

Avaliação biogeoquímica de águas fluviais com ênfase no comportamento dos compostos de nitrogênio e fósforo total para diagnoses provenientes do sistema aquático Bacia do Rio Doce, no Espírito Santo

Juciene Andrade de Figueiredo^{1*}
Carlos Delgado Noriega²
Elisa Milán Chaves de Oliveira¹
Renato Rodrigues Neto¹
Gilberto Fonseca Barroso¹
Moacyr Araújo Filho²

¹Base Oceanográfica, Universidade Federal do Espírito Santo (UFES) – Aracruz (ES), Brasil.

²Departamento de Oceanografia Física, Universidade Federal de Pernambuco (UFPE) – Recife (PE), Brasil.

*Autor correspondente: jucyaf@gmail.com

Resumo

O comportamento biogeoquímico do nitrogênio e fósforo em águas fluviais já é bem conhecido, embora em águas tropicais, nas quais o efeito de eutrofização é muito intenso nas principais bacias hidrográficas brasileiras, ainda se faz necessário o contínuo estudo dos mecanismos de disponibilidade destes dois nutrientes. Com esse intuito, foi realizado um monitoramento ambiental por meio de coletas mensais de amostras de água durante 3 anos em 13 pontos amostrais do Rio Doce e alguns de seus afluentes localizados na Bacia Hidrográfica do Rio Doce, no Espírito Santo, Brasil. Analisaram-se parâmetros biológicos e físico-químicos cujos resultados foram avaliados por estatística descritiva, variação sazonal do fósforo total (PT) e nitrogênio total (NT), e Análise das Componentes Principais (ACP) para cada ano em observação. As variações sazonais mostraram que as maiores quantidades de picos dos teores para PT e NT ocorreram em meses chuvosos, no entanto, no ano de 2011 registrou-se o maior índice pluviométrico e observaram-se os menores valores de PT. A ACP mostrou correlações significativas entre Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO), coliformes fecais e nitrato, indicando processos de eutrofização no meio. Os teores de PT e NT já denotam sintomas de águas nutrificadas, pois houve valores que extrapolaram os limites do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA). A disponibilidade de PT e NT é, entre outros fatores, dependente da pluviometria que ocasiona os escoamentos superficiais. No entanto, descargas fluviais elevadas parecem diluir os teores de PT, ou contínuas lixiviações exaurem as concentrações de PT. É importante que pesquisas futuras no Rio Doce associem a vazão com valores concomitantes de nutrientes para compreender os reais mecanismos de eutrofização deste meio aquático.

Palavra-chave: nitrogênio e fósforo total, transporte superficial, qualidade de água, bacia hidrográfica.

Abstract

The biogeochemical behavior of nitrogen and phosphorus in river water is well known, although in tropical waters the effect of eutrophication is very intense in the main Brazilian Watershed, where

continuous study of the availability mechanisms of these two nutrients is necessary yet. To that end, an environmental monitoring was done through monthly sampling of water samples during 3 years in 13 points of the Rio Doce and some of its tributaries located in the Rio Doce Watershed, estate of Esparto Santo, Brazil. Various biological and physico-chemical parameters, whose results were evaluated using descriptive statistics, seasonal variation of total phosphorus (TP) and total nitrogen (TN), and principal component analysis (PCA) for each year of observation were analyzed. Seasonal variations showed that larger amounts of peaks in the levels of PT and NT occurred in rainy months. However, in 2011, they recorded the highest rainfall, and the lowest values of PT were observed. The PCA showed significant correlations between Biochemical Oxygen Demand (BOD), fecal coliform, and nitrate, indicating eutrophication processes in the middle. The levels of PT and NT denote symptoms of eutrophic waters because there were values that surpass the National Environmental Council (CONAMA) limits. The availability of PT and NT is among other factors dependent on rainfall which causes surface flow, however, High River discharges seem to dilute the concentration of PT, or continuous leaching exhaust concentrations of PT. It is important that future research in the Rio Doce associate hydrograph flow concomitant with nutrient values to understand the actual mechanisms of eutrophication of the aquatic environment.

Keywords: Total Nitrogen and Phosphorus, surface transport, water quality, watershed.

1. INTRODUÇÃO

Os ciclos biogeoquímicos dos compostos de nitrogênio (N) e fósforo (P) em sistemas lacustres já são bem conhecidos. Downing *et al.* (1999) menciona que alterações nestes ciclos podem causar grande impacto em ecossistemas aquáticos tropicais do que aqueles já observados em zonas temperadas. Para compreender estes ciclos, é importante conhecer as fontes e as formas de transporte e armazenamento que controlam a sua mobilidade dentro da bacia hidrográfica. Os ciclos de N e P são complexos devido ao fato de haver muitas e diferentes espécies químicas envolvidas (Goller *et al.* 2006). Além disso, eles são influenciados por fatores físico-químicos naturais e atividades antrópicas como o uso de fertilizantes e queima de combustíveis fósseis (Vitousek *et al.* 1997, Christopher *et al.* 2008).

No sistema aquático, compostos de N e P são considerados os principais nutrientes dos organismos autotróficos. Estes nutrientes são responsáveis pela eutrofização do ambiente, cujo processo, a princípio, ocorre naturalmente em corpos de água doce, sendo considerado o envelhecimento natural desses ecossistemas. No entanto, em águas fluviais submetidas à forte impacto antrópico, a eutrofização pode ser acelerada e acentuada, causando a mortandade da biota e conseqüentemente a queda da biodiversidade fluvial (Rebouças 1999).

Parâmetros indicadores da qualidade das águas, como oxigênio dissolvido, pH, coliformes fecais e demanda bioquímica de oxigênio, dependem de variáveis ambientais como pluviometria, transporte superficial e subsuperficial, temperatura, hidrodinâmica, interações água-sedimento e processos bioquímicos, que refletem a natureza e a composição físico-química da água em um determinado período de tempo.

As bactérias do grupo dos coliformes fecais são utilizadas mundialmente como parâmetros para se verificar a qualidade da água (Martins *et al.* 1989). Altos níveis de coliformes fecais são relacionados à zona urbana e à poluição de origem fecal.

Este estudo foi desenvolvido a partir de dados analíticos de 3 anos consecutivos, em meses que denotam a estação seca e chuvosa, relacionados a 13 pontos de amostragens de água posicionados ao longo da Bacia Hidrográfica do Rio Doce (Figura 1 e Tabela 1), no Espírito Santo, Sudeste do Brasil.

O objetivo principal deste trabalho foi avaliar biogeoquimicamente a repercussão dos teores de N e P dos fluxos naturais e antrópicos e, concomitantemente, diagnosticar o grau de poluição ambiental, segundo variações temporais e espaciais assim como em função do uso dos seus solos, ao longo do corpo hídrico.

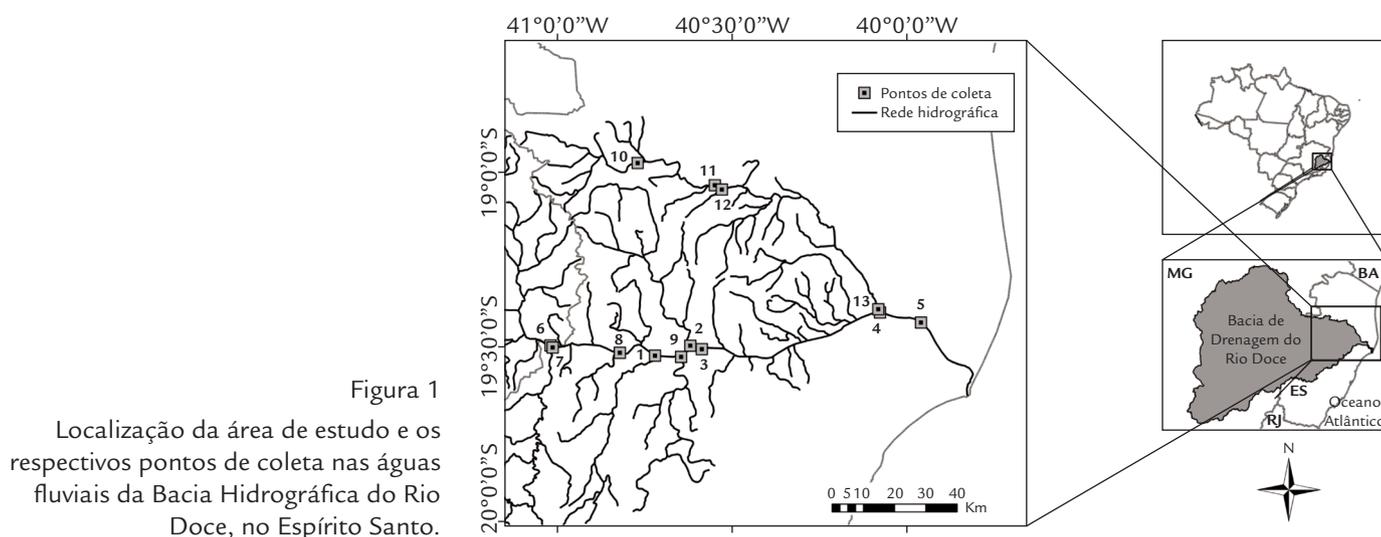


Figura 1

Localização da área de estudo e os respectivos pontos de coleta nas águas fluviais da Bacia Hidrográfica do Rio Doce, no Espírito Santo.

Rios	Pontos	Localização	Latitude	Longitude
Santa Joana	1	Na ponte sobre o Rio Joana	19°32'7,5"S	40°42'46,2"O
Pancas	2	Na ponte sobre o Rio Pancas	19°30'24,09"S	40°36'41,79"O
Doce	3	No povoado de Barbados	19°30'59,5"S	40°34'42,26"O
Doce	4	Na ponte em Linhares BR-101	19°24'39,21"S	40°3'56,49"O
Doce	5	Estrada que vai para Povoação	19°25'53,13"S	39°56'44,38"O
Doce	6	Na cidade de Baixo Guandu	19°30'21,74"S	41°0'50,32"O
Guandu	7	Na ponte sobre o Rio Guandu	19°30'43,26"S	41°0'27,40"O
Doce	8	Em Itapina	19°31'37,54"S	40°48'51,40"O
Doce	9	Em Colatina	19°32'22"S	40°37'50"O
São José	10	Ponte sobre o Rio em Santa Cruz	18°59'12,87"S	40°45'36,31"O
São José	11	Na ponte de São Gabriel	19°2'38,34"S	40°32'27,31"O
São José	12	Após a Estação de Tratamento de Efluentes ETE da Companhia Espírito Santense de Saneamento CESAN, em São Gabriel	19°3'23,43"S	40°31'14,68"O
São José	13	Na saída da Lagoa – Centro de Linhares	19°24'6,48"S	40°4'14,88"O

Tabela 1

Localização dos pontos de coleta e seus respectivos Rios na Bacia Hidrográfica do Rio Doce, no Espírito Santo.

1.1. Área de estudo

O Rio Doce nasce em Minas Gerais, no município de Ressaquinha, na Serra da Mantiqueira, numa altitude superior a 1.000 m, onde os índices pluviométricos variam de 1.400 a 1.500 mm. Entretanto, esses valores diminuem na parte centro-norte da bacia, voltando a crescer na região litorânea. Sua vazão média na foz é de 1.140 m³/s (CBH-DOCE 2014). Até desaguar no Oceano Atlântico, perto da cidade de Regência (ES), o Rio Doce percorre a distância de 853 km, drenando uma bacia hidrográfica de 83.431 km² (71.852 km² em Minas Gerais, o que corresponde a 86%, e 11.579 km², ou 14%, no Espírito Santo). Neste espaço geográfico existem 222 municípios, dos quais 206 estão inteiramente inseridos na Bacia Hidrográfica do Rio Doce, e 261 distritos (CBH-DOCE 2014).

A população total é contabilizada por aproximadamente 3,1 milhões de habitantes, dos quais 543.614 pertencem à parte da bacia no Espírito Santo. Além de abastecê-los de

água potável, o Rio Doce e seus tributários fornecem recursos hídricos para diversas atividades econômicas, tais como: exploração mineral, indústria, agroindústria, pecuária, agricultura, silvicultura, setor terciário e produção de energia elétrica. Entretanto, em conjunto, essas ações antrópicas provocam, ao longo do tempo, profundas modificações. Como consequência dos desmatamentos e da erosão dos solos, intensificaram-se, respectivamente, a perda da diversidade biológica e o assoreamento de rios e córregos.

O baixo curso do Rio Doce, cuja maior parte está localizada no Espírito Santo, é o mais conservado em relação ao alto e médio curso deste rio, apresentando matas ciliares remanescentes da Floresta Atlântica, no topo dos morros e fragmentos de manguezais, junto à foz. Em contrapartida, trata-se da região mais assoreada da bacia, por ser receptora de toda a carga sedimentar e de poluentes provenientes de Minas Gerais.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

As amostras de água foram coletadas nos rios Doce, Guandu, Santa Joana, Pancas e São José. Os pontos de amostragens estão georeferenciados, como mostram a Tabela 1 e Figura 1. Para cada ponto foram coletadas 4 amostras de água ao longo de cada ano em observação: 2009, 2010 e 2011 (salvo algumas exceções, alguns pontos e/ou mês de amostragem não foram realizados).

Elas foram acondicionadas em frascos de polipropileno previamente lavados com ácido clorídrico a 5% e ambientados no momento da amostragem, para posterior análise dos seguintes parâmetros: nitrogênio total (NT), fósforo total (PT), condutividade elétrica (CE), pH, turbidez, sólidos totais (ST), N-Nitrato (N-NO₃), N-amônia (NH₃) e nitrogênio Kjeldhal total (N-KJ). O oxigênio dissolvido (OD) e Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO) foram acondicionados em frascos de vidro âmbar de 300 mL. Coliformes Fecais (CF) foram coletados em frascos de vidro esterilizados. As coletas ocorreram durante o outono e inverno, nos meses de maio, junho, julho, agosto e setembro, e durante a primavera e verão nos meses de setembro, outubro, novembro, março e início de abril.

Os dados de precipitação mensal foram obtidos pelo Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia

2.1. Tratamento dos dados

Elaborou-se a estatística descritiva com todos os dados de cada ano para os parâmetros biológicos e físico-químicos. Das variações temporais de NT e PT foram escolhidos apenas os pontos de coleta 4 e 8, pertencentes ao Rio Doce, sendo o ponto 8 mais a montante do litoral e o ponto 4 mais próximo do litoral, para cada ano observado.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A temperatura da água apresentou médias de 25,6, 25,3 e 24,9°C, respectivamente para os anos de 2009, 2010 e 2011 (Tabela 2). O OD registrou valores de ambientes bem oxigenados, em que o menor mínimo observado foi de 5,7 mL/L e o maior máximo, 9,8 mL/L.

A DBO indicou valor máximo de 47 mL/L e média de 5,1 mL/L em 2010 (Tabela 2). Von Sperling (1996) apresentou uma escala das condições das águas fluviais com os seus respectivos valores de DBO. Para este autor, os valores iguais a 3 mL/L pertencem a águas razoavelmente limpas, iguais a 5 mL/L, duvidosas, e maiores de 10 mL/L, ruim. Nos rios da Bacia Hidrográfica do Rio Doce, os valores máximos de DBO foram superiores a 5 mL/L, configurando águas duvidosas e, em determinados momentos, como no caso do ano de 2010, águas ruins, evidenciando altos processos oxidativos da matéria orgânica.

Os valores médios de pH foram 6,9, 6,6 e 7,2 nos anos observados, respectivamente (Tabela 1), o que mostra um meio próximo à neutralidade. Contudo, vários processos

(INMET) da estação meteorológica (São Mateus) situada nas coordenadas latitude 18,7° e longitude -39,85°.

A Temperatura da água (T°C) foi medida in situ com um termômetro de mercúrio. Dados de pH, CE e turbidez foram determinados em amostras não filtradas, com o uso de pH-metro Crison pH 2000, condutivímetro Crison CM 35 e turbidímetro digital TU-2016 Lutron, respectivamente. OD foi medido pelo método de Winkler, descrito por Grasshoff *et al.* (1983). Já a DBO, por metodologia descrita na American Public Health Association (APHA, 1998), utilizando-se uma incubadora, submetida à temperatura controlada em torno de 20°C durante 5 dias (DBO5).

A filtragem das amostras, em laboratório, realizou-se com filtros Millipore 0,45 µm para determinação do N-NO₃ e N-NH₃. Estes dois nutrientes foram determinados de acordo com as técnicas descritas por Grasshoff *et al.* (1983).

Os sólidos em suspensão totais (ST) foram determinados por método gravimétrico, considerando-se a fração não passante, após secagem do filtro a 60°C. Enquanto o PT e o NT, por espectrofotometria, após digestão com persulfato de amônio pelo método descrito no APHA (1998), e o KJ conforme o método Kjeldahl (APHA, 1998).

A metodologia empregada na determinação de CF foi a do número mais provável (NMP), como descrito no APHA (1998).

Elaborou-se Análise de Componentes Principais (ACP) com todos os dados dos anos de 2009, 2010 e 2011, individualmente. ACP consiste em um método que procura reduzir um grande número de componentes importantes com o objetivo de projetar o máximo de informação na menor quantidade de dimensões (Panda *et al.* 2006).

biológicos e físico-químicos podem influenciar a faixa de pH observada.

A CE é dependente das concentrações de íons presentes no meio aquático, que por sua vez é influenciada pela T e pH (Wetzel 2001). Quanto maior a diluição dos solutos, menor a condutividade elétrica. Poch (1999), por sua vez, relaciona as mudanças de salinidade à natureza litológica dos terrenos, sobre os quais, ou no interior dos quais, as águas percolam. Além disso, também leva em conta a influência dos efluentes domésticos e industriais.

A condutividade do ano de 2009 apresentou mínimo de 30,0 µS/cm, máximo de 250,0 µ/cm e média de 121,7 µ/cm (Tabela 2). No ano de 2010, observou-se mínimo de 1,0 µ/cm, máximo de 490,0 µ/cm e média de 100,3 µ/cm. Por fim, o ano de 2011 demonstrou mínimo de 46,8 µ/cm, máximo de 123,0 µ/cm e média de 67,7 µ/cm. Ao compararmos com os valores totais de pluviometria ao longo de cada ano estudado, obteve-se 892,6 mm em 2009, 936,1 mm em 2010 e 1.157,7 mm em 2011.

Ano	Variável	n	Mínimo	Máximo	Média	Desvio-padrão
2009	PT (mg/L)	29	0,02	1,00	0,13	0,19
	NT (mg/L)	29	0,48	3,20	0,96	0,59
	CE (μ S/cm)	29	30,00	250,00	121,72	35,46
	OD (mL/L)	29	6,70	9,80	7,85	0,75
	DBO (mLO ₂ /L)	29	0,90	6,00	2,51	1,41
	pH	29	6,05	7,87	6,97	0,43
	turbidez (NTU)	29	10,00	229,00	46,37	45,30
	ST (mg/L)	29	50,00	290,00	86,20	45,85
	T°C	29	20,40	30,70	25,63	2,54
	N(NO ₃) mg/L	29	0,17	0,79	0,43	0,13
	N(KJ) mg/L	29	0,03	2,78	0,51	0,60
	CF (NMP/100 mL)	29	140,00	160.000,00	15.748,62	36.518,43
	2010	PT (mg/L)	40	0,00	11,83	0,74
NT (mg/L)		40	0,02	2,67	0,99	0,57
CE (μ S/cm)		40	1,00	490,00	100,30	89,02
OD (mL/L)		40	5,70	9,00	7,58	0,71
DBO (mLO ₂ /L)		40	2,00	47,00	5,12	6,96
pH		40	5,60	7,68	6,67	0,65
turbidez (NTU)		40	3,00	461,00	74,87	104,14
ST (mg/L)		40	40,00	670,00	122,50	107,50
T°C		40	20,50	31,20	25,29	2,48
N(NO ₃) mg/L		40	0,00	2,29	0,64	0,52
N(NH ₃) mg/L		40	0,004	0,58	0,15	0,14
N(KJ) mg/L		40	0,02	0,97	0,33	0,26
CF (NMP/100 mL)		40	20,00	92.000,00	13.559,90	25.722,14
2011	PT (mg/L)	21	0,00	0,06	0,02	0,01
	NT (mg/L)	21	0,04	1,99	0,73	0,41
	CE (μ S/cm)	21	46,80	123,00	67,74	17,02
	OD (mL/L)	21	6,40	9,60	8,14	0,81
	DBO (mLO ₂ /L)	21	1,00	7,83	2,57	2,24
	pH	21	6,70	8,00	7,18	0,29
	turbidez (NTU)	21	10,00	101,00	30,23	29,30
	ST (mg/L)	21	50,00	120,00	80,00	19,23
	T°C	21	20,70	29,00	24,89	2,29
	N(NO ₃) mg/L	21	0,014	0,95	0,42	0,25
	N(NH ₃) mg/L	21	0,03	0,39	0,15	0,09
	N(KJ) mg/L	21	0,07	1,12	0,33	0,22
	CF (NMP/100 mL)	21	18,00	16.000,00	1.919,81	3.519,30

Tabela 2

Estatística descritiva dos parâmetros ambientais avaliados nas águas fluviais da Bacia Hidrográfica do Rio Doce, no Espírito Santo, durante os anos de 2009, 2010 e 2011.

PT: fósforo total; NT: nitrogênio total; CE: condutividade elétrica; OD: oxigênio dissolvido; DBO: Demanda Bioquímica de Oxigênio; NTU: turbidez; ST: sólidos totais; T: temperatura; CF: coliformes fecais; NMP: número mais provável.

A maior média de condutividade foi observada em 2009, quando foi registrado o menor índice pluviométrico. Por outro lado, em 2011 verificou-se o maior índice pluviométrico e diagnosticou-se a menor média e o menor valor máximo de CE. É possível que, durante estes três anos, o fator de diluição nas águas da Bacia Hidrográfica do Rio Doce estivessem em uma relação inversa à condutividade, isto é, a partir de um volume fluvial alcançado no rio, as concentrações dos solutos presentes diminuíssem.

Os dados pluviométricos mostram que houve um padrão geral de comportamento das chuvas nos três anos observados, em que os menores índices pluviométricos foram diagnosticados nos meses de outono e inverno: maio, junho, julho e agosto, enquanto os maiores, no verão, principalmente nos meses de outubro, novembro, março e abril (Figura 2). O ano menos chuvoso foi o de 2009.

As variações temporais no ponto 4 mostraram os maiores valores de PT em setembro, nos anos de 2009 e 2010. Em 2011, o maior valor observado foi em março (Figura 3). No ponto 8, os maiores valores observados de PT foram em setembro, novembro e abril, respectivamente aos anos estudados (Figura 3).

Em 2011, foram diagnosticados os menores valores de PT (Tabela 2). Nas duas estações observadas (4 e 8) também foram verificadas os menores valores de PT no ano de 2011 (Figura 3). É possível que concentrações de nutrientes estivessem diluídas pelo volume d'água fluvial no momento da amostragem, uma vez que se constatou naquele ano o maior índice pluviométrico anual. Figueiredo *et al.* (2012) estudaram o comportamento de alguns solutos em relação à hidrografia fluvial e verificaram que o fósforo dissolvido tinha suas maiores concentrações no limbo descendente da hidrografia (quando o volume fluvial começava a decrescer,

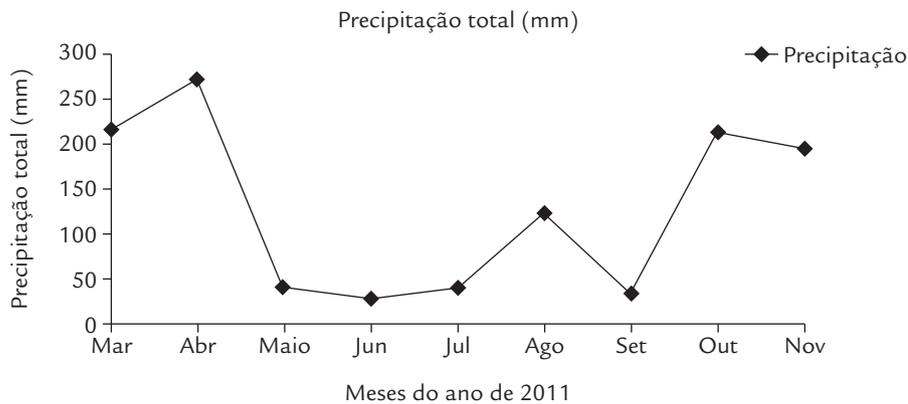
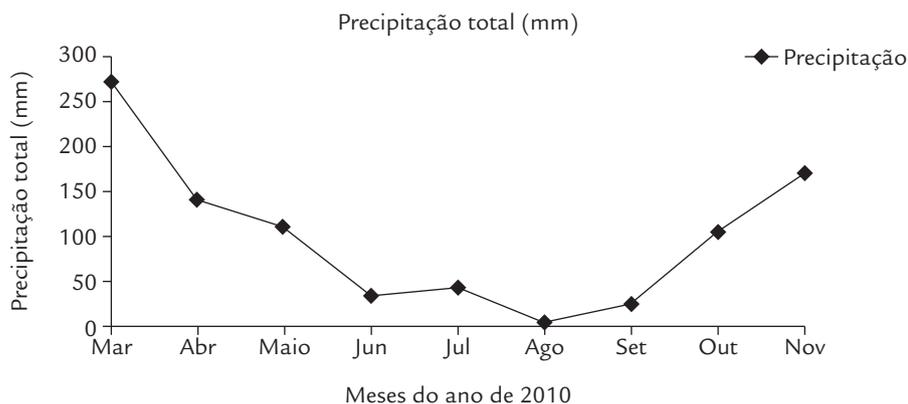
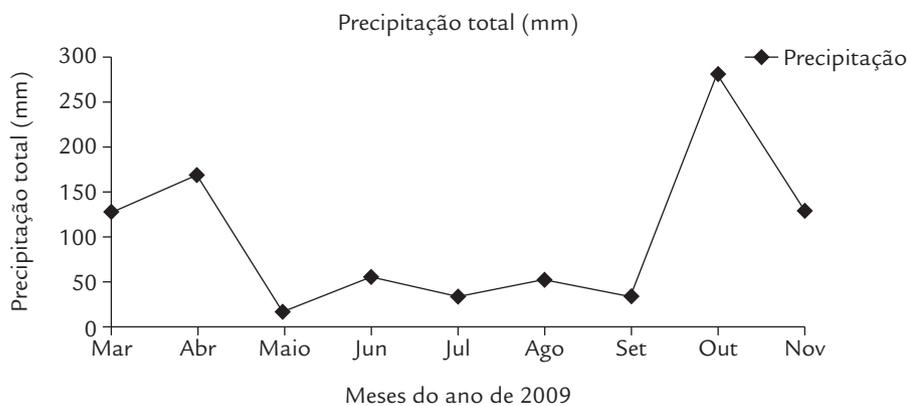


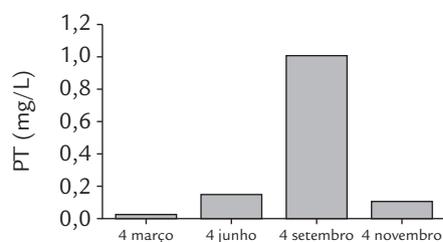
Figura 2
Precipitação total (mm) mensal nos anos 2009, 2010 e 2011 na Bacia Hidrográfica do Rio Doce, no Espírito Santo.

voltando ao seu fluxo de base), e que nos picos máximos da descarga este composto sofria processos de diluição. Por outro lado, há também a possibilidade de exaustão do solo em relação ao PT, por meio de lixiviações dos anos anteriores, o que diminuiria consideravelmente as suas concentrações.

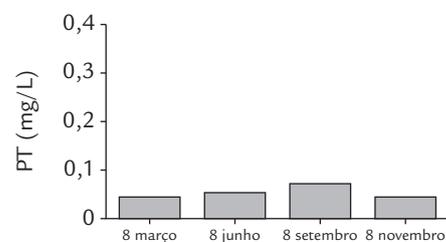
Em relação à variação espacial, de uma forma geral, o ponto 4 mostrou valores de PT um pouco maiores do que o ponto 8. Este fato ocorre muito provavelmente porque o local é receptor de todo o fluxo que vem dos outros pontos de amostragem a montante desta estação.

As variações temporais de NT nos pontos 4 e 8 no ano de 2009 variaram pouco nos meses observados. No ponto 4, nos anos 2010 e 2011, os maiores valores registrados foram em outubro e junho, respectivamente (Figura 4). No ponto 8, nestes mesmos anos, foram observados os maiores valores nos meses de novembro e abril (Figura 4).

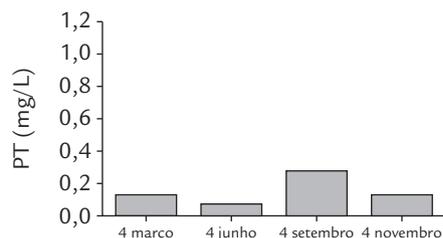
Quanto à variação espacial, se verificou que no ponto 4 as concentrações de NT foram também um pouco superiores às do ponto 8 (Figura 4). A estação 4, além de receber a carga de material que vem dos afluentes do Rio Doce, está



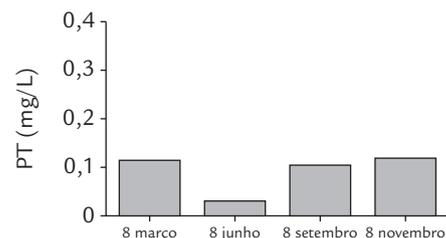
Estações de coleta - ano 2009



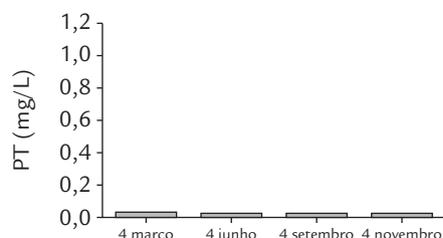
Estações de coleta - ano 2009



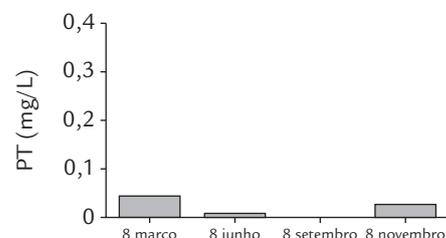
Estações de coleta - ano 2010



Estações de coleta - ano 2010



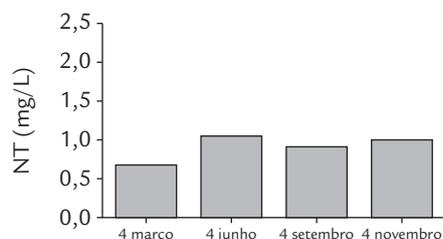
Estações de coleta - ano 2011



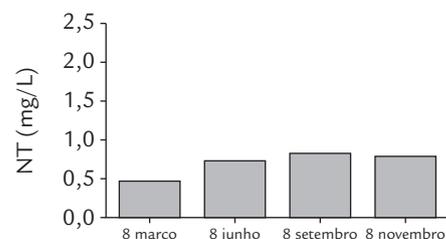
Estações de coleta - ano 2011

Figura 3

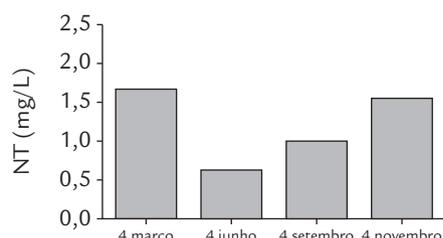
Varição temporal do fósforo total (PT) nas estações de coleta 4 e 8 durante os anos de 2009, 2010 e 2011 nas águas fluviais da Bacia Hidrográfica do Rio Doce, no Espírito Santo.



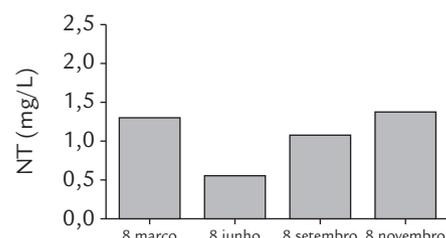
Estações de coleta - ano 2009



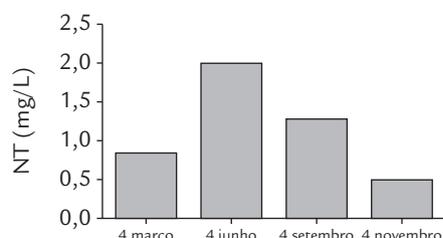
Estações de coleta - ano 2009



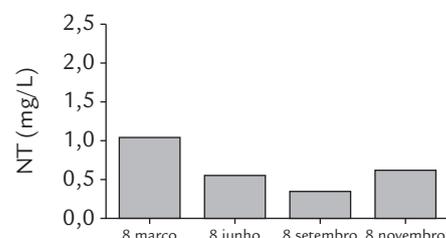
Estações de coleta - ano 2010



Estações de coleta - ano 2010



Estações de coleta - ano 2011



Estações de coleta - ano 2011

Figura 4

Varição temporal do nitrogênio total (NT) nas estações de coleta 4 e 8 durante os anos de 2009, 2010 e 2011 nas águas fluviais da Bacia Hidrográfica do Rio Doce, no Espírito Santo.

localizada em Linhares, uma das cidades ao norte do Espírito Santo com alto desenvolvimento urbano.

Ao associarmos os meses e seus índices pluviométricos, como demonstrado na Figura 2, com os picos de teores de PT e NT, não se verificou padrão definido de correspondência entre aumento de concentrações com os meses de maior incidência de chuva. Para o PT, foram observados alguns

picos de seus teores no mês de setembro, quando, nos anos estudados, choveu pouco. Da mesma forma, observou-se verificaram picos de concentrações de NT no mês de junho, que também possui baixos índices pluviométricos. Contudo, tanto o PT quanto o NT apresentaram maiores quantidades de picos dos seus teores nos meses com maiores índices pluviométricos: outubro, novembro, março e abril.

3.1. Análise das Componentes Principais

No ano de 2009, a ACP mostrou a primeira componente (CP1) com variância de 30,08% e a segunda componente (CP2) com 21,65%. Juntas, elas explicam 51,73% da variância total (Figura 5).

A CP1 apresentou $N(NO_3^-)$, CF, ST, DBO e turbidez correlacionados entre si, com pesos positivos e significativos maiores de 0,6 (Figura 5). As variáveis, nesta mesma componente, apresentaram correlação inversa com a temperatura cujo peso foi -0,66 (Figura 5).

O ano de 2009 apresentou os menores índices pluviométricos (Figura 2). Quando a temperatura diminui, aumentam as concentrações de DBO, turbidez, ST, $N(NO_3^-)$ e CF. De uma forma generalizada, a T diminui principalmente no inverno e, como observado nas variações pluviométricas, esta estação do ano possui baixos índices de chuva. A CE não teve peso significativo na PC1. Leite *et al.* (2014) não encontrou variação significativa da temperatura com a vazão nas águas da Bacia Paraíba do Sul, no Rio de Janeiro. A partir destes fatos, podemos infligir que outros fatores interferiram neste resultado da PC1, e não propriamente a pluviometria. Pelas correlações positivas, fica evidente que há disponibilidade de matéria orgânica no meio aumentando os níveis de DBO, $N(NO_3^-)$ e CF. A turbidez e ST podem estar sendo favorecidos tanto pela hidrodinâmica fluvial que ocasiona ressuspensão no sedimento quanto por processos oxidativos bacteriológicos, que nas reações intermediárias vão disponibilizando particulados orgânicos que interferem na transparência da água. A própria proliferação de CF pode gerar colônias bacteriológicas, aumentando a turbidez no meio líquido. Nesta bacia hidrográfica há, em muitos trechos, lançamentos de efluentes domésticos sem tratamento devido, o que também pode contribuir para que a DBO e os demais parâmetros, como o $N(NO_3^-)$ e CF, se correlacionem positivamente.

A CP2 mostrou correlações positivas significativas entre o Nitrogênio Kjeldahl $N(KJ)$, NT, pH e o OD (Figura 5). Isto indica que nas águas mais oxigenadas, o pH aumentou, acompanhando o NT e o $N(KJ)$. Pode ser que a fotossíntese realizada pelos produtores primários, que libera O_2 (g), sequestra CO_2 (g) e produz sua própria constituição orgânica, conduza a esse agrupamento de variáveis na CP2. No ano de 2010, a CP1 explicou 26,62% da variância total e mostrou um agrupamento no 1º quadrante de correlações positivas entre NT, Turbidez,

ST, $T^\circ C$ e $N(NO_3^-)$. Estas variáveis, por sua vez, estiveram correlacionadas inversamente à NH_3 , no segundo quadrante (Figura 6). Isto evidencia que o NO_3^- e a NH_3 estão sendo disponibilizados por vias diferentes, ou que no processo de nitrificação, a NH_3 está sendo convertida a NO_3^- .

Na CP2, o NT, CE, $N(NO_3^-)$, $N(NH_3)$ e PT estão correlacionados positivamente (Figura 6). Aqui, à medida que aumenta a condutividade, crescem as concentrações de NO_3^- , NH_3 e P. A condutividade é um parâmetro que, entre outros fatores, depende do volume fluvial do rio. Foi observado no ano de 2010 que NT e PT mostraram maiores concentrações nos meses de maior pluviometria. Portanto, pode-se inferir que à medida que chove e o volume d'água do rio vai aumentando pelos escoamentos superficiais, é possível que a condutividade também aumente devido ao aumento de solutos na água, desde que o volume d'água não aumente a tal ponto que possa ocasionar efeito contrário, isto é, diluição nas concentrações dos sais inorgânicos. É provável que no ano de 2010 os eventos pluviométricos tenham contribuído significativamente na disponibilidade do $N(NH_3)$, $N(NO_3^-)$ e PT.

A ACP no ano de 2011 mostrou que a CP1 e a CP2 somaram, juntas, variância de 50,26% (Figura 7). A CP1 mostrou correlações positivas entre a DBO, turbidez, $T^\circ C$ e $N(NH_3)$ e estas, por sua vez, estavam correlacionadas negativamente à CE e OD. Foi observado neste estudo que o ano de 2011 registrou o maior índice pluviométrico anual e a menor média de condutividade. É possível que, à medida que diminua a condutividade, devido a uma descarga máxima fluvial, aumentem as concentrações de DBO, $N(NH_3)$ e turbidez. Figueiredo *et al.* (2009) encontraram valores de DBO mais altos na estação chuvosa nos rios Piauí e Piauitinga tanto para águas mais internas quanto para aquelas mais a jusante da bacia hidrográfica pertencente a esses dois rios.

Na segunda componente, O, NT, $N(NO_3^-)$, pH, ST e a turbidez estão correlacionados positivamente (Figura 7). A produtividade primária, quando realiza fotossíntese, pode favorecer o aumento de pH na água. Como o pH vem também com correlações positivas com o nitrato, turbidez e ST, é provável que concomitantemente ao processo biológico da fotossíntese ocorra a nitrificação e, com a hidrodinâmica, todos esses processos juntos contribuam com os ST e turbidez.

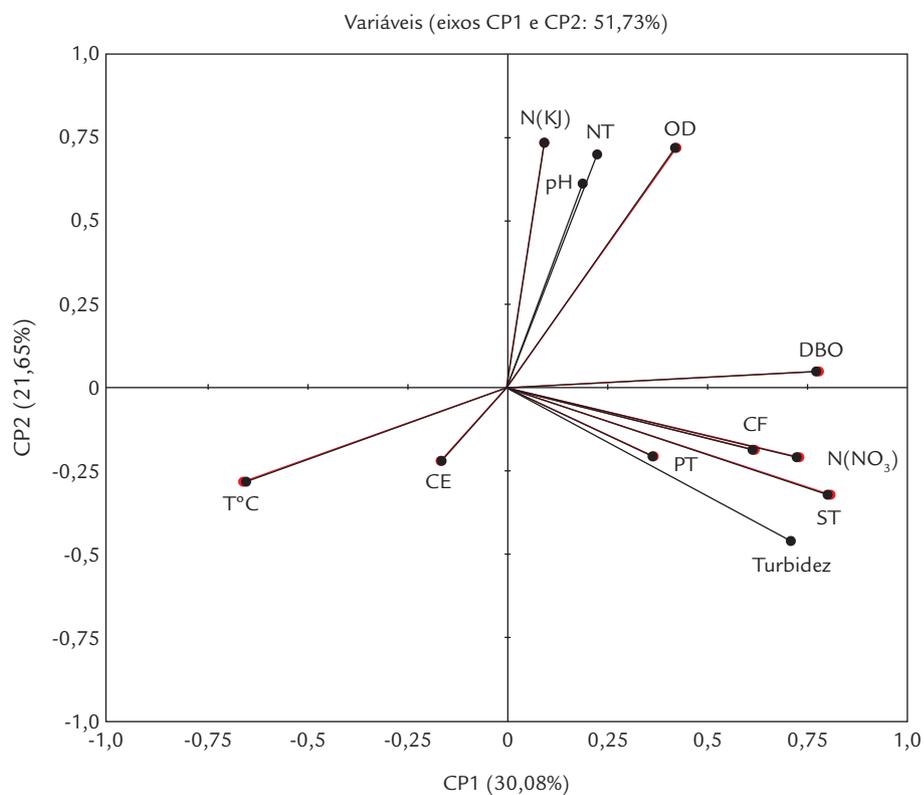


Figura 5

Análise das Componentes Principais com os dados do ano de 2009 nas águas da Bacia Hidrográfica Rio Doce, no Espírito Santo.

N(KJ): nitrogênio Kjeldahl; NT: nitrogênio total; OD: oxigênio dissolvido; DBO: Demanda Bioquímica de Oxigênio; CF: coliformes fecais; ST: sólidos totais; PT: fósforo total; CE: condutividade elétrica; T: temperatura.

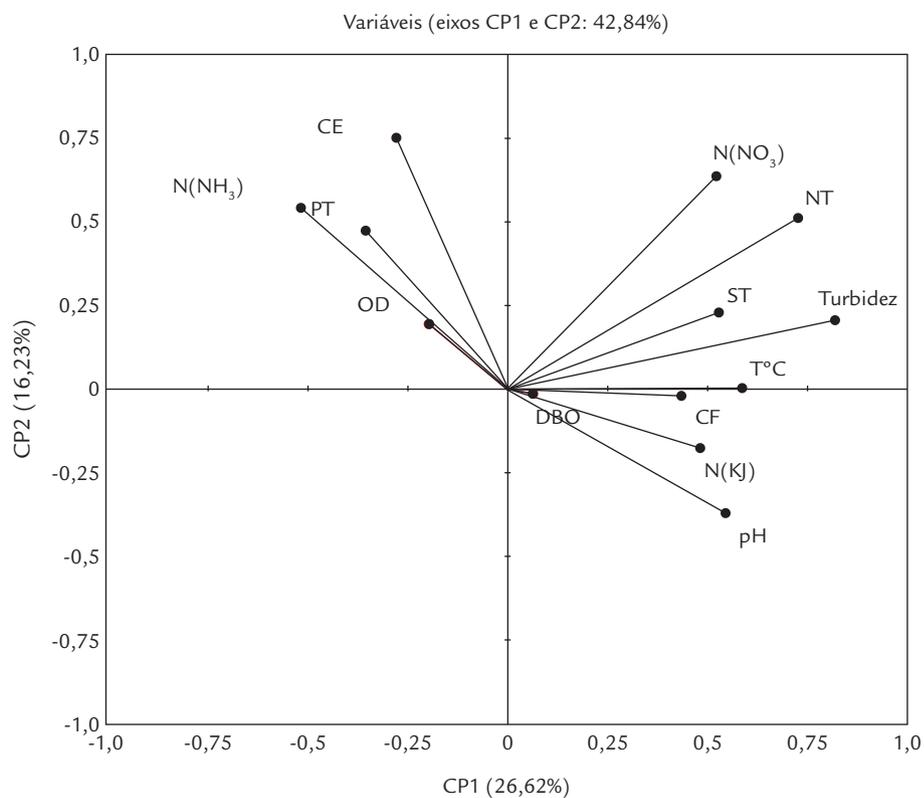


Figura 6

Análise das Componentes Principais com os dados do ano de 2010 nas águas da Bacia Hidrográfica Rio Doce, no Espírito Santo.

N(KJ): nitrogênio Kjeldahl; NT: nitrogênio total; OD: oxigênio dissolvido; DBO: Demanda Bioquímica de Oxigênio; CF: coliformes fecais; ST: sólidos totais; PT: fósforo total; CE: condutividade elétrica; T: temperatura.

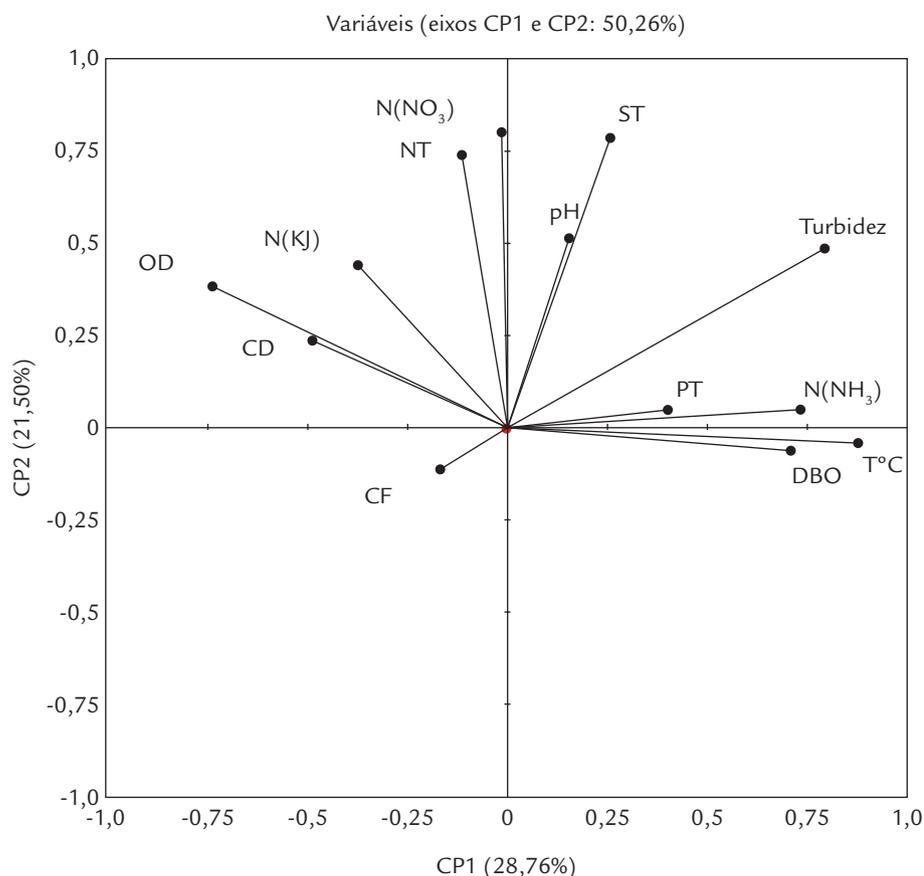


Figura 7

Análise das Componentes Principais com os dados do ano de 2011 nas águas da Bacia Hidrográfica Rio Doce, no Espírito Santo.

N(KJ): nitrogênio Kjeldahl; NT: nitrogênio total; OD: oxigênio dissolvido; DBO: Demanda Bioquímica de Oxigênio; CF: coliformes fecais; ST: sólidos totais; PT: fósforo total; CE: condutividade elétrica; T: temperatura.

3.2. Avaliação comparativa dos níveis de nitrogênio total e fósforo total no curso d'água da Bacia Hidrográfica do Rio Doce, no Espírito Santo

O PT apresentou valores máximos de 1,00, 11,83 e 0,06 mg/L (Tabela 3). O CONAMA 357/35 estabelece limite de 0,10 mg/L de PT em ambientes lóticos, o que nos leva a inferir que, de um modo geral, os valores deste composto já se encontram, em muitos momentos, elevados em grande parte do percurso d'água da Bacia Hidrográfica do Rio Doce.

Os compostos nitrogenados tiveram valores relativos a ambientes submetidos a impactos antrópicos, porém estes não foram característicos de ambientes fortemente eutrofizados, estando abaixo do limite permitido pelo CONAMA (10 mg/L para N-NO₃ e 3,7 mg/L para N-NH₃). Estes valores do CONAMA são considerados muito permissivos para águas fluviais (Baumgarten *et al.* 2010).

N-NO₃ apresentou concentrações máximas de 0,79, 2,29 e 0,95 mg/L (Tabela 3). Vasco *et al.* (2011) avaliaram as águas do Rio Poxim, em Sergipe; rio este que

os autores concluíram que as águas já estão afetadas por atividades agrícolas. As médias de N-NO₃ para o Rio Poxim foram de 0,44 mg/L para um período chuvoso e 0,13 mg/L para um período seco. Os valores máximos para N-NO₃ das águas do Rio Doce já se encontram acima dos valores médios verificados por Vasco *et al.* (2011), o que caracteriza águas com incidência de eutrofização.

N-NH₃ tiveram valores máximos de 0,58 e 0,39 mg/L (Tabela 3). Vasco *et al.* (2011) encontraram a maior média de N-NH₃, igual a 0,31 mg/L, e o maior valor máximo, 0,54 mg/L. Os resultados verificados para a amônia na Bacia Hidrográfica do Rio Doce condizem com ambientes que sofrem moderadamente processos de eutrofização. Esses resultados se assemelham às conclusões dos autores Garcia-Esteves *et al.* (2007), os quais afirmam que grande quantidade do N inorgânico está associado a lançamentos de esgotos e agricultura a um rio costeiro no sul da França.

Tabela 3

Valores limites do Conselho Nacional do Meio Ambiente e valores máximos encontrados nas águas da Bacia Hidrográfica do Rio Doce, no Espírito Santo, para fósforo total, nitrogênio do nitrato e nitrogênio da amônia.

	CONAMA	Rio Doce (2009)	Rio Doce (2010)	Rio Doce (2011)
PT (mg/L)	0,1	1,0	11,83	0,06
N-(NO ₃ ⁻) (mg/L)	10,0	0,79	2,29	0,95
N-(NH ₃) (mg/L)	3,7	-	0,58	0,15

CONAMA: Conselho Nacional do Meio Ambiente; PT: fósforo total; N-(NO₃⁻): nitrogênio do nitrato; N-(NH₃): nitrogênio da amônia.

4. CONCLUSÃO

Em períodos chuvosos houve maiores quantidades de picos nas concentrações de NT e PT. Portanto, a sazonalidade determina diferenças nos níveis destes compostos por meio dos escoamentos superficiais que os transportam às águas fluviais do Rio Doce. Porém, outros fatores, como lançamentos de esgotos domésticos, podem interferir na sazonalidade, aumentando os níveis destes compostos em períodos de menor incidência pluviométrica.

Além disso, foram constatados os menores valores de PT no ano de maior índice pluviométrico. É provável que processos de diluição corresponderem ao momento de amostragem, influenciando, desse modo, as concentrações de PT ou, ainda, a intensa lixiviação de PT nos anos anteriores pode ter levado a exaurir as concentrações de PT num determinado período de tempo.

As águas da Bacia Hidrográfica do Rio Doce, no que concerne a qualidade de água, já possuem indicativos que apontam para uma eutrofização vista por meio de correlações da DBO, com os CF e o NO₃⁻. Os valores de PT também denunciam águas com certo nível de enriquecimento nutricional, o que pode levar, no futuro, à hipernutrição desse sistema aquático.

Por fim, a partir dessas observações é recomendado que se faça um estudo hidrológico associando ciclos da hidrógrafa fluvial à vazão fluvial e às respectivas concentrações dos compostos fosfatados e nitrogenados para averiguar até que ponto ocorre intensificação e diluição destes compostos e diagnosticar os reais mecanismos de eutrofização que afetam as águas do Rio Doce por meio do NT e PT.

5. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao Instituto Estadual do Meio Ambiente do Estado de Espírito Santo pela contribuição no

monitoramento e coleta dos dados físico-químico e biológico junto à Universidade Federal do Espírito Santo.

6. REFERÊNCIAS

- APHA. American Public Health Association. 1998. *Standard methods for the examination of water and wastewater*. 20. ed. American Public Health Association, Washington.
- Baumgarten M.G.Z., Wallner-Kersanach M., Niencheski L.F.H. 2010. *Manual de análises em oceanografia química*, 2 ed. FURG, Rio Grade, 132 p.
- CBH-DOCE. Comitê da Bacia Hidrográfica do Rio Doce. 2014. Caracterização da Bacia do Rio Doce. Disponível em http://www.riodoce.cbh.gov.br/bacia_caracterizacao.asp. Acessado em 13 mar 2014.
- Christopher S. F., Mitchell M.L., McHale M.R., Boyer E.W., Burns D.A., Kendall C. 2008. Factors controlling nitrogen release from two forested catchments with contrasting hydrochemical responses. *Hydrological Processes*, 22:46-62.
- Downing J.A., McClain M., Twilley R., Melack J.M., Elser J., Rabalais N.N., Lewis Jr. W.N., Turner R.E., Corredor J., Soto D., Yanez-Arancibia A., Kopaska J.A., Howarth R.W. 1999. The impact of accelerating land-use change on the N-cycle of tropical aquatic ecosystems: current conditions and projected changes. *Biogeochemistry*, 46:109-148.

- Figueiredo J.A., Krauss L.A., Menor E.A., Taboada-Castro M.T. 2009. Influência da sazonalidade pluviométrica sobre parâmetros físico-químicos de águas fluviais tropicais: Rios Piauí e Piautinga – um estudo de caso. *Estudos Geológicos*, **19**:113-137.
- Figueiredo J.A., Menor E.A., Taboada-Castro M.T., Taboada-Castro M.M., Lacerda L.D. 2012. Hydrogeochemistry approach to the identification of flow components under the descending limb conditions of a hydrograph (Corbeira stream, Spain). *Applied Geochemistry*, **27**:753-759.
- Garcia-Esteves J., Ludwig W., Kerhervé P., Probst J.L., Lespinas F. 2007. Predicting the impact of land use on the major element and nutrient fluxes in coastal Mediterranean rivers: the case of the Têt River (Southern France). *Applied Geochemistry*, **22**:230-248.
- Goller R., Wilcke W., Fleischbein K., Valarezo C., Zech W. 2006. Dissolved nitrogen, phosphorus, and sulfur forms in the ecosystem fluxes of a montane forest in Ecuador. *Biogeochemistry*, **77**:57-89.
- Grasshoff K., Ehrhardt M., Kremling K. 1983. *Methods of seawater analysis*. 2. ed. Verlag Chemie, New York, 317 p.
- Leite T.C., Ramos Jr J.T., Suzuki M.S. 2014. Hidroquímica e dinâmica dos nutrientes na saída da Bacia do Rio Paraíba do Sul, Campos dos Goytacazes, RJ. In: Simpósio de Recursos do Rio Paraíba do Sul, 2.
- Martins M.T., Gambale W., Paula C.R., Pellizari V.H., Matsumoto E.F, Fibeiro G., Malateaux S., Mayer M.H. 1989. Utilização de bactérias e fungos como indicadores na avaliação de fatores fisiográficos que interferem nos processos de auto-depuração de um córrego sub-tropical. *Revista de Microbiologia*, **20**:278-291.
- Panda U.C., Sundaray S.K., Rath P., Nayak B.B., Bhatta D. 2006. Application of factor and cluster analysis for characterization of river and estuarine water systems – a case study: Mahanadi River (India). *Journal of Hydrology*, **331**:434-445.
- Poch M. 1999. *Las calidades del agua*. Rubes Edit., Barcelona, 157 p.
- Rebouças A.C. 1999. Águas doces no Brasil: capital ecológico, uso e conservação. In: A.C. Rebouças, B. Braga, J.G Tundisi. *Água doce no mundo e no Brasil*. Instituto de Estudos Avançados da USP, 717 p.
- Vasco A.N., Britto F.B., Pereira A.P.S., Mello Jr A.V., Garcia C.A.B., Nogueira, L.C. 2011. Avaliação espacial e temporal da qualidade da água na sub-bacia do rio Poxim, Sergipe, Brasil. *Revista Ambiente & Água*, **1**:118-130.
- Vitousek P.M., Aber J. D., Howarth R.W., Likens G.E., Matson P.A., Schindler D.W., Schlesinger W.H., Tilman D.G. 1997. Technical Report; Human alteration of the global nitrogen cycle: sources and consequences. *Ecological Applications*, **7**:737-750.
- Von Sperling M. 1996. *Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgoto*. 2. ed.UFMG, Belo Horizonte, 238 p.
- Wetzel R.G. 2001. *Limnology: lake and river ecosystems*. 3. ed. Academic Press, London, 1006 p.