foram agrupados segundo os pontos de amostragem e respectivas datas de coleta.

Pode ser verificado na Tabela 3 que, os pontos B0 e B1 apresentaram as maiores concentrações de sólidos totais dissolvidos (TDS), 122,5 e 168,7 mg L<sup>-1</sup>, respectivamente. O ponto de amostragem B0, localizado no exutório final da microbacia, recebe toda a carga de material dissolvido da microbacia, o que contribuiu para os valores TDS observados. Já o ponto B1 é caracterizado pelo recebimento de águas urbanas e efluentes domésticos de uma parte do município de Barra Bonita, o que proporcionou maiores concentrações para as espécies químicas  $NO_3^-$  e  $PO_4^{3-}$ 

O ponto de amostragem B3, integralizador das águas que drenam para o córrego da Conceição, apresentou concentração média de TDS maior em relação a B2, ponto integrador de toda a drenagem agrícola. As concentrações de TDS em B2 e B3 foram de, 88,3 e 116,9 mg  $L^{-1}$ , respectivamente.

Para os pontos de amostragem B4, B5 e B6, as concentrações de TDS foram similares, sendo, 64,9, 67,6 e 67,3 mg L<sup>-1</sup>, respectivamente. As concentrações médias observadas para cada uma das espécies químicas analisadas também foram similares, o que pode estar relacionado a processos semelhantes de aporte de suas cargas. È importante

(MNQ). Valores nulos referem-se a concentrações abaixo do nível de detecção. Continua															
Pontos	Data	Q (L s <sup>-1</sup> )	$Na^+$	$\mathrm{NH_4}^+$	$K^+$	$Mg^{2+}$	Ca <sup>2+</sup>	Cl	NO <sub>2</sub> -	NO <sub>3</sub> -	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	SO4 <sup>2-</sup>	HCO <sub>3</sub> -	SiO <sub>2</sub>	TDS
B0/1	21/09t/05	237,0	16,0	0,6	4,1	4,8	15,1	23,1	0,0	0,0	0,0	7,5	75,2	7,8	154,1
B0/2	19/10/05	418,0	6,1	0,3	3,4	3,4	12,1	7,6	0,0	2,8	0,0	4,5	60,0	7,1	107,3
B0/3	23/11/05	204,0	18,0	1,8	5,0	8,6	21,0	30,0	1,4	3,1	0,0	9,5	90,0	9,2	197,6
B0/4	14/12/05	231,0	11,0	0,0	4,5	7,7	16,0	20,0	0,5	8,4	0,3	8,0	70,0	35,8	182,2
B0/5	18/01/06	290,0	10,0	0,2	4,0	6,2	16,0	15,0	0,2	9,3	0,5	6,8	59,1	35,8	163,1
B0/6	24/04/06	228,0	10,0	0,4	4,0	8,0	13,4	18,0	0,0	9,2	0,3	6,3	62,0	37,5	169,1
B0/7	21/05/06	220,0	14,0	1,8	4,5	8,0	15,5	22,0	0,7	6,9	0,4	7,0	78,0	30,7	189,5
B0/8	25/06/06	215,0	15,0	2,5	4,1	9,0	15,8	25,0	0,1	7,0	0,5	8,5	80,0	34,0	201,5
B0/9	10/08/06	210,0	8,0	0,5	3,5	4,0	11,1	7,1	0,1	3,0	1,3	5,0	60,5	33,9	138,1
B0/10	07/12/06	1060,0	1,5	0,1	1,2	0,9	7,0	2,5	0,0	0,5	0,0	1,3	23,0	0,1	38,3
	$MPQ (mg L^{-1})$		8,3	0,6	3,1	4,6	12,3	12,7	0,2	4,1	0,3	5,0	54,4	16,7	122,5
B1/1	21/09t/05	71,1	18,0	5,1	5,0	4,5	16,0	16,4	0,5	0,0	2,4	11,0	110,0	10,1	199,0
B1/2	19/10/05	93,6	10,9	3,1	4,2	4,3	16,4	8,0	1,0	5,3	5,7	10,7	77,4	5,0	151,8
B1/3	23/11/05	62,2	21,0	8,1	4,7	4,5	17,0	24,0	0,0	0,0	1,3	13,6	110,0	9,6	213,9
B1/4	14/12/05	94,0	6,8	0,0	1,9	5,4	17,0	9,0	0,2	19,4	0,6	4,2	50,0	46,0	160,5
B1/5	18/01/06	90,0	8,5	0,2	1,8	6,2	11,0	8,4	0,1	21,4	0,0	4,2	45,0	36,3	143,2
B1/6	24/04/06	34,0	18,0	0,0	5,0	11,0	20,0	25,0	0,0	22,2	0,4	12,0	100,0	47,4	261,0
B1/7	21/05/06	28,0	17,0	0,0	6,0	15,0	24,0	28,0	0,0	15,9	0,5	14,0	130,0	49,1	299,5
B1/8	25/06/06	50,0	17,0	0,0	5,0	10,0	17,0	24,0	0,0	19,0	0,3	9,0	90,0	38,0	229,4
B1/9	10/08/06	65,0	9,9	0,0	1,7	7,1	12,0	9,0	0,1	20,7	0,4	6,0	51,0	16,3	134,3
B1/10	07/12/06	98,0	2,3	0,2	0,9	2,7	11,9	1,9	0,0	3,1	0,8	4,3	39,3	0,2	67,7
	$MPQ (mg L^{-1})$		11,4	1,7	3,2	6,0	15,3	12,6	0,3	14,6	1,4	8,0	72,0	22,4	168,7
B2/1	21/09t/05	165,9	4,4	0,0	1,8	4,5	11,0	9,4	0,0	3,2	0,0	2,7	43,9	5,0	85,9
B2/2	19/10/05	324,4	5,0	0,2	1,2	4,0	10,0	8,5	0,0	3,3	0,0	2,0	44,2	7,1	85,5
B2/3	23/11/05	136,0	5,3	0,0	2,3	5,8	11,0	12,5	0,0	4,1	0,0	3,7	45,8	22,3	112,8
B2/4	14/12/05	120,0	7,0	0,0	2,4	6,6	14,5	13,0	0,1	5,8	0,1	5,0	58,0	23,3	135,8
B2/5	18/01/06	200,0	6,0	0,1	1,8	6,2	10,0	10,3	0,3	7,1	0,4	3,8	49,2	32,7	127,9
B2/6	24/04/06	194,0	4,1	0,0	1,5	4,7	11,0	9,6	0,0	5,6	0,1	3,9	43,1	36,1	119,7
B2/7	21/05/06	160,0	6,0	0,0	2,0	5,5	11,0	11,0	0,0	6,0	0,0	3,8	45,0	33,6	123,9
B2/8	25/06/06	133,0	5,2	0,0	2,4	6,0	12,5	11,5	0,0	5,5	0,3	4,5	51,0	24,3	123,2
B2/9	10/08/06	129,0	4,5	0,0	1,5	4,0	10,0	10,0	0,0	0,5	0,6	4,0	41,0	28,7	104,3
B2/10	07/12/06	890,0	2,9	0,1	0,5	2,6	7,3	8,3	0,0	1,4	0,0	2,0	23,9	0,2	49,2
. <u> </u>	$MPQ (mg L^{-1})$		4,4	0,1	1,3	4,2	9,6	9,6	0,2	3,4	0,2	2,9	38,1	14,3	88,3
B3/1	21/09t/05	58,0	6,5	0,0	3,5	7,0	14,0	20,3	0,0	4,2	0,0	6,8	56,0	7,4	125,6
B3/2	19/10/05	94,0	6,0	0,1	3,0	4,7	14,6	18,0	0,0	0,5	0,0	6,0	47,0	12,2	112,1
B3/3	23/11/05	26,0	8,1	0,0	2,5	8,1	15,2	22,5	0,0	4,0	0,0	8,8	60,6	24,9	154,6
B3/4	14/12/05	8,0	12,0	0,0	5,5	9,3	20,0	25,0	0,0	5,8	0,0	14,0	70,0	35,8	197,4
B3/5	18/01/06	83,0	3,6	0,0	1,2	5,0	19,1	20,0	0,0	3,1	0,1	6,8	45,0	29,9	133,8
B3/6	24/04/06	93,2	6,9	0,0	2,5	7,7	16,5	18,4	0,0	7,3	0,1	7,0	59,5	38,0	163,9
B3/7	21/05/06	67,0	7,0	0,0	2,8	8,0	15,0	19,4	0,0	6,8	0,8	7,6	54,2	40,7	162,3
B3/8	25/06/06	45,0	8,0	0,0	3,0	10,0	18,5	20,9	0,0	7,8	2,5	9,0	62,0	44,1	185,7
B3/9	10/08/06	41,0	7,7	0,0	2,0	7,0	15,0	20,7	0,0	6,8	0,3	5,5	55,9	2,7	123,6
B3/10	07/12/06	290,0	5,2	0,4	1,3	3,1	10,2	10,5	0,0	1,4	0,9	3,7	32,0	0,0	68,6
	MPQ (mg $L^{-1}$ )		6,0	0,2	2,1	5,5	14,0	16,4	0,0	3,6	0,7	5,9	46,0	16,6	116,9

Tabela 3 - Concentrações (mg L<sup>-1</sup>) das principais espécies químicas dissolvidas nas amostras de água da microbacia do córrego Barra Bonita, período de 21/09/2005 a 07/12/2006.; Média normalizada pela vazão (MNQ). Valores nulos referem-se a concentrações abaixo do nível de detecção. *Continua* 

Pontos	Data	$Q(Ls^{-1})$	Na <sup>+</sup>	$\mathrm{NH_4}^+$	K <sup>+</sup>	$Mg^{2+}$	Ca <sup>2+</sup>	Cl	NO <sub>2</sub>	NO <sub>3</sub>	$PO_4^{3-}$	$SO_4^{2}$	HCO <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	TDS
B4/1	21/09t/05	107,8	3,8	0,0	1,7	4,3	6,5	7,8	0,0	4,8	0,0	2,0	30,0	7,0	67,9
B4/2	19/10/05	230,0	3,0	0,0	1,2	3,4	4,0	5,5	0,0	4,3	0,0	1,2	26,7	19,0	68,3
B4/3	23/11/05	110,0	4,0	0,0	1,9	4,3	6,0	7,3	0,0	3,4	0,0	2,5	33,0	13,4	75,8
B4/4	14/12/05	112,0	3,8	0,0	1,5	4,4	6,0	7,0	0,0	3,8	0,0	1,8	32,0	28,9	89,2
B4/5	18/01/06	117,0	3,8	0,0	1,7	4,3	5,5	6,7	0,0	4,7	0,1	1,5	31,0	23,7	83,0
B4/6	24/04/06	100,8	4,5	0,0	2,5	4,5	7,0	8,5	0,0	4,9	0,1	3,1	34,0	27,7	96,9
B4/7	21/05/06	93,0	6,0	0,0	3,5	4,7	7,7	9,0	0,0	6,3	0,0	3,6	36,0	28,1	104,8
B4/8	25/06/06	110,0	4,3	0,0	1,8	4,5	6,0	7,0	0,0	5,9	0,1	2,0	31,0	8,1	70,7
B4/9	10/08/06	95,0	4,0	0,0	1,5	4,0	8,0	8,0	0,0	0,5	0,1	2,0	41,8	21,4	91,3
B4/10	07/12/06	510.0	2.0	0.2	0.6	2.7	2.5	5.0	0.0	0.6	0.1	1.0	16.0	0.1	30.8
MPO (mg $L^{-1}$ )		33	0.1	14	37	49	6.5	0.0	3 1	0.1	17	26.8	13.2	64.9	
R5/1	21/00±/05 10.6		8.4	0.0	2.0	6.5	8.0	6.0	0.0	47	0.0	1.8	60.0	83	105.7
B5/1	10/10/05	133.0	2.0	0,0	2,0	4.0	6.7	4.0	0,0	ч,7 7 2	0,0	0.7	20.0	16.8	71.5
D5/2	22/11/05	155,0	2,0	0,0	1,0	4,0	0,7	4,0	0,0	1,2	0,0	1.0	29,0	10,8	71,5 05.0
B5/3	23/11/05	46,0	4,0	0,0	1,5	4,2	7,0 8.0	5,5 6,5	0,0	6,6	0,0	1,8	32,0 27.0	22,4	85,0 06.7
B5/5	14/12/03	40,0 39.0	4,1 2 7	0,0	1,5	4,7	8,0 8 7	0,5 5.8	0,0	0,5 4 1	0,0	1,4	37,0	27,1 17.4	90,7 79.8
B5/6	24/04/06	37,0	3.4	0,0	11	39	7 0	5,0 63	0,0	4,1 8 8	0.4	1,5	26.6	30.2	88.9
B5/7	21/05/06	26,0	6,0	0,0	1,4	5,0	7,8	6,1	0,0	8,3	0,0	2,0	45,0	32,4	114,0
B5/8	25/06/06	22,0	7,0	0,0	1,5	6,0	8,0	6,7	0,0	8,9	0,4	1,2	50,0	31,4	121,0
B5/9	10/08/06	31,0	3,5	0,0	2,9	3,7	8,8	6,3	0,0	1,3	0,6	1,5	48,0	5,5	82,1
B5/10	07/12/06	180,0	1,1	0,1	1,2	1,4	3,8	3,0	0,0	1,0	0,3	0,6	14,0	0,0	26,5
	MPQ (mg $L^{-1}$ )		2,8	0,0	1,3	3,4	6,3	4,6	0,0	4,8	0,3	1,0	29,0	14,0	67,6
B6/1	21/09t/05	88,2	2,2	0,4	2,2	2,9	5,1	6,7	0,0	2,1	0,0	0,6	28,0	15,1	65,2
B6/2	19/10/05	97,0	2,6	0,1	3,0	3,3	6,5	9,1	0,0	1,6	0,0	0,8	28,0	10,2	65,1
B6/3	23/11/05	64,0	3,0	0,0	2,5	4,0	11,9	9,7	0,0	1,7	0,0	0,9	43,0	17,9	94,6
B6/4	14/12/05	61,0	3,1	0,0	3,0	4,4	9,8	10,0	0,0	1,3	0,0	0,9	40,0	22,1	94,6
B0/5	18/01/06	53,0 62.0	4,0	0,0	3,5	5,0 2,0	10,0	8,0 8 0	0,0	2,0	0,1	0,8	48,0	20,9	102,3
B6/7	24/04/00	67.0	2,5	0,0	2,5	2,9 4 5	0,2 7.8	8,0 7 4	0,1	3.1	0,2	0,8	35.0	24,1 19.2	70,9 85 5
B6/8	25/06/06	88 0	2.1	0,0	2,5	4.0	7,0	7, <del>1</del> 75	0,0	3.4	0.4	0,9	31.0	28.4	87 7
B6/9	10/08/06	66.0	3.0	0.0	2.0	4.0	7.0	9.0	0.0	3.6	0.3	0.8	26.9	6.4	63.0
B6/10	07/12/06	249,0	2,0	0,0	1.0	3,0	2,0	3.0	0,0	0,1	0,5	0,9	19.8	0,6	32,9
	MPQ (m	g L <sup>-1</sup> )	2,5	0,1	2,2	3,6	6,2	6,8	0,1	1,7	0,5	0,8	29,7	13,2	67,3
B7/1	21/09/05	0,4	1,5	0,0	0,4	2,0	4,0	4,4	0,0	4,0	0,0	0,8	15,0	10,9	43,0
B7/2	19/10/05	0,3	1,7	0,1	0,4	2,2	4,4	4,5	0,0	3,7	0,0	1,1	17,0	17,6	52,7
B7/3	23/11/05	0,1	2,1	0,0	0,5	2,9	7,0	6,0	0,0	1,9	0,0	2,5	25,0	19,5	67,4
B7/4	14/12/05	0,1	1,9	0,0	0,5	2,6	6,1	4,5	0,0	2,3	0,0	1,9	22,0	22,3	64,1
B7/5	18/01/06	0,1	1,6	0,0	0,4	2,5	5,2	4,5	0,0	0,9	0,0	1,8	20,0	0,0	37,0
	$MPQ (mg L^{-1})$			0,0	0,4	2,4	4,9	4,8	0,0	3,4	0,0	1,3	18,5	14,6	52,0

Tabela 3 - Concentrações (mg L<sup>-1</sup>) das principais espécies químicas dissolvidas nas amostras de água da microbacia do córrego Barra Bonita, período de 21/09/2005 a 07/12/2006.; Média normalizada pela vazão (MNQ). Valores nulos referem-se a concentrações abaixo do nível de detecção. *Conclusão* 

salientar que o ponto B4 localiza-se a cerca de 100 metros da confluência de B5 e B6 e que cada um destes pontos drena as águas de duas sub-bacias adjacentes.

O erro analítico envolvido neste estudo para um possível desequilíbrio iônico, determinado de acordo a metodologia citada no item 4.3.2, esteve abaixo de 10%, apresentando valores de -8,83 e 9,85 %, conforme pode ser verificado na Figura 33.

O relacionamento entre a soma de cátions e ânions para as amostras de água analisadas, atestou a qualidade das análises químicas dos cátions e ânions principais conforme pôde ser observado na Figura 34. Tal relacionamento permitiu verificar que a maioria das espécies químicas em solução foi determinada pelas análises.



Figura. 33. Erro analítico relativo ao equilíbrio iônico entre cátions e anions analisados nas amostras de água da microbacia do córrego Barra Bonita, período de 21/09/2005 a 07/12/2006.



Figura 34. Relacionamento entre a soma cátions ( $\Sigma^+$ ) e anions ( $\Sigma^-$ ) para as amostras de água da microbacia do córrego Barra Bonita, período de 21/09/2005 a 07/12;2006

Através dos valores de MNQ e TDS, foi possível, conforme citado no item 4.3.2, determinar as porcentagens das contribuições de cada espécie nos pontos de amostragens (Figs. 35 A e B). Podemos observar que, para todos os pontos estudados, as espécies químicas dominantes foram o SiO<sub>2</sub> e o HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, respondendo por mais de 56% do total de espécies dissolvidas e chegando a 63,5% no ponto B6. As origens destas espécies químicas na microbacia estão intimamente ligadas a processos de intemperismo químico na região, participando de quase todas as reações de dissolução de minerais primários das rochas (GARRELS; MACKENZIE, 1971; PROBST; MORTATTI; TARDY, 1994; MORTATTI et al., 2006) e, especificamente na microbacia, daqueles minerais silicatados da formação Serra Geral.

Além do SiO<sub>2</sub> e HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, as espécies químicas Ca<sup>2+</sup> e Cl<sup>-</sup> também foram representativas para as águas da microbacia, com valores variando de 7,5 a 12% para o Ca<sup>2+</sup> e de 7,4 a 14% para o Cl<sup>-</sup>. Com relação ao Na<sup>+</sup>, este apresentou valores entre 3,3 % no ponto B7 e 6,8% no ponto B1.

O transporte de materiais particulados e dissolvidos pelos corpos d'água superficiais respondem aos vários processos físicos e químicos que ocorrem na paisagem, entre eles, os processos de erosão mecânica, intemperismo químico das rochas formadoras da microbacia e aportes atmosféricos. Especificamente para os materiais dissolvidos, o perfíl de alteração das rochas bem como a sua composição mineralógica e a contribuição atmosférica e antrópica, tem papel fundamental na composição das principais espécies químicas presentes em solução na microbacia (MORTATTI; PROBST, 2003). A formação Serra Geral é a principal formação geológica presente na microbacia do córrego Barra Bonita, sendo a labradorita o principal mineral presente nesta formação (IPT, 1988; 2002). Em sua constituição, a labradorita, um mineral do grupo dos plagioclásios, apresenta cerca de 12% de CaO e 5% de Na<sub>2</sub>O, o que pode ter contribuído para as concentrações de Ca<sup>2+</sup> e Na<sup>+</sup> observadas.



Figura 35 A. Porcentagens relativas ao TDS das principais espécies químicas dissolvidas nos pontos de amostragem, período de 21/09/2005 a 07/12/2007. Continua



Figura 35 B. Porcentagens relativas ao TDS das principais espécies químicas dissolvidas nos pontos de amostragem, período de 21/09/2005 a 07/12/2007. Conclusão

Com relação ao Cl<sup>-</sup>, devido a ausência de rochas do tipo evaporíticas na área da microbacia e sua distância com relação às zonas litorâneas (aerossóis marinhos), principais fontes naturais desta espécie química para as águas continentais (STALLARD; EDMOND, 1981; BORTOLETTO JR, 2004; PETERS et al., 2006), a presença deste íon na carga fluvial da microbacia se deve provavelmente aos aportes antrópicos pontuais, como a utilização da vinhaça na região e aos efluentes domésticos lançados na microbacia.

A vinhaça, resíduo do processo de fabricação do álcool, é amplamente utilizada na região da microbacia como fonte de água e nutrientes para a cultura da cana-de-açúcar, coincidentemente durante os meses de menor precipitação e safra da cana. Em seu estudo, Hassuda (1989), observou altas concentrações de Cl<sup>-</sup>, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, Mg<sup>2+</sup> e Ca<sup>2+</sup> em amostras coletadas por piezômetros instalados em área produtora de cana-de-açúcar irrigada com vinhaça. Este fato corrobora com os resultados obtidos através do relacionamento concentração-vazão para estas espécies químicas, cujas concentrações apresentaram ligeiro distanciamento de suas respectivas curvas de diluição teórica. Tais relacionamentos de concentração-vazão serão discutidos mais adiante.

Conforme relatado anteriormente, o ponto B1 apresentou altas contribuições de nutrientes  $NO_3^-$  (8,6%) e  $PO_4^{3-}$  (0,9%) em seu TDS quando comparado aos demais pontos de amostragem. As porcentagens de  $NO_3^-$  também foram altas em B5 (7%) e B7 (6,6%), entretanto, enquanto para o ponto B1 estas contribuições podem ser atribuídas às cargas de efluentes recebidas pelo córrego dos Moraes, os pontos B5 e B7, localizados na parte agrícola, foram mais influenciados pelas práticas de manejo da cultura da cana-de-açúcar.

## 5.1.3. Variabilidade sazonal da concentração dos solutos

De acordo com proposto no item 4.3.3., as concentrações das principais espécies químicas dissolvidas nas águas da microbacia do córrego Barra Bonita foram comparadas em relação à sua variabilidade sazonal.

Pode ser observado nas Figuras 36 a 43, que o relacionamento sazonal das concentrações em função das vazões foi diferenciado para cada espécie química em seu respectivo ponto de amostragem. Este relacionamento foi melhor evidenciado quando se observou o comportamento das espécies químicas entre as amostragens realizadas durante os períodos chuvoso (novembro/2005 a janeiro/2006 e dezembro/2006) e seco (abril a junho/2006).

No ponto de amostragem B0 a maioria das espécies químicas analisadas apresentou durante o período chuvoso, comportamento de diluição em função da vazão, ao passo que o NO<sub>3</sub><sup>-</sup> apresentou um pequeno aumento na sua concentração com o aumento da vazão em outubro/2005, mantendo esta característica nas coletas seguintes até junho/2006 onde se passou a observar a queda de suas concentrações até dezembro/2006. A variação temporal das concentrações e vazões observadas para o ponto B0 pode ser verificada na Figura 36.

Devido à maior variabilidade das vazões observadas no ponto de amostragem B1, localizado no córrego dos Moraes, os comportamentos de diluição e concentração das espécies químicas foi melhor evidenciado (Fig. 37). Aparentemente o SiO<sub>2</sub> apresentou comportamento mais complexo, observando-se concentrações semelhantes tanto em meses de maior vazão (dezembro/2005) quanto de menor vazão (maio/2006). Para o HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, as menores concentrações estiveram associadas às maiores vazões, diferentemente das espécies químicas NO<sub>2</sub><sup>-</sup> e PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> cujas concentrações aumentaram juntamente com a vazão (outubro/2005), o mesmo ocorrendo para o NO<sub>3</sub><sup>-</sup> nos meses de dezembro, junho e agosto/2006. Uma vez que o córrego do Moraes é um corpo receptor de efluentes domésticos, tidos como ricos em nutrientes, o aumento da contribuição destes efluentes na vazão total do córrego pode ter proporcionado o incremento na concentração destas espécies químicas nestes períodos.



Figura 36. Variação sazonal das concentrações das espécies químicas dissolvidas e vazões observadas no ponto B0; período de seca (S) e chuvoso (Ch)



Figura. 37. Variação sazonal das concentrações das espécies químicas dissolvidas e vazões observadas no ponto B1; período de seca (S) e chuvoso (Ch)

Para o ponto de amostragem B2, integrador de toda a parte agrícola da microbacia, os valores de concentração do íon  $NH_4^+$  acompanharam os valores de vazão, ou seja, apresentaram incrementos de concentração conforme o aumento das vazões, especialmente nos meses de outubro/2005 e janeiro/2006 (Fig. 38). Embora a coleta realizada em janeiro tenha apresentado um valor de vazão próximo à média para o ponto, as concentrações de  $NO_3^-$ ,  $NO_2^-$  e  $PO_4^{-3-}$  foram as maiores para o período de estudo. Entre as justificativas para tal incremento na concentração pode-se citar a grande quantidade de chuvas ocorridas na microbacia no mês de janeiro, totalizando cerca de 100 mm até a data da coleta (18/01/2006), o que pode ter contribuído para a lixiviação destes nutrientes da parte agrícola da microbacia.

Os comportamentos do  $HCO_3^-$  e do  $SiO_2$  foram distintos, verificando-se, respectivamente, aumento e diminuição sucessivas de suas concentrações durante a diminuição da vazão (entre os meses de abril a junho/2006). Por outro lado, comparando-se as concentrações de  $SiO_2$  em dezembro/2006 com as de dezembro/2005 a maio/2006, as maiores concentrações ocorreram justamente nos meses de menor vazão, o mesmo sendo observado por PROBST (1986) e NEAL et al., (2005).

No ponto de amostragem B3, o comportamento dos íons em relação à variação da vazão destacou-se no mês de dezembro/2005, onde se observou o menor valor de vazão para o período e as maiores concentrações para os íons Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Cl<sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> e HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>. Valores crescentes de concentrações também foram verificados durante as coletas consecutivas de abril, maio e junho/2006 (Fig. 39).



Figura 38. Variação sazonal das concentrações das espécies químicas dissolvidas e vazões observadas no ponto B2; período de seca (S) e chuvoso (Ch)



Figura 39. Variação sazonal das concentrações das espécies químicas dissolvidas e vazões observadas no ponto B3; período de seca (S) e chuvoso (Ch)

O ponto de amostragem B4 (Fig. 40) apresentou o menor valor de vazão no mês de maio/2006 durante a sétima coleta. Neste período, conforme o observado para o ponto B3, as espécies químicas Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Cl<sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, Mg<sup>2+</sup> e NO<sub>3</sub><sup>-</sup> apresentaram suas maiores concentrações. É importante lembrar que as movimentações de terra por máquinas agrícolas neste período foi intensificado devido ao inicio da safra na região da microbacia, acarretando em maior suspensão de material particulado do solo e interação com os corpos d'água superficiais, em especial os pontos B5 e B6, formadores de B4. Desta interação, aliado ao pico da seca para este ponto, a participação de algumas espécies químicas aderidas a este sedimento na carga fluvial da microbacia pode ter sido facilitada.

No ponto de amostragem B5, as maiores concentrações das espécies químicas PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> e o Ca<sup>2+</sup> não coincidiram com a menor vazão observada. Em outubro/2005 o comportamento da maioria das espécies químicas foi inverso ao da vazão, apresentando queda nas concentrações com o aumento da vazão (Fig. 41). O NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, no entanto apresentou concentração maior quando comparado com as coletas anterior e posterior a outubro/2005. O mesmo comportamento foi observado para o SiO<sub>2</sub>, que apresentou um incremento contínuo em sua concentração de setembro/2005 a janeiro/2006. Vazões baixas observadas em maio e junho/2006 coincidiram com valores de concentração relativamente altos para Na<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup> e Mg<sup>2+</sup>, o que pode estar associado à maior atividade agrícola na área da microbacia devido à safra da cana-de-açúcar.



Figura. 40. Variação sazonal das concentrações das espécies químicas dissolvidas e vazões observadas no ponto B4; período de seca (S) e chuvoso (Ch)



Figura. 41. Variação sazonal das concentrações das espécies químicas dissolvidas e vazões observadas no ponto B5; período de seca (S) e chuvoso (Ch)

Para o ponto de amostragem B6 (Fig. 42), no mês de janeiro/2006, observaram-se as maiores concentrações para os íons Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup> e HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, o que coincidiu com o menor valor de vazão observado. Outro fato importante observado foi o incremento das concentrações de  $PO_4^{3-}$  e NO<sub>3</sub><sup>-</sup> ocorrido nos meses de maio e agosto/2006, respectivamente. A presença de uma lagoa artificial à montante do ponto B6 pode ter contribuído para a recepção de material particulado em suspensão na atmosfera oriunda das áreas agrícolas adjacentes.

No ponto B7, podemos observar que as concentrações da maioria das espécies químicas dissolvidas estiveram relacionadas a mecanismos de diluição e concentração em função das vazões (Fig. 43). As espécies químicas  $PO_4^{3-}$  e  $NO_3^{-}$  apresentaram relação positiva com o aumento das vazões, observando-se maiores concentrações em vazões maiores e diminuição nas menores. O ponto B7 é caracterizado por ser um afloramento de lençol freático, o qual teve seu nível rebaixado após janeiro/2006 impossibilitando a realização de coletas nos meses seguintes.

De um modo geral, para os pontos de amostragens próximos ao exutório da microbacia (BO e B1), as concentrações dos cátions e dos anions maiores apresentaram tendência de incremento durante o período considerado seco, enquanto que no período úmido, devido às maiores precipitações e vazões, as concentrações tenderam à diluição, apresentando os menores valores no mês de dezembro/2006. Nos pontos de amostragens à montante da microbacia, a mesma tendência foi observada, no entanto, algumas espécies químicas associadas principalmente aos aportes pontuais (insumos, calagem e vinhaça) (Ca<sup>2+</sup>, Cl<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup> e PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>) tiveram comportamento aleatório, sendo influenciadas pelo possível arraste das águas superficiais rápidas da parte agrícola. No entanto, tal comportamento somente poderá ser melhor verificado com uma maior seqüência de amostragens durante períodos de seca e chuvosos.



Figura. 42. Variação temporal das concentrações das espécies químicas dissolvidas e vazões observadas no ponto B6; período de seca (S) e chuvoso (Ch).



Figura 43. Variação temporal das concentrações das espécies químicas dissolvidas e vazões observadas no ponto B7; período de seca (S) e chuvoso (Ch)

## 5.1.4. Variabilidade espacial das concentrações

A carga dissolvida nos pontos de amostragem foi avaliada espacialmente em função das distâncias dos pontos de amostragem em relação à B0, conforme o proposto no item 4.3.4. Objetivando-se uma análise comparativa das contribuições de cada ponto de amostragem em relação a eventos sazonais, foram utilizados os dados de um mês considerado de seca (agosto/2006) e outro úmido (dezembro/2006) (Fig . 44).

Com relação aos cátions, observou-se que tanto em agosto quanto em dezembro/2006, o ponto B3 apresentou maior contribuição na carga dissolvida da microbacia em relação aos demais pontos localizados na parte agrícola. Provavelmente as menores concentrações observadas para B2 estiveram relacionadas ao processo de diluição provocado pelo incremento da vazão em direção ao ponto B0.

O  $Ca^{2+}$  apresentou a mesma concentração em B1 durante os dois períodos analisados, evidenciando um relacionamento de sua carga com o aporte antrópico de efluentes e águas urbanas. Também foi possível verificar que no mês de dezembro as variações espaciais na concentração dos cátions, com exceção do  $Ca^{2+}$ , foi menos evidente, possivelmente devido à diluição provocada pelas maiores vazões e escoamento superficial rápido neste mês.

Para os ânions, a diminuição das concentrações a partir do ponto B3 em direção a B0 foi evidente, verificando-se menores concentrações de solutos no mês de dezembro em relação à agosto/2006. Por outro lado, com relação ao  $NO_3^-$  e Cl<sup>-</sup>, os pontos B1 e B3 apresentaram, respectivamente as maiores concentrações entre os pontos estudados, sobretudo durante o período mais seco. Este fato permitiu a constatação de que após o término da parte agrícola da microbacia (B2), a maior parte do  $NO_3^-$  presente em B0 é originário do ponto B1.

O SiO<sub>2</sub> apresentou baixas concentrações no mês de dezembro, não podendo ser verificado nenhuma variação espacial significativa. Porém, em agosto foi possível verificar



que a parte agrícola foi a responsável pelas concentrações de  $SiO_2$  observadas, apresentando concentrações semelhantes em B0 e B2.

Figura 44. Variação espacial das concentrações dos principais cátions e ânions, além do SiO<sub>2</sub> ao longo da microbacia do córrego Barra Bonita; agosto e dezembro/2006

Devido ao processo de diluição provocado durante o mês de dezembro, uma menor concentração de HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> foi obsersada em B2, porém, a parte agrícola da microbacia teve importante contribuição nas concentrações deste elemento conforme verificado para B3 no mês de agosto.

A concentração de TDS observada durante o mês de dezembro/2006, considerado período úmido, foi de aproximadamente 30% daquela observada durante o mês de agosto/2006. Tal observação corrobora com o fato de que em períodos mais úmidos e de maiores vazões, as espécies químicas apresentaram comportamento de diluição.

## 5.1.5. Relacionamento concentração-vazão: modelos de distribuição

A dinâmica das espécies químicas dissolvidas foi verificada com relação às vazões observadas, sendo comparada com a sua respectiva curva de diluição teórica obtida de acordo com a equação 2 descrita no item 4.3.5. (MORTATTI; PROBST, 1995).

Devido à quantidade de pontos, sua distribuição espacial e respectivos processos de aporte de material dissolvido na microbacia, as discussões sobre o comportamento da relação concentração-vazão das espécies químicas de interesse serão apresentadas de acordo com à espécie química em questão.

A Figura 45 (A e B) apresenta o relacionamento concentração-vazão para o Na<sup>+</sup> presente nas águas da microbacia do córrego Barra Bonita, nos pontos de amostragem, durante o período estudado. Pode ser observado que as concentrações de Na<sup>+</sup> seguiram a curva de diluição teórica calculada para cada ponto, de montante à jusante, na microbacia, evidenciando principalmente a predominância de aportes antrópicos pontuais na microbacia associados aos tratos culturais e aportes domésticos. No entanto, o Na<sup>+</sup> no ponto de amostragem B3 esteve mais associado aos aportes difusos na microbacia, principalmente com relação à erosão química de silicatos.

Nos pontos de amostragem mais a montante da microbacia as concentrações de  $Mg^{2+}$ foram ligeiramente superiores em relação às curvas teóricas calculadas, o que justifica possíveis fontes de contribuição difusa proveniente da parte agrícola, tais como aportes atmosféricos e alteração de minerais silicatados como a olivina (Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>) associada à labradorita (Fig. 46 A e B). As concentrações de Mg<sup>2+</sup> nos pontos de amostragem B0 e B1, apresentaram maior relacionamento com os processos de diluição em função do aumento da vazão, o que pode ser verificado pela proximidade entre os valores da curva de diluição teórica e concentrações observadas.

O relacionamento concentração-vazão para o K<sup>+</sup> presente nas águas da microbacia do córrego Barra Bonita pode ser observado na Figura 47 (A e B). Foi observado que as concentrações de K<sup>+</sup> obtidas se aproximaram, na maioria dos pontos de amostragem, de suas respectivas curvas de diluição teórica, verificando-se uma maior relação desta espécie química com aportes antrópicos pontuais ligados aos tratos culturais, como vinhaça, fertilizantes e efluentes domésticos.





Figura 45 A. Relacionamento concentração-vazão para Na<sup>+</sup> nos pontos de amostragem para o período 21/09/2005 a 07/12/2006



Figura 45 B. Relacionamento concentração-vazão para Na<sup>+</sup> no ponto de amostragem B0 para o período 21/09/2005 a 07/12/2006



Figura 46 A. Relacionamento concentração-vazão para Mg<sup>2+</sup> nos pontos de amostragem para o período 21/09/2005 a 07/12/2006.



Figura 46 B. Relacionamento concentração-vazão para Mg<sup>2+</sup> nos pontos de amostragem para o período 21/09/2005 a 07/12/2006.



Figura 47 A. Relacionamento concentração-vazão para K<sup>+</sup> nos pontos de amostragem para o período 21/09/2005 a 07/12/2006.



Figura 47 B. Relacionamento concentração-vazão para K<sup>+</sup> nos pontos de amostragem para o período 21/09/2005 a 07/12/2006.

As concentrações de  $Ca^{2+}$  observadas nos pontos de amostragem B3 e B5 apresentaram pequeno relacionamento com os valores de vazão obtidos, podendo ser verificado pela distância entre os valores observados e os calculados pela diluição teórica (Fig. 48 A e B). Tal comportamento pode estar associado ao aporte difuso desta espécie química nas águas do córrego Conceição, como os relacionados à alteração química dos minerais silicatados presentes na área como a labradorita, cuja constituição química apresenta cerca de 12% de CaO. Para os demais pontos à montante da microbacia, o comportamento de diluição do Ca<sup>2+</sup> foi mais evidente, podendo ser atribuído aos aportes pontuais de corretivos de solo como o gesso (CaSO<sub>4</sub>) e calcário (CaCO<sub>3</sub>).

Durante o período de estudo, as concentrações de  $NH_4^+$  foram bastante baixas, não podendo ser verificado o seu relacionamento em função das vazões obtidas. No ponto de amostragem B1, embora tenha apresentado as maiores concentrações desta espécie química entre os pontos, pode ser verificado pequena correlação entre as concentrações e vazões observadas, indicando um comportamento aleatório do  $NH_4^+$  (Fig. 49 A e B).

Com relação ao Cl<sup>-</sup> (Fig. 50 A e B), as concentrações obtidas nos pontos de amostragem apresentaram tendência à diluição conforme o aumento das vazões, podendo ser verificado que aportes pontuais desta espécie química na microbacia foram predominantes. Por outro lado, o deslocamento das curvas de diluição teórica em relação às concentrações de Cl<sup>-</sup> observadas nos pontos de amostragem mais a montante pode ser atribuído à existência de aportes difusos nesta área. A inexistência de rochas evaporíticas na área da microbacia permitem a identificação de outras fontes de Cl<sup>-</sup> para a micro bacia tais como, aportes atmosféricos e a presença de filmes salinos nos solos agriculturáveis (GARCIA-ESTEVES et al., 2007).



Figura 48 A. Relacionamento concentração-vazão para Ca<sup>2+</sup> nos pontos de amostragem para o período 21/09/2005 a 07/12/2006.



Figura 48 B. Relacionamento concentração-vazão para Ca<sup>2+</sup> nos pontos de amostragem para o período 21/09/2005 a 07/12/2006.



Figura 49 A. Relacionamento concentração-vazão para NH<sub>4</sub><sup>+</sup> nos pontos de amostragem para o período 21/09/2005 a 07/12/2006


Figura 49 B. Relacionamento concentração-vazão para NH<sub>4</sub><sup>+</sup> nos pontos de amostragem para o período 21/09/2005 a 07/12/2006



Figura 50 A. Relacionamento concentração-vazão para Cl<sup>-</sup> nos pontos de amostragem para o período 21/09/2005 a 07/12/2006



Figura 50 B. Relacionamento concentração-vazão para Cl<sup>-</sup> nos pontos de amostragem para o período 21/09/2005 a 07/12/2006

O relacionamento concentração-vazão observado para o  $NO_3^-$  foi pequeno na maioria dos pontos de amostragem, conforme pode ser verificado na Figura 51 (A e B) e respectivos valores de r obtidos. O comportamento das concentrações de  $NO_3^-$  em B1 pode ser atribuído ao recebimento de efluentes domésticos pelo córrego dos Moraes, enquanto que para B3, a origem do  $NO_3^-$  esteve provavelmente relacionada à mineralização de material orgânico da parte agrícola. Nos pontos de amostragem B5 e B7, as concentrações de  $NO_3^-$  aumentaram com o aumento das vazões, o que pode ser atribuído a uma maior lixiviação desta espécie química no solo e aproximação do lençol freático à superfície devido ao aumento das precipitações durante as maiores vazões observadas.

O comportamento das concentrações de  $PO_4^{3-}$  no ponto de amostragem final da microbacia (B0) esteve mais relacionado a aportes pontuais de efluentes, conforme pode ser observado pela diminuição das concentrações em função da vazão. As maiores concentrações desta espécie química no ponto de amostragem B1 corrobora com o fato do córrego dos Moraes ser um corpo d'água receptor de efluentes domésticos e águas urbanas (Fig. 52 A e B). Para o pontos de amostragem localizados à montante de B1, as concentrações de  $PO_4^{3-}$  foram baixas, comumente inferiores à 1 mg L<sup>-1</sup>, apresentando pouca relação com os valores de vazão obtidos.

As concentrações de HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> observadas no ponto de amostragem B0 seguiram a curva de diluição teórica calculada (Fig. 53 A e B), sugerindo o predomínio de aportes pontuais desta espécie química na microbacia, principalmente através do córrego dos Moraes, rico em material orgânico cuja mineralização promove a formação de íons HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>. Por outro lado, o deslocamento da curva de diluição teórica em relação às concentrações para os pontos mais a montante da microbacia, indicaram a influência dos aportes difusos de HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> ocorridos nesta área, principalmente devido ao consumo de CO<sub>2</sub> solo/atmosférico para dissolução dos minerais silicatados da microbacia.



Figura 51 A. Relacionamento concentração-vazão para NO3<sup>-</sup> nos pontos de amostragem para o período 21/09/2005 a 07/12/2006



Figura 51 B. Relacionamento concentração-vazão para NO<sub>3</sub><sup>-</sup> nos pontos de amostragem para o período 21/09/2005 a 07/12/2006



Figura 52 A. Relacionamento concentração-vazão para PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> nos pontos de amostragem para o período 21/09/2005 a 07/12/2006



Figura 52 B. Relacionamento concentração-vazão para HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> nos pontos de amostragem para o período 21/09/2005 a 07/12/2006



Figura 53 A. Relacionamento concentração-vazão para HCO3<sup>-</sup> nos pontos de amostragem para o período 21/09/2005 a 07/12/2006



Figura 53 B. Relacionamento concentração-vazão para HCO3<sup>-</sup> nos pontos de amostragem para o período 21/09/2005 a 07/12/2006

As concentrações de  $SO_4^{2-}$  observadas para o ponto de amostragem B0 seguiram a curva de diluição teórica calculada, sugerindo maior contribuição de aportes pontuais para esta espécie química, principalmente devido aos efluentes domésticos lançados no córrego dos Moraes (B1). Enquanto para o ponto de amostragem B3 o  $SO_4^{2-}$ esteve mais associado aos aportes atmosféricos, os demais pontos de amostragem localizados à montante da microbacia foram mais influenciados por aportes pontuais de enxofre, como a utilização de gesso (CaSO<sub>4</sub>) como corretivo do solo (Fig. 54 A e B).

As concentrações de SiO<sub>2</sub> nos pontos de amostragem da microbacia apresentaram comportamento de diluição com o aumento das vazões, porém, com grande dispersão dos dados (Fig. 55 A e B). Embora o silício esteja presente nas rochas da formação Serra Geral da microbacia, os aportes difusos de SiO<sub>2</sub> não foram totalmente esclarecidos, sendo identificados indícios deste aporte quando concentrações parecidas desta espécie química puderam ser observadas para diferentes valores de vazão. Por outro lado, as baixas concentrações observadas em vazões elevadas corroboram com a pequena solubilidade da sílica e seu lento processo de dissolução (SEMHI et al., 2000), sendo rapidamente lavada do solo durante eventos de chuvas intensos.

De maneira geral, a partir dos relacionamentos concentração-vazão das espécies químicas de interesse foi possível se determinar que a parte agrícola da microbacia exerceu uma pequena contribuição difusa para a maioria das espécies químicas. Este fato pode ser verificado nos pontos localizados mais a montante na microbacia, parte agrícola, onde as concentrações observadas para as espécies químicas tenderam a um maior deslocamento em relação às suas respectivas curvas de diluição teórica.



Figura 54 A. Relacionamento concentração-vazão para SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> nos pontos de amostragem para o período 21/09/2005 a 07/12/2006



Figura 54 B. Relacionamento concentração-vazão para SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> nos pontos de amostragem para o período 21/09/2005 a 07/12/2006



Figura 55 A. Relacionamento concentração-vazão para SiO<sub>2</sub> nos pontos de amostragem para o período 21/09/2005 a 07/12/2006



Figura 55 B. Relacionamento concentração-vazão para SiO<sub>2</sub> nos pontos de amostragem para o período 21/09/2005 a 07/12/2006

Por outro lado, na parte urbana da microbacia, pontos de amostragem B0 e B1, foi observado uma maior aproximação entre as concentrações das espécies químicas e as curvas de diluição teórica. Conforme descrito anteriormente, em B1 ocorre o predomínio de aportes pontuais de efluentes e águas urbanas ao longo de seu curso, apresentando maior diluição de suas concentrações com o aumento das vazões. O ponto B1 foi tido como o principal aporte pontual de carga dissolvida no perímetro urbano, observando-se rápida diluição de suas concentrações já em B0.

O ponto B0, exutório final da microbacia, apresentou maior tendência ao processo de diluição da sua carga dissolvida com o aumento das vazões, o que caracterizou o predomínio de aportes pontuais de carga dissolvida na microbacia.

#### 5.1.6. Matriz dos coeficientes de correlação

As matrizes dos coeficientes de correlação foram estabelecidas entre as principais espécies químicas analisadas nos pontos de amostragem conforme citado no ítem 4.3.6. Os sinais negativos de alguns dos coeficientes indicam correlações inversas entre as espécies químicas, bem como com os parâmetros condutividade elétrica, vazão, pH e total de sólidos dissolvidos. Nas Tabelas 4 a 11 podem ser verificados os coeficientes de correlação obtidos para pontos de amostragem no período de 21/09/2005 a 07/12/2006. Pode ser observado que a maiorias das espécies químicas apresentou coeficientes negativos em relação à vazão, sugerindo a influência do processo de diluição nas concentrações das mesmas, o que também pode ser corroborado pelos altos coeficientes negativos obtidos entre o total de sólidos dissolvidos e a vazão.

Dentre os coeficientes de correlação observados para o ponto de amostragem B0, exutório final da microbacia, destacam-se os valores positivos entre  $HCO_3^-$  com as espécies químicas  $SO_4^-$ ,  $Na^+$  e  $Ca^{2+}$ . O relacionamento entre  $HCO_3^-$  e  $SO_4^{2-}$  se deve principalmente pela degradação da matéria orgânica por bactérias que se utilizam do enxofre como aceptor de elétrons, enquanto que os processos de hidróise dos minerais primários das rochas da microbacia promove a solubilização dos íons  $Na^+ e Ca^{2-} e$  a formação de  $HCO_3^-$ .

A partir dos valores positivos dos coeficientes de correlação entre algumas espécies químicas e a condutividade elétrica, foi possível verificar a contribuição das cargas de íons dissolvidos na condutividade elétrica observada.

Os coeficientes de correlação destacados representam valores significativos a 5% com r  $\geq$  0,63.

Tabela 4 - Matriz dos coeficientes de correlação entre as principais espécies químicas dissolvidas no ponto de amostragem B0, período 21/09/2005 a 07/12/2006. Sólidos totais dissolvidos (TDS), condutividade elétrica (Cond) e vazão (Q)

							E	<b>B</b> 0							
	TDS	Cond	pН	$Na^+$	$\mathrm{NH_4}^+$	$K^+$	$Mg^{2+}$	Ca <sup>2+</sup>	Cl	$NO_2^-$	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	$SO_4^2$ -	HCO <sub>3</sub> -	SiO <sub>2</sub>
Q	<u>-0,90</u>	-0,51	-0,11	<u>0,76</u>	-0,38	<u>-0,93</u>	<u>-0,76</u>	<u>-0,74</u>	<u>-0,68</u>	-0,31	-0,47	-0,34	-0,84	<u>-0,87</u>	-0,61
$SiO_2$	0,61	-0,02	-0,03	0,19	0,12	0,46	0,61	0,24	0,21	-0,05	<u>0,86</u>	<u>0,68</u>	0,38	0,28	Х
HCO <sub>3</sub> -	<u>0,91</u>	0,57	0,03	<u>0,94</u>	<u>0,66</u>	<u>0,94</u>	0,82	<u>0,90</u>	<u>0,89</u>	0,59	0,25	0,01	<u>0,94</u>	Х	Х
$SO_4^2$ -	<u>0,95</u>	0,60	0,03	<u>0,94</u>	0,57	<u>0,94</u>	<u>0,89</u>	<u>0,95</u>	<u>0,94</u>	0,59	0,40	-0,01	Х	Х	Х
PO4 <sup>3-</sup>	0,19	0,02	-0,46	-0,09	0,04	0,07	0,07	-0,14	-0,22	-0,17	0,29	Х	Х	Х	Х
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0,58	-0,22	0,26	0,16	0,10	0,47	<u>0,68</u>	0,36	0,29	0,10	Х	Х	Х	Х	Х
NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	0,52	0,28	0,00	0,59	0,49	0,59	0,54	0,75	0,62	Х	Х	Х	Х	Х	Х
Cl	0,87	<u>0,63</u>	-0,02	<u>0,96</u>	<u>0,67</u>	<u>0,84</u>	<u>0,87</u>	<u>0,91</u>	Х	Х	Х	Х	Х	Х	Х
$Ca^{2+}$	0,87	0,54	0,11	<u>0,90</u>	0,54	<u>0,92</u>	<u>0,83</u>	Х	Х	Х	Х	Х	Х	Х	Х
$Mg^{2+}$	<u>0,95</u>	0,31	0,04	<u>0,79</u>	<u>0,63</u>	<u>0,86</u>	Х	Х	Х	Х	Х	Х	Х	Х	Х
$K^+$	<u>0,95</u>	0,52	0,21	0,87	0,46	Х	Х	Х	Х	Х	Х	Х	Х	Х	Х
$\mathrm{NH_4}^+$	0,60	0,23	-0,48	<u>0,68</u>	Х	Х	Х	Х	Х	Х	Х	Х	Х	Х	Х
$Na^+$	0,87	<u>0,74</u>	-0,11	Х	Х	Х	Х	Х	Х	Х	Х	Х	Х	Х	Х
pН	0,00	-0,28	Х	Х	Х	Х	Х	Х	Х	Х	Х	Х	Х	Х	Х
Cond	0,48	Х	Х	Х	Х	Х	Х	Х	Х	Х	Х	Х	Х	Х	Х

vuzuo (	$\overline{\mathcal{O}}$						D	1							
							В	51							
	TDS	Cond	pН	$Na^+$	$\mathrm{NH_4}^+$	$K^+$	$Mg^{2+}$	$Ca^{2+}$	Cl	$NO_2^-$	$NO_3^-$	$PO_4^{3-}$	$SO_4^2$ -	HCO <sub>3</sub> -	$SiO_2$
Q (L/s)	-0,89	0,36	0,35	-0,76	0,07	<u>-0,75</u>	-0,87	-0,74	-0,91	0,44	-0,31	0,35	-0,71	-0,77	-0,53
$SiO_2$	0,63	-0,34	0,03	0,21	-0,56	0,26	0,78	0,54	0,50	-0,46	<u>0,80</u>	-0,55	0,06	0,21	Х
HCO <sub>3</sub> -	<u>0,88</u>	-0,20	-0,09	<u>0,91</u>	0,44	<u>0,96</u>	0,56	0,82	<u>0,89</u>	-0,01	-0,25	0,14	<u>0,96</u>	Х	Х
$SO_4^2$ -	0,80	-0,30	0,00	0,88	0,52	<u>0,93</u>	0,46	0,77	0,82	0,10	-0,32	0,30	Х	Х	Х
PO4 <sup>3-</sup>	-0,14	0,21	0,59	0,03	0,45	0,23	-0,39	0,05	-0,22	<u>0,95</u>	-0,57	Х	Х	Х	Х
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0,22	-0,32	-0,05	-0,13	<u>-0,79</u>	-0,15	0,59	0,07	0,12	-0,41	Х	Х	Х	Х	Х
NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	-0,23	0,35	0,67	-0,10	0,29	0,10	-0,40	-0,08	-0,37	Х	Х	Х	Х	Х	Х
Cl	<u>0,96</u>	-0,46	-0,30	0,91	0,21	0,88	0,74	0,80	Х	Х	Х	Х	Х	Х	Х
Ca <sup>2+</sup>	0,89	-0,27	0,10	0,63	0,04	0,82	0,73	Х	Х	Х	Х	Х	Х	Х	Х
$Mg^{2+}$	0,82	-0,33	-0,17	0,46	-0,44	0,59	Х	Х	Х	Х	Х	Х	Х	Х	Х
$K^+$	<u>0,89</u>	-0,21	0,00	<u>0,90</u>	0,36	Х	Х	Х	Х	Х	Х	Х	Х	Х	Х
$\mathrm{NH_4}^+$	0,09	-0,14	-0,03	0,52	Х	Х	Х	Х	Х	Х	Х	Х	Х	Х	Х
$Na^+$	<u>0,84</u>	-0,38	-0,23	Х	Х	Х	Х	Х	Х	Х	Х	Х	Х	Х	Х
pН	-0,09	0,25	Х	Х	Х	Х	Х	Х	Х	Х	Х	Х	Х	Х	Х
Cond	-0,39	Х	Х	Х	Х	Х	Х	Х	Х	Х	Х	Х	Х	Х	Х

Tabela 5 - Matriz dos coeficientes de correlação entre as principais espécies químicas dissolvidas no ponto de amostragem B1, período 21/09/2005 a 07/12/2006. Sólidos totais dissolvidos (TDS), condutividade elétrica (Cond) e vazão (Q)

Tabela 6 - Matriz dos coeficientes de correlação entre as principais espécies químicas dissolvidas no ponto de amostragem B2, período 21/09/2005 a 07/12/2006. Sólidos totais dissolvidos (TDS), condutividade elétrica (Cond) e vazão (Q)

							E	32							
	TDS	Cond	pН	$Na^+$	$\mathrm{NH_4}^+$	$K^+$	Mg <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Cl	$NO_2^-$	$NO_3^-$	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	$SO_4^2$ -	HCO <sub>3</sub> -	SiO <sub>2</sub>
Q	<u>-0,83</u>	<u>-0,70</u>	-0,25	<u>-0,67</u>	0,45	<u>-0,83</u>	<u>-0,74</u>	<u>-0,75</u>	-0,61	-0,11	-0,46	-0,24	<u>-0,69</u>	<u>-0,85</u>	<u>-0,64</u>
SiO <sub>2</sub>	0,85	<u>0,66</u>	-0,05	0,50	-0,51	0,51	0,61	0,40	0,48	0,32	0,58	0,45	<u>0,76</u>	0,50	Х
HCO <sub>3</sub> -	0,87	0,62	0,42	<u>0,89</u>	-0,26	<u>0,88</u>	<u>0,91</u>	<u>0,91</u>	<u>0,73</u>	0,31	<u>0,68</u>	0,45	<u>0,74</u>	Х	Х
$SO_4^2$ -	<u>0,89</u>	0,46	-0,11	<u>0,67</u>	-0,70	<u>0,80</u>	<u>0,80</u>	<u>0,79</u>	<u>0,83</u>	0,20	0,53	0,46	Х	Х	Х
PO4 <sup>3-</sup>	0,53	0,35	-0,04	0,38	-0,13	0,36	0,58	0,25	0,24	<u>0,73</u>	<u>0,68</u>	Х	Х	Х	Х
NO <sub>3</sub> -	0,77	0,31	0,43	<u>0,69</u>	-0,21	0,61	<u>0,82</u>	0,56	0,50	0,53	Х	Х	Х	Х	Х
NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	0,36	0,34	0,34	0,42	0,05	0,12	0,44	-0,01	0,10	Х	Х	Х	Х	Х	Х
Cl	0,76	0,20	0,03	0,76	-0,59	<u>0,90</u>	0,85	0,79	Х	Х	Х	Х	Х	Х	Х
$Ca^{2+}$	<u>0,78</u>	0,37	0,29	<u>0,76</u>	-0,43	<u>0,87</u>	<u>0,80</u>	Х	Х	Х	Х	Х	Х	Х	Х
$Mg^{2+}$	<u>0,91</u>	0,43	0,29	<u>0,89</u>	-0,43	<u>0,92</u>	Х	Х	Х	Х	Х	Х	Х	Х	Х
$\mathbf{K}^+$	<u>0,84</u>	0,35	0,14	<u>0,78</u>	-0,57	Х	Х	Х	Х	Х	Х	Х	Х	Х	Х
$\mathrm{NH_4}^+$	-0,48	0,08	0,30	-0,17	Х	Х	Х	Х	Х	Х	Х	Х	Х	Х	Х
$Na^+$	0,82	0,53	0,44	Х	Х	Х	Х	Х	Х	Х	Х	Х	Х	Х	Х
pН	0,20	0,20	Х	Х	Х	Х	Х	Х	Х	Х	Х	Х	Х	Х	Х
Cond	<u>0,66</u>	Х	Х	Х	Х	Х	Х	Х	Х	Х	Х	Х	Х	Х	Х

e ruzuo (	X)						р	2							
							D								
	TDS	Cond	pН	$Na^+$	$\mathrm{NH_4}^+$	$\mathbf{K}^+$	$Mg^{2+}$	$Ca^{2+}$	Cl	$NO_2^-$	$NO_3^-$	$PO_4^{3-}$	$SO_4^2$ -	HCO <sub>3</sub> -	$SiO_2$
Q (L/s)	<u>-0,78</u>	0,71	0,05	-	<u>0,96</u>	-	-0,78	-0,71	<u>-0,97</u>	0,00	-0,54	0,12	-0,68	-0,87	-0,48
SiO <sub>2</sub>	<u>0,86</u>	-0,26	-0,11	0,32	-0,54	0,32	<u>0,69</u>	<u>0,73</u>	0,49	0,00	0,60	0,36	<u>0,64</u>	0,58	Х
HCO <sub>3</sub> -	<u>0,90</u>	-0,67	-0,09	0,82	-0,81	0,74	<u>0,94</u>	<u>0,68</u>	<u>0,89</u>	0,00	<u>0,70</u>	0,02	<u>0,82</u>	Х	Х
$SO_4^2$ -	<u>0,86</u>	<u>-0,70</u>	0,21	0,82	-0,54	<u>0,83</u>	<u>0,76</u>	<u>0,76</u>	0,81	0,00	0,41	0,00	Х	Х	Х
PO4 <sup>3-</sup>	0,22	0,21	<u>-0,72</u>	0,03	0,12	-	0,33	0,08	-0,16	0,00	0,40	Х	Х	Х	Х
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0,73	-0,04	-0,53	0,49	-0,60	0,26	0,82	0,48	0,49	0,00	Х	Х	Х	Х	Х
$NO_2^-$	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	Х	Х	Х	Х	Х	Х
Cl	0,81	-0,74	0,04	0,65	-0,88	0,64	0,78	0,78	Х	Х	Х	Х	Х	Х	Х
$Ca^{2+}$	0,82	-0,41	-0,06	0,41	-0,69	0,44	0,63	Х	Х	Х	Х	Х	Х	Х	Х
$Mg^{2+}$	<u>0,92</u>	-0,55	-0,30	<u>0,75</u>	<u>-0,74</u>	0,62	Х	Х	Х	Х	Х	Х	Х	Х	Х
$\mathbf{K}^+$	<u>0,64</u>	<u>-0,78</u>	0,38	<u>0,85</u>	-0,43	Х	Х	Х	Х	Х	Х	Х	Х	Х	Х
$\mathrm{NH_4}^+$	<u>-0,75</u>	0,59	0,07	-	Х	Х	Х	Х	Х	Х	Х	Х	Х	Х	Х
$Na^+$	<u>0,68</u>	-0,55	0,02	Х	Х	Х	Х	Х	Х	Х	Х	Х	Х	Х	Х
рН	-0,11	-0,42	Х	Х	Х	Х	Х	Х	Х	Х	Х	Х	Х	Х	Х
Cond	-0,54	Х	Х	Х	Х	Х	Х	Х	Х	Х	Х	Х	Х	Х	Х

Tabela 7 - Matriz dos coeficientes de correlação entre as principais espécies químicas dissolvidas no ponto de amostragem B3, período 21/09/2005 a 07/12/2006. Sólidos totais dissolvidos (TDS), condutividade elétrica (Cond) e vazão (Q)

Tabela 8 - Matriz dos coeficientes de correlação entre as principais espécies químicas dissolvidas no ponto de amostragem B4, período 21/09/2005 a 07/12/2006. Sólidos totais dissolvidos (TDS), condutividade elétrica (Cond) e vazão (Q)

							E	<b>3</b> 4							
	TDS	Cond	pН	$Na^+$	$\mathrm{NH_4}^+$	$K^+$	Mg <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Cl	$NO_2^-$	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	$SO_4^2$ -	HCO <sub>3</sub> -	SiO <sub>2</sub>
Q	<u>-0,86</u>	-0,38	0,05	<u>-0,77</u>	<u>0,98</u>	<u>-0,64</u>	<u>-0,92</u>	<u>-0,87</u>	<u>-0,78</u>	-0,16	-0,56	0,29	-0,61	-0,88	-0,61
SiO <sub>2</sub>	<u>0,89</u>	0,55	-0,04	0,60	-0,61	0,57	0,56	0,57	0,54	0,35	0,33	-0,09	0,49	<u>0,65</u>	Х
HCO <sub>3</sub> -	<u>0,88</u>	0,72	-0,23	0,75	-0,83	0,60	<u>0,75</u>	<u>0,95</u>	0,82	0,15	0,21	-0,18	<u>0,63</u>	Х	Х
$SO_4^2$ -	<u>0,74</u>	0,15	-0,13	<u>0,90</u>	-0,52	<u>0,94</u>	<u>0,75</u>	0,77	<u>0,91</u>	0,45	0,51	-0,11	Х	Х	Х
PO4 <sup>3-</sup>	-0,17	0,13	-0,43	-0,23	0,36	-0,22	-0,17	-0,14	-0,12	0,54	-0,26	Х	Х	Х	Х
NO <sub>3</sub> -	0,47	-0,36	0,22	<u>0,66</u>	-0,59	<u>0,69</u>	<u>0,70</u>	0,32	0,43	0,18	Х	Х	Х	Х	Х
NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	0,32	0,09	0,13	0,20	-0,13	0,32	0,23	0,23	0,37	Х	Х	Х	Х	Х	Х
Cl	<u>0,83</u>	0,33	-0,16	<u>0,90</u>	-0,68	<u>0,86</u>	<u>0,84</u>	<u>0,95</u>	Х	Х	Х	Х	Х	Х	Х
$Ca^{2+}$	<u>0,87</u>	0,54	-0,25	<u>0,84</u>	<u>-0,79</u>	<u>0,73</u>	<u>0,83</u>	Х	Х	Х	Х	Х	Х	Х	Х
$Mg^{2+}$	0,82	0,15	-0,17	0,87	-0,87	0,78	Х	Х	Х	Х	Х	Х	Х	Х	Х
$K^+$	<u>0,79</u>	0,10	-0,02	<u>0,96</u>	-0,58	Х	Х	Х	Х	Х	Х	Х	Х	Х	Х
$\mathrm{NH_4}^+$	-0,82	-0,36	-0,06	-0,71	Х	Х	Х	Х	Х	Х	Х	Х	Х	Х	Х
$Na^+$	<u>0,86</u>	0,25	-0,18	Х	Х	Х	Х	Х	Х	Х	Х	Х	Х	Х	Х
pН	-0,12	-0,31	Х	Х	Х	Х	Х	Х	Х	Х	Х	Х	Х	Х	Х
Cond	0,56	Х	Х	Х	Х	Х	Х	Х	Х	Х	Х	Х	Х	Х	Х

vuzuo ((	$\mathcal{O}$														
							E	35							
	TDS	Cond	pН	$Na^+$	$\mathrm{NH_4}^+$	$K^+$	Mg <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Cl	NO <sub>2</sub>	NO <sub>3</sub> -	$PO_4^{3-}$	$SO_4^2$ -	HCO <sub>3</sub> -	SiO <sub>2</sub>
Q	-0,88	-0,15	0,11	-0,71	0,92	-0,33	-0,76	-0,87	-0,97	0,00	-0,40	-0,06	-0,82	-0,77	-0,53
SiO <sub>2</sub>	<u>0,70</u>	-0,21	0,05	0,33	-0,60	-0,39	0,48	0,36	0,60	0,00	<u>0,92</u>	-0,16	0,38	0,14	Х
HCO <sub>3</sub> -	<u>0,80</u>	0,12	-0,04	<u>0,88</u>	<u>-0,68</u>	0,59	<u>0,87</u>	<u>0,76</u>	<u>0,70</u>	0,00	0,16	-0,02	<u>0,64</u>	Х	Х
$SO_4^2$ -	<u>0,69</u>	0,02	-0,07	<u>0,66</u>	<u>-0,72</u>	0,36	0,59	0,61	<u>0,70</u>	0,00	0,27	-0,20	Х	Х	Х
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	-0,11	0,61	<u>-0,68</u>	-0,15	0,08	0,46	-0,29	0,02	0,16	0,00	-0,27	Х	Х	Х	Х
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	<u>0,68</u>	-0,39	0,23	0,40	-0,53	-0,42	0,56	0,24	0,44	0,00	Х	Х	Х	Х	Х
$NO_2^-$	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	Х	Х	Х	Х	Х	Х
Cl	0,87	0,23	-0,14	0,65	-0,89	0,31	0,71	0,85	Х	Х	Х	Х	Х	Х	Х
$Ca^{2+}$	0,76	0,40	0,10	0,51	-0,91	0,34	0,69	Х	Х	Х	Х	Х	Х	Х	Х
$Mg^{2+}$	<u>0,92</u>	-0,23	0,19	<u>0,91</u>	<u>-0,76</u>	0,19	Х	Х	Х	Х	Х	Х	Х	Х	Х
$\mathbf{K}^+$	0,19	0,62	-0,37	0,35	-0,21	Х	Х	Х	Х	Х	Х	Х	Х	Х	Х
$\mathrm{NH_4}^+$	<u>-0,85</u>	-0,22	-0,17	-0,56	Х	Х	Х	Х	Х	Х	Х	Х	Х	Х	Х
$Na^+$	<u>0,84</u>	-0,29	-0,09	Х	Х	Х	Х	Х	Х	Х	Х	Х	Х	Х	Х
pН	0,01	-0,26	Х	Х	Х	Х	Х	Х	Х	Х	Х	Х	Х	Х	Х
Cond	-0,06	Х	Х	Х	Х	Х	Х	Х	Х	Х	Х	Х	Х	Х	Х

Tabela 9 - Matriz dos coeficientes de correlação entre as principais espécies químicas dissolvidas no ponto de amostragem B5, período 21/09/2005 a 07/12/2006. Sólidos totais dissolvidos (TDS), condutividade elétrica (Cond) e vazão (Q)

Tabela 10 - Matriz dos coeficientes de correlação entre as principais espécies químicas dissolvidas no ponto de amostragem B6, período 21/09/2005 a 07/12/2006. Sólidos totais dissolvidos (TDS), condutividade elétrica (Cond) e vazão (Q)

							E	86							
	TDS	Cond	pН	$Na^+$	$\mathrm{NH_4}^+$	$K^+$	Mg <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Cl	$NO_2^-$	$NO_3^-$	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	$SO_4^2$ -	HCO <sub>3</sub> -	SiO <sub>2</sub>
Q	-0,83	-0,06	-0,25	-0,59	0,00	<u>-0,77</u>	-0,49	<u>-0,76</u>	<u>-0,86</u>	-0,17	-0,61	0,14	0,29	-0,67	<u>-0,67</u>
$SiO_2$	0,84	-0,04	0,16	0,22	-0,10	0,63	0,37	0,59	0,45	0,31	0,37	-0,01	-0,37	0,59	Х
HCO <sub>3</sub> -	0,91	-0,16	0,43	<u>0,83</u>	-0,24	0,75	<u>0,78</u>	0,91	0,59	-0,12	0,12	-0,18	0,14	Х	Х
$SO_4^2$ -	-0,07	-0,08	0,50	0,32	-0,75	-0,04	0,34	0,16	-0,04	-0,16	-0,34	0,31	Х	Х	Х
PO4 <sup>3-</sup>	-0,10	0,29	-0,17	-0,07	-0,27	0,07	0,23	-0,21	-0,36	-0,07	0,34	Х	Х	Х	Х
NO <sub>3</sub> -	0,37	0,41	-0,35	0,16	-0,02	0,33	0,41	0,31	0,39	-0,13	Х	Х	Х	Х	Х
NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	0,03	0,25	0,28	-0,15	-0,13	-0,03	-0,43	-0,15	0,03	Х	Х	Х	Х	Х	Х
Cl	<u>0,70</u>	-0,12	0,46	0,54	-0,16	0,65	0,42	<u>0,80</u>	Х	Х	Х	Х	Х	Х	Х
$Ca^{2+}$	<u>0,91</u>	-0,12	0,40	0,72	-0,31	<u>0,69</u>	<u>0,73</u>	Х	Х	Х	Х	Х	Х	Х	Х
$Mg^{2+}$	0,71	-0,08	0,26	0,81	-0,47	<u>0,66</u>	Х	Х	Х	Х	Х	Х	Х	Х	Х
$K^+$	0,82	0,02	0,56	<u>0,69</u>	-0,16	Х	Х	Х	Х	Х	Х	Х	Х	Х	Х
$\mathrm{NH_4}^+$	-0,23	-0,16	-0,56	-0,34	Х	Х	Х	Х	Х	Х	Х	Х	Х	Х	Х
$Na^+$	0,67	-0,06	0,50	Х	Х	Х	Х	Х	Х	Х	Х	Х	Х	Х	Х
pН	0,36	-0,03	Х	Х	Х	Х	Х	Х	Х	Х	Х	Х	Х	Х	Х
Cond	-0,09	Х	Х	Х	Х	Х	Х	Х	Х	Х	Х	Х	Х	Х	Х

<u> </u>							E	<b>3</b> 7							
	TDS	Cond	pН	$Na^+$	$\mathrm{NH_4}^+$	$K^+$	$Mg^{2+}$	Ca <sup>2+</sup>	Cl	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> -	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	$SO_4^2$ -	HCO <sub>3</sub> -	SiO <sub>2</sub>
Q	-0,39	-0,75	<u>0,70</u>	-0,68	0,05	-0,64	-0,90	-0,84	-0,47	0,00	<u>0,92</u>	-0,59	-0,93	-0,90	-0,03
$SiO_2$	0,91	0,02	-0,30	0,72	-0,36	<u>0,73</u>	0,30	0,43	0,34	0,00	0,36	-0,34	0,22	0,35	Х
HCO <sub>3</sub> -	<u>0,70</u>	0,50	<u>-0,88</u>	<u>0,90</u>	-0,35	<u>0,89</u>	<u>0,99</u>	<u>0,99</u>	0,75	0,00	-0,72	0,27	<u>0,99</u>	Х	Х
$SO_4^2$ -	0,60	0,52	<u>-0,87</u>	<u>0,84</u>	-0,31	0,82	<u>0,99</u>	<u>0,97</u>	0,75	0,00	<u>-0,79</u>	0,31	Х	Х	Х
PO4 <sup>3-</sup>	-0,19	0,52	-0,25	0,02	0,03	-0,02	0,23	0,20	-0,39	0,00	<u>-0,69</u>	Х	Х	Х	Х
$NO_3^-$	-0,02	-0,62	0,60	-0,37	0,01	-0,33	<u>-0,74</u>	-0,64	-0,33	0,00	Х	Х	Х	Х	Х
$NO_2^-$	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	Х	Х	Х	Х	Х	Х
Cl	0,63	0,07	-0,69	0,73	-0,36	0,75	0,78	0,78	Х	Х	Х	Х	Х	Х	Х
$Ca^{2+}$	0,76	0,41	-0,91	<u>0,93</u>	-0,44	<u>0,93</u>	<u>0,98</u>	Х	Х	Х	Х	Х	Х	Х	Х
$Mg^{2+}$	<u>0,66</u>	0,54	<u>-0,84</u>	<u>0,88</u>	-0,28	<u>0,86</u>	Х	Х	Х	Х	Х	Х	Х	Х	Х
$K^+$	<u>0,95</u>	0,34	<u>-0,79</u>	1,00	-0,44	Х	Х	Х	Х	Х	Х	Х	Х	Х	Х
$\mathrm{NH_4}^+$	-0,44	0,56	<u>0,73</u>	-0,38	Х	Х	Х	Х	Х	Х	Х	Х	Х	Х	Х
$Na^+$	<u>0,94</u>	0,41	<u>-0,76</u>	Х	Х	Х	Х	Х	Х	Х	Х	Х	Х	Х	Х
pН	-0,62	-0,09	Х	Х	Х	Х	Х	Х	Х	Х	Х	Х	Х	Х	Х
Cond	0,20	Х	Х	Х	Х	Х	Х	Х	Х	Х	Х	Х	Х	Х	Х

Tabela 11 - Matriz dos coeficientes de correlação entre as principais espécies químicas dissolvidas no ponto de amostragem B7, período 21/09/2005 a 07/12/2006. Sólidos totais dissolvidos (TDS), condutividade elétrica (Cond) e vazão (Q)

# 5.1.7. Diagramas ternários aplicados às águas fluviais

Os diagramas ternários obtidos para as espécies químicas de interesse, conforme citado no item 4.3.7. podem ser verificados na Figura 56. Foi observado que as águas dos córregos Barra Bonita, Moraes, Riachuelo e Conceição, apresentaram o  $HCO_3^-$  como espécie química mais importante para os ânions (75% a 80%) em relação às outras espécies químicas. Com relação aos cátions, o Na<sup>+</sup> e Ca<sup>2+</sup>foram as espécies químicas dominantes, com valores de 30% e 50% respectivamente, enquanto que o Mg<sup>2+</sup> foi de 20%. Tais características podem ser atribuídas à formação geológica da microbacia, onde a labradorita se constitui como o principal mineral presente na formação Serra Geral, cuja constituição química contém Ca<sup>2+</sup> e Na<sup>+</sup>, sendo o HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> liberado durante a dissolução deste mineral. A olivina, mineral silicatado frequentemente associado à labradorita, possui Mg<sup>2+</sup> em sua composição, o que pode ter contribuído para os valores de Mg<sup>2+</sup> encontrados nas águas da microbacia.



Figura 56. Diagramas ternários de cátions e anions para as cargas dissolvidas dos pontos de amostragem dos córregos Barra Bonita, Riachuelo, Conceição e Moraes, período 21/09/2005 a 07/12/2006

### 5.1.8. Metais dissolvidos

Os principais metais dissolvidos nas amostras de água coletadas no período de 21/09/2005 a 07/12/2006, foram determinados por espectrometria de emissão atômica com plasma indutivo (ICP-AES), sendo obtidas suas concentrações medias normalizadas pela vazão.

As concentrações médias dos metais foram bastante baixas conforme o esperado, apresentando a maioria valores menores que 1 mg  $L^{-1}$  (Tabela 12). Entre os metais analisados, o Fe, Mn e Al foram os de maior predominância, podendo se observar uma pequena relação entre suas concentrações e os pontos de amostragem (Fig. 57).

Tabela 12 - Concentrações de metais dissolvidos na microbacia do córrego Barra Bonita nos pontos estudados, período 21/09/2005 a 07/12/2006. Os valores em branco referem-se a concentrações abaixo do limite de detecção

	V	Ва	Ni	Со	Мо	Fe	В	Cu	Zn	Mn	Al
pontos						mg L <sup>-</sup>	1				
B0	0,01	0,01				0,97	0,02	0,01	0,06	0,17	0,30
B1	0,01	0,02		0,01		0,43	0,10	0,01	0,06	0,22	0,18
B2	0,02	0,02		0,01		1,51	0,02	0,01	0,06	0,29	0,46
B3	0,02	0,02	0,01	0,04		1,14	0,01	0,02	0,31	0,36	0,78
B4	0,01	0,02			0,01	0,63	0,01		0,01	0,08	0,08
B5		0,02				0,53	0,01		0,01	0,08	0,04
B6	0,01	0,01				0,64			0,02	0,07	0,08
B7		0,01				0,02			0,03		0,02

Limites de detecção (mg L<sup>-1</sup>): Ba e Mn (0,001), Cu (0,002), B (0,003), Fe (0,005), Co e Mo (0,01), Ni (0,015), Zn e Al (0,02)

Para as espécies químicas Fe, Mn e Al, as maiores concentrações foram observadas nos pontos B2 e B3, associados aos solos agricultáveis da microbacia, estando sua origem relacionada aos processos de formação e fertilidade dos solos. As classes de solo que predominam dentro da área da microbacia são o Podzólico Vermelho Amarelo Distrófico, Terra Roxa Estruturada LR Eutrófica e Latossolo Vermelho Escuro.

Nos pontos B1, onde ocorre drenagem urbana e, no ponto B0, onde se integram águas da parte agrícola e urbana, as concentrações de metais dissolvidos foram bastante pequenas, destacando-se apenas o B no ponto B1. Em B0 observou-se a maior contribuição dos elementos A1 e Fe, originários da parte agrícola da microbacia, em relação aos valores observados em B1.



Figura 57. Concentrações dos principais metais dissolvidos na microbacia de drenagem do córrego para os pontos B0, B1, B2, B3 e B4, período de 21/09/2005 a 07/12/2006

## 5.1.9. Transporte fluvial de solutos: variabilidade sazonal e espacial

A carga total de sólidos dissolvidos transportados apresentou comportamento semelhante ao longo dos pontos de amostragem nos dois períodos estudados, seco (agosto/2006) e chuvoso (dezembro/2006), variando apenas em termos de concentração e carga transportada. Embora as concentrações tenham sido menores no período chuvoso, suas maiores vazões permitiram um maior transporte das espécies químicas em relação ao período seco (Fig. 58). Esta situação se repetiu para a maioria das espécies químicas dissolvidas.



Figura 58. Variação espacial das concentrações e transporte da carga total dissolvida nos pontos da microbacia do córrego Barra Bonita

Com exceção das espécies químicas SiO<sub>2</sub>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup> e PO<sub>4</sub><sup>-</sup>, todas as demais apresentaram valores de transporte (kg d<sup>-1</sup>) maiores para o período chuvoso em relação ao período seco. Tal fato foi corroborado pelos valores de transporte observados para a maioria das espécies químicas, onde mesmo estando atuando os mecanismos de diluição durante o período mais chuvoso, as maiores vazões e os possíveis aportes difusos originários da parte agrícola proporcionaram uma maior carga dissolvida transportada em dezembro/2006. A parte agrícola da microbacia teve importante participação no transporte de sólidos dissolvidos durante o período considerado mais chuvoso. As Figuras 59 e 60 apresentam os o comportamento de incremento no transporte da maioria das espécies químicas a partir dos pontos de amostragem localizados na parte agrícola da microbacia até o ponto de amostragem B2 onde o córrego Barra Bonita passa a atravessar a parte urbana do município de Barra Bonita. A partir do ponto de amostragem B2, os valores de transporte da maioria das espécies químicas apresentam declínio, indicando a menor participação da parte urbana da microbacia no transporte de solutos durante o período chuvoso.

Em particular as espécies químicas  $HCO_3^-$ ,  $Ca^{2+} e K^+$  apresentaram aumento de seus respectivos valores de transporte desde o ponto de amostragem até o exutório final da microbacia (B0). Tal fato indicou a contribuição do escoamento superficial rápido da

microbacia, da parte agrícola e urbana, no transporte destas espécies químicas pela bacia de drenagem.

Com relação ao período considerado de seca, conforme pode ser observado, o transporte de sólidos dissolvidos foi mais influenciado pela parte urbana da microbacia, sendo observado um aumento no transporte da maioria das espécies químicas a partir de B2. Os aportes pontuais ocorridos no córrego Barra Bonita ao longo de sua porção urbana, como efluentes domésticos e águas urbanas sem tratamento prévio foram os principais responsáveis pelo aumento do transporte observado.

O transporte dos nutrientes  $NO_3^-$  e  $PO_4^{3-}$  tiveram pouca influência da parte agrícola da microbacia, sendo observado um aumento de transporte apenas a partir do ponto de amostragem B2, o que corrobora com o aporte pontual de poluição no córrego Barra Bonita durante sua passagem pelo município de Barra Bonita.



Figura 59. Variação espacial dos valores de transporte (kg d<sup>-1</sup>) para o Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup> e Ca<sup>2+</sup> nos pontos da microbacia do córrego Barra Bonita em agosto e dezembro/2006



Figura 60. Variação espacial dos valores de transporte (kg d<sup>-1</sup>) para o Cl<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> e SiO<sub>2</sub> nos pontos da microbacia do córrego Barra Bonita em agosto e dezembro/2006

A variação espacial nos valores de transporte de SiO<sub>2</sub> foi inexistente para o período chuvoso, o que acompanhou as baixas concentrações desta espécie química no período. Por outro lado, no período mais seco, a maior contribuição foi proveniente da parte agrícola da microbacia (B2). As drenagens referentes aos pontos B2 e B4 apresentaram os maiores transportes entre os pontos estudados durante o período seco, estando entre as principais fontes de SiO<sub>2</sub> na microbacia.

O SiO<sub>2</sub> está diretamente relacionado aos processos de alteração das rochas silicatadas, apresentando ampla relação com os tipos de solo e taxas de intemperismo. Entre os principais fatores que determinam a disponibilidade de SiO<sub>2</sub> nos ambientes aquáticos estão

a sua baixa dissolução e o seu consumo por microrganismos como as algas diatomáceas (SEMHI et al., 2000).

As altas temperaturas, maior precipitação e incidência de radiação solar ocorridos no período de maior precipitação podem estar associados aos pequenos transportes de  $SiO_2$  na microbacia, isto devido à lavagem do solo pelo aumento do escoamento superficial rápido e maior desenvolvimento fitoplanctônico nas lagoas artificiais localizadas na parte agrícola.

Na Tabela 13 podem ser verificados os transportes totais e específicos para as principais espécies químicas analisadas nas águas da microbacia do córrego Barra Bonita no ponto de amostragem mais a jusante, B0. O cálculo dos transportes específicos foi realizado conforme a metodologia citada no item 4.3.9.

Tabela 13 - Valores de transporte total e específico das principais espécies químicas dissolvidas no ponto de amostragem B0, total anual e para dois períodos considerados seco e chuvoso. Transporte total em kg d<sup>-1</sup> (Transp. total) e Transporte específico em kg d<sup>-1</sup> km<sup>-2</sup> (Transp. Esp.)Concentração média das espécies químicas no ponto B0 (Cf), transporte específico (Transp. Esp.)

		Áre	$a = 29,30 \text{ km}^2$	2		
	anu	ıal	see	ca	chu	iva
Espécie	Transp.	Transp.	Transp.	Transp.	Transp.	Transp.
química	Total	Esp.	Total	Esp.	Total	Esp.
$Na^+$	236,36	8,06	250,18	8,54	204,09	6,96
$K^+$	90,03	3,07	80,84	2,76	111,46	3,80
$Mg^{2+}$	131,54	4,49	136,16	4,65	120,74	4,12
$Ca^{2+}$	353,16	12,05	293,38	10,01	492,63	16,81
$NH4^+$	18,03	0,62	20,29	0,69	8,57	0,29
Cl	364,72	12,44	395,41	13,49	293,09	10,00
NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	6,25	0,21	8,54	0,29	2,47	0,08
NO <sub>3</sub> -	118,60	4,05	121,26	4,14	127,50	4,35
$PO_4^{3-}$	9,21	0,31	10,50	0,36	6,84	0,23
$SO_4^{2-}$	143,75	4,90	140,94	4,81	196,86	6,72
HCO <sub>3</sub>	1556,42	53,10	1401,55	47,82	1917,71	65,43
$SiO_2$	477,14	16,28	514,84	17,57	389,16	13,28

# 5.2. Dinâmica do sedimento fino em suspensão

#### 5.2.1. Relacionamento concentração-vazão: modelos de distribuição

As concentrações dos sedimentos finos em suspensão (Fss) foram determinadas a partir de 10 amostras de água obtidas durante as excursões realizadas a campo no período de

21/09/2005 a 07/12/2006. Com exceção do ponto B7, onde o escoamento superficial de água cessou a partir da 6<sup>a</sup> coleta, as concentrações de Fss para todos os pontos estudados podem ser visualizados na Tabela 14.

Os valores médios das concentrações de Fss foram maiores para os pontos B2, 229,9 mg L<sup>-1</sup>, integralizador de toda a drenagem da parte agrícola da microbacia e, para o ponto B0, 187,2 mg L<sup>-1</sup>, considerado como ponto exutório final.

Para o ponto B1, o valor médio de Fss foi de 68 mg L<sup>-1</sup>, refletindo os aportes de materiais particulados originados de efluentes domésticos. Neste ponto, por estar localizado em área urbana, cujo solo encontra-se impermeabilizado devido ao asfaltamento do município de Barra Bonita, as águas pluviais de escoamento rápido sobre este pavimento tiveram grande contribuição no valor de Fss, transportando os materiais desagregados nele presente (DE CARLO; BELTRAN; TOMLINSON, 2004; OLD et al., 2006).

O ponto B3, localizado na parte agrícola da microbacia apresentou valor médio de Fss muito superior aos observados para os pontos B5 e B6, também localizados nesta região da microbacia. Este fato esteve associado à maior contribuição de Fss ocorrida em 19/10/2005, durante a segunda coleta, data em que foi observada a exposição dos solos de áreas de cana adjacentes a este ponto devido a reforma do canavial. Nesta coleta também foi verificado um evento chuvoso, o que contribuiu para o alto valor de Fss observado (1131 mg  $L^{-1}$ ).

Para os pontos B5 e B6, seus baixos valores médios de Fss, 21,6 e 32,1 mg L<sup>-1</sup>, respectivamente, estiveram associados a fatores da paisagem. Os remanescentes de vegetação ciliar encontrados em seus respectivos cursos d'água são expressivos para a área da microbacia (MARCONATO et al., 2004) e permitiram um maior amortecimento dos processos erosivos mecânico provocados pelos escoamentos superficiaisápidos (VOUGHT et al., 1995; MCKERGOW et al., 2003; SILVA; SCHULZ; CAMARGO, 2004).

Pontos de amostragem		B0	-	B1	E	32	]	B3	E	34	E	35	]	B6
Excursão	Q	Fss	Q	Fss	Q	Fss	Q	Fss	Q	Fss	Q	Fss	Q	Fss
21/09/2005	237,0	72,0	71,1	74,0	165,9	31,7	58,0	26,7	107,8	11,0	19,6	9,0	88,2	10,0
19/10/2005	418,0	302,0	93,6	294,0	324,4	407,0	94,0	1131,0	230,0	10,0	133,0	13,0	97,0	18,0
23/11/2005	204,0	30,7	62,2	88,0	136,0	10,0	26,0	5,0	110,0	7,7	46,0	6,0	64,0	8,0
14/12/2005	231,0	15,7	94,0	3,7	120,0	7,0	8,0	5,7	112,0	6,3	40,0	4,7	61,0	6,7
18/01/2006	290,0	32,0	90,0	22,7	200,0	42,0	83,0	12,0	117,0	10,0	39,0	13,3	53,0	4,7
24/04/2006	228,0	16,3	34,0	1,0	194,0	15,3	93,2	3,0	100,8	5,3	37,0	3,7	62,0	5,7
21/05/2006	220,0	101,3	28,0	0,3	160,0	1,7	67,0	1,3	93,0	21,0	26,0	0,7	67,0	20,0
25/06/2006	215,0	12,3	50,0	0,3	133,0	4,3	45,0	6,3	110,0	10,0	22,0	5,0	88,0	15,3
10/08/2006	210,0	11,0	65,0	9,7	129,0	4,7	41,0	24,3	95,0	1,0	31,0	3,3	66,0	4,7
07/12/2006	1060,0	417,3	98,0	54,0	890,0	462,3	290,0	70,0	510,0	99,3	180,0	50,7	249,0	86,7
MNQ		187,2		68,0		229,9		162,7		38,2		21,6		32,1

Tabela 14 - Valores de vazão em L s<sup>-1</sup> (Q) e sedimentos finos em suspensão em mg L<sup>-1</sup>(Fss) para todos os pontos estudados para o período de 15/09/2006 a 07/12/2006. Média normalizada pela vazão (MNQ)

Este fenômeno foi melhor evidenciado para o ponto B5, onde o valor de Fss durante a alta vazão observada em 19/10/2005 foi muito próxima das observadas para períodos de menor volume de água, as quais corresponderam em grande parte à própria erosão do canal do córrego.

De certa forma, o ponto B4, localizado após a confluência dos córregos Riachuelo (B5) e Barra Bonita (B6), representou as concentrações de Fss observadas nos pontos à montante. Porém, a característica meândrica da microbacia junto a este ponto contribuiu para processos de sedimentação de material particulado bem como o de erosão de suas margens. O maior valor de Fss para este ponto, 99,3 mg L<sup>-1</sup>, foi observado em 07/12/2006, o mesmo ocorrendo para os dois pontos à montante.

As relações entre as vazões observadas e respectivas concentrações de FSS nos pontos de coleta podem ser verificados na Figura 61 (A e B) abaixo. O modelo que mais se ajustou ao comportamento das concentrações de Fss em função das vazões foi o logaritmo, obtendo-se bons coeficientes de correlação com exceção dos pontos de amostragem B1 e B3, o que pode ser atribuído à características físicas das drenagens nestes pontos.

Todos os pontos de amostragem apresentaram um correlacionamento positivo com as vazões, indicando que na microbacia ocorre um aumento da concentração dos sedimentos em função do aumento da vazão. Embora positivo, os coeficientes foram distintos entre os pontos estudados, sendo associados principalmente às distintas características físicas e hidrológicas presentes na microbacia do córrego Barra Bonita. Entre elas pode-se destacar a existência de lagoas artificiais na parte agrícola da microbacia (B6 e B3), presença ou ausência de fragmentos de matas-ciliares ao longo dos pontos, impermeabilização e canalização de córregos, aporte de efluentes domésticos e escoamento superficial da parte urbana da microbacia (B0 e B1).

Em B3, assim como em B4 e B5, os coeficientes de correlação entre vazão e Fss apresentaram valores menores que B0 e B2, provavelmente devido à maior influência das lagoas artificiais a montante de seus pontos de amostragem. Este fato pode ter interferido negativamente na relação concentração-vazão devido aos processos de precipitação do material particulado nestes ambientes.



Figura 61 A. Modelos de distribuição para os sedimentos finos em suspensão em função das vazões observadas, período de 21/09/2005 a 07/12/2006



Figura 61 B. Modelos de distribuição para os sedimentos finos em suspensão em função das vazões observadas, período de 21/09/2005 a 07/12/2006

## 5.2.2. Variabilidade temporal das concentrações de Fss

A quantificação das concentrações de sedimentos finos em suspensão para cada ponto de amostragem foi realizada de acordo com protocolo analítico estabelecido no item 4.4.2, sendo verificado a variabilidade das concentrações em função do tempo. A Figura 62 (A e B) apresenta as concentrações de Fss observadas ao longo do período de estudo, 21/09/2005 a 07/12/2006, para todas as estações de amostragem com exceção de B7.

Pode ser verificado que nos períodos de maior vazão as concentrações de Fss foram elevadas para todas as estações de amostragem, não sendo verificadas curvas do tipo histerese observadas para grandes bacias, onde ocorre a defasagem temporal entre o pico da cheia e o pico das concentrações de sedimentos em suspensão. Na microbacia do córrego Barra Bonita, o tempo de residência das águas foi bastante rápido, não superior a algumas horas, como será abordado posteriormente.



Figura 62 A. Variação sazonal das concentrações de sedimentos finos em suspensão (Fss) para os pontos de amostragem da microbacia do córrego Barra Bonita, período 21/09/2005 a 07/12/2006



Figura 62 B. Variação sazonal das concentrações de sedimentos finos em suspensão (Fss) para os pontos de amostragem da microbacia do córrego Barra Bonita, período 21/09/2005 a 07/12/2006

O ponto B0, sendo o integrador de toda a microbacia, apresentou seus maiores valores de concentração de sedimentos em suspensão em outubro/2005 e dezembro/2006, com 302 e 417,3 mg L<sup>-1</sup>, respectivamente. Estas duas coletas foram realizadas durante dois eventos de chuva e apontam para a importância do escoamento superficial na concentração de Fss. Os menores valores de concentração foram observados no mês de agosto/2006, com 11 mg L<sup>-1</sup> considerado como o término do período seco na microbacia.

Caracterizado por estar totalmente canalizado e dentro da parte urbana da microbacia, o ponto de amostragem B1 apresentou suas maiores concentrações de Fss em outubro e novembro/2005, sendo 294 e 88 mg L<sup>-1</sup>, respectivamente. A maior vazão observada para este ponto foi em 07/12/2006, o que não coincidiu, portanto, com os maiores valores de concentração de Fss, evidenciando um controle diferenciado para o fluxo de sedimentos neste ponto, provavelmente sujeito ao arraste de material particulado disponível na parte urbana de sua drenagem, como asfalto desagregado, aportes pontuais de construções e terrenos baldios erodidos (SILVA; SCHULZ; CAMARGO, 2004).
Para o ponto de amostragem B2, integrador de toda a parte agrícola da microbacia, os valores de transporte e concentração de Fss foram muito maiores em outubro/2005 e dezembro/2006, cujas coletas foram realizadas sob eventos de chuva. Os valores observados de 407 mg L<sup>-1</sup> para outubro e 462,3 mg L<sup>-1</sup> para dezembro apontam para a influência do transporte de material particulado alóctone para os cursos de água da microbacia, sobretudo durante períodos mais chuvosos.

O ponto de amostragem B3, assim como os demais presentes na parte agrícola da microbacia estão sujeitos às condições do manejo agrícola da área na época de amostragem, como solos expostos e cobertura da área pela cultura de cana-de-açúcar. Segundo dados de observação levantados em outubro/2006, a área de drenagem do ponto B3 apresentou significativas parcelas de solo exposto susceptíveis à erosão mecânica, recebendo também o escoamento superfícial de uma auto-estrada localizada próxima ao ponto. Estes dois fatos contribuíram para o aporte de sedimentos no curso d'água neste período, proporcionando as maiores concentrações de Fss em relação a dezembro/2006.

O ponto de amostragem B4, assim como o ponto B3, localiza-se na parte agrícola da microbacia, recebendo as águas oriundas dos pontos B5 e B6. O maior valor de concentração observado, 99 mg L<sup>-1</sup>, coincidiu com o mesmo período de maior concentração observado para os pontos B5 e B6, ou seja, dezembro/2006, sendo que a menor concentração de Fss observada, de 1 mg L<sup>-1</sup>, coincidiu com o final do período considerado seco para a microbacia, em agosto/2006.

A coleta realizada em dezembro/2006 ocorreu durante um evento chuvoso, cerca de 60 mm de precipitação, podendo ser observado com freqüência sulcos erosivos ao longo da parte agrícola da microbacia e erosão laminar em direção aos cursos de água onde estão localizados os pontos B5 e B6. Embora B6 possua uma lagoa artificial a sua montante, o que pode ter facilitado uma maior deposição e sedimentação do material erodido da parte agrícola, foi verificado que a mesma, durante a realização da coleta apresentava elevadas concentrações de material em suspensão, o que contribuiu para os valores de Fss observados nesta data.

O ponto B5 não apresenta nenhuma lagoa artificial a montante, verificando-se a maior concentração de Fss para o período estudado em dezembro/2006 (50,7 mg  $L^{-1}$ ), enquanto que a menor (0,7 mg  $L^{-1}$ ) foi obtida em maio/2006. Neste mês, as precipitações foram bastante baixas, total de 9 mm, o que contribuiu para uma menor remobilização de sedimentos e erosão mecânica.

### 5.2.3. Variabilidade espacial das concentrações de Fss

As concentrações de Fss foram analisadas quanto as contribuições relativas a cada um dos pontos de amostragem da microbacia, conforme citado no item 4.4.3. Pode ser observado, na Figura 63 que as concentrações observadas no ponto B0 foram em grande parte devido ao aporte de material particulado originado da parte agrícola da microbacia (B2). As concentrações dos pontos B5 e B6 foram as menores observadas devido a maior conservação dos fragmentos ciliares presentes nestes pontos, contribuindo para a integridade das margens dos córregos Riachuelo e Barra Bonita nestes locais, além da maior contenção dos escoamentos superficiais rápidos.



Figura 63. Variação espacial das concentrações de Fss ao longo dos pontos de amostragem, período 21/09/2005 a 07/12/2006

#### 5.2.4. Transporte fluvial dos sedimentos em suspensão: variabilidade sazonal e espacial

Os sedimentos finos em suspensão (Fss) apresentaram comportamento semelhante nos períodos considerado seco (agosto/2006) e úmido (dezembro/2006), isto é, as contribuições relativas dos pontos de amostragem no total transportado variaram apenas em termos de carga transportada (Fig. 64).

Em agosto/2006, durante a seca, a contribuição da parte agrícola da microbacia no transporte de Fss foi significativa apenas nas proximidades do ponto de amostragem B2. Tal importância durante o período seco provavelmente esteve relacionada a captação pelas lagoas da parte agrícola do material particulado em suspensão na atmosfera devido a sua grande proximidade de carreadores de cana e áreas de plantio. É importante lembrar a coincidência da safra de cana com este mês, onde a intensa movimentação de solo eleva a concentração de material particulado na atmosfera que por sua vez podem vir a se depositar na área da lagoa devido à sua maior área de contato em relação aos trechos mais estreitos dos córregos.

Ainda durante o período de seca, o transporte Fss pela microbacia foi mais influenciado pela sua parte urbana. Os pontos mais a montante pouco contribuíram para transporte de material particulado durante este período.

Com relação ao período chuvoso, o incremento dos valores de transporte de Fss foi observado desde o ponto de amostragem B6, apresentando, entretanto uma menor contribuição a partir de B2. Para o ponto B2, uma vez que o aumento do transporte de Fss foi evidente em todos os pontos de amostragem no período mais úmido, sua grande contribuição no total transportado foi, em parte, reflexo do respectivo transporte de cada ponto localizado na área agrícola da microbacia (B3, B4, B5 e B6). Os pontos B3 e B4 localizam-se a 1,9 e 4,3 km, respectivamente, acima do ponto B2, o que contribuiu para um maior aporte de material particulado ao longo do gradiente espacial da microbacia, destacando-se os processo erosivos ocorridos nas margens do córrego Barra Bonita, erosão laminar e escoamento superficial urbano.



Figura 64. Variação espacial do transporte de sedimentos finos em suspensão nos pontos da microbacia, período agosto e dezembro/2006

O cálculo dos transportes específicos foi realizado conforme o proposto no item 4.3.9. Devido à ausência de séries históricas de vazão para o córrego Barra Bonita, os valores de Q foram assumidos como os referentes para um período de alta e de baixa vazão.

Verificou-se que o transporte específico de sedimentos observados nas águas da microbacia do córrego Barra Bonita no ponto de amostragem B0 foi de 24 kg km<sup>-2</sup> d<sup>-1</sup> para o período mais seco e, de 568 kg km<sup>-2</sup> d<sup>-1</sup> para ao período considerado mais úmido.

# 5.3. Potencial de disponibilidade de metais pesados em sedimentos de fundo

Com o objetivo de se avaliar a biodisponibilidade de metais no sedimento de fundo dos córregos da microbacia, foram coletadas amostras deste sedimento em todos os pontos de amostragem durante a primeira coleta (21/09/2005), com exceção de B0 por este possuir fundo pavimentado e B7. Conforme descrito no ítem 4.5, foi realizada a análise de sulfetos voláteis ácidos (AVS) contidos nas amostras de sedimento.

A avaliação do potencial poluente de metais pesados nos sedimentos aquáticos, de acordo com este método, é dada pela razão entre os sulfetos liberados (AVS) após ataque ácido à frio e a quantidade de metais extraídos simultaneamente na fração residual (SEM). Para o cálculo de SEM ( $\mu$ M g<sup>-1</sup>) foram considerados os metais Cu, Cd, Zn, Pb e Ni, podendo-se verificar os resultados obtidos na Tabela 15.

Tabela 15 - Concentrações de metais, sulfetos voláteis ácidos e razão AVS/SEM para os sedimentos dos pontos estudados em 21/09/2005.

		(	μM g <sup>-1</sup>	)		AVS	SEM (Cu, Cd, Zn, Pb,	AVS/SEM
pontos	Cd	Pb	Ni	Cu	Zn	(µM	$(\mu M g^{-1} de massa$	
<b>B</b> 0/1	-	-	-	-	-	-	-	-
<b>B</b> 1/1	0,012	0,034	0,051	0,844	0,358	0,560	1,299	0,431
<b>B2</b> /1	0,014	0,040	0,042	0,723	0,849	1,410	1,669	0,845
B3/1	0,009	0,027	0,044	0,397	0,436	1,010	0,912	1,107
<b>B</b> 4/1	0,014	0,023	0,131	0,649	0,363	0,900	1,181	0,762
B5/1	0,012	0,020	0,060	0,538	0,465	0,800	1,096	0,730
B6/1	0,014	0,021	0,104	0,637	0,293	0,520	1,069	0,486
<b>B7</b> /1	-	-	-	-	-	-	-	-

Com exceção do ponto B3, os valores menores que 1 observados para AVS/SEM demonstraram uma menor concentração de sulfetos voláteis em relação aos metais presentes nos sedimentos, sugerindo sua menor imobilização e consequentemente maior biodisponibilidade. Porém, a proximidade dos demais valores em relação a 1 e o pequeno

número de amostras obtidas nesta caracterização, não permitem inferir sobre a biodisponibilidade de metais na microbacia do córrego Barra Bonita, necessitando-se para isso um maior número de verificações. Bortoletto Junior. (2004) realizou o mesmo estudo para o reservatório de Barra Bonita, observando um valor para a razão AVS/SEM, muito menor aos observados na microbacia, sendo o mesmo na ordem de 0,15.

A pequena profundidade e boa disponibilidade de oxigênio dissolvido observados na microbacia do córrego Barra Bonita podem ter propiciado uma maior oxidação do enxofre disponível nos sedimentos de fundo, subestimando a suas concentrações pelo método de AVS. Por outro lado, a extração dos metais contidos nos sedimentos se mostrou eficiente pelo método de AVS.

# 5.4. Caracterização química e isotópica de carbono e nitrogênio

A carga de material particulado transportado pela microbacia do córrego Barra Bonita foi analisada quanto às suas concentrações de carbono orgânico particulado (COP) e nitrogênio orgânico particulado (NOP). Além disso, o material particulado foi analisado quanto às concentrações isotópicas ( $\delta \%$ ) do<sup>13</sup>C e <sup>15</sup>N. As concentrações de NOP e COP, bem como as análises quanto ao <sup>13</sup>C e <sup>15</sup>N para o material particulado em suspensão foram determinados conforme descrito previamente no item 4.3.

A Tabela 16 mostra os resultados químicos e isotópicos para COP e NOP durante o período de 21/09/2005 a 07/12/2006, juntamente com as respectivas médias observas em cada ponto. Podemos verificar que os valores observados variaram tanto espacialmente entre os pontos quanto temporalmente.

Para o COP, as concentrações e os valores isotópicos ( $\delta^{13}$ C) observados variaram, de 2,22 mg L<sup>-1</sup> e -24,16‰ no ponto B4 à 9,02 mg L<sup>-1</sup> e -20,14‰ no ponto B3.

Com relação ao NOP, as concentrações foram bem menores em relação ao COP, variando de 0,35 mg  $L^{-1}$  no ponto B4 a 2,09 mg  $L^{-1}$  no ponto B1. Neste ponto, conforme já

mencionado, o material nitrogenado particulado esteve provavelmente associado ao aporte de efluentes domésticos. Os valores isotópicos do  $\delta^{15}$ N para o NOP foi maior para o ponto B3, 10,68‰, e menor no ponto B0, 4,47‰.

As variações naturais isotópicas do carbono nos ecossistemas dependem do seu fracionamento em função de processos físicos, químicos e biológicos, sendo que, o carbono orgânico é relativamente mais empobrecido que o inorgânico devido a sua origem fotossintética (BOUTTON, 1991). Os metabolismos fotossintéticos (C<sub>3</sub>, C<sub>4</sub> e CAM) variam entre os tipos vegetais, variando também os valores isotópicos do  $\delta^{13}$ C na biomassa produzida. Esta biomassa, ao se incorporar ao solo, sofre fracionamento do  $\delta^{13}$ C através de sua decomposição, podendo ser verificados valores um pouco distintos do seu material de origem. Apesar disso, os valores do  $\delta^{13}$ C entre plantas C<sub>3</sub> e C<sub>4</sub> não se sobrepõem, o que possibilita a sua utilização em vários tipos de estudos ecológicos (CAI; TAN; EDMOND, 1988; BOUTTON, 1991; AMIOTTE-SUCHET, 1999; MUNSON; CAREY, 2004; BORTOLETTO JR., 2004). As medias destes valores são de -13‰ para plantas C<sub>4</sub> e de -27 para plantas C<sub>3</sub> (BOUTTON, 1991; WEIGUO et al., 2003).

Com relação ao nitrogênio, estudos ecológicos e agronômicos têm sido realizados com o <sup>15</sup>N, tanto na forma enriquecida como traçadores em processos fisiológicos e de assimilação de fertilizantes (BARRACLOUGH; POWLSON, 1993; BOARETO et al., 2004) como em estudos da poluição hídrica (BORTOLETTO JR., 2004; EVANGELISTA, 2002; 2003).

È importante salientar que as diferentes formas de nitrogênio encontradas na natureza são oriundas de diferentes transformações químicas e biológicas, resultando em fracionamentos distintos para o  $\delta^{15}$ N. Entre os valores isotópicos podem ser observados -2 a +4‰ para fertilizantes comerciais, +3 a +8‰ para o NO<sub>3</sub><sup>-</sup> do solo e +10 a +20‰, para o NO<sub>3</sub><sup>-</sup> dos rejeitos humanos e de animais (ARAVENA; EVANS; CHERRY, 1993).

21/07/200	3 a 07712/20	000								
	Amostra	NOP	$\delta^{15}$ NOP	COP	δ <sup>13</sup> COP	Amostra	NOP	$\delta^{15}$ NOP	COP	δ <sup>13</sup> COP
set/05	B0/1	2,22	4,30	14,50	-22,06	B1/1	7,91	1,12	10,38	-22,49
out/05	B0/2	2,29	5,86	16,20	-20,92	B1/2	2,82	3,01	16,83	-22,00
nov/05	B0/3	1,75	2,02	8,26	-21,71	B1/3	5,07	1,11	27,13	-21,53
dez/05	B0/4	0,44	6,99	2,94	-22,69	B1/4			1,10	-25,60
jan/06	B0/5	0,37	3,74	2,51	-21,75	B1/5	0,12	4,62	1,94	-13,93
abr/06	B0/6	0,47	2,28	3,62	-21,52	B1/6			0,09	-24,73
mai/06	B0/7	1,18	3,68	11,05	-22,67	B1/7	0,03	13,68	0,34	-23,07
jun/06	<b>B0/8</b>	0,53	2,36	2,76	-21,44	B1/8	0,03	9,09	0,47	-24,85
ago/06	B0/9	0,65	4,41	3,11	-22,10	B1/9	0,07	6,61	0,50	-24,05
dez/06	<b>B</b> 0/10	0,71	9,09	9,95	-19,02	B1/10	0,08	4,91	2,51	-10,29
	média	1,03	4,47	8,56	-21,59	média	2,09	5,52	6,70	-21,26

Tabela 16 - Resultados químicos (mg L<sup>-1</sup>) e isotópicos ( $\delta$ %) para as espécies carbono orgânico particulado (COP) e nitrogênio orgânico particulado (NOP) para os pontos B0, B1, B2, B3 e B4, durante o período de 21/09/2005 a 07/12/2006

Amostra	NOP	δ <sup>15</sup> NOP	COP	δ <sup>13</sup> COP	Amostra	NOP	δ <sup>15</sup> NOP	COP	δ <sup>13</sup> COP
B2/1	0,15	8,69	2,01	-14,66	B3/1			2,97	-13,30
B2/2	1,59	7,75	13,02	-19,11	B3/2	5,84	7,73	49,18	-17,56
B2/3	0,10	7,71	0,86	-22,86	B3/3	0,17	11,23	1,07	-20,45
B2/4			0,72	-24,18	B3/4	0,04	8,47	0,56	-24,67
B2/5	0,29	7,05	2,18	-22,16	B3/5	0,21	9,24	1,32	-21,09
B2/6			0,85	-23,13	B3/6			0,65	-22,23
B2/7	0,04	6,23	0,46	-22,95	B3/7	0,09	12,15	0,62	-21,26
B2/8	0,11	9,55	0,82	-22,81	B3/8	0,26	10,47	1,37	-21,16
B2/9	0,05	8,47	1,52	-14,28	B3/9	0,06	9,58	0,08	-22,77
B2/10	1,73	10,38	7,89	-19,64	B3/10	1,57	16,53	7,43	-16,87
média	1,02	8,23	5,21	-20,58	média	1,60	10,68	9,02	-20,14

Amostra	NOP	$\delta^{15}$ NOP	COP	$\delta^{13}$ COP
B4/1			1,18	-25,05
B4/2	0,40	10,53	1,24	-23,98
B4/3	0,06	8,11	0,07	-24,63
B4/4	0,04	4,40	0,57	-25,90
B4/5	0,05	6,80	0,80	-21,81
B4/6			0,77	-24,72
B4/7	0,16	7,54	1,69	-23,86
B4/8	0,06	8,25	0,92	-24,19
B4/9	0,04	8,32	0,39	-24,62
B4/10	0,70	9,01	5,03	-22,83
média	0,35	7,87	2,22	-24,16

# 5.4.1.Variabilidade temporal

#### 5.4.1.1. Ponto de amostragem B0

As variações temporais das concentrações de COP e NOP e respectiva resposta dos valores isotópicos de  $\delta^{13}$ C e  $\delta^{15}$ N podem nos fornecer um indicativo das origens deste material no sistema aquático. Na Figura 65 são apresentados comportamentos temporais destes dois parâmetros para o ponto B0.



Figura 65. Variabilidade sazonal das concentrações e valores isotópicos para o COP e NOP no ponto B0 da microbacia, período de 21/09/2005 a 07/12/2006

Como podemos observar para o ponto B0, a queda nas concentrações do COP foi seguido pelo fracionamento dos valores do  $\delta^{13}$ C, atingindo sua menor concentração no mês de dezembro/2005. Em maio/2006, o aumento da concentração de COP foi seguido por um maior fracionamento de  $\delta^{13}$ C, ao passo que em junho/2006, a diminuição da concentração foi seguida de um menor fracionamento de  $\delta^{13}$ C. O período refere-se às estações de outono e inverno na microbacia, consideradas de pequena precipitação, onde o aporte de material carbonáceo alóctone tende a estar mais relacionado ao aporte pontual da poluição urbana (ponto B1) e difuso do material vegetal dos fragmentos ciliares, plantas C<sub>3</sub> em sua maioria. As variações nas concentrações de NOP foram seguidas por maior ou menor fracionamento de  $\delta^{15}$ N, com exceção dos meses de setembro e janeiro.

O ponto B0, por integralizar tanto as águas oriundas da parte agrícola quanto da parte urbana, os valores isotópicos obtidos do  $\delta^{13}$ COP não se aproximaram daqueles referidos em literatura para plantas C<sub>4</sub>, embora a maior parte da microbacia esteja ocupada pelo cultivo da cana-de-açúcar. Desse modo, o processo aparentemente dominante para esse ponto de amostragem esteve relacionado à degradação da matéria orgânica poluidora da microbacia. Em relação ao  $\delta^{15}$ NOP, o valor médio observado de 4,47 ‰ indicou uma contribuição de material orgânico degradado do solo.

### 5.4.1.2. Ponto de amostragem B1

O ponto B1, conforme descrito anteriormente, recebe as águas drenadas para o córrego dos Moraes, córrego canalizado que recebe parte dos dejetos urbanos e domésticos do município de Barra Bonita. Uma vez que as concentrações de COP praticamente não se alteraram a partir do mês de dezembro/2006, a variação entre COP e os valores de  $\delta^{13}$ C observada na Figura 66 reflete as diferenças na qualidade do material particulado para as épocas de amostragem. Para os menores fracionamentos observados em maio/2006 e dezembro/2006, não puderam ser atribuídos nenhuma relação direta com as observações *in situ*, devendo tal alteração estar associada a algum processo localizado, provavelmente distante do ponto de amostragem. Os maiores valores de  $\delta^{15}$ N foram observados em maio e junho/2006, considerados meses de seca, onde os aportes pontuais tiveram maior contribuição na carga particulada e cujos valores estiveram mais próximos ao observado em rejeitos humanos e de animais.



Figura 66. Variabilidade sazonal das concentrações e valores isotópicos para COP e NOP no ponto B1 para o período 21/09/2005 a 07/12/2006

### 5.4.1.3. Ponto de amostragem B2

A variação temporal dos valores de COP, NOP e  $\delta^{13}$ C e N<sup>15</sup> para o ponto B2 podem ser verificados na Figura 67. A partir de outubro/2006, as variações do  $\delta^{13}$ C acompanharam as oscilações nas concentrações do COP, enquanto que o  $\delta^{15}$ N esteve pouco relacionado às variações do NOP. O valor médio da concentração de COP e  $\delta^{13}$ C para o ponto B2 foi de 5,21 mg L<sup>-1</sup> e -20,58‰ respectivamente. Valores menos fracionados de  $\delta^{13}$ C, -14,66‰ e -14,28‰ puderam ser observados, respectivamente nos meses de setembro/2005 e agosto/2006, valores estes relacionados ao material orgânico proveniente de plantas C<sub>4</sub>. O valor observado em setembro/2005 esteve relacionado com a qualidade do material orgânico particulado trazido pelo córrego da Conceição, onde para o ponto B3, no mesmo dia de coleta, foi verificado o valor de -13,3‰  $\delta^{13}$ C.



Figura 67. Variabilidade sazonal das concentrações e valores isotópicos para COP e NOP no ponto B2 para o período 21/09/2005 a 07/12/2006

Uma vez que o ponto B2 é formado pela confluência dos córregos Barra Bonita (B4) e Conceição (B3), os valores isotópicos do  $\delta^{13}$ C e do  $\delta^{15}$ N tenderam a um comportamento temporal similar nestes pontos, independente de suas respectivas concentrações de COP e NOP. A Figura 68 apresenta esta relação ao longo do período de amostragem.



Figura 68. Variabilidade sazonal dos valores isotópicos do  $\delta^{13}$ C e do  $\delta^{15}$ N nos ponto B2, B3 e B4 durante o período de 21/09/2005 a 07/12/2006

## 5.4.1.4. Ponto B3

As variações das concentrações de COP e NOP foram mais evidentes para o ponto B4 do que para o ponto B3. Em B3 (Fig. 69) as maiores concentrações de COP foram observadas em outubro/2005 e dezembro/2006, onde, de acordo com os valores do  $\delta^{13}$ C (-17, 56 e -16,87‰, respectivamente) houve maior contribuição de material orgânico alóctone originário da cultura da cana de açúcar. Em relação ao NOP, seu aumento observado entre setembro e outubro/2005 foi seguido pelo aumento do  $\delta^{15}$ N, o mesmo observado para o mês de dezembro/2006. Os valores de  $\delta^{15}$ N variaram de 7,73 a 16,53‰, sugerindo o seu relacionamento com a degradação do material orgânico presente na microbacia.



Figura 69. Variabilidade sazonal das concentrações e valores isotópicos para COP e NOP no ponto B3 para o período 21/09/2005 a 07/12/2006

# 5.4.1.5. Ponto B4

Com relação ao ponto B4, as concentrações de COP e NOP foram as menores entre os pontos estudados, com 2,22 mg L<sup>-1</sup> e 0,35 mg L<sup>-1</sup>, respectivamente. Os valores do  $\delta^{13}$ C e  $\delta^{15}$ N estiveram relacionados com as oscilações nas concentrações de COP e NOP, mostrando que para o carbono, média de -24,16‰, sua origem esteve mais ligada ao material autóctone e aportes de poluição. Para o  $\delta^{15}$ NOP, o valor médio observado de 7,87‰ sugeriu a influência da degradação de material orgânico na microbacia presente no solo e nos aportes pontuais de efluentes domésticos. A Figura 70 apresenta as variações temporais para o COP, NOP,  $\delta^{13}$ C e  $\delta^{15}$ N para o período estudado.



Figura 70. Variação temporal dos valores isotópicos do  $\delta^{13}$ C e do  $\delta^{15}$ N no ponto B4 durante o período de 21/09/2005 a 07/12/2006

De acordo com os dados apresentados, os valores isotópicos de  $\delta^{13}$ C e  $\delta^{15}$ N apresentaram variações temporais distintas para cada ponto, se relacionando diretamente às

concentrações de material orgânico particulado ou com a qualidade e origem deste material. Ainda, os valores isotópicos apresentados por B2, B3 e B4 apresentaram tendências semelhantes ao longo do tempo, sugerindo processos semelhantes de fracionamento e aporte de material orgânico para a área agrícola.

Entre os fatores que contribuíram para a variabilidade dos dados podemos apontar os seguintes:

1. A presença de lagoas artificiais na área da microbacia, especificamente a montante dos pontos B3, B4, e B6, propiciam um ambiente com características lênticas e de maior incidência de luz, possibilitando o desenvolvimento de fitoplanctom. Esta biomassa, assim como o zooplânctom, constitui a parte autóctone do material orgânico transportado, o que pode ter fracionado os valores  $\delta^{13}$ C e  $\delta^{15}$ N esperados para uma área dominada por plantas C<sub>4</sub>. Isto é corroborado pelo maior fracionamento para o  $\delta^{13}$ C observado em dezembro/2005 (verão) para estes pontos, período de alta intensidade luminosa e atividade fotossintética.

2. Os fragmentos de vegetação ciliar predominam na área agrícola da microbacia, sobretudo nos córregos Barra Bonita (B6), Riachuelo (B5) e ao redor dos lagos, sendo constituídos principalmente por vegetação arbórea do tipo C<sub>3</sub>, em grande parte por eucaliptos. O material orgânico oriundo desta vegetação como folhas, galhos e frutos também podem ter contribuído para os valores de  $\delta^{13}$ C. No entanto, a degradação da matéria orgânica do solo foi predominante quanto à assinatura isotópica do  $\delta^{13}$ C do material orgânico particulado transportado.

3. As coletas realizadas durante eventos de chuva, onde os processos erosivos mecânicos da microbacia tiveram expressiva contribuição na carga particulada transportada, valores de  $\delta^{13}$ C foram menos fracionados que as médias obtidas para os respectivos pontos, provavelmente devido a maior carga externa trazida pelos escoamentos superficiais rápidos das áreas de cana.

4. Por outro lado, a partir de B2, os pontos amostragem B0 e B1 agregam as águas da urbana da microbacia, cujas fontes de material orgânico podem proporcionar diferentes fracionamentos isotópicos (lixos, esgotos, produtos químicos, resíduos orgânicos no asfalto).

# 6. ANÁLISE DE UM HIDROGRAMA DE CHEIA

A bacia hidrográfica do córrego Barra Bonita possui, atualmente, um volume de água insuficiente para o abastecimento público de todo o município de Barra Bonita, sendo principalmente utilizada como destino final de efluentes domésticos sem tratamento e escoamento de boa parte dos sistemas de águas urbanas (galeria) do município. Devido a tais características, as águas de abastecimento do município são provenientes de poços artesianos, os quais bombeiam água dos aqüíferos Guarani e Serra Geral.

As coletas foram realizadas de acordo com o proposto nos itens 4.2.1 e 4.7, sendo a primeira coleta realizada no dia 06/12/2006 às 9 horas e a última no dia 13/12/2006 às 7 horas e 30 minutos, totalizando 167 horas de acompanhamento da hidrógrafa.

O evento chuvoso teve início à 0 hora do dia 07/12/2006, sendo registrada uma duração de aproximadamente 3 horas e precipitação de 60 mm. Entre os dias 06 e 13/12/2006, este foi o único evento de chuva registrado na área da microbacia, o que possibilitou a verificação de valores de vazão no dia 13/12/2006 ( $114 \text{ L s}^{-1}$ ) muito próximos dos obtidos em 06/12/2006 ( $105 \text{ L s}^{-1}$ ).

De acordo com o proposto no item 4.3.1, uma nova seção transversal foi obtida em 06/12/2006 para as determinações de vazão durante o período de estudo, assim como as medidas das velocidades do fluxo (Figs 71 a 73). A Tabela 17 apresenta os dados de dia e hora das coletas, vazão, altura da lâmina d'água e áreas da seção transversal.



Figura 71. Determinação da seção transversal para o período de coleta intensiva, dia 06/12/2006



Figura 72. Ponto B2 em 07/12/2006 apresentando alta concentração de sedimentos em suspensão



Figura 73. Seção transversal considerada para a determinação das vazões no ponto B2 em 06/12/2006. Margem esquerda (ME) e margem direita (MD)

Amostras	Dia	Hora	Tempo (hs)	Altura da lâmina (m)	Área da seção (m²)	Vazão (L s <sup>-1</sup> )	Cond (µS cm <sup>-1</sup> )	Temp (°C)	O <sub>2</sub> dissolv. (mg L <sup>-1</sup> )	pН
1	06/12/2006	9:00	0	0,20	0,23	105	150,3	25,1	4,8	7,5
2		16:00	7	0,20	0,23	106	149,9	28,6	4,8	7,6
3	07/12/2006	07:00	22	0,46	0,78	890	103,3	23,5	4,3	7,3
4		07:30	22,5	0,46	0,78	790	103,9	23,5	4,5	7,4
5		09:15	24,5	0,45	0,75	789	106,8	23,8	4,5	7,4
6		11:10	26	0,43	0,69	650	109,8	24,6	4,9	7,4
7		14:50	30	0,39	0,59	535	107,2	29,7	5,2	7,5
8		17:20	32,5	0,36	0,53	442	115,9	27,7	4,7	7,3
9	08/12/2006	11:00	50	0,32	0,45	278	123,9	26,2	5,2	7,3
10		16:30	55,5	0,31	0,44	277	126,1	27,2	6,0	7,6
11	09/12/2006	16:15	79,5	0,30	0,42	265	126,4	27,6	5,3	7,5
12	10/12/2006	16:10	103	0,27	0,36	223	132,7	29,2	5,6	7,5
13	11/12/2006	18:00	129	0,24	0,3	162	126,1	27,2	6,0	7,6
14	12/12/2006	09:40	145	0,23	0,28	140	126,4	27,6	5,3	7,5
15		16:20	151,5	0,23	0,27	122	132,7	29,2	5,6	7,5
16	13/12/2006	07:30	167	0,22	0,27	114	138,0	23,5	5,2	7,5

Tabela 17 - Dias e horários de amostragens, horas acumuladas, altura da lâmina d'água, área da seção, vazão, condutividade elétrica, temperatura, oxigênio dissolvido e pH para cada coleta realizada durante o período de (06 a 13/12/2006)

# 6.1. Concentrações das amostras fluviais e equilíbrio iônico

As concentração das principais espécies químicas dissolvidas observadas no ponto de amostragem B2 durante o período de 6 a 13/12/2006 podem ser observadas na Tabela 18, assim como a razão  $\Sigma^+/\Sigma^-$  na base meq L<sup>-1</sup> e respectivo desvio da unidade 1 (Fig. 74). Conforme podemos observar, a razão  $\Sigma^+/\Sigma^-$  apresentou um predomínio de cátions em relação aos ânions, fato este que pode ser em parte justificado pelo comportamento de concentração das espécies químicas Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, K<sup>+</sup> e Na<sup>+</sup> durante o aumento da vazão. Tal comportamento será discutido mais adiante em termos do relacionamento concentração-vazão das espécies químicas.

Através das concentrações médias das espécies químicas (MNQ) e do TDS, foi possível, conforme descrito no item 4.3.2., determinar as porcentagens das contribuições de cada espécie no ponto de amostragem B2 durante o período de 6 a 13/12/2006.

Conforme podemos observar na Figura 75, as espécies químicas dominantes neste período foram  $HCO_3^-$ ,  $Ca^{2+}$  e  $Cl^-$ , respondendo por mais de 62% do total de espécies dissolvidas, sendo que o SiO<sub>2</sub>, diferentemente do observado nas amostras coletadas ao longo do ano, apresentou um menor valor com cerca de 2%.

Amostra	data	$Na^+$	$\mathbf{NH_4}^+$	$\mathbf{K}^+$	$Mg^{2+}$	Ca <sup>2+</sup>	Cl	NO <sub>3</sub>	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	$SO_4^{2}$	HCO <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	TDS
								mg L <sup>-1</sup>					
1	06-12-2006	8,8	0,0	2,3	6,7	13,2	12,3	2,5	0,1	4,5	52,0	1,6	100,7
2	06-12-2006	6,4	0,0	1,7	4,9	14,0	11,0	1,4	0,2	2,2	48,2	0,3	87,1
3	07-12-2006	4,5	0,1	5,1	2,6	7,2	8,3	1,4	0,0	2,0	23,9	0,2	53,9
4	07-12-2006	5,1	0,1	4,7	2,7	7,5	8,8	1,4	0,1	4,3	19,3	0,3	54,2
5		6,0	0,1	6,1	3,2	7,6	10,9	1,8	0,1	3,6	21,5	0,5	61,4
6		6,3	0,1	6,0	3,4	8,1	11,0	1,7	0,1	4,4	22,6	0,1	63,6
7		5,8	0,5	4,8	3,1	7,9	8,6	1,5	0,0	3,5	21,0	0,2	57,0
8		3,7	0,1	2,7	2,1	6,8	5,5	0,9	0,0	3,2	18,0	0,2	43,8
9	08-12-2006	5,1	0,0	4,3	3,6	7,2	5,0	1,9	0,2	3,0	27,0	0,7	71,8
10		3,6	0,0	2,1	2,9	7,8	5,4	1,2	0,2	1,9	25,7	0,1	50,8
11	09-12-2006	3,2	0,0	1,8	2,3	7,4	4,9	1,1	0,0	1,6	19,2	0,2	41,6
12	10-12-2006	4,0	0,0	3,1	5,0	6,2	4,3	2,0	0,1	2,5	22,0	0,6	78,3
13	11-12-2006	1,4	0,0	0,5	1,0	4,5	1,9	0,4	0,1	0,5	10,5	0,3	21,0
14	12-12-2006	2,7	0,0	1,1	2,3	6,5	3,9	1,2	0,1	1,0	24,0	0,2	54,4
15		2,4	0,0	0,9	2,0	4,5	3,3	0,9	0,2	1,3	13,5	0,1	29,1
16	13-12-2006	1,0	0,0	0,3	1,1	6,2	2,2	0,3	0,0	1,2	17,4	0,1	28,4
MNQ		5,8	1,1	5,2	3,9	8,5	8,8	2,4	1,1	4,0	23,3	1,3	65,5

Tabela 18 - Concentrações em mg  $L^{-1}$  das principais espécies químicas em solução observadas para o ponto B2 no período de 6 a 13/12/2006. Média normalizada pela vazão (MNQ)



Figura 74. Relacionamento entre a soma cátions ( $\Sigma^+$ ) e anions ( $\Sigma^-$ ) para as amostras de água da microbacia do córrego Barra Bonita, período de 6 a 13/12/2006



Figura 75. Porcentagens relativas ao TDS das principais espécies químicas dissolvidas no ponto de amostragem B2, período de 6 a 13/12/2006.

### 6.2. Variabilidade temporal das concentrações de solutos

A variabilidade temporal das concentrações das principais espécies químicas dissolvidas obtidas durante o período de amostragem da microbacia do córrego Barra Bonita foi realizado conforme o descrito no item 4.3.3. de acordo com a base horária de amostragens. Conforme pode ser observado na Figura 76, as concentrações das espécies químicas, com exceção do  $PO_3^{2-}$ , apresentaram um pequeno aumento em torno dos maiores valores de vazão.

Isto se deve provavelmente às contribuições do escoamento superficial rápido, o qual promoveu o aporte de grande quantidade de sedimentos oriundos da parte agrícola da microbacia durante o evento de chuva. A área destacada na Figura indica o intervalo de tempo onde foi verificado o aumento das concentrações das espécies químicas.



Figura 76. Variação temporal, base horária, das concentrações das espécies químicas dissolvidas e vazões observadas no ponto de amostragem B2, período de 6 a 13/12/2006.

# 6.3 Relacionamento concentração-vazão: modelos de distribuição

O relacionamento concentração-vazão para as principais espécies químicas, conforme descrito no item 4.3.5., foi utilizado para a verificação do comportamento dos principais íons dissolvidos em função da vazão. A análise do relacionamento concentração-vazão para os períodos de pré-evento de chuva e final da recessão do hidrograma indicaram que a precipitação ocorrida na microbacia promoveu uma lavagem do sistema. Isto pode ser

verificado pela maior concentração de espécies dissolvidas no período pré-evento em relação ao final do hidrograma, ambas submetidas a valores de vazão semelhantes. Além disso, as concentrações das espécies químicas nas amostras do final do hidrograma apresentaram pequena variação, possivelmente devido à indisponibilidade de íons após a lavagem do sistema (Anexos C e D).

O relacionamento concentração-vazão também foi analisado para todas as amostras coletas no período de amostragem intensiva, com exceção das amostras referentes ao período anterior ao evento de chuva (amostras 1 e 2). Diferentemente dos padrões de diluição das concentrações das espécies químicas em função do aumento das vazões, observados ao longo de todo o período de estudo (21/09/2005 a 07/12/2006), foi verificado durante o período de amostragem intensiva que as concentrações se relacionaram positivamente com o aumento das vazões, isto é, apresentaram aumento de suas concentrações em função do aumento da vazão. O modelo ajustado à variabilidade das concentrações em função das vazões que forneceu os maiores valores para o coeficiente de correlação foi o logaritmo (Fig. 77 A e B).



Figura 77 A. Relacionamento concentração-vazão para as espécies químicas no ponto de amostragem B2 durante o período de amostragem intensiva



Figura 77 B. Relacionamento concentração-vazão para as espécies químicas no ponto de amostragem B2 durante o período de amostragem intensiva

Este comportamento, incomum em estudos de grandes e médias bacias, esteve relacionado principalmente com o cronograma de praticas agrícolas realizadas pontualmente na microbacia em diferentes talhões de cana. Segundo um levantamento realizado junto ao departamento agrícola da usina de açúcar e álcool localizada no município, proprietária da maioria das terras drenadas pela microbacia do córrego Barra Bonita, foram realizados procedimentos de adubação (NPK) e fertirrigação com vinhaça em aproximadamente 140 ha. Sandén et al. (1997) atribuiram o aumento das concentrações dos principais cátions terrosos e alcalinos durante o aumento das vazões devido à mistura das águas oriundas de diferente partes da microbacias, as quais podem estar sendo submetidas a condições hidrológicas e usos distintos.

As áreas submetidas a tais tratamentos se localizaram ao longo do córrego da Conceição e lagoa artificial do córrego Barra Bonita, onde cerca de 130 toneladas de fertilizantes químicos e 11.000 m<sup>3</sup> de vinhaça foram aplicados entre os dias 29/11/2006 a 03/12/2006.. Levando-se em conta que o único evento chuvoso significativo (40 mm), anterior à amostragem, ocorreu em (06/10/2006), os sais presentes nos adubos e na vinhaça e filmes salinos formados nos solos, podem ter contribuído em grande parte com o aumento cargas de íons dissolvidos devido ao carregamento de solo agriculturável para os corpos d'água durante o evento chuvoso de 06/12/2006 (60 mm). Tal fato pode ser corroborado pelo sistema de produção da cana-de-açúcar, onde os tratamentos acima relatados ocorrem durante o plantio (adubo) e primeiros meses de crescimento da planta (vinhaça) e corte (adubo), período de exposição do solo e maior susceptibilidade à erosão provocada pela chuva.

## 6.4. Transporte fluvial de solutos

O transporte fluvial de solutos da microbacia do córrego Barra Bonita foi determinado conforme descrito no item 4.3.9, utilizando a vazão média do hidrograma considerado (368 L s<sup>-1</sup>), podendo ser observados na Tabela 19 os valores de transporte total e

especifico para as principais espécies químicas dissolvidas observadas no ponto de amostragem B2, no período de 6 a 13/12/2006.

Os valores de transporte total e especifico acompanharam as concentrações dos íons mais representativos para o período de estudo, apresentando os maiores valores para íons como  $HCO_3^-$ ,  $Ca^{2+}$  e Cl<sup>-</sup>. O  $Ca^{2+}$ esta presente tanto na constituição química da labradorita, principal mineral silicatado da microbacia, quanto nos insumos agrícolas utilizados na área, como o  $CaSO_4$  e  $CaCO_3$ , podendo ter sua origem em parte atribuída aos processos de hidrólise deste mineral, onde ocorre a formação de  $HCO_3^-$ . Por outro lado, o Cl<sup>-</sup> possivelmente esteve mais relacionado à aplicação de fertilizantes e vinhaça próximo aos cursos d'água da microbacia, os quais, inclusive podem responder por uma fração das demais espécies químicas dissolvidas dependendo das fontes de adubo utilizadas e características químicas da vinhaça.

É importante destacar a contribuição da microbacia do córrego Barra Bonita à carga de nutrientes do rio Tietê, o que vem contribuir para o avançado processo de eutrofização observado ao longo de seu curso devido à confluência de várias microbacias onde, assim como a do município de Barra Bonita, recebem efluentes domésticos sem tratamento prévio. Com relação ao nitrogênio ( $NO_3^- + NH_4^+$ )e ao fósforo ( $PO_4^{3-}$ ), a microbacia do córrego Barra Bonita contribuiu durante o período de 6 a 13/12/2006 com cerca de 113 e 36 kg d<sup>-1</sup>, respectivamente, ao rio Tietê, mais especificamente ao reservatório de Bariri.

Espécie	$Cf(mg L^{-1})$	Transp. Total (kg d <sup>-1</sup> )	Transp. Específico (kg d <sup>-1</sup> km <sup>-2</sup> )
Na <sup>+</sup>	5,8	184,8	6,3
$\mathbf{K}^+$	5,2	164,2	5,6
$Mg^{2+}$	3,9	125,0	4,3
Ca <sup>2+</sup>	8,5	269,7	9,2
$\mathrm{NH_4}^+$	1,1	35,7	1,2
Cl	8,8	281,3	9,6
NO <sub>3</sub> -	2,4	77,1	2,6
$PO_4^{3-}$	1,1	36,0	1,2
$SO_4^{2-}$	4,0	127,6	4,4
HCO <sub>3</sub> -	23,3	740,5	25,3
$SiO_2$	1,3	41,3	1,4
TDS	65,5	2083,5	71,1

Tabela 19 - Valores de transporte total e específico das principais espécies químicas dissolvidas no ponto de amostragem B2, período de 6 a 13/12/2006. Concentração média da espécie química (Cf)

# 6.5. Dinâmica do sedimento fino em suspensão (Fss)

A dinâmica do sedimento fino em suspensão (Fss) foi analisada quanto às concentrações de Fss em relação à variação das vazões. O modelo logaritmo foi o que mais se ajustou, apresentando coeficiente de correlação altamente significativo (p<0,1), com valor de r igual a 0,95.

A equação da curva indicou que as concentrações de Fss apresentaram crescimento em função do aumento das vazões, o mesmo comportamento verificado para bacias de maior escala espacial (PROBST, 1986; KATTAN; GAC, J.Y; PROBST, 1987; BORTOLETTO JUNIOR., 2004). A Figura 78 apresenta o relacionamento concentração-vazão para o Fss observado.



Figura 78. Relacionamento concentração-vazão para os sedimentos finos em suspensão nas amostras de água coletadas no período de 6 a 13/12/2006

Correlações significativas entre as vazões e as concentrações de Fss também puderam ser verificadas por meio da variação temporal, na base horária, de ambos os dados. Na Figura 79 pode ser verificado que na microbacia do córrego Barra Bonita, os efeitos proporcionados pela alta precipitação, como o aumento da concentração de sedimentos devido a um maior escoamento superficial rápido e aumento das vazões, foram observados ao mesmo tempo. Portanto, o pequeno porte da bacia não permitiu a caracterização de curvas tipo histerese comum para rios de grande porte, onde se verificam defasagens entre os picos de cheia e de concentração de sedimentos. Conforme pode ser observado, no evento de chuva estudado, o tempo de retenção da água na microbacia foi bastante pequeno, não chegando a algumas horas.

Com relação ao transporte de sedimentos no ponto de amostragem B2 para o período de 6 a 13/12/2006, o mesmo foi da ordem de 10 t d<sup>-1</sup>, sendo o seu transporte específico de aproximadamente 350 kg km<sup>-2</sup> d<sup>-1</sup>. Tal fato indica a influência do processo erosivo mecânico da microbacia na qualidade das águas observada em termos de material dissolvido.



Figura 79. Variação temporal, na base horária, das concentrações de Fss observadas nas amostras de águas e valores de vazão medidos, período 6 a 13/12/2006

### 6.6. Caracterização química e isotópica de carbono e nitrogênio particulado

Seguindo o mesmo procedimento analítico utilizado durante as coletas normais (item 4.2.2.), o material particulado em suspensão foi caracterizado quanto ao seu teor de carbono e nitrogênio, verificando-se também suas respectivas concentrações isotópicas em termos de  $\delta$ %. A Tabela 20 apresenta as concentrações de carbono e nitrogênio presentes nas amostras de água coletadas, bem como seus respectivos valores isotópicos ( $\delta$ %).

Considerando os dados obtidos, podemos verificar que mesmo durante um evento chuvoso com intenso escoamento superficial rápido de sedimentos e sua entrada nos corpos d'água da microbacia, as concentrações isotópicas para o COP estiveram mais fracionadas em relação aos valores obtidos em literatura para plantas C<sub>4</sub>, no caso principalmente associado à cana de açúcar. Por outro lado, os valores isotópicos de COP das amostras obtidas antes da ascensão da hidrógrafa (amostras 1 e 2) apresentaram-se como mais fracionados em relação às demais amostras, sugerindo a ocorrência, embora em menores proporções, de aportes de carbono particulado menos fracionado isotopicamente, provavelmente relacionado à degradação da matéria orgânica.

Amostras	data	COP (mg L <sup>-</sup>	$\delta^{13}$ COP(‰)	NOP (mg $L^{-}$	$\delta^{15}$ NOP(‰)
1	06/12/2006	1,19	-23,11	0,18	10,35
2		1,25	-23,39	0,08	8,82
3	07/12/2006	9,60	-19,32	1,72	10,38
4		8,58	-18,53	1,41	11,19
5		5,46	-19,72	1,49	11,50
6		6,98	-19,44	0,95	12,15
7		7,18	-19,55	1,25	11,49
8		5,70	-20,24	1,00	11,69
9	08/12/2006	4,49	-19,78	0,51	10,58
10		3,16	-20,91	0,46	11,13
11	09/12/2006	2,91	-21,26	0,39	10,38
12	10/12/2006	2,68	-21,75	0,32	9,42
13	11/12/2006	1,41	-20,31	0,14	8,31
14	12/12/2006	1,35	-20,68	0,13	8,43
15		1,39	-17,45	0,12	8,82
16	13/12/2006	0,60	-19,04	0,12	9,26

Tabela 20 - Valores de concentração para o carbono e nitrogênio particulado, COP e NOP, respectivamente e concentrações isotópicas do  $\delta^{13}$ C e  $\delta^{15}$ N, período de 6 a 13/12/2006

Na parte descendente da hidrógrafa, em sua fase final, após o carreamento de sedimentos em grande parte originados de solos agriculturáveis da microbacia, o valor de  $\delta^{13}$ C, sobretudo na amostra 15, apresentou-se menos fracionado, se aproximando dos valores descritos em literatura para plantas C<sub>4</sub>. O mesmo fracionamento isotópico foi observado para o  $\delta^{15}$ NOP, evidenciando a sua origem atrelada à degradação da matéria orgânica do solo, apresentando seus maiores valores logo após o pico de cheia.

O relacionamento obtido entre COP e NOP evidenciou a razão C/N presente nos sedimentos em suspensão, representando de uma maneira geral, o produto final da degradação da matéria orgânica dos solos. O modelo linear proposto foi altamente significativo, com coeficiente angular de 4,86, o que indicou o estágio mais avançado de mineralização do material orgânico particulado presente no ponto de amostragem B2 (Fig. 80).



Figura 80. Relacionamento entre COP e NOP nos sedimentos em suspensão para o córrego Barra Bonita no ponto de amostragem B2, período 6 a 13/12/2006

A Figura 81 apresenta a variação temporal na base horária para os valores de COP e  $\delta^{13}$ COP, NOP e  $\delta^{15}$ NOP, respectivamente, bem como o seu correlacionamento com as vazões. Pode ser observado que o aumento nas concentrações de COP e NOP proporcionou um pequeno enriquecimento nos teores de  $\delta^{13}$ COP e  $\delta^{15}$ NOP. O relacionamento concentração-vazão por sua vez apresentou a mesma tendência do Fss, verificando-se maiores concentrações de material particulado com o aumento das vazões.



Figura 81. Variação temporal na base horária para dos valores isotópicos de  $\delta^{13}$ COP e  $\delta^{15}$ NOP, concentrações de carbono orgânico particulado (COP) e nitrogênio orgânico particulado (NOP) e relacionamento concentração-vazão para COP e NOP no período de 6 a 13/12/2006

## 6.7. Separação do hidrograma de cheia

A Figura 82 apresenta a separação da hidrografa obtida no ponto de amostragem B2, durante o período de 6 a 13/12/2006, num modelo de clássico de 2 reservatórios representados pelo escoamento superficial (Qr) e subterrâneo (Qn). A metodologia empregada para a separação foi a descrita no item 4.7.



Figura 82. Separação de hidrografas do córrego Barra Bonita nos reservatórios superficial rápido (Qr) e subterrâneo (Qn) usando filtros numéricos

Conforme podemos observar, a componente subterrânea apresentou maior contribuição ao escoamento total de água na microbacia com coeficiente médio de escoamento subterrâneo (Kn) de 0,8041, significando que cerca de 80% do escoamento total da microbacia foi oriundo de recarga subterrânea. O coeficiente médio de escoamento superficial rápido (Kr) obtido foi de 0,1959, ou seja, cerca de 20% do escoamento total da microbacia foi oriundo da componente superficial de escoamento rápido, intimamente relacionado à entrada de chuvas.

Outro aspecto importante relacionado à separação das componentes subterrânea e superficial do escoamento total está em se determinar a contribuição média do fluxo de base durante o pico da cheia, sendo observado o valor médio de 60%. Possivelmente, a elevação da

água subterrânea pode ter atingido um nível onde os processos de intemperismo e mineralização de material orgânico podem ter produzido um *pool* de espécies químicas desde o último evento de chuva (06/10/2006) (SANDÉN et al., 1997).

Com os resultados obtidos, foi ainda possível estimar a carga sólida do escoamento superficial rápido gerado na microbacia (Cr) em função da concentração média total de Fss (Ct) e do coeficiente de escoamento superficial rápido (Kr), sendo Cr = Ct/Kr. O valor obtido de 1,6 g L<sup>-1</sup> para a carga sólida do escoamento superficial rápido mostrou ser superior ao obtido por Gac (1980) para o rio Chari, África, de 1 g L<sup>-1</sup>. Isso evidencia a importância da erosão mecânica (EM) na microbacia de drenagem, a qual pode ser estimada conhecendo-se o transporte especifico de Fss em suspensão e a densidade média dos solos da região, sendo (EM = Transp. esp. Fss/d). De acordo com informações da Usina Barra Bonita, a densidade média do solo na região é de 1,4 t m<sup>-3</sup>, obtendo-se o valor de 0,1 mm a<sup>-1</sup> (100 m Ma<sup>-1</sup>) de perda de solo pela erosão mecânica.

# 7.CONCLUSÕES

A caracterização hidroquímica fluvial de microbacias e sua modelagem referente ao comportamento das espécies químicas dissolvidas em função dos parâmetros hidrológicos ainda são escassos no Brasil. O estudo proposto para microbacia do córrego Barra Bonita, permitiu a utilização dos mesmos modelos de diluição propostos para grandes bacias, sendo realizados alguns ajustes decorrentes da menor disponibilidade de dados históricos de variáveis como vazão, precipitação, caracterização geológica e química das águas.

A partir das análises realizadas a cerca das variabilidades sazonais e do relacionamento concentração-vazão para as espécies químicas de interesse, os processos de diluição das concentrações da carga dissolvida foram predominantes na microbacia do córrego Barra Bonita, podendo ser verificados tanto em relação às menores concentrações nos

períodos considerados mais chuvosos, quanto no relacionamento direto entre baixas concentrações e altas vazões.

Os aportes pontuais foram, portanto, as principais vias de entrada de material dissolvido na microbacia, fato corroborado pelas diluições das principais espécies químicas em função do aumento das vazões. Foram tidos como fontes pontuais no microbacia o próprio córrego dos Moraes (ponto B1) e as disposições de efluentes domésticos e águas urbanas neste córrego e, os diferentes tratos culturais conduzidos na parte agrícola, onde a aplicação de corretivos de solo, como o gesso, calcário e fertilizantes, além da fertirrigação pela vinhaça caracterizaram-se como aportes pontuais no tempo.

De acordo com a variabilidade espacial das concentrações das espécies químicas, pode ser observado que o Ca<sup>2+</sup>, Na<sup>+</sup> e Cl<sup>-</sup> tiveram parte de suas origens atribuídas à porção da agrícola da microbacia, sendo espécies dominantes tanto para os períodos considerados secos quanto chuvoso. Tal origem, sobretudo para os cátions, esteve relacionada aos processos de hidrólise dos minerais silicatados presentes na microbacia, sendo a labradorita o mineral dominante. Para o Cl<sup>-</sup> suas concentrações apresentaram boas correlações com os cátions maiores, sugerindo a formação de sais de cloreto presentes nos filmes salinos do solo.

Por outro lado, as maiores cargas dissolvidas observadas no ponto de amostragem B1, caracterizaram o córregos dos Moraes como uma fonte poluidora e de aporte pontual de solutos ao córrego Barra Bonita, entre eles o Na<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup> e Cl<sup>-</sup>, os quais embora possam ter tido relacionamento com processos de aporte difuso (alteração de rochas e aportes atmosféricos), no exutório final da microbacia (ponto B0), as concentrações apresentaram comportamento de diluição.

O NO<sub>3</sub><sup>-</sup> e HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> também apresentaram altas concentrações no córrego dos Moraes, atribuídas ao aporte de efluentes domésticos e de águas urbanas neste córrego ricas em material orgânico e nutrientes, sendo verificados comportamento de diluição para as duas
espécies químicas. Ambas se relacionam ao aporte de poluição orgânica na microbacia, seja através da desnitrificacao deste material ou pela sua mineralização biológica liberando íons HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>.

A parte agrícola da microbacia, embora tenha contribuído com a carga dissolvida observada, principalmente nos períodos mais úmidos, aportes difusos originários desta área não puderam ser completamente identificados para nenhuma das espécies químicas. No entanto, para algumas delas, como Cl<sup>-</sup>, Na<sup>+</sup> e Ca<sup>2+</sup> e HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, as contribuições oriundas da parte agrícola parecem ter proporcionado um ligeiro deslocamento dos dados em relação às curvas de diluição teórica, sobretudo nos pontos de amostragem localizados mais a montante na microbacia, como B2, B3 e B5.

A realização de uma coleta intensiva das águas da microbacia, no ponto de amostragem B2 durante um evento chuvoso, foi importante para comparação entre o comportamento das espécies químicas ao longo do ano e submetidas a um evento de chuva intenso. As coletas realizadas ao longo do ano de 2005 e 2006 mostraram que os modelos de diluição aplicados à grandes e médias bacias hidrográficas foram satisfatórios para a modelagem do comportamento das principais espécies químicas observadas. Por outro lado, a microbacia quando submetida a um evento de chuva intenso como o ocorrido no dia 06/12/2006, revelou um comportamento distinto para as espécies químicas. As concentrações observadas para a maioria das espécies química tenderam a um comportamento de concentração à medida que as vazões aumentaram. Neste estudo tal comportamento esteve associado às condições e que se encontravam as diferentes subáreas da microbacia quanto ao uso do solo e condições hidrológicas. Aspectos como o uso de fertilizantes e vinhaça em algumas destas subáreas às vésperas do evento chuvoso, bem como a grande participação da componente subterrânea no escoamento total da microbacia foram preponderantes para o

carreamento de produtos originados pelo intemperismo químico, mineralização de material orgânico e subprodutos da vinhaça e fertilizantes aplicados desde o ultimo evento de chuva.

Com relação à poluição hídrica devido à presença de metais em solução, os metais de maior relevância observados nas águas da microbacia do córrego Barra Bonita foram o Fe, com 1,5 mg L<sup>-1</sup> em B2 e o Al, com 0,78 mg L<sup>-1</sup> observado em B3, cujas origens estiveram relacionadas aos tipos de solo e mineralogia da formação Serra Geral presentes na microbacia.

Em termos de transporte do material dissolvido, o mesmo foi comparado espacialmente, ao longo dos pontos de amostragem, e sazonalmente com relação a um período considerado mais seco (agosto/2006) e outro mais chuvoso e úmido (dezembro/2006). As contribuições da parte agrícola no transporte de material dissolvido foi mais evidente durante o período chuvoso, apresentando valores crescentes de montante a jusante, enquanto que durante o período considerado seco, a maior contribuição ao transporte deste material foi atribuído à parte urbana da microbacia. Pode ser verificado que a poluição proveniente do córregos dos Moraes, expressa em termos do transporte de NO<sub>3</sub><sup>-</sup> e HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, foi a principal contribuição destas espécies químicas no período mais seco (4 e 11,4 kg km<sup>-2</sup> d<sup>-1</sup>, respectivamente), enquanto que no período mais chuvoso, o maior carregamento destas espécies químicas esteve associado à lixiviação do material orgânico mineralizado da parte agrícola, conforme pode ser visto em B2 no mês de dezembro/2006 (3,8 e 63,3 kg km<sup>-2</sup> d<sup>-1</sup>, respectivamente).

A caracterização do sedimento fino em suspensão (Fss) presentes nas águas da microbacia foi analisado quanto ao relacionamento de suas concentrações com as respectivas vazões e variações sazonais. Com relação aos transportes, os mesmos foram observados com relação à variabilidade sazonal, período de seca (agosto/2006) e chuvoso (dezembro/2006), e espacial, com relação às distâncias dos pontos de amostragem e exutório final da microbacia considerado em B0.

Para todos os pontos de amostragem, as concentrações de Fss apresentaram um correlacionamento significaivo com as vazões medidas, podendo ser verificado pelos valores de r obtidos nos modelos logarítmicos propostos para a microbacia. A maior proximidade dos pontos localizados a montante da microbacia em relação as lagoas artificiais e a presença de fragmentos ciliares na parte agrícola possibilitaram um menor relacionamento entre o aumento das vazões e as concentrações de Fss. Tal fato pode ser verificado pelos menores valores de r obtidos para os pontos à montante da microbacia como em B3 e B5.

Diferentemente das concentrações de material dissolvido, a parte agrícola da microbacia foi a principal fonte de contribuição de Fss para o córrego Barra Bonita, apresentando concentração de 229,9 mg L<sup>-1</sup> no ponto de amostragem B2, enquanto que B1 (totalmente localizado no perímetro urbano) apresentou cerca de 68 mg L<sup>-1</sup>. Embora os pontos de amostragem B4, B5 e B6 tenham sido localizados na parte agrícola da microbacia, a presença de fragmentos florestais ciliares preservados ao longo dos córregos Riachuelo (B5) e Barra Bonita (B6), formadores do ponto B4, contribuiu para uma maior retenção do material particulado oriundo dos solos agriculturáveis adjacentes, sobretudo durante períodos chuvosos de grande escoamento superficial rápido, e um menor relacionamento entre os valores de vazão e concentração de Fss.

A partir do relacionamento temporal, na base horária, entre as concentrações de Fss e os valores de vazão medidos durante a amostragem intensiva em B2, verificou-se que o tempo de permanência da água na microbacia após um evento chuvoso foi bastante curto, não chegando à algumas horas. Deste modo, as curvas de histerese, comuns em grandes bacias hidrográficas não puderam ser verificadas na microbacia do córrego Barra Bonita, podendo-se atribuir tal comportamento à sua pequena área de drenagem. O relacionamento entre as concentrações de Fss e os valores de vazão durante o período de coleta intensiva foi importante no sentido de que corroborou com os modelos propostos para os dados anuais.

Os testes de disponibilidade de metais pesados nos sedimentos fluviais da microbacia mostraram valores da razão AVS/SEM bastante inferiores aos encontrados em bacia com altas taxas de industrialização, verificando-se que, na maioria dos córregos estudados, o potencial de disponibilidade de metais no sedimento de fundo foi de leve (Pontos B2, B3, B4, B5 e B6) a moderada (B0 e B1). È importante salientar que a pequena profundidade dos córregos pode ter provocado uma melhor oxigenação dos sedimentos e a oxidação do enxofre disponível, influenciando na determinação do AVS. Com relação à extração dos metais da fase residual, o método proposto mostrou-se eficiente.

Os maiores valores de SEM para os pontos de amostragem B0 e B1, localizados no perímetro urbano da microbacia, estiveram relacionados ao aporte de metais provenientes do escoamento superficial urbano, possivelmente devido ao acúmulo de resíduos de combustíveis, óleos e até mesmo de lixo doméstico sobre o asfalto da cidade. Em uma análise final, os valores obtidos na razão AVS/SEM para os sedimentos fluviais da microbacia apresentaram a pequena contribuição do córrego Barra Bonita para as águas do rio Tietê, corpo d'água receptor da microbacia, sendo verificados baixos valores da razão AVS/SEM de 0,15 no reservatório de Barra Bonita.

A caracterização do material orgânico particulado quanto às concentrações do carbono orgânico particulado (COP) e nitrogênio orgânico particulado (NOP), bem como as concentrações de  $\delta^{13}$ C e  $\delta^{15}$ N foram analisadas quanto ao seu correlacionamentos (razão C/N), variabilidade sazonal e espacial para os pontos de amostragem B0, B1, B2, B3 e B4.

O relacionamento C/N foi importante para se identificar o grau de estabilização do material orgânico particulado, representando de uma maneira geral o produto final da degradação da matéria orgânica do solo. A partir do valor do coeficiente angular da relacionamento C/N obtido durante o período de amostragem intensiva, 4,88, verificou-se que

a maioria do material orgânico particulado da microbacia apresentou avançado grau de mineralização.

Embora 70% da área da microbacia esteja coberta pela cultura da cana-de-açúcar, os valores isotópicos obtidos para  $\delta^{13}$ COP (média de -21,59‰ para B0) foram distintos dos esperados para o material orgânico originado destas plantas C<sub>4</sub> (-17 a -9‰), para ambos os períodos de coleta (anual e intensivo). Foram levantados os possíveis fatores que puderam contribuir para tais diferenças como:o grau de mineralização do material orgânico particulado, onde diferentes fracionamentos podem ter ocorrido; a presença das represas na parte agrícola da microbacia, onde o crescimento do fitoplâncton se constitui como parte do COP nos pontos a jusante destes locais (pontos B2, B3, B4, B6); o aporte de efluentes domésticos e águas urbanas que possuem maior fracionamento; contribuição de material alóctone originário dos fragmentos de floresta ciliar da microbacia, composta por plantas C<sub>3</sub> em sua maioria.

De acordo com o valor médio de  $\delta^{15}$ NOP observado no ponto de amostragem considerado exutório final da microbacia (B0), 4,47‰, a origem do nitrogênio orgânico microbacia esteve mais associado aos fertilizantes minerais, podendo-se, entretanto ser verificado valores próximos aos atribuídos a fontes de esgoto como 13,68‰ para o ponto de amostragem B1 em maio/2006. Para os pontos mais a montante da microbacia, os valores isotópicos médios de  $\delta^{15}$ NOP foram mais enriquecidos, relacionando-se à matéria orgânica do solo embora em tais pontos também tenham sido observados valores próximos aos de fertilizantes químicos e à contribuição de esgotos.

As amostragens realizadas durante o período intensivo foram importantes no sentido de evidenciar o bom correlacionamento entre as vazões observas e o aumento das concentrações de material orgânico particulado proveniente da parte agrícola da microbacia. Tal correlacionamento corrobora com os menores fracionamentos de  $\delta^{13}$ COP observados em B0 durante eventos de chuva, como em outubro/2005 e dezembro/2006. A separação do hidrograma de cheia obtido durante o período de coleta intensivo possibilitou a verificação da contribuição relativa dos escoamentos rápido (20%) e subterrâneo (80%) na vazão total da microbacia. Embora tenha apresentado menor contribuição na vazão, a perda de solos pelo escoamento superficial rápido (e o seu carreamento para os córregos da microbacia caracterizou-se como um fator de degradação ambiental da qualidade das águas superficiais do município. Tal fato evidenciou a necessidade de recuperação dos fragmentos de floresta ciliar do município para garantir a preservação dos corpos d' água da microbacia.

O estudo hidrogeoquímico da microbacia do córrego Barra Bonita, configurou-se como um dos trabalhos pioneiros na aplicação, à pequenas drenagens, dos modelos clássicos, utilizados em grande rios do mundo, referentes aos comportamentos das concentrações e transporte de materiais dissolvidos e particulados. As metodologias inicialmente sugeridas para amostragem e processamento analítico das águas da microbacia mostraram-se adequadas para os objetivos propostos, revelando que nesta escala espacial de estudo, o acompanhamento intensivo das hidrógrafas para a validação dos modelos propostos foi de fundamental importância. O estudo da microbacia do córrego Barra Bonita permitiu uma maior visualização dos fatores antrópicos e naturais de degradação ambiental e modificação da paisagem, respectivamente, evidenciando a importância do monitoramento ambiental para o planejamento sustentável do uso e ocupação do solo na região. Conforme o previsto, os dados obtidos serão ainda reportados às autoridades administrativas do município de Barra Bonita no sentido de nortear futuros planos de ocupação do solo da microbacia e de ações mitigadoras dos impactos atuais.

## ANEXO A

Ponto/coleta	$Q(Ls^{-1})$	pН	Cond (µS cm <sup>-1</sup> )	$OD (mg L^{-1})$	T (°C)
B0/1	237,0	7,8	265,0	1,3	25,9
B0/2	418,0	8,7	124,2	3,4	21,3
B0/3	204,0	7,6	222,0	3,1	24,7
<b>B</b> 0/4	231,0	8,6	173,4	7,8	27,1
B0/5	290,0	7,9	182,2	4,7	30,2
B0/6	228,0	8,1	172,6	7,1	25,2
B0/7	220,0	7,9	173,6	8,5	20,1
B0/8	215,0	7,0	177,8	4,0	24,0
B0/9	210,0	7,0	194,5	4,7	25,0
<b>B</b> 0/10	1060,0	7,3	137,7	3,9	24,0
B1/1	71,1	7,8	334,0	2,5	25,8
B1/2	93,6	8,6	197,5	2,1	22,2
B1/3	62,2	7,3	71,2	1,5	25,0
B1/4	94,0	8,0	186,7	4,4	26,0
B1/5	90,0	8,0	183,5	5,4	28,0
B1/6	34,0	8,1	171,2	7,4	24,9
B1/7	28,0	7,6	170,3	8,2	21,0
B1/8	50,0	7,0	164,8	4,8	24,0
B1/9	65,0	7,2	173,5	5,2	24,6
B1/10	98,0	7,5	289,0	4,6	24,3
B2/1	165,9	8,4	124,1	6,1	22,7
B2/2	324,4	8,5	153,7	4,5	20,6
B2/3	136,0	7,9	133,9	4,6	24,6
B2/4	120,0	8,5	143,1	3,9	23,8
B2/5	200,0	8,3	155,4	5,2	28,3
B2/6	194,0	8,1	147,4	5,4	22,3
B2/7	160,0	7,9	140,2	7,6	20,0
B2/8	133,0	7,1	141,5	5,9	23,6
B2/9	129,0	7,2	158,6	7,3	21,3
B2/10	890	7,34	103,3	4,3	23,5
B3/1	58,0	8,3	187,0	7,2	19,5
B3/2	94,0	8,2	194,5	8,5	20,1
B3/3	26,0	7,8	189,6	5,2	25,0
B3/4	8,0	8,4	185,9	5,7	22,4
B3/5	83,0	8,0	207,0	6,2	23,7
B3/6	93,2	7,7	209,0	4,6	26,1
B3/7	67,0	8,0	202,0	6,4	19,0
B3/8	45,0	6,7	198,4	4,8	24,5
B3/9	41,0	7,1	211,0	5,0	17,5
B3/10	290,0	7,8	220,0	6,1	25,3

Parâmetros físico-químicos e medidas de vazão realizadas nos pontos de amostragem B0, B1, B2 e B3, durante o período de 21/09/2005 a 07/12/2006

## ANEXO B

Ponto/coleta	$Q(Ls^{-1})$	pН	Cond (µS cm <sup>-1</sup> )	$OD (mg L^{-1})$	$T(^{o}C)$
B4/1	107,8	8,5	74,4	4,6	22,0
B4/2	230,0	8,7	94,6	4,8	20,5
B4/3	110,0	7,9	90,3	5,1	24,1
B4/4	112,0	7,0	95,0	4,6	23,1
B4/5	117,0	8,3	95,8	4,7	26,7
B4/6	100,8	7,8	97,8	7,5	22,8
B4/7	93,0	7,6	94,0	6,0	19,4
B4/8	110,0	7,0	87,0	4,8	24,5
B4/9	95,0	7,2	131,1	5,4	19,7
B4/10	510	7,5	78,0	4,5	25,6
<b>B</b> 5/1	19,6	8,1	75,1	5,6	20,1
B5/2	133,0	8,7	101,8	5,9	20,6
B5/3	46,0	7,4	95,0	4,9	23,7
B5/4	40,0	8,1	101,3	4,9	23,0
B5/5	39,0	7,8	101,2	4,9	24,4
B5/6	37,0	7,7	96,1	5,6	22,9
B5/7	26,0	7,5	92,8	6,0	20,4
B5/8	22,0	6,7	94,8	5,6	24,2
B5/9	31,0	7,0	159,9	4,8	21,1
B5/10	180,0	7,0	86,3	5,5	27,6
B6/1	88,2	8,4	71,4	6,3	20,1
B6/2	97,0	8,9	90,3	5,4	20,0
B6/3	64,0	8,1	83,1	5,3	25,2
B6/4	61,0	8,5	36,7	4,1	23,1
B6/5	53,0	8,4	87,5	5,6	25,8
B6/6	62,0	8,5	92,8	6,8	23,0
B6/7	67,0	7,9	89,2	5,6	19,7
B6/8	88,0	7,1	90,1	5,7	24,5
B6/9	66,0	7,3	90,4	6,0	20,7
B6/10	249,0	7,5	75,6	4,4	25,7
B7/1	0,4	6,5	44,0	6,0	22,0
B7/2	0,3	6,8	52,0	5,8	20,8
B7/3	0,1	6,0	50,2	4,2	25,4
B7//4	0,1	6,2	51,4	3,8	23,8
B7/5	0,1	6,4	52,6	4,3	24,8

Parâmetros físico-químicos e medidas de vazão realizadas nos pontos de amostragem B4, B5, B6 e B7, durante o período de 21/09/2005 a 07/12/2006.





Relacionamento concentração-vazão verificado no ponto B2 no período de 6 a 13/12/2006 amostras de pré evento de chuva e final do hidrograma.





Relacionamento concentração-vazão verificado no ponto B2 no período de 6 a 13/12/2006 amostras de pré evento de chuva e final do hidrograma.

## 8. REFERÊNCIAS

ALLEN, H. E.; GONGMIN, F. U.; BAOLIN, D. Analysis of acid-volatile sulfide (AVS) and simultaneously extracted metal (SEM) for the estimation of potential toxicity in aquatic sediments. **Environmental Toxicology and Chemistry**, New York, v. 12, p. 1441-1453, 1993.

AMIOTTE-SUCHET, P. et al.  $\delta^{13}$  patter of dissolved inorganic carbon in a small granitic catchment: the Strengbach case study (Vosges mountains, France). **Chemical Geology**, Amsterdam, v. 159, p. 129-145, 1999.

ARAÚJO, A. A. M.; DIAS, N. L. Separação do hidrograma de cheias através de filtros autorecursivos. In: SIMPÓSIO BRASILEIRO DE RECURSOS HÍDRICOS, 11.; SIMPÓSIO DE HIDRÁULICA E RECURSOS HÍDRICOS DOS PAÍSES DE LÍNGUA OFICIAL PORTUGUESA, 2., 1995, Recife (PE). **Anais...** Recife: Associação Brasileira de Recursos Hídricos, 1995. v.1: Hidrologia, p. 267-272.

ARAVENA, R.; EVANS, M. L.; CHERRY, J. A. Stable isotopes of oxygen and nitrogen in source identification of nitrate from septic systems. **Ground Water**, v. 31, p. 180-186, 1993.

BARRACLOUGH, D.; POWLSON, D. S. Mineralization and assimilation in soil-plant systems. In: KNOWLES, R.; BLACKBURN, T. H. **Nitrogen isotope techniques**. London: Academic Press, 1993. p. 209-242.

BOARETTO, A. E. et al. Fate of 15N-urea applied wheat-soybean succession crop. **Bragantia**, Campinas, v. 63, n. 2, p. 265-274, 2004.

BOEGLIN, J. I.; MORTATTI, J.; TARDY, Y. Erosion chemique et mécanique sur le basin amont du Niger (Guiné, Mali). Bilan géochimique de l'alteration en milieu tropical. **Comptes Rendus de l'Academic de Science**, Paris, v. 325, p. 185-191, 1997.

BOEGLIN, J. L.; PROBST, J. L. Physical and chemical weathering rates and CO<sub>2</sub> consumption in a tropical lateritic environment: the upper Niger basin. **Chemical Geology**, Amsterdam, v. 148, p. 137-156, 1998.

BORTOLETTO JUNIOR, M. J. **Características hidrogeoquímicas e processos erosivos mecânicos e químicos nas bacias de drenagem dos rios Tietê e Piracicaba**. 2004. 202 f. Teses (Doutorado) – Centro de Energia Nuclear na Agricultura, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2004.

BORTOLETTO, JUNIOR, M. J.; MORTATTI, J.; PROBST J. L. Erosão química na bacia hidrográfica do rio Corumbataí (SP). **Geochimica Brasiliensis**, Rio de Janeiro, v. 16, n. 1, p. 99-111, 2002.

BOUTTON, T. W. Stable carbon isotope ratios of natural materials: atmospheric, terrestrial, marine and freshwater environments. In: COLLEMAN, D. C.; FRY, B. (Ed.). Carbon isotope techniques. London: Academic Press, 1991. p. 173-185.

CAI, D. L.; TAN, F. C.; EDMOND, J. M. Sources and transport of particulate organic carbon in the Amazon River and estuary. **Estuarine, Coastal and Shelf Science**, London, v. 26, p. 1–14, 1988.

COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL - CETESB. **Relatório de águas interiores do estado de São Paulo**. São Paulo: CETESB, 2005. v. 1, 307 p.

DE CARLO, E. H.; BELTRAN, V. L.; TOMLINSON, M. S. Composition of water and suspended sediment in streams of urbanized subtropical watersheds in Hawaii. **Applied Geochemistry**, Oxford, v. 19, p. 1011-1037, 2004.

DI TORO, D. M. et al. Toxicity of cadmium in sediments: the role of acide volatile sulfide. **Environmental Toxicology and Chemistry**, New York, v. 9, p. 1487-1502, 1990.

EVANGELISTA, R. A. O. **Caracterização química e isotópica de carbono e nitrogênio no estudo hidrogeoquimico de efluentes urbanos**. 2003. 139 f. Tese (Doutorado) – Centro de Energia Nuclear na Agricultura, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2003.

EVANGELISTA, R. A. O.; BORTOLETTO JUNIOR, M. J.; MORTATTI, J. Estudo da variabilidade temporal diurna de <sup>15</sup>N e <sup>13</sup>C em efluentes domésticos da cidade de Piracicaba (SP). **Revista Brasileira de Pesquisa e Desenvolvimento**, Rio de Janeiro, v. 4, n. 3, p. 681-686, 2002.

FERRAZ, F. F. B.; MORTATTI, J. Avaliação do processo erosivo mecânico em bacia subtropical desenvolvida pela analise de sedimentos finos em suspensão. **Geociências**, São Paulo, v. 21, n. 1/2, p. 113-120, 2002.

GAC, J. Y. Géochimie du basin du lac Tchad. Bilan de l'altération, de la erosion et de la sédimentation. **Travaux et Documents de l'ORSTON**, Paris, v. 123, p. 1-251, 1980.

GARCIA-ESTVES, J. et al. Predicting the impacto f land use on the major element and nutrient fluxes in coastal Mediterrain river: The case of the Têt river (Southern France). Applied Geochemistry, Oxford, v. 22, p. 230-248, 2007.

GARRELS, R. M.; MACKENZIE, F. T. **Evolutions of sedimentary rocks**. New York: Norton, 1971. 397 p.

HASSUDA, S. Impactos da infiltração da vinhaça de cana no aqüífero Bauru. 1989. 92 f. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1989.

INSTITUTO DE PESQUISAS TECNOLÓGICAS DE SÃO PAULO - IPT. Diagnóstico da situação atual dos recursos hídricos e estabelecimento de diretrizes técnicas para a elaboração do Plano da Bacia Hidrográfica do Tietê/Jacaré. São Paulo: IPT, 2000.

INSTITUTO DE PESQUISAS TECNOLÓGICAS DE SÃO PAULO - IPT. **Mapa geológico do estado de São Paulo**. Nota Explicativa. São Paulo: IPT, 1981b. Escala 1: 500.000. (Série Monografias, 6).

INSTITUTO DE PESQUISAS TECNOLÓGICAS DE SÃO PAULO – IPT. **Relatório Zero**. Nota Explicativa. São Paulo: IPT, 1981a. Escala 1: 500.000. (Série Monografias, 6).

JENKINS, A.; PETERS, N. E.; RODHE, A. Hydrology. In: MOLDAN, B.; CERNY, J. (Ed.). **Biogeochemistry of small catchments**: A tool for environmental research. Chichester: John Wiley & Sons, 1994.

KATTAN, Z.; GAC, J. Y; PROBST, J. L. Suspended sediment load and mechanical erosion in the Senegal basin – Estiamtion of the surface runoff concentration and relative contributions of channel and slope erosion. **Journal of Hydrology**, Amsterdam, v. 92, p. 59-76, 1987.

LIMA, V. de P. Escoamento superficial, perdas de solo e de nutriente em microparcelas reflorestadas com eucalipto em solos arenosos no município de São Simão, SP. **Scientia Florestalis**, Piracicaba, v. 38, p. 5-16, 1988.

MARCONATO, G. M. et al. Levantamento florístico do componente arbóreo de um fragmento de mata ciliar do córrego Barra Bonita, São Paulo. In: ENCONTRO CIENTÍFICO DOS PÓS-GRADUANDOS NO CENA-USP, 10., 2004, Piracicaba. **Resumos...** Piracicaba: CENA/USP, 2004. 1 CD-ROM.

MARTINELLI, L. A. et al. Descarga de sólidos dissolvidos totais do rio Amazonas e seus principais tributários. **Geochimica Brasiliensis**, Rio de Janeiro, v. 3, p. 141-148, 1989.

MCKERGOW, L. A. et al. Before and after riparian management: sediment and nutrient exports from a small agricultural catchment, Western Australia. **Journal of Hydrology**, Amsterdam, v. 270, p. 253-272, 2003.

MELLO, J. R. B. de. **Utilização do geoprocessamento para o mapeamento e delimitação das áreas de preservação permanente da microbacia hidrográfica de Barra Bonita**. 2005. Monografia - Faculdade do Interior Paulista, Barra Bonita, 2005.

MEYBECK, M. et al. Global variability of daily suspended solids and their fluxes in rivers. **Global and Planetary Change**, Amsterdam, v. 39, p. 65-93, 2003.

MORTATTI, J. **Erosão na Amazônia**: processos, modelos e balanço. 1995. 155 f. Tese (Livre-Docência) – Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", Universidade de São Paulo, Piracicaba, 1995.

MORTATTI, J. et al. Origem do carbono inorgânico dissolvido no rio Tietê (São Paulo): reações de equilíbrio e variabilidade temporal. **Geochimica Brasiliensis**, Rio de Janeiro, v. 20, n. 3, p. 267-277, 2006.

MORTATTI, J.; PROBST, J. L Silicate rock weathering and atmospheric/soil CO<sub>2</sub> uptake in the Amazon basin estimated from river water geochemistry: seasonal and spatial variations. **Chemical Geology**, Amsterdam, v. 197, p. 177-196, 2003.

MORTATTI, J.; PROBST, J. L. Aspectos hidrogeoquímicos da alteração de silicatos na bacia Amazônica. **Geociências**, São Paulo, v. 21, n. 1/2, p. 139-145, 2002.

MORTATTI, J.; PROBST, J. L. **Hidrogeoquímica de bacias de drenagem**. Piracicaba: CPG/CENA, 1998. v. 1, 235 p.

MORTATTI, J.; PROBST, J. L.; BORTOLETTO JUNIOR, M. J. Piracicaba river basin: mechanical and chemical erosions. **Geociências**, São Paulo, v. 22, n. 1, p. 75-81, 2003.

MORTATTI, J.; PROBST, J.L.; FERREIRA, J. R. Hydrological and geochemical characteristics of the Jamari and Jiparana river basins (Rondônia, Brazil). Geojournal, Dordrecht, v. 26, n. 3, p. 287-296, 1992.

MORTATTI, J.; PROBST, J. L.; TARDY, Y. Avaliação do escoamento superficial na bacia Amazônica através do transporte de material fluvial. **Geochimica Brasiliensis**, Rio de Janeiro, v. 8, n. 2, p. 235-243, 1994.

MORTATTI, J. L.; VICTORIA, R. L.; TARDY, Y. Balanço de alteração e erosão química na Bacia Amazônica. **Geochimica Brasiliensis**, Rio de Janeiro, v. 11, n. 1, p. 2-13, 1997.

MUNSON, S. A. CAREY, A. E. Organic matter sources and transport in a agriculturally dominated temperate watershed. **Applied Geochemistry**, Oxford, v. 19, p. 1111-1121, 2004.

MUSCUTT, A. D.; WHEATER, H. S.; REYNOLDS, B. Storm flow hydrochemistry of a small welsh upland catchment. **Journal of Hydrology**, Amsterdam, v. 116, p. 239-249, 1990.

NEAL. C. et al. Silicon concentration in UK surface waters. Journal of Hydrology, Amsterdam, v. 304, p. 75-93, 2005.

NKOUNKOU, R. R.; PROBST, J. L. **Hydrology and geochemistry of the Congo River System**. Hamburg: Mitt.Geol.-Paliont. Institute; Univ. Sonderberg, 1987. p. 483-508. (SCOPE, 64).

ODUM, E. Ecologia. Rio de Janeiro: Ed.Guanabara, 1988. 434 p.

OLD, G. H. et al. River flow and associated transport of sediments and solutes through a highly urbanized catchment, Bradford, West Yorkshire. Science of the Total Environment, Amsterdam, v. 360, p. 98-108, 2006.

PATHAK, P. Sediment flow behaviour from small agricultural watersheds. Agricultural Water Management, Amsterdam, v. 67, p. 105-117, 2004.

PETERS, N. E. et al. Water and solute mass balance of five small, relatively undisturbed watersheds in the U.S. Science of the Total Environment, Amsterdam, v. 358, p. 221-242, 2006.

PROBST, J. L. Dissolved and suspended matter transported by de Girou river (France): mechanical and chemical erosion rates in a calcareous molasse basin. **Hydrological Sciences Journal**, Oxford, v. 31, n. 1, p. 61-79, 1986.

PROBST, J. L.; AMIOTTE-SUCHET, P. Global continental erosion and fluctuations of atmospheric CO<sub>2</sub> consumed during last 100 years. In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON WATER-ROCK INTERACTION-WRI-7, 7., 1992, Park City, Utah. **Proceedings...** Rotterdan: A.A.Balkema, 1992. p. 483-486.

PROBST, J. L.; MORTATTI, J.; TARDY, Y. Carbon river fluxes and weathering CO<sub>2</sub> consumption in the Congo and Amazon river basins. **Applied Geochemistry**, Oxford, v. 9, p. 1-13, 1994.

PROBST, J. L. Dissolved major elements exported by the Congo and the Ubangi rivers during the period 1987-1989. **Journal of Hydrology**, Amsterdam, v. 135, p. 237-257, 1992.

RANZINI, M.; LIMA, W. de P. Comportamento hidrológico, balanço de nutrientes e perdas de solo de duas microbacias reflorestadas com *Eucalyptus* no Vale do Paraíba, SP. **Scientia Forestalis**, Piracicaba, v. 61, p. 144-159, 2002.

RIBEIRO M. N. G. Descarga de sólidos dissolvidos totais do rio Amazonas e seus principais tributários. **Geochimica Brasiliensis**, Rio de Janeiro, v. 3, n.2, p. 141-148, 1989.

ROY, S.; GAILLARDET, J.; ALLÈGRE, C. J. Geochemistry of dissolved and suspended loads of the Seine river, France: Anthropogenic impact, carbonate and silicate weathering. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, New York, v. 63, n. 9, p. 1277-1292, 1999.

SANDÉN, P. et al. Variations in hydrochemistry, trace metal concentration and transport during a rain storm event in a small catchment. **Journal of Geochemical Exploration**, Amsterdam, v. 58, p. 145-155, 1997.

SÃO PAULO. Lei nº 7663, de 30 de dezembro de 1991. Estabelece normas de orientação à Política Estadual de Recursos Hídricos bem como ao Sistema Integrado de Gerenciamento de Recursos Hídricos. **Diário Oficial**, São Paulo, 30 dez. 1991.

SÃO PAULO. Lei nº 9034, de 27 de dezembro de 1994. Dispõe sobre o Plano Estadual de Recursos Hídricos – PERH, a ser implantado no período 1994 e 1995, em conformidade com a Lei 7663, de 30 de dezembro de 1991, que instituiu norma de orientação à Política Estadual de Recursos Hídricos. **Diário Oficial**, São Paulo, 28 dez. 1994.

SEMHI, K. et al. Dissolved silica in the Garonne river waters: changes in the weathering dynamics. **Environmental Geology**, Heidelberg, v. 40, n. 1-2, p. 19-26, 2000.

SILVA, A. M.; SCHULZ, H. E.; CAMARGO, P. B. Formas de abordagem do processo erosivo conforme o tipo de uso e ocupação do solo. In: SILVA, A. M.; SCHULZ, H. E.; CAMARGO, P. B. (Ed.). **Erosão e hidrosedimentologia em bacias hidrográficas**. São Carlos: Rima, 2004. p. 47-58.

SISTEMA INTERGRADO DE GERENCIAMENTO DE RECURSOS HÍDRICOS DO ESTADO DE SÃO PAULO - SIGRHI. **Banco de dados pluviométricos do Estado de São Paulo**. São Paulo, 2002. Disponível em: <<u>http://www.sigrh.sp.gov.br/cgi-bin/bdhm.exe/plu></u>. <u>Acesso em: 20</u> abr. 2005.

SMOLDERS, A. J. P. et al. Controls on water chemistry of the Pilcomayo river (Bolivia, South-America). **Applied Geochemistry**, Oxford, v. 19, p. 1745-1758, 2004.

STALLARD, R. F.; EDMOND, J. M. Geochemistry of the Amazon: Precipitation chemistry and marine contribution to the dissolved load at the time of peak discharge. **Journal of Geophysical Research. Serie C**, Washington, v. 86, n. 10, p. 9844-9858, 1981.

STALLARD, R. F.; EDMOND, J. M. Geochemistry of the Amazon: The influence of geology and weathering environment on the dissolved load. Journal of Geophysical Research. Serie C, Washington, v. 88, n. 14, p. 9671-9688, 1983.

STALLARD, R. F.; EDMOND, J. M. Geochemistry of the Amazon: Weathering chemistry and limits to dissolved inputs. **Journal of Geophysical Research. Serie C**, Washington, v. 92, n. 8, p. 8293-8302, 1987.

SWAMI, M. V.; MATTOS, A. Hidrologia aplicada. São Paulo: Mcgraw-Hill do Brasil, 1975. 233 p.

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SAO CARLOS - UFSCAR. Laboratório de Biogeoquímica Ambiental. **Projeto Qualised**. Bacias hidrográficas. UGRHIS. São Carlos: UFSCar, 2002. Disponível em: <u>http://www.dq.ufscar.br/Labs/biogeoquimica/qualised.htm</u>. Acesso em: 20 abr. 2005.

VITAL, A. R. T.; LIMA, W. de P., De CAMARGO, F. R. A. Efeitos do corte raso de plantação de Eucalyptus sobre o balanço hídrico, a qualidade da água e as perdas de solo e de nutrientes em uma microbacia no Vale do Paraíba, SP. **Scientia Forestalis**, Piracicaba, n. 55, p. 5-16, 1999.

VOUGHT, L. B. M. et al. Structure and function of buffer strips from a water quality perspective in agricultural landscapes. Landscape and Urban Planning, Amsterdam, v. 31, n. 1, p. 323-331, 1995.

WEIGUO, L. et al. Carbon isotope and C/N ratios of suspended matter in rivers: an indicator f seasonal change in  $C_4/C_3$  vegetation. **Applied Geochemistry**, Oxford, v. 18, p. 1241-1249, 2003.