

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE PONTA GROSSA
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA APLICADA

ARIANE CAROLINE RIBICKI

RELAÇÃO ENTRE A MATÉRIA ORGÂNICA E BIOMOLÉCULAS PRESENTES EM
CURSOS D'ÁGUA QUE SOFREM INFLUÊNCIA DE ORDEM VARIADA

PONTA GROSSA
2013

ARIANE CAROLINE RIBICKI

RELAÇÃO ENTRE A MATÉRIA ORGÂNICA E BIOMOLÉCULAS PRESENTES EM
CURSOS D'ÁGUA QUE SOFREM INFLUÊNCIA DE ORDEM VARIADA

Dissertação apresentada para a obtenção
do título de mestre em Química Aplicada na
Universidade Estadual de Ponta Grossa,
Área de concentração: Química.

Orientador: Prof. Dr. Wilson Costa

PONTA GROSSA

2013

Ficha Catalográfica
Elaborada pelo Setor de Tratamento da Informação BICEN/UEPG

R485 Ribicki, Ariane Caroline
Relação entre a matéria orgânica e biomoléculas presentes em cursos d'água que sofrem influência de ordem variada/ Ariane Caroline Ribicki. Ponta Grossa, 2013.
113f.

Dissertação (Mestrado em Química Aplicada - Área de Concentração: Química), Universidade Estadual de Ponta Grossa.
Orientador: Prof. Dr. Wilson Costa.

1. Águas superficiais. 2. Matéria orgânica. 3. Análises estatísticas. I. Costa, Wilson. II. Universidade Estadual de Ponta Grossa. Mestrado em Química Aplicada. III. T.

CDD: 628.16

TERMO DE APROVAÇÃO

ARIANE CAROLINE RIBICKI

**“RELAÇÃO ENTRE A MATÉRIA ORGÂNICA E BIOMOLÉCULAS
PRESENTES EM CURSOS D'ÁGUA QUE SOFREM INFLUÊNCIA DE
ORDEM VARIADA”**

Dissertação aprovada como requisito parcial para obtenção do grau de mestre no Programa de Pós-Graduação em Química Aplicada da Universidade Estadual de Ponta Grossa pela seguinte banca examinadora:

Orientador:



Prof. Dr. Wilson Costa
UEPG/PR


Prof. Dr. Mariza Boscacci Marques
UEPG/PR


Prof. Dr. Gilberto Abate
UFPR/PR

Ponta Grossa, 8 de março de 2013.

Dedico aos que amo.

AGRADECIMENTOS

A Deus, por tudo que tenho e todos que fazem parte da minha vida, por tudo que sou e por tudo que virá.

Aos meus familiares e ao meu futuro esposo, pela paciência e encorajamento nas horas difíceis e pelo imenso amor que nos une.

Ao Prof. Dr. Wilson Costa, que foi de fundamental importância para realização deste trabalho, pelo aprendizado, oportunidade, orientação e contribuição nesse tempo de convívio.

À Prof^a Dr^a Mariza Boscacci Marques e colegas de laboratório, pelas conversas, idéias, momentos de descontração, risadas, pizzas e muitos bolos de cenoura.

Aos técnicos dos laboratórios de Analítica, Orgânica, Recursos Hídricos e funcionários do DEQUIM, pela disposição em auxiliar com reagentes, chaves e equipamentos.

Ao Programa de Mestrado em Química Aplicada, aos professores de graduação e pós-graduação, pelos ensinamentos e a CAPES, pela concessão da bolsa.

Aos colegas e amigos de mestrado e também aos amigos de fora da Universidade, que sempre me deram apoio mesmo sem entender e perguntar várias vezes sobre meu trabalho.

Aos que mesmo longe, torcem por mim e me incentivam para que nunca desista.

A todos que de alguma forma, direta ou indireta, fizeram parte desse trabalho.

E principalmente, a aquela que me deu a vida, que infelizmente não pode partilhar dessa felicidade comigo, mas que sempre estará em meu coração e foi por ela e pelo orgulho que iria sentir que este trabalho foi concretizado.

RESUMO

O lançamento de efluentes domésticos e a decomposição de plantas e animais são as fontes mais comuns de matéria orgânica no ambiente aquático e a sua presença merece especial atenção, pois é a principal poluidora de águas superficiais, sendo constituída basicamente por biomoléculas como proteínas, carboidratos e lipídios. Com isso, este trabalho teve como objetivo principal estudar a relação entre a matéria orgânica e biomoléculas presentes em cursos d' água da bacia do Rio Pitangui, que sofrem influência de ordem variada, como arroios que deságuam nesses cursos d' água, lançamento de efluentes de uma Estação de Tratamento de Efluentes da SANEPAR (ETE), influências de áreas agrícolas e aglomerações urbanas. Para tanto, as coletas foram feitas semanalmente, de fevereiro a agosto de 2012 totalizando 22 coletas em 5 pontos localizados no Arroio Pilão de Pedra, Rio Verde e Rio Pitangui. Os parâmetros determinados foram temperatura da água, OD, DBO, DQO, PT, PO, NTK, proteínas, carboidratos e lipídios. Os resultados foram analisados por meio de testes estatísticos como o Scott- Knott, matrizes de Pearson e Análise por Componentes Principais (PCA) para cada ponto amostral. Pelo teste de Scott- Knott foi observado que o ponto 3 apresentou as maiores médias para a maioria dos parâmetros e diferenças estatísticas, devido ao lançamento dos efluentes da ETE. Os pontos 1 e 2 foram iguais estatisticamente para a maioria dos parâmetros, bem como entre os pontos 4 e 5. Pelas correlações de Pearson, foi possível determinar a grande influência do crescimento biológico e da decomposição da matéria orgânica nos pontos de amostragem. A análise multivariada por PCA mostrou resultados semelhantes aos resultados das correlações de Pearson, identificando a pluviometria como uma das influências significativas para as amostras do Arroio Pilão de Pedra e Rio Verde.

Palavras chave: águas superficiais, matéria orgânica, análises estatísticas.

ABSTRACT

The domestic sewage discharge and decomposition of plants and animals are the most common sources of organic matter in the aquatic environment and their presence deserves special attention, it is the main polluter of surface waters, which consist primarily of biomolecules such as proteins, carbohydrates and lipids. Thus, this work aimed to study the relationship between organic matter and biomolecules on watercourses Pitangui River basin, which are influenced by varying order, such as streams that flow into these watercourses, an effluent discharge of SANEPAR Wastewater Treatment Effluents (WTE) and influences of agricultural and urban areas. For this, the samples were collected weekly from February to August 2012 totaling 22 samples in 5 sites located in Pilão de Pedra Stream, Verde River and Pitangui River. The parameters determined were water temperature, DO, BOD, COD, TP, OP, TKN, proteins, carbohydrates and lipids. The results were analyzed using statistical tests and analyzes as the Scott-Knott, Pearson's matrices and Principal Component Analysis (PCA) for each sampling site. By Scott-Knott was observed that site 3 presented the highest average for most parameters and statistical differences, due to the WTE effluent discharge. Sites 1 and 2 were statistically equal for most parameters, as well as between sites 4 and 5. By Pearson's correlations, it was possible to determine the influence of large biological growth and organic matter decomposition in the sampling sites. PCA showed similar results to the Pearson's correlations results, identifying the rainfall as one of the significant influences for the Pilão de Pedra Stream and Verde River samples.

Keywords: surface water, organic matter, statistical analyzes.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1-	Fontes e reservatórios de matéria orgânica no ambiente aquático.....	23
Quadro 1-	Processos físicos, químicos e biológicos da matéria orgânica.....	24
Figura 2-	Sequência metabólica e microrganismos envolvidos na digestão anaeróbia.....	26
Figura 3-	Fatores que influenciam a variabilidade de OD em rios.....	27
Figura 4-	Proposta de estrutura de substância húmica.....	28
Figura 5-	Formação de um dipeptídeo por uma ligação peptídica.....	29
Quadro 2-	Proteínas conjugadas.....	29
Figura 6-	Formação do dissacarídeo maltose.....	32
Figura 7-	As principais classes de lipídios de armazenamento e de membrana.....	35
Figura 8-	Bacia do Rio Pitangui.....	39
Figura 9-	Residência situada na faixa de drenagem do Arroio Pilão de Pedra.....	40
Figura 10-	Localização dos pontos amostrais.....	44
Figura 11-	Ponto 1 de coleta.....	45
Figura 12-	Ponto 2 de coleta.....	46
Figura 13-	Ponto 3 de coleta.....	46
Figura 14-	Ponto 4 de coleta.....	47
Figura 15-	Ponto 5 de coleta.....	48
Figura 16-	Esquema da determinação analítica do fósforo.....	49

Figura 17-	Relação entre OD médio e temperatura média de todos os pontos nos meses em estudo.....	58
Figura 18-	Valores médios de DQO, DBO, proteínas, carboidratos e lipídios nos meses em estudo.....	61
Figura 19-	Relação entre os valores de NTK médio e proteínas média para os cinco pontos amostrais.....	62
Figura 20-	Relação entre os valores médios de NTK e proteínas nos meses em estudo.....	63
Figura 21-	Relação entre os valores de PT médio, PO médio e pluviometria nos meses em estudo.....	65
Figura 22-	Correlações entre (a) temperatura e proteínas, (b) proteínas e DQO, (c) carboidratos e DQO e (d) proteínas e carboidratos no ponto 1.....	67
Figura 23-	Correlações entre (a) OD e NTK e (b) NTK e proteínas no ponto 1.....	68
Figura 24-	Correlações entre (a) PT e PO e (b) PT e lipídios no ponto 1.....	69
Figura 25-	Correlações entre (a) temperatura e NTK, (b) DQO e DBO e (c) DQO e carboidratos no ponto 2.....	71
Figura 26-	Correlação entre PT e PO no ponto 2.....	72
Figura 27-	Correlações entre (a) DQO e DBO, (b) DBO e OD e (c) DQO e OD no ponto 3.....	74
Figura 28-	Correlações entre (a) DQO e proteínas, (b) DBO e proteínas, (c) DQO e carboidratos, (d) DBO e carboidratos e (e) proteínas e carboidratos no ponto 3.....	75

Figura 29-	Correlações entre (a) NTK e DQO, (b) NTK e DBO, (c) NTK e proteínas e (d) NTK e carboidratos no ponto 3.....	76
Figura 30-	Correlação entre NTK e OD no ponto 3.....	77
Figura 31-	Correlação entre PT e PO no ponto 3.....	77
Figura 32-	Correlação entre temperatura e OD no ponto 4.....	79
Figura 33-	Correlações entre (a) temperatura e proteínas e (b) temperatura e NTK no ponto 4.....	80
Figura 34-	Correlações entre (a) OD e NTK e (b) NTK e proteínas no ponto 4.....	80
Figura 35-	Correlações entre (a) DBO e proteínas e (b) DQO e carboidratos no ponto 4.....	81
Figura 36-	Correlação entre PT e PO no ponto 4.....	82
Figura 37-	Correlações entre (a) temperatura e OD e (b) temperatura e DQO no ponto 5.....	83
Figura 38-	Correlações entre (a) temperatura e proteínas, (b) temperatura e carboidratos, (c) DQO e carboidratos e (d) temperatura e NTK no ponto 5.....	84
Figura 39-	Correlações entre (a) NTK e proteínas e (b) DQO e NTK no ponto 5.....	85
Figura 40-	Gráfico de <i>scores</i> para as duas primeiras componentes principais no ponto 1.....	87
Figura 41-	Gráfico de <i>loadings</i> para as duas primeiras componentes principais no ponto 1.....	87
Figura 42-	Gráfico de <i>scores</i> para a segunda e terceira componentes principais no ponto 2.....	89

Figura 43-	Gráfico de <i>loadings</i> para a segunda e terceira componentes principais no ponto 2.....	90
Figura 44-	Gráfico de <i>escores</i> para as duas primeiras componentes principais no ponto 3.....	92
Figura 45-	Gráfico de <i>loadings</i> para as duas primeiras componentes principais no ponto 3.....	92
Figura 46-	Gráfico de <i>escores</i> para as duas primeiras componentes principais no ponto 4.....	94
Figura 47-	Gráfico de <i>loadings</i> para as duas primeiras componentes principais no ponto 4.....	95
Figura 48-	Gráfico de <i>escores</i> para as duas primeiras componentes principais no ponto 5.....	97
Figura 49-	Gráfico de <i>loadings</i> para as duas primeiras componentes principais no ponto 5.....	97

LISTA DE TABELAS

Tabela 1-	Distribuição percentual da água doce disponível na Terra.....	18
Tabela 2-	Constantes cinéticas de vários substratos orgânicos.....	34
Tabela 3-	Resultados obtidos para os 10 parâmetros para o ponto 1.....	53
Tabela 4-	Resultados obtidos para os 10 parâmetros para o ponto 2.....	53
Tabela 5-	Resultados obtidos para os 10 parâmetros para o ponto 3.....	54
Tabela 6-	Resultados obtidos para os 10 parâmetros para o ponto 4.....	54
Tabela 7-	Resultados obtidos para os 10 parâmetros para o ponto 5.....	55
Tabela 8-	Valores de OD para os 5 pontos amostrais.....	57
Tabela 9-	Valores de DQO, DBO, proteínas, carboidratos e lipídios para os 5 pontos amostrais.....	59
Tabela 10-	Valores de NTK para os 5 pontos amostrais.....	62
Tabela 11-	Valores de PT e PO para os 5 pontos amostrais.....	64
Tabela 12-	Matriz de Pearson para o ponto 1.....	66
Tabela 13-	Matriz de Pearson para o ponto 2.....	70
Tabela 14-	Matriz de Pearson para o ponto 3.....	73
Tabela 15-	Matriz de Pearson para o ponto 4.....	78
Tabela 16-	Matriz de Pearson para o ponto 5.....	82
Tabela 17-	Autovalores, variância total e acumulada para as três primeiras componentes do ponto 1.....	86
Tabela 18-	<i>Loadings</i> dos parâmetros nas três primeiras componentes do ponto 1.....	86
Tabela 19-	Autovalores, variância total e acumulada para as três primeiras	

	componentes do ponto 2.....	88
Tabela 20-	<i>Loadings</i> dos parâmetros nas três primeiras	
	componentes do ponto 2.....	89
Tabela 21-	Autovalores, variância total e acumulada para as três primeiras	
	componentes do ponto 3.....	91
Tabela 22-	<i>Loadings</i> dos parâmetros nas três primeiras	
	componentes do ponto 3.....	91
Tabela 23-	Autovalores, variância total e acumulada para as três primeiras	
	componentes do ponto 4.....	93
Tabela 24-	<i>Loadings</i> dos parâmetros nas três primeiras	
	componentes do ponto 4.....	94
Tabela 25-	Autovalores, variância total e acumulada para as três primeiras	
	componentes do ponto 5.....	96
Tabela 26-	<i>Loadings</i> dos parâmetros nas três primeiras	
	componentes do ponto 5.....	96

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
DBO	Demanda Bioquímica de Oxigênio
DQO	Demanda Química de Oxigênio
ETE	Estação de Tratamento de Efluentes
SANEPAR	Companhia de Saneamento do Paraná
ANA	Agência Nacional das Águas
OD	Oxigênio Dissolvido
NH ₃	Amônia
CO ₂	Dióxido de Carbono
pH	Potencial Hidrogeniônico
O ₂	Oxigênio Gasoso
NO ₂ ⁻	Nitrito
NO ₃ ⁻	Nitrato
PO ₄ ³⁻	Fosfato
DOS	Demanda de Oxigênio no Sedimento
NH ₄ ⁺	Íon Amônio
T	Temperatura
KMnO ₄	Permanganato de Potássio
UV- Vis	Ultravioleta e visível
H ₂ SO ₄	Ácido Sulfúrico
H ₃ PO ₄	Ácido Fosfórico
UEPG	Universidade Estadual de Ponta Grossa
PT	Fósforo Total
PO	Fósforo Orgânico
NTK	Nitrogênio Total Kjeldahl
ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
N-NH ₄ ⁺	Nitrogênio Amoniacal
PCA	Análise por Componentes Principais

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO.....	16
1.1	Revisão Bibliográfica.....	18
1.1.1	Matéria Orgânica.....	21
1.1.1.1	Proteínas.....	28
1.1.1.2	Carboidratos.....	31
1.1.1.3	Lipídios.....	33
1.1.2	Fósforo e Nitrogênio.....	37
1.2	Delimitação da área de estudo.....	38
2.	OBJETIVOS.....	42
2.1	Objetivo geral.....	42
2.2	Objetivos específicos.....	42
3.	MATERIAIS E MÉTODOS.....	43
3.1	Coleta e locais de amostragem.....	43
3.2	Caracterização das amostras.....	48
3.2.1	Temperatura.....	48
3.2.2	Fósforo.....	48
3.2.3	NTK.....	49
3.2.4	DBO e OD.....	50
3.2.5	DQO.....	50
3.2.6	Proteínas.....	50
3.2.7	Carboidratos.....	50
3.2.8	Lipídios.....	51
3.3	Análises Estatísticas.....	51
4.	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	53
4.1	Análise global da área de estudo.....	53

4.1.1	OD e temperatura.....	56
4.1.2	DQO, DBO, Proteínas, Carboidratos e Lipídios.....	59
4.1.3	NTK.....	61
4.1.4	PT e PO.....	64
4.2	Correlações entre os parâmetros nos pontos de amostragem.....	66
4.2.1	Ponto 1.....	66
4.2.2	Ponto 2.....	70
4.2.3	Ponto 3.....	73
4.2.4	Ponto 4.....	78
4.2.5	Ponto 5.....	82
4.3	PCA dos pontos de amostragem.....	85
4.3.1	Ponto 1.....	86
4.3.2	Ponto 2.....	88
4.3.3	Ponto 3.....	91
4.3.4	Ponto 4.....	93
4.3.5	Ponto 5.....	95
5.	CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES.....	98
	REFERÊNCIAS.....	100
	APÊNDICE A- Dados das coletas.....	108

1. INTRODUÇÃO

Entre os recursos naturais, certamente a água é um dos que desperta maior atenção, pois acima de tudo, é um elemento essencial a toda forma de vida e, portanto sua disponibilidade em quantidade e qualidade é fator limitante a nossa existência. Além disso, trata-se de um recurso fundamental no desenvolvimento das atividades econômicas que movimentam as sociedades modernas.

Embora o Brasil seja o primeiro país em disponibilidade hídrica em rios do mundo, a poluição e o uso inadequado comprometem esse recurso de variadas formas e em várias regiões do país. O problema de escassez hídrica decorre fundamentalmente do crescimento exagerado das demandas localizadas, processos de industrialização e expansão agrícola.

Um dos fatores de maior impacto que pode acontecer sobre um corpo hídrico é o despejo *in natura* de esgoto doméstico, principal fonte de matéria orgânica, constituída basicamente por biomoléculas como proteínas, carboidratos e lipídios.

Em Ponta Grossa, dois corpos hídricos se destacam: os Rios Pitangui e Verde, objetos de estudo desse trabalho. O primeiro é responsável pelo abastecimento de água para 60% da população da cidade e afluente do rio Tibagi; já o Rio Verde deságua no Rio Pitangui, sendo um dos seus principais afluentes. Este percorre inicialmente um trecho de região rural onde existem atividades agrícolas e de pecuária e a seguir percorre bairros da cidade recebendo arroios que nascem dentro da área urbana como o Arroio Pilão de Pedra.

No período de 2007 a 2008 foi feita uma avaliação das águas do Rio Pitangui por meio da determinação de vários parâmetros aquáticos em diferentes pontos do rio (SCHEFFER; BUSH, 2010). Com base nessas informações e cálculo de índices de qualidades de águas, Scheffer; Ribicki e Viana (2010) verificaram que o local de maior impactação é onde deságua o Rio Verde, exibindo as maiores concentrações de vários parâmetros e também alguns acima do limite estipulado pela Resolução CONAMA 357/05.

Silva *et al.* (2008) fizeram uma relação entre atividades de origem antrópica e a degradação da qualidade das águas do Rio Verde. Os autores observaram que alterações dos parâmetros determinados são intensificadas, como por exemplo, a

demanda bioquímica e química de oxigênio (DBO e DQO) que medem indiretamente a matéria orgânica, devido a locais de aporte de afluentes urbanos, como os Arroios Pilão de Pedra e Lajeado Grande/Madureira que passam por áreas densamente povoadas e da Estação de Tratamento de Efluentes (ETE) da SANEPAR existente à margem do rio.

Mediante o que foi exposto, o objetivo do presente trabalho foi relacionar parâmetros indicadores de matéria orgânica presentes nesses cursos d'água com proteínas, carboidratos e lipídios, avaliando diferentes contribuições na degradação desses mananciais em cada ponto de amostragem.

1.1 Revisão Bibliográfica

A água é uma substância indispensável para os ecossistemas da natureza e para a sobrevivência de todos os seres vivos do planeta, essencial ao abastecimento do consumo humano e ao desenvolvimento de suas atividades agrícolas. É a substância que nutre as colheitas e as florestas, mantém a biodiversidade e os ciclos no planeta e produz paisagens de grande e variada beleza. O termo “água” é referente ao elemento natural, desvinculado de qualquer uso ou utilização. Por sua vez, o termo “recurso hídrico” é a consideração da água como um bem econômico, passível de utilização para tal fim (REBOUÇAS; BRAGA; TUNDISI, 2006).

A água doce constitui apenas de 2,5% do volume total de água da Terra e a maior parcela dessa água é encontrada no subterrâneo (72%) e em geleiras (27%), com o restante dividindo-se conforme apresentado na Tabela 1 (LIBÂNIO, 2005). De acordo com a classificação mundial das águas, a água doce apresenta teor de sólidos totais dissolvidos (STD) inferior a mil mg L⁻¹; a salobra e a salgada apresentam STD entre mil a 10 mil mg L⁻¹ e mais de 10 mil mg L⁻¹, respectivamente (REBOUÇAS; BRAGA; TUNDISI, 2006).

Tabela 1- Distribuição percentual da água doce disponível na Terra.

Localização	Percentual de água
Lagos de água doce	59,0
Umidade do solo	33,0
Atmosfera	5,50
Reservatórios	2,00
Cursos d'água	0,50

Fonte: adaptado de LIBÂNIO, 2005.

Na média mundial, cerca de 70% dos recursos hídricos disponíveis atualmente são destinados à irrigação, contra apenas 20% para a indústria e menos de 10% para abastecimento da população (higiene e consumo direto) (LIBÂNIO, 2005; CARPENTER; STANLEY; ZANDEN, 2011). O Brasil é um país privilegiado em

recursos hídricos, com aproximadamente 257.790 m³/s para utilização, correspondendo a aproximadamente 18% do potencial hídrico do nosso planeta. Apesar de apresentar uma situação aparentemente favorável, observa-se no país uma enorme desigualdade regional na distribuição dos recursos hídricos. Por exemplo, 11% dos recursos hídricos superficiais do país estão distribuídos entre 85,5% da população e aproximadamente 80% deles estão na região Amazônica. Essa região somada à região Centro-Oeste abrigam apenas 14,5% dos brasileiros, que consomem somente 9,2% da demanda hídrica do país (ANA, 2012; ANDREOLI, 2003).

O desenvolvimento econômico e a diversificação da sociedade resultaram em usos múltiplos e variados dos recursos hídricos. O aumento populacional e a aceleração da economia ampliaram esses usos, resultando em impactos diversos e de grandes amplitudes. Os usos múltiplos da água dos quais decorrem inúmeros impactos são os seguintes (TUNDISI, 2011):

- Produção agrícola - irrigação e outras atividades para produção de alimentos;
- Abastecimento público;
- Produção de hidroeletricidade;
- Recreação;
- Turismo;
- Pesca;
- Aquicultura;
- Transporte e navegação;
- Mineração;
- Usos estéticos - recreação, paisagem.

Carpenter; Stanley e Zandey (2011) citam que os principais responsáveis pela alteração do ecossistema aquático são as mudanças climáticas e alterações hidrológicas, que afetam drasticamente o volume dos recursos hídricos e alteram padrões de distribuição de precipitação e evaporação; uso do solo, que altera padrões de drenagem, inibe a recarga natural dos aquíferos e aumenta a sedimentação; espécies aquáticas invasoras que eliminam as espécies nativas e alteram ciclos de nutrientes e ciclos biológicos; a agricultura e os insumos químicos.

De acordo com Tundisi (2011), além dos impactos citados acima, existem os impactos que são gerados pelas construções de represas, diques, drenagem de áreas alagadas, remoção excessiva de biomassa, poluentes do ar (chuva ácida), metais tóxicos e o crescimento da população.

Os rios são sistemas de transporte de matéria orgânica e inorgânica e são submetidos permanentemente aos impactos das atividades humanas (TUNDISI; TUNDISI, 2008). A urbanização tem sido umas das responsáveis por causar esses impactos, pois o grande crescimento populacional acompanhado pela ocupação inapropriada dos mananciais contribui para alteração do regime hídrico e redução da qualidade das águas. De acordo com Machado; Becegato e Bittencurt (2009), sob o ponto de vista da sobrevivência dos centros urbanos, os recursos hídricos deveriam ser considerados a questão de maior importância, no entanto, o uso indiscriminado da água, a ausência de infraestrutura básica, ou seja, a falta de coleta e tratamento de esgotos, coleta de lixo e disposição inadequada de resíduos, leva contaminantes aos cursos d'água que têm a sua qualidade comprometida (ANDREOLI, 2003).

Libânio (2005) descreve que as principais fontes de poluição de águas superficiais são: esgotos domésticos e industriais; águas pluviais carregando impurezas da superfície do solo ou contendo esgotos lançados nas galerias; resíduos sólidos; compostos orgânicos sintéticos não biodegradáveis, como pesticidas, fertilizantes e detergentes; sólidos em suspensão, cujo aporte concorrerá para o assoreamento dos corpos d'água; nutrientes como compostos de fósforo e nitrogênio e microrganismos patogênicos. Segundo Rocha; Cardoso e Rosa (2004), os poluentes podem atingir o corpo d'água de duas maneiras. Uma delas é por meio da poluição pontual, onde os poluentes atingem o corpo hídrico de maneira concentrada, como lançamento de esgotos coletados, lançamentos industriais ou chorume de aterros e por meio da poluição difusa, em que os poluentes adentram o corpo hídrico distribuídos ao longo de sua extensão.

A presença de matéria orgânica nos corpos d'água merece especial atenção devido a sua interação com outras substâncias, pois é causadora do principal problema de poluição das águas. O seu lançamento no corpo hídrico causa a deficiência de oxigênio dissolvido (OD), que é de extrema importância para respiração de microrganismos aeróbicos bem como todas as outras formas de vida (BAIRD, 2002).

1.1.1 Matéria Orgânica- Aspectos Gerais

Compostos orgânicos são formados pela combinação de carbono, hidrogênio e oxigênio e seus principais representantes são as biomoléculas, compostos de proteínas, carboidratos e ligninas, componentes básicos dos organismos vivos. Também se destacam a gordura e os óleos, uréia, surfactantes, fenóis, pesticidas e outros em menor quantidade (VON SPERLING, 2005). Metcalf e Eddy (2003) citam que a matéria orgânica em águas residuais, por exemplo, consiste de proteínas que normalmente estão presentes entre 40 a 60%, carboidratos com aproximadamente 25 a 50% e óleos e graxas entre 8 a 12%.

Segundo Esteves (1998) e Rocha; Cardoso e Rosa (2004), as mais importantes fontes de matéria orgânica para águas de superfície são os efluentes domésticos, industriais e pela decomposição de plantas e animais. A composição da matéria orgânica é extremamente dependente de sua origem no meio ambiente e é formada por um grupo de compostos que são tanto biológica como quimicamente diferenciados. A presença dos compostos orgânicos nos corpos d'água poderá influenciar em diversos aspectos do ecossistema e os mesmos exibem numerosas funções ecológicas e geoquímicas, como (YOUNG; MATTHAEI; TOWNSEND, 2008):

- Absorção de luz;
- Capacidade de complexação com metais;
- Interação com contaminantes orgânicos;
- Labilidade de espécies metálicas.

Quando uma carga poluidora de origem orgânica é lançada neste ecossistema, ela sofre um processo natural de estabilização, denominado segundo Branco (1986) de autodepuração, que é fundamental para a assimilação da poluição por parte do rio. De acordo com Von Sperling (2005), são quatro as principais zonas de autodepuração:

- (a) Zona de degradação: Esta zona tem início logo após o lançamento de águas residuais no corpo receptor. A sua principal característica química é a alta concentração de matéria orgânica, iniciando a proliferação

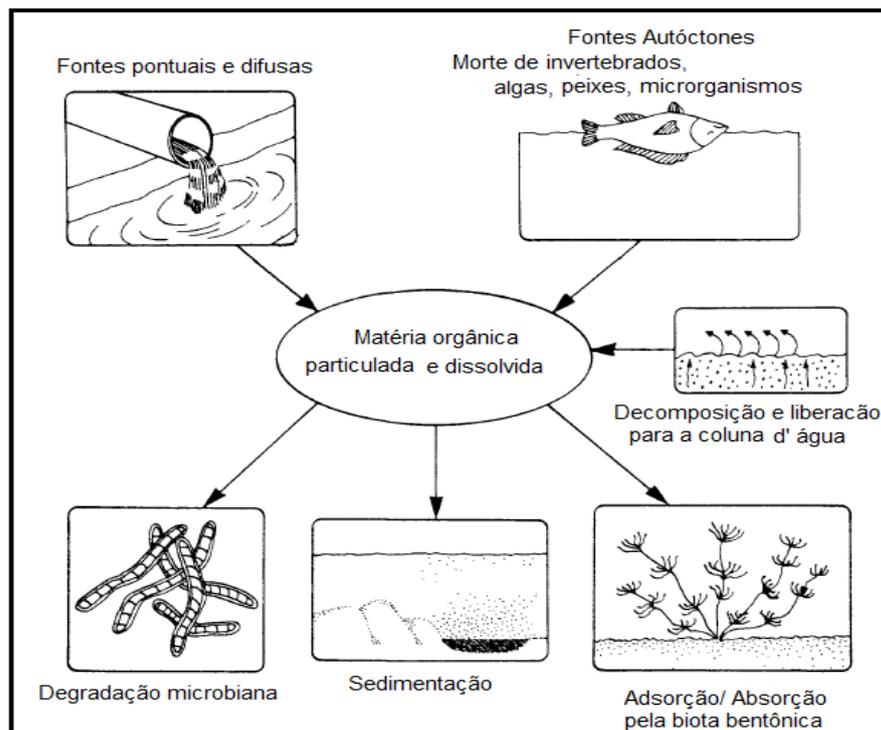
bacteriana com uma predominância maciça das formas aeróbias. A quantidade de bactérias do grupo coliforme é bastante elevada, oriundas do trato intestinal humano, quando a poluição tem como fonte contaminações, como esgoto doméstico. Ocorrem protozoários que se alimentam de bactérias, além de fungos que se alimentam da matéria orgânica. Altos tores de compostos nitrogenados complexos se apresentam ainda, embora, já ocorra a conversão de grande parte dos mesmos a amônia, NH_3 . Há um aumento da concentração de dióxido de carbono, CO_2 , um dos subprodutos do processo respiratório microbiano. Com o aumento da concentração de CO_2 , convertido a ácido carbônico na água, pode haver uma queda no pH da mesma.

- (b) Zona de decomposição ativa: Os organismos desempenham ativamente suas funções de decomposição da matéria orgânica, como consequência, os reflexos no corpo d'água atingem seus níveis mais acentuados e a qualidade da água apresenta-se em seu estado mais deteriorado. O OD atinge sua menor concentração e ainda pode ser que o mesmo venha a ser completamente consumido pelos microrganismos. Nesta situação, tem se condição de anaerobiose no trecho em questão. As bactérias decompositoras se reduzem em número, devido à redução de alimento em grande parte já estabilizado. Caso haja reações anaeróbias, os subprodutos são além do CO_2 e da água, o metano (CH_4), gás sulfídrico (H_2S) e outros vários responsáveis pela geração de maus odores. O nitrogênio ainda está presente na forma orgânica, embora a maior parte já se encontre na forma de NH_3 .
- (c) Zona de recuperação: A matéria orgânica intensamente consumida já se encontra grandemente estabilizada, ou seja, transformada em compostos inertes e isto implica em que o consumo de oxigênio, O_2 , através da respiração bacteriana seja mais reduzido. A NH_3 é convertida a nitrito (NO_2^-) e este a nitrato (NO_3^-). Além deste, os compostos de fósforo são transformados a fosfatos (PO_4^{3-}) ocorrendo, portanto, uma fertilização do meio, pela produção dos sais minerais (NO_3^- e PO_4^{3-}) os quais são nutrientes para as algas.

- (d) Zona de águas limpas: Na massa líquida há a predominância das formas completamente oxidadas e estáveis dos compostos minerais. A concentração de O_2 é próxima a da saturação, devido ao baixo consumo pela população microbiana e à possivelmente elevada produção de algas. Devido à mineralização ocorrida na zona anterior, as águas são agora mais ricas em nutrientes do que antes da poluição, aumentando a produção de algas. Também há o restabelecimento da cadeia alimentar normal.

A Figura 1 apresenta uma síntese das principais fontes e reservatórios de matéria orgânica em corpos d'água. A matéria orgânica é encontrada sob duas formas: em suspensão e dissolvida. A matéria orgânica em suspensão tende a sedimentar no corpo d'água e a matéria orgânica dissolvida, conjuntamente com a matéria suspensa de pequenas dimensões permanece na massa líquida. O ciclo da matéria orgânica em ecossistemas aquáticos pode ser definido pelos principais processos físicos, químicos e biológicos apresentados no Quadro 1, conforme proposto por Sommer (2005).

Figura 1- Fontes e reservatórios de matéria orgânica no ambiente aquático.



Fonte: BOWIE *et al.*, 1985.

Quadro 1- Processos físicos, químicos e biológicos da matéria orgânica.

(continua)

<p>Processos Físicos</p>	<p>Fragmentação Mecânica: fragmentação por forças mecânicas, como aquelas exercidas pela ação de ondas, vento ou mesmo pela ação antrópica.</p> <p>Sedimentação e ressuspensão: devido à ação da gravidade, os fragmentos de matéria orgânica irão assentar no fundo em períodos de estratificação.</p>
<p>Processos Químicos</p>	<p>Floculação: a floculação da matéria orgânica dissolvida ou coloidal ocorre quando esta entra em contato com íons altamente carregados tais como o Al^{3+} ou o Fe^{3+}, que agem como coagulantes.</p> <p>Adsorção: compostos orgânicos como aminoácidos, ácidos graxos e substâncias húmicas podem ser removidos da coluna d'água por meio da adsorção a carbonato de cálcio ou a partículas de argila.</p> <p>Precipitação: substâncias dissolvidas podem ser convertidas em formas insolúveis por meios físicos, químicos ou biológicos.</p> <p>Difusão: é o movimento passivo de componentes dissolvidos e coloidais de uma região de maior para uma de menor concentração. As taxas de difusão são maiores quanto maior for a diferença de concentração existente.</p> <p>Fotólise: é a degradação da matéria orgânica pela luz solar, resultando em componentes mais biodisponíveis.</p>

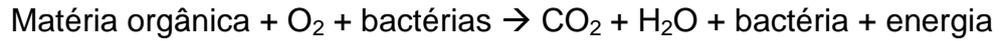
Quadro 1- Processos físicos, químicos e biológicos da matéria orgânica.

(conclusão)

	<p>Hidrólise: é a quebra de compostos de carbono por moléculas de água.</p>
Processos Biológicos	<p>Exudação: durante a fotossíntese e o crescimento ativo de plantas aquáticas, e em particular algas, são secretados compostos orgânicos dissolvidos.</p> <p>Autólise: uma quantidade significativa de matéria orgânica dissolvida é liberada na quebra de células de plantas e animais quando estes morrem.</p> <p>Excreção: substâncias orgânicas e inorgânicas são expelidas pelos organismos aquáticos.</p> <p>Consumo por animais: as comunidades aquáticas podem ser divididas em consumidores primários, secundários ou produtores. O carbono “armazenado” nesta biota é liberado pela excreção e finalmente pela morte dos organismos.</p> <p>Decomposição: é a redução de componentes orgânicos de alta massa molar em componentes orgânicos de massa molar cada vez menor. Por meio de mecanismos enzimáticos, conduz à transformação final destes substratos orgânicos em blocos inorgânicos.</p>

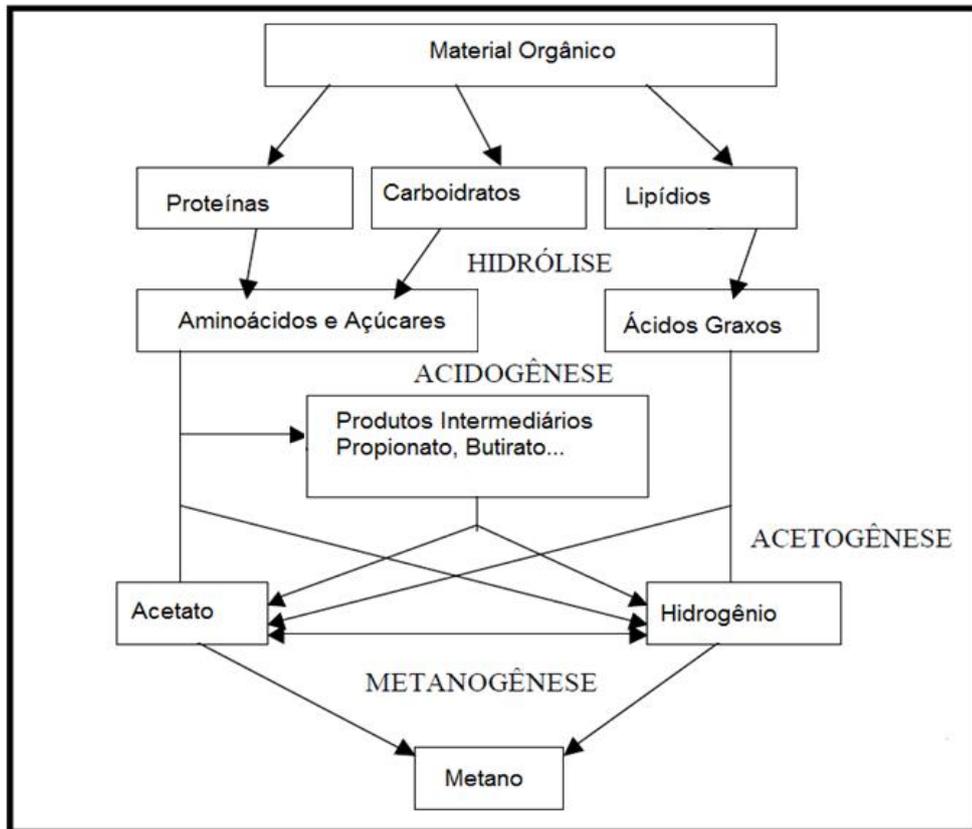
Fonte: SOMMER, 2005.

A matéria orgânica possui cadeias complexas que são metabolizadas por microrganismos que existem naturalmente nos ambientes. Inicialmente, quando existe O₂, o processo de decomposição é realizado por bactérias aeróbicas, que oxidam a matéria orgânica biodegradável, produzindo compostos simples como CO₂ e H₂O. De acordo com Von Sperling (2005), a equação simplificada da estabilização da matéria orgânica por bactérias aeróbias é:



Quando todo o O_2 do meio é esgotado, o processo passa a ser realizado por bactérias anaeróbicas, representado pela Figura 2, que transformam a matéria orgânica em compostos menos complexos, como metano CH_4 , ácidos voláteis e outros.

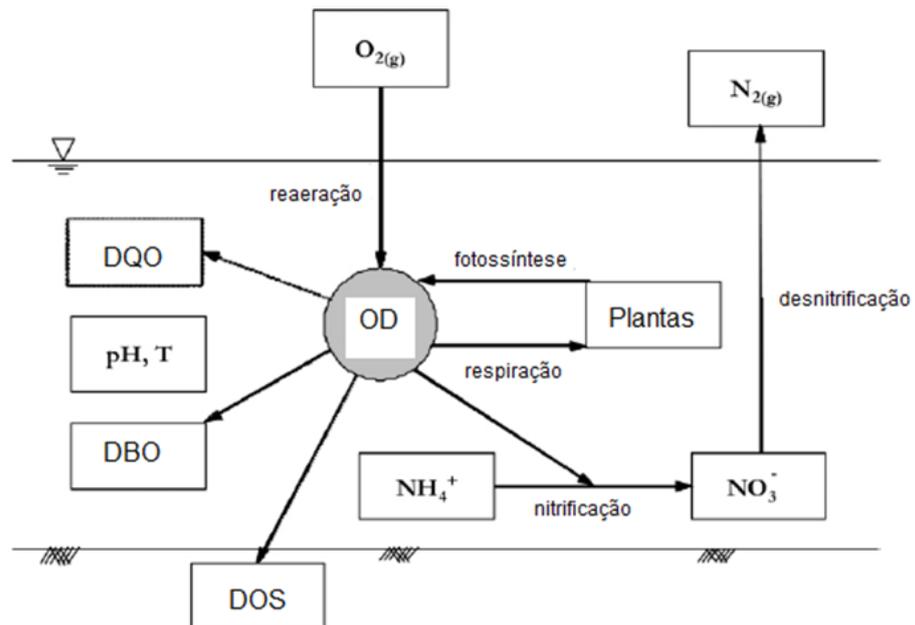
Figura 2- Seqüência metabólica e microrganismos envolvidos na digestão anaeróbia.



Fonte: BLUNDI e GADÊLHA, 2001.

O lançamento de esgotos ou despejos industriais orgânicos desencadeia a proliferação de bactérias que aumenta a atividade total de respiração e, por conseguinte ocorre uma demanda maior de O_2 . O OD é um dos parâmetros mais importantes para o exame da qualidade da água, sendo essencial para peixes e outros seres aquáticos. Quando as concentrações de OD são reduzidas, os animais aquáticos são forçados a alterar seus padrões de respiração ou diminuir o seu nível de atividade. A variabilidade de OD em rios é causada pelas influências de muitos fatores, mostrados na Figura 3 (COX, 2003).

Figura 3- Fatores que influenciam a variabilidade de OD em rios.



Fonte: COX, 2003.

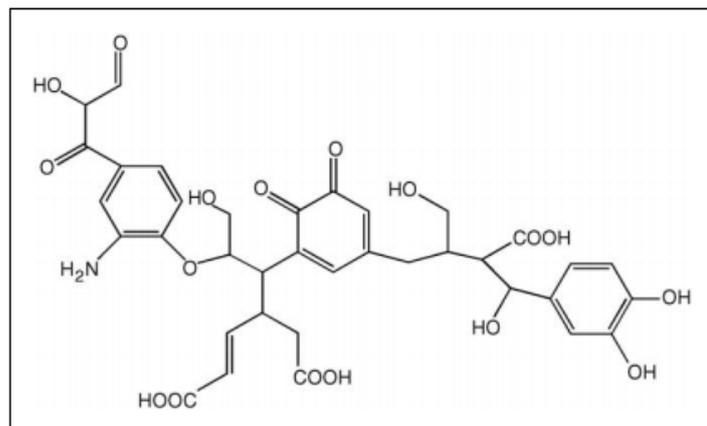
Para a avaliação da matéria orgânica os parâmetros mais utilizados são a DBO e DQO, que quantificam o efeito principal dos compostos orgânicos no ambiente aquático, que é o consumo de OD para a degradação de biomoléculas (BAIRD, 2002).

Uma determinação mais rápida da demanda de oxigênio de uma amostra de água é feita pela DQO, que mede indiretamente os equivalentes redutores presentes na amostra em questão. Dessa forma, causará DQO a amostra que contiver substâncias orgânicas e/ou inorgânicas passíveis de oxidação pelo dicromato de potássio ou outro agente oxidante como o permanganato de potássio (KMnO_4). Nesse teste todas as biomoléculas, tanto as de fácil como as de difícil degradação são determinadas, tais como proteínas, polissacarídeos e lipídios (AQUINO; SILVA; CHERNICHARO, 2006).

As substâncias presentes na matéria orgânica são ditas húmicas e não húmicas. As primeiras surgem a partir da transformação (por meio de humificação) das biomoléculas, ou o acúmulo de interações entre pequenos compostos orgânicos liberados durante processos metabólicos de macromoléculas naturais. Assim, quaisquer estruturas formuladas para substâncias húmicas devem refletir estruturas que possam ocorrer em plantas e microrganismos ou em seus produtos de degradação (Mc DONALD *et al.*, 2004). Thurman e Malcolm (1981) descreveram que

os compostos húmicos contribuem na complexação ou solubilização de pesticidas e hidrocarbonetos no ambiente aquático, aumentando a velocidade de degradação desses compostos. As substâncias húmicas, Figura 4, são macromoléculas complexas (polímeros de alta massa molar), contendo grupos fenólicos e carboxílicos e com baixo número de grupos alifáticos OH.

Figura 4- Proposta de estrutura de substância húmica.



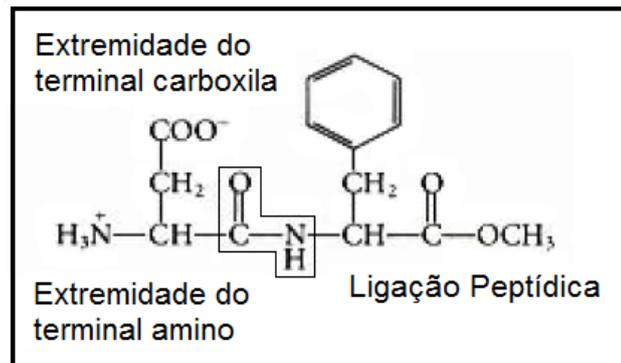
Fonte: Mc DONALD *et al.*, 2004.

Compostos livres de aminoácidos, peptídeos, proteínas, carboidratos solúveis e lipídios fazem parte das substâncias não húmicas, que correspondem aos produtos da decomposição de resíduos orgânicos e do metabolismo microbiano (ESTEVEZ, 1998).

1.1.1.1 Proteínas

Proteínas são polímeros de aminoácidos que são unidos covalentemente por ligações peptídicas, conforme a Figura 5, as quais são ligações amida entre um grupo α - carboxila de um aminoácido e o grupo α - amino de outro. As proteínas contêm em média, 50-55% de carbono, 20-23% de oxigênio, 15-18% de nitrogênio, 6-8% de hidrogênio e 0-4% de enxofre (BERG; TYMOCZKO; STRYER, 2004).

Figura 5- Formação de um dipeptídeo.



Fonte: adaptado de NELSON e COX, 2002

Muitas proteínas contêm apenas resíduos de aminoácidos e nenhum outro constituinte químico; essas são consideradas proteínas simples. Entretanto algumas proteínas contêm associados aos aminoácidos outros componentes químicos e são chamadas proteínas conjugadas, apresentadas no Quadro 2, e a parte não-aminoácida é usualmente chamada de grupo prostético (NELSON; COX, 2002).

Quadro 2- Proteínas conjugadas.

Classe	Grupo Prostético	Exemplo
Lipoproteínas	Lipídios	β_1 - lipoproteína do sangue
Glicoproteínas	Carboidratos	Imunoglobulina G
Fosfoproteínas	Grupos Fosfatos	Caseína do leite
Hemoproteínas	Heme (porfirinas de ferro)	Hemoglobina
Flavoproteínas	Nucleotídeos de flavina	Desidrogenase Succínica
Metaloproteínas	Ferro Zinco Cálcio Molibdênio Cobre	Ferritina Desidrogenase alcoólica Calmodulina Dinitrogenase Plastocianina

Fonte: NELSON e COX, 2002.

As águas residuais domésticas, por exemplo, podem conter vários tipos de proteínas como as albuminas, globulinas e enzimas, as quais também podem ser encontradas em ecossistemas aquáticos (PICANÇO; GIANOTTI; BLUNDI, 2000). Enzimas e metaloproteínas presentes em organismos aquáticos como peixes, microalgas e alguns microrganismos vem sendo utilizadas como bioindicadores para avaliar a saúde ambiental de um corpo hídrico. Essa avaliação ocorre pelo monitoramento das variações nas concentrações dessas proteínas devido às exposições a agentes tóxicos representados por espécies metálicas, agrotóxicos e compostos orgânicos (FREIRE *et al.*, 2008; COGO *et al.*, 2009).

De acordo com Hill *et al.* (2012), as enzimas extracelulares são produzidas pelos microrganismos para catalisar a degradação de compostos orgânicos e as de maior interesse em ambientes aquáticos são glicosidases e oxidases (associadas à transformação do carbono orgânico), glucosaminidases e peptidases (degradação de proteínas) e esterases (relacionadas com a aquisição de fósforo e enxofre).

Schulze (2005) classificou taxonomicamente e identificou proteínas de diferentes grupos filogenéticos provenientes de fontes de águas superficiais, tais como lagos, córregos e rios em diferentes estações do ano. O autor descreveu que a maior parte das proteínas era de origem bacteriana, com uma pequena parcela proveniente de outros organismos, principalmente vírus e vertebrados. De acordo com os autores, em amostras com elevado conteúdo de matéria orgânica, maior quantidade de proteínas foi identificada. O autor também descreve que quando há mudanças nas estações do ano e fluxo das águas também ocorre uma forte variação na origem de proteínas, bem como no número total das mesmas.

Os métodos para a determinação da concentração de proteínas totais são muito variados, no entanto, as metodologias mais utilizadas são as espectrofotométricas no ultravioleta e no visível (UV-Vis). Os métodos geralmente mais utilizados são biureto, Lowry, Bradford e ácido bicinconínico (BCA) (ZAIA; ZAIA; LICHTIG, 1998). No método do biureto, geralmente as concentrações de proteínas são superestimadas, uma vez que todos os compostos com grupos $-NH_2$ são medidos e como esse método requer uma quantidade relativamente alta de proteína nas amostras, ele pode ser excluído na determinação das mesmas em águas superficiais (MIWA; FALCO; CALIJURI, 2008; RAUNKJAER *et al.*, 1994).

Raunkjaer *et al.* (1994) descreveram e discutiram que os métodos mais adequados para a determinação de proteínas são o de Bradford e Lowry considerando o requisito de sensibilidade e precisão. De acordo com Zaia; Zaia e Lichitig (1998), apesar do método de Lowry apresentar uma grande sensibilidade para proteínas, o mesmo possui algumas desvantagens, tais como: estar sujeito a muitos interferentes, apresentar longo tempo de análise, possuir absorvidade específica altamente variável para diferentes proteínas e seguir a Lei de Lambert-Beer apenas numa pequena faixa de concentração de proteínas. Em comparação ao método de Lowry, Bradford está sujeito a um número bem menor de interferentes.

Compton e Jones (1985) relatam que o método de Bradford consiste na ligação do corante Azul de Coomassie G-250 com grupos funcionais básicos ou aromáticos das proteínas. Os autores descrevem que o corante existe como três espécies, descritas como as formas: vermelha (catiônica), verde (neutra) e azul (aniônica). Com base na absorbância máxima idêntica do complexo corante-proteína e a espécie aniônica do corante, os autores concluíram que a espécie que se liga à proteína é a aniônica que absorve fortemente em 595 nm.

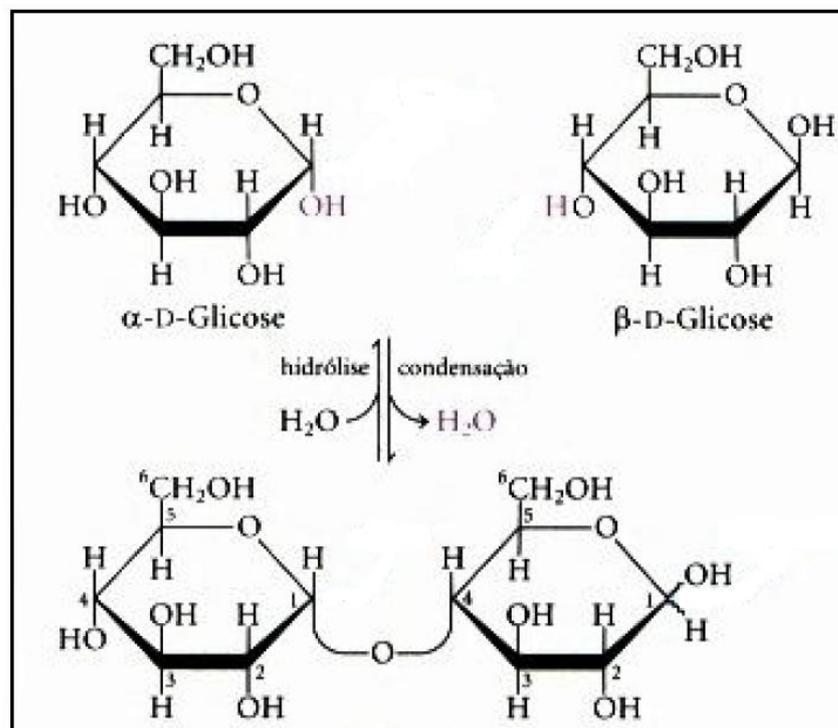
Testes foram feitos com diversos aminoácidos livres e nenhum deles apresentou resposta significativa em contato com o corante, exceto para os poliaminoácidos como a poli-L-arginina, que mostrou a melhor resposta. Segundo Compton e Jones (1985), a proteína deve ter simultaneamente uma forma macromolecular e grupos funcionais ativos básicos ou aromáticos para se ligar ao corante Azul de Coomassie G-250 e a ligação entre o corante e a proteína acontece devido à atração eletrostática dos grupos sulfônicos do corante com grupos amino primários das proteínas e por ligações covalentes.

1.1.1.2 Carboidratos

Os carboidratos são poliídrixialdeídos, poliídrixicetonas ou substâncias que liberam estes compostos por hidrólise. São classificados em monossacarídeos, oligossacarídeos e polissacarídeos, de acordo com o seu tamanho. Os monossacarídeos geralmente são solúveis em água enquanto que os polissacarídeos são insolúveis (NELSON; COX, 2002).

Os monossacarídeos constituem o tipo mais simples de carboidratos, chamados de aldoses ou cetoses, segundo o grupo funcional que apresentam: aldeído ou cetona. Os oligossacarídeos são formados por um pequeno número de monossacarídeos unidos por ligações glicosídicas. Estas ligações são formadas entre duas hidroxilas de duas moléculas de monossacarídeos, pela exclusão de uma molécula de água, conforme Figura 6. Os polissacarídeos são polímeros constituídos por centenas ou milhares de resíduos de monossacarídeos. Podem formar cadeias lineares, como na celulose, ou cadeias ramificadas, como no amido e glicogênio (NELSON; COX, 2002).

Figura 6- Formação do dissacarídeo maltose.



Fonte: NELSON e COX, 2002.

As funções dos carboidratos são bastante diversificadas, incluindo a sustentação (celulose, nos vegetais) e a reserva (glicogênio nos animais, amido nos vegetais), além de poderem estar ligados a lipídeos e proteínas, formando os glicolipídeos e as glicoproteínas, componentes das membranas (MADIGAN; MARTINKO; PARKER, 2004).

Pesquisas anteriores mostraram que a composição de carboidratos em água doce é semelhante à da água do mar, no entanto apenas uma pequena fração de

carboidratos é caracterizada a nível molecular. Por exemplo, a glucose, galactose, arabinose, xilose, manose, fucose e ramnose, identificadas por HPLC são os principais componentes de carboidratos em rios e lagos (HUNG; WARNEKEN; SANTOSCHI, 2004). No caso de águas residuais, a celulose, por exemplo, apresenta uma resistência muito alta à decomposição biológica, constituindo assim um sério problema para o tratamento que a contém, como é o caso dos despejos das indústrias de papel e celulose (PICANÇO; GIANOTTI; BLUNDI, 2000).

Entre muitos métodos espectrofotométricos para determinação de carboidratos, o método do fenol e ácido sulfúrico (H_2SO_4) é o mais fácil e confiável para medir açúcares neutros em oligossacarídeos, proteoglicanos, glicoproteínas, glicolipídeos entre outros, e é usado amplamente por causa de sua detectabilidade (MAZUKO *et al.*, 2005). Segundo Dubois *et al.* (1956), o método é baseado na determinação de açúcares simples, polissacarídeos e seus derivados incluindo os metil-ésteres com grupos redutores livres, após desidratação dos mesmos pelo H_2SO_4 e subsequente complexação dos produtos formados com o fenol. A mudança de cor da solução é medida na região do visível e é proporcional à quantidade de açúcares presentes na amostra.

1.1.1.3 Lipídios

Lipídios é uma denominação sumária para compostos (triglicerídeos, ácidos graxos, etc.) que constituem um grupo extremamente heterogêneo de substâncias, algumas vezes, completamente distintas entre si, não só do ponto de vista químico. Estes compostos têm em comum a propriedade de serem solúveis em solventes orgânicos como éter, clorofórmio e metanol (ESTEVES, 1998). Exercem diversas funções biológicas, como componentes de membrana, isolantes térmicos, reservas de energia e também podem exercer funções de vitaminas e hormônios sexuais. São compostos anfipáticos, ou seja, apresentam na molécula uma porção polar, hidrofílica e uma apolar, hidrofóbica (NELSON; COX, 2002).

Os lipídios são amplamente encontrados em ambientes aquáticos e águas residuais principalmente na forma de manteigas, margarinas, óleos e gorduras. A baixa solubilidade, devido à alta apolaridade, reduz a taxa de degradação desses compostos por microrganismos (METCALF; EDDY, 2003). A biodegradabilidade dos

lipídios é limitada pelas características dos seus ácidos graxos. Chipasa e Medrzycka (2006) relataram que a biodegradabilidade das longas cadeias de ácidos graxos aumenta com a diminuição do comprimento das cadeias de carbono e com o aumento do grau de insaturação das mesmas. Isto é esperado já que os fatores que influenciam a biodegradação de compostos orgânicos incluem: (1) estrutura molecular do composto; (2) solubilidade do composto em meio aquoso, e (3) fatores ambientais, tais como os efeitos do pH, temperatura, nutrientes e presença ou ausência de O₂.

Novak e Kraus (1973) e Peil e Gaudy (1971) determinaram constantes cinéticas de substratos diversos incluindo açúcares, aminoácidos e ácidos graxos, respectivamente, que estão apresentadas na Tabela 2. Comparando os resultados destes autores, os ácidos graxos insaturados e saturados foram de dez a cem vezes mais lentos na degradação do que outros substratos. Isto sugere que os lipídios são menos sensíveis à degradação por microrganismos do que outros substratos orgânicos biodegradáveis, tais como açúcares e aminoácidos.

Tabela 2- Constantes cinéticas de vários substratos orgânicos.

Ácidos Graxos	Constante cinética (k , h^{-1})	Açúcares e outros substratos	Constante cinética (k , h^{-1})	Aminoácidos e outros substratos	Constante cinética (k , h^{-1})
Mirístico	0.0341	Glucose	0.49		
Palmitico	0.0071	Lactose	0.53	Fenilalanina	0.33
Esteárico	0.0052	Sacarose	0.55	Cisteína	0.16
Miristoleico	0.0420	Sorbitol	0.60	Ácido acético	0.36
Palmitoleico	0.0453	Alanina	0.33	Ácido propiônico	0.38
Oleico	0.0440	Ácido Glutâmico	0.78		
Linoleico	0.0341	Serina	0.43		
Linolenico	0.0300	Histidina	0.50		

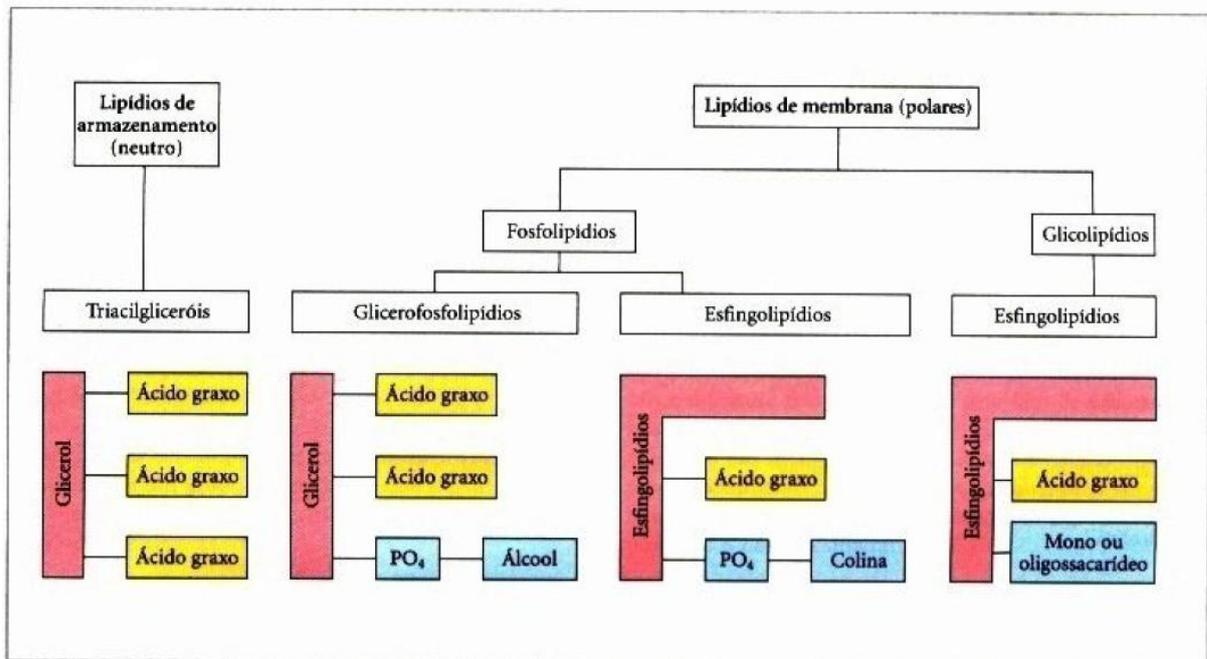
Fonte: CHIPASA e MEDRZYCKA, 2006.

Em águas superficiais os lipídios podem ser degradados por microrganismos por meio de enzimas conhecidas como lipases e por reações de oxidação (autooxidação e fotooxidação). A oxidação lipídica é influenciada por muitos fatores, como o meio, concentração de O₂, temperatura, luz, o grau de insaturação, e íons metálicos (SCRIMGEOUR, 2005). Para se determinar a eficácia de degradação pelos microrganismos, o óleo de soja, ácido oléico e ésteres de ácidos graxos oligoméricos foram testados com uma mistura de *Penicillium verucosum*, *Mucor*

racemosus e *Enterobacter aerogenes*. Os óleos e ácidos graxos foram 90% degradados em 10 dias, enquanto que a mesma porcentagem de ésteres de ácidos oligoméricos foi consumida em 30 dias (ERHAN; KLEIMAN 1997).

Dentre os grupos de lipídios encontrados temos os que exercem função de armazenamento, como os ácidos graxos e os que exercem funções estruturais nas membranas, conforme Figura 7. Os lipídios simples são constituídos por ácidos graxos ligados a um álcool, também denominados de triacilgliceróis e são os lipídios mais abundantes da natureza. Os lipídios complexos correspondem a lipídios simples contendo elementos adicionais como fósforo, nitrogênio entre outros, sendo os principais representantes os fosfolipídios e os glicolipídios e são amplamente encontrados nas membranas citoplasmáticas dos organismos, pois desempenham papel estrutural fundamental (MADIGAN; MARTINKO; PARKER, 2004; NELSON; COX, 2002).

Figura 7- As principais classes de lipídios de armazenamento e de membrana.



Fonte: NELSON e COX, 2002.

Os esteróis são lipídios estruturais presentes nas membranas da maioria das células eucarióticas e apresentam um núcleo tetracíclico característico em sua estrutura. O composto-chave deste grupo é o colesterol, não apenas por ser o esteroide mais abundante dos tecidos animais, mas por servir de precursor à síntese

de todos os outros esteróis, que incluem hormônios esteróides, sais biliares e vitamina D (NELSON; COX, 2002).

Segundo Ghiselli e Jardim (2007), hormônios esteróides como os sexuais, que incluem os androgênios, estrogênios, sintéticos (contraceptivos orais e aditivos na alimentação animal), dentre outros, são frequentemente determinados em materiais biológicos como sangue e urina, sendo encontrados nos ecossistemas aquáticos e águas residuais. São classificados pelos autores como interferentes endócrinos, pois se tratam de substâncias químicas que podem interferir no funcionamento natural do sistema endócrino de espécies animais, incluindo os seres humanos.

De acordo com Hemming e Hawthone (2001), na caracterização de lipídios são utilizadas várias técnicas, como as cromatográficas: de partição, adsorção, troca iônica e complexação e os métodos espectrométricos, que incluem UV-visível, infravermelho, ressonância magnética nuclear e massas.

Picanço; Gianotti e Blundi (2000) utilizaram um método descrito por Postman e Stroes (1968) para determinação de lipídios em águas residuais. Esse método consiste na adição de H_2SO_4 , ácido fosfórico (H_3PO_4) concentrado e solução de vanilina, os quais em presença de lipídios resultam em cor rosa a qual permite a quantificação em espectrofotômetro, utilizando o comprimento de onda de 537 nm. Drevon e Schmit *apud* Frings e Dunn (1969), também mostraram que H_2SO_4 concentrado, solução de H_3PO_4 e vanilina em presença de lipídios resultam em cor rosa quantificada em espectrofotômetro, utilizando o comprimento de onda de 530 nm. Os lipídios reagem com o ácido sulfúrico concentrado, formando o "íon carbonium", que reage com o grupamento carbonil ativado do reagente de cor (que contém ácido fosfórico e vanilina), produzindo um complexo de cor rósea, que é estabilizado por ressonância e tem absorção máxima em torno de 535 nm.

Blundi e Gadêlha (2001) relatam que as determinações de biomoléculas por métodos espectrofotométricos têm o objetivo de proporcionar economia, rapidez e precisão aos ensaios, não constituindo metodologia substitutiva, mas sim alternativa complementar em relação às usuais indiretas (DQO e DBO).

1.1.2 Fósforo e Nitrogênio

O nitrogênio é um elemento fundamental na biosfera, e desempenha um papel inevitável no estabelecimento e manutenção de muitos ecossistemas, principalmente pela sua participação na formação de proteínas. Suas principais fontes são a água das chuvas, material orgânico e inorgânico de origem alóctone (esgotos domésticos, industriais e atividades agropecuárias) e a fixação de nitrogênio molecular (ESTEVES, 1998; FUJIMAKI; SAKAI; KANEKO, 2009).

Segundo Baird (2002), as formas de ocorrência de nitrogênio inorgânico se diferenciam no seu grau de oxidação. As formas mais reduzidas são a NH_3 e o NH_4^+ , sendo o NO_3^- a forma mais oxidada. Ainda podemos encontrar o nitrogênio como NO_2^- , nitrogênio molecular (N_2) e óxido nitroso (N_2O). Branco (1977) descreveu que em ambientes aeróbicos, como na superfície dos lagos, o nitrogênio existe na forma mais oxidada, o NO_3^- , que ocorre como produto de estabilização aeróbia de matéria orgânica nitrogenada. Em ambientes anaeróbicos, como no fundo dos lagos estratificados, o nitrogênio existe em suas formas completamente reduzidas, a NH_3 e o NH_4^+ .

A fração orgânica do nitrogênio é formada por uma complexa mistura de compostos que compreendem basicamente aminoácidos, proteínas, uréia e nitrogênio orgânico. Estes compostos podem se apresentar de forma solúvel ou particulada e quando em contato com os microrganismos são prontamente convertidos em NH_4^+ (METCALF; EDDY, 2003; RABALAIS, 2002).

Metcalf e Eddy (2003) relatam que as formas usuais de fósforo que são encontrados em soluções aquosas incluem o ortofosfato, polifosfato e fosfato orgânico. De acordo com Esteves (1998), Worsfold *et al.* (2008), o fósforo orgânico está sob a forma de ácidos nucleicos, fosfolipídios, fosfatos de inositol, fosfoaminas, fosfoproteínas, fosfoaçúcares, aminoácidos e espécies orgânicas condensadas de fósforo. As principais fontes de ortofosfatos na água são o solo, detergentes, fertilizantes, despejos industriais e esgotos domésticos. Os polifosfatos são moléculas mais complexas com dois ou mais átomos de fósforo e se transformam em ortofosfatos pelo mecanismo de hidrólise, mas tal transformação é usualmente lenta (METCALF; EDDY, 2003).

Os fosfatos inorgânicos são adicionados aos sabões em pó (não biodegradáveis) para complexar íons metálicos (principalmente cálcio e magnésio), os quais proporcionam dureza à água, tornando o meio alcalino e melhorando a limpeza. No entanto, quando aportados nos efluentes e acumulados nos mananciais e nas estações de tratamento, esses fosfatos geram densas camadas de espuma, diminuindo a tensão superficial da água e causando graves problemas ambientais (ROCHA; CARDOSO; ROSA, 2004).

As concentrações de fósforo orgânico encontrados nos ambientes aquáticos e esgotos sanitários não ultrapassam 10% da concentração de fósforo total, o que faz com que a maior parte do fósforo esteja na forma de fósforo inorgânico. De acordo com Von Sperling (2005), no tratamento de esgotos e nos corpos d'água receptores, o fósforo orgânico é convertido a ortofosfatos.

No sistema aquático o fósforo e o nitrogênio, geralmente sob a forma de NH_4^+ , NO_3^- e PO_4^{3-} , atuam como macronutrientes primários, essenciais para o crescimento de algas, como o fitoplâncton. Na maioria das águas continentais o fósforo é considerado fator limitante da produção de biomassa fitoplanctônica. Esse elemento é muitas vezes considerado como nutriente limitante porque algumas espécies de algas são capazes de fixar o nitrogênio da atmosfera (GUVEN; HOWARD, 2006). Portanto, elevadas concentrações desses compostos podem aumentar o risco de eutrofização e impacto na qualidade da água (WORSFOLD *et al.*, 2008).

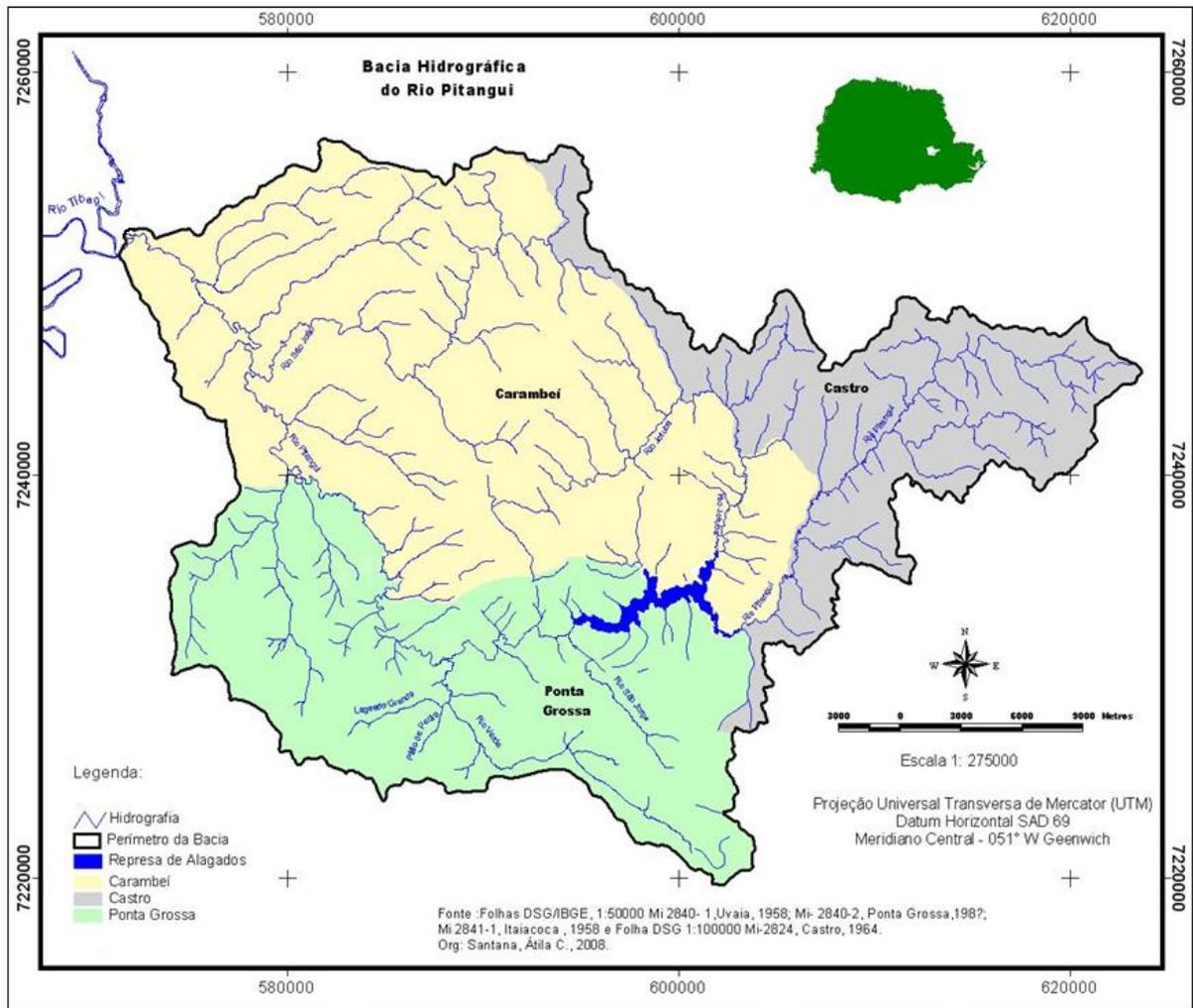
Em ambientes altamente eutrofizados, as algas formam um “tapete” na superfície da água, reduzindo a luz e comprometendo a fotossíntese abaixo da superfície e quando morrem são decompostas, fazendo com que ocorra o aumento da demanda de oxigênio e a redução do OD, podendo ocasionar a morte de animais aquáticos e proliferação de organismos anaeróbicos (BOTKIN; KELLER, 2009).

1.2 Delimitação da área de estudo

A bacia do rio Pitanguí, representada pela Figura 8, possui uma área de aproximadamente 927,3 km² e está inserida na bacia hidrográfica do Tibagi, que possui uma área total de 24.937,4 km², cerca de 13% da área do estado do Paraná e uma população de 1.493.876 habitantes (MEDRI, 2002). O estudo foi realizado em

pontos nos Rios Pitangui, Verde e Arroio Pilão de Pedra presentes na bacia hidrográfica do Pitangui e na região de Ponta Grossa- PR.

Figura 8- Bacia do Rio Pitangui.



Fonte: Departamento de Geociências (UEPG).

O Rio Pitangui é afluente da margem direita do Rio Tibagi, situa-se na porção centro-leste do Estado do Paraná e banha parte dos municípios de Castro, Carambeí e Ponta Grossa, entre as latitudes $25^{\circ} 07' S$ a $25^{\circ} 49' S$ e as longitudes $49^{\circ} 46'$ a $50^{\circ} 06' W$. A sua cabeceira situa-se no município de Castro e até a barragem da Represa dos Alagados percorre o Primeiro Planalto Paranaense, daí para jusante penetra no Segundo Planalto através da Escarpa do Arenito Devoniano. Seus principais afluentes de margem esquerda, de jusante para montante, são os Rios Congonhas, Verde e São Jorge. Seus principais afluentes de

margem direita são os Arroios Silvino e Tamanduá, o Rio São João, o Arroio Areião e o Rio Jotuba (MELO; GUIMARÃES; SANTANA, 2010).

O Rio Verde tem suas nascentes localizadas na área rural do município de Ponta Grossa e recebe alguns afluentes como os Arroios Pilão de Pedra e Madureira/ Lageado Grande, desaguando no Rio Pitangui. No trecho urbano próximo as suas margens destacam-se a presença de construções utilizadas para fins residenciais, o matadouro municipal e uma ETE da SANEPAR.

O Arroio Pilão de Pedra apresenta sua nascente localizada na região central de Ponta Grossa e percorre regiões da cidade com construções para fins residenciais na faixa de drenagem do arroio (Figura 9) e com certa deficiência na coleta de efluentes.

Figura 9- Residência situada na faixa de drenagem do Arroio Pilão de Pedra.



Fonte: NASCIMENTO, 2005.

Com relação às atividades econômicas, na região da cidade de Ponta Grossa, tem-se respectivamente, a policultura (soja, milho, feijão e trigo) e atividades industriais. A vegetação neste trecho era composta pelos Campos Gerais e, em menor escala, pela Floresta Ombrófila mista (formação florestal adaptada a condições de clima temperado úmido), geralmente associada aos cursos d'água ou isolada em meio aos campos (PAROLIN; RIBEIRO; LEANDRINI, 2010). Apresenta como elemento característico a *Araucaria angustifolia* (pinheiro-do-paraná) e

também é comum observar na região reflorestamentos com *Pinus* sp., *Eucalyptus* sp., e pequenas áreas com vegetação nativa bem preservada.

Segundo Medri (2002), o clima vigente na região é caracterizado por Cfb (úmido em todas as estações e com verão moderadamente quente) da classificação de Köppen. A média térmica é de aproximadamente 13° e 24° C e a precipitação média anual situa-se entre 1.400 a 1.800 mm. A precipitação e outras características meteorológicas (insolação, umidade relativa do ar) são fortemente influenciadas pela presença da Escarpa Devoniana, que origina chuvas controladas pelo relevo na passagem do Primeiro Planalto para o Segundo Planalto Paranaense (MELO; GUIMARÃES; SANTANA, 2010).

2. OBJETIVOS

2.1 Geral

- Relacionar as concentrações de proteínas, carboidratos e lipídios com parâmetros indicadores de matéria orgânica presentes em diferentes pontos no Arroio Pilão de Pedra, Rio Verde e Rio Pitangui, que sofrem influências variadas.

2.2 Específicos

- Determinar temperatura da água, OD, DBO, DQO, fósforo total, fósforo orgânico, nitrogênio total Kjeldahl, proteínas, carboidratos e lipídios, buscando informações relevantes quanto à qualidade dos corpos d'água com o auxílio de teste estatístico de separação de médias.
- Correlacionar os parâmetros determinados por meio de matrizes de Pearson em cada ponto de amostragem, identificando as relações significativas existentes entre eles e buscando as possíveis explicações para as correlações encontradas.
- Submeter os resultados obtidos à Análise por Componentes Principais (PCA), separando os parâmetros mais significativos para cada ponto de amostragem em grupos, determinando assim as influências relevantes dos pontos de coleta.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

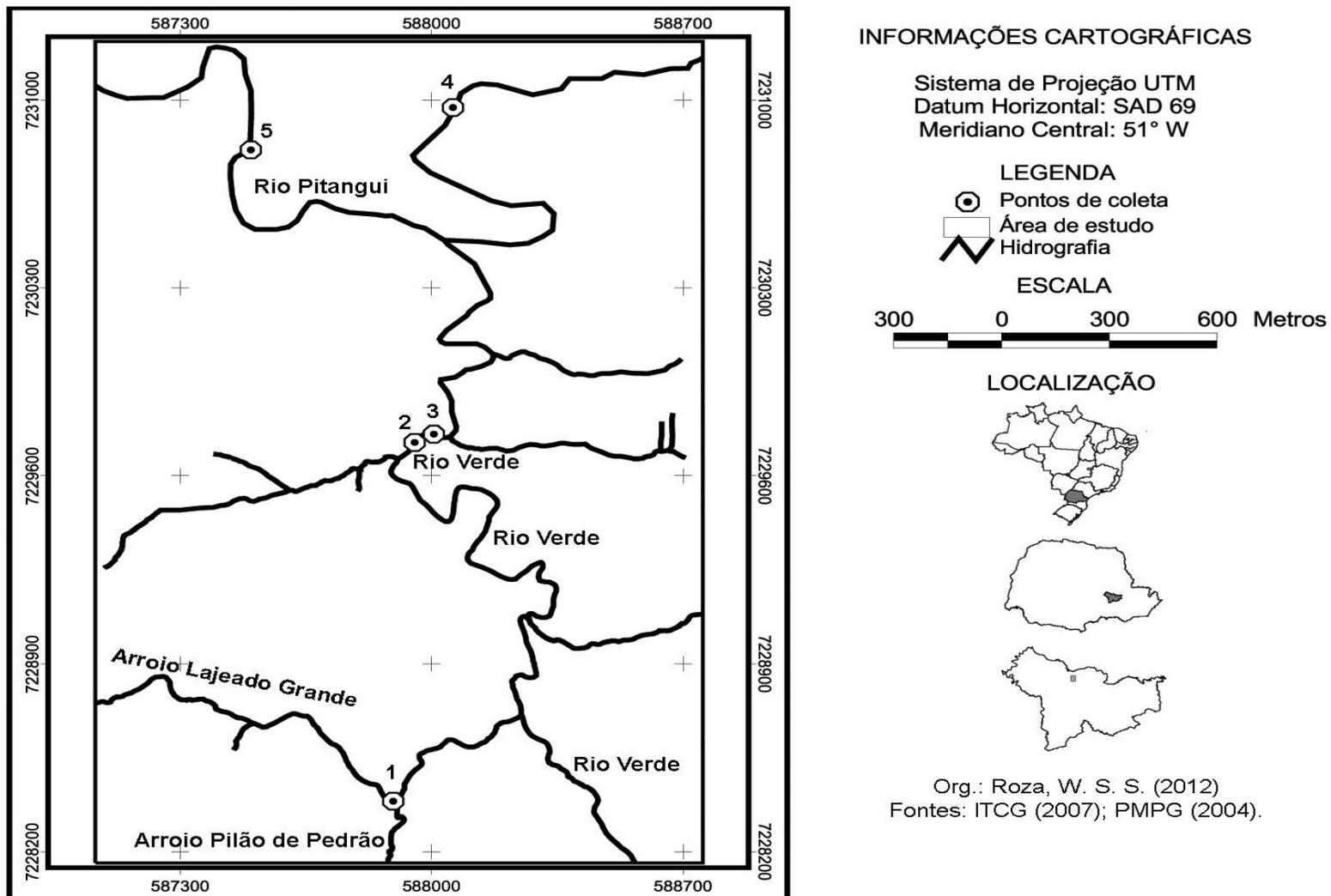
3.1 Coleta e locais de amostragem

As amostras de água foram coletadas semanalmente no período de fevereiro a agosto de 2012, totalizando 22 coletas, em frascos de polietileno de 1L acondicionados em recipiente térmico para transporte até o laboratório e conservados sob refrigeração até a execução das determinações.

Os pontos de coleta foram cinco ao todo, representados na Figura 10. As amostras foram coletadas próximo à superfície e aproximadamente dois metros de distância da margem. Todas as análises foram feitas em laboratórios da Universidade Estadual de Ponta Grossa (UEPG).

Todo o material de coleta e vidrarias foi previamente lavado com detergente Deterlab- Tech® Neutro isento de fosfato, a fim de evitar interferências nas determinações, principalmente nas de fósforo. As determinações por espectrofotometria UV- Vis foram realizadas em espectrofotômetro Shimadzu® Multispec 1501 e as análises de nitrogênio foram realizadas utilizando destilador de nitrogênio com balões Kjeldahl Solab®, modelo SL-75, ambos disponíveis na própria instituição (UEPG).

Figura 10- Localização dos pontos amostrais.



Fonte: Laboratório de Geotecnologias (UEPG).

O ponto 1 ($25^{\circ} 03' 29,3''$ S e $50^{\circ} 07' 44,4''$ W) está localizado no Arroio Pilão de Pedra, antes do deságue do Arroio Lageado Grande/ Madureira, conforme Figura 11. Sua nascente se localiza na região central da cidade de Ponta Grossa e se desloca por locais com alta densidade demográfica e com deficiência na coleta de efluentes até atingir o ponto de amostragem.

Figura 11- ponto 1 de coleta.



Fonte: autor.

O ponto 2 ($25^{\circ} 02' 44,8''$ S e $50^{\circ} 07' 41,9''$ W), observado na Figura 12, é localizado no Rio Verde, antes do rio receber o efluente da ETE da SANEPAR. A vazão nesse ponto é maior comparada com a vazão do ponto 1, devido ao deságue dos arroios Lageado Grande/ Madureira e Pilão de Pedra a montante.

Figura 12- ponto 2 de coleta.



Fonte: autor.

O ponto 3 ($25^{\circ} 02' 44,6''$ S e $50^{\circ} 07' 40,5''$ W) localiza-se no Rio Verde, após o lançamento do efluente da ETE da SANEPAR, mostrado na Figura 13. Nesse ponto pode-se observar grande quantidade de espuma sendo lançada ao rio. O ponto exibe também pequena faixa de mata ciliar às suas margens.

Figura 13- ponto 3 de coleta.



Fonte: autor.

O ponto 4 ($25^{\circ} 02' 04,9''$ S e $50^{\circ} 07' 39,0''$ W) localizado no Rio Pitangui, conforme Figura 14, se encontra antes do rio receber o afluente Rio Verde. Na margem esquerda do rio nota-se a presença de mata ciliar entretanto na margem direita, a vegetação está parcialmente preservada, devido à instalação da estação de captação de água da SANEPAR.

Figura 14- ponto 4 de coleta.



Fonte: autor.

O ponto 5 ($25^{\circ} 02' 91''$ S e $50^{\circ} 08' 108''$ W), localizado no Rio Pitangui, situa-se após o deságue do Rio Verde (Figura 15). Na sua margem esquerda está localizada a área do Clube Verde e em épocas de cheia o rio traz grande quantidade de lixo, que podem ser observados nas margens e na vegetação ao entorno.

Figura 15- ponto 5 de coleta.



Fonte: autor.

3.2 Caracterização das amostras

Os parâmetros avaliados foram: temperatura, fósforo (total e orgânico), nitrogênio total Kjeldahl (NTK), OD, DBO, DQO, proteínas, carboidratos e lipídios.

3.2.1 Temperatura

A determinação da temperatura foi feita com o auxílio de um termômetro de mercúrio, com escala entre -10 e 60 e graduação 1/10°C.

3.2.2 Fósforo

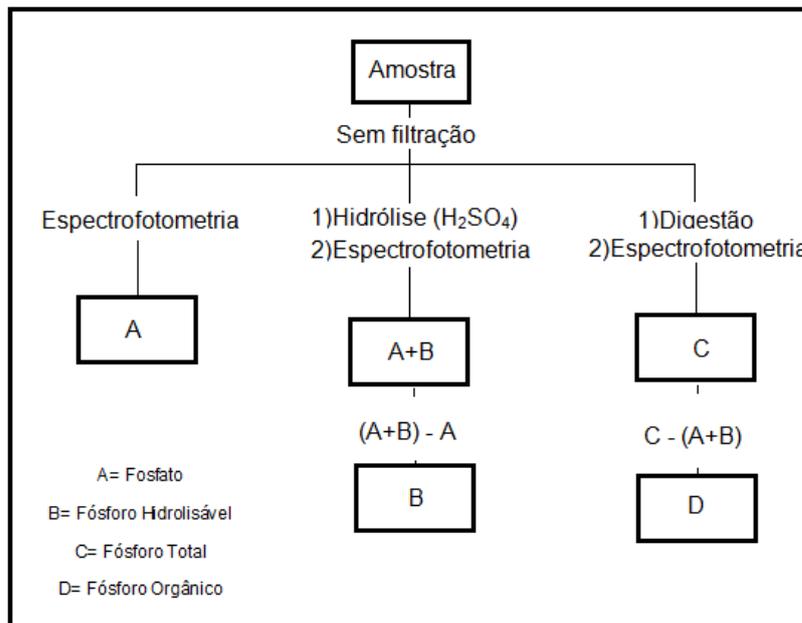
Fósforo Total (PT): A determinação de PT seguiu duas etapas: conversão de todas as formas de fósforo para ortofosfato por digestão com H_2SO_4 , ácido nítrico (HNO_3) e posterior determinação espectrofotométrica em 660 nm pelo método do ácido ascórbico (APHA; AWWA; WEF, 1998).

Fósforo Orgânico (PO): Primeiramente foi determinada a fração que contém fósforo hidrolisável (polifosfato) + fósforo ortofosfato. O PO é dado pela diferença entre a fração descrita e o fósforo total (ABNT, 1992; APHA; AWWA; WEF, 1998).

Para a determinação das concentrações de fósforo foi construída uma curva analítica utilizando KH_2PO_4 seco em estufa a 110°C por 1 hora, partindo de uma solução estoque de 5 mg L^{-1} .

A Figura 16 apresenta um quadro resumido contendo os métodos analíticos que serão utilizados para a obtenção das diferentes formas de fósforo nas amostras.

Figura 16- Esquema da determinação analítica do fósforo.



Fonte: adaptado de APHA, 1998.

3.2.3 NTK

Para a determinação de NTK que é o nitrogênio orgânico somado ao amoniacal (N- NH_4^+), foi utilizado o método Kjeldahl (ABNT, 1997; APHA; AWWA; WEF, 1998). Na presença de H_2SO_4 , sulfato de potássio e sulfato de cobre como catalisador, as formas de nitrogênio foram convertidas em NH_3 . Depois da adição de hidróxido de sódio 50%, a NH_3 foi destilada e recolhida em ácido bórico. A seguir, a solução coletada foi titulada com H_2SO_4 $0,04 \text{ mol L}^{-1}$ padronizado com carbonato de sódio seco em estufa a 250°C por 4 horas.

3.2.4 DBO e OD

A DBO e OD foram determinados por titulometria pelo método de Winckler modificado (APHA; AWWA; WEF, 1998), utilizando tiosulfato de sódio como titulante. Para a DBO, nas amostras do ponto 3 foram utilizadas diluições, as quais dependem da concentração de matéria orgânica presente nas mesmas. Para isso, foram utilizados quatro meios nutrientes na incubação de 3 dias a 20°C que continham KH_2PO_4 , MgSO_4 , CaCl_2 e FeCl_3 cada um e água destilada aerada.

3.2.5 DQO

A DQO foi determinada através da permanganimetria; as amostras foram colocadas sob aquecimento com KMnO_4 padronizado com oxalato de sódio ($\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$) $0,00625 \text{ mol L}^{-1}$. Durante 10 minutos em presença de H_2SO_4 as amostras sofreram fervura e em seguida foi adicionado 10 mL de $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ e titulado com a solução de KMnO_4 padronizada.

3.2.6 Proteínas

Para a determinação da concentração de proteínas foi utilizado o método de Bradford (BRADFORD, 1976), que consistiu na adição de 1 mL da solução do corante Azul de Comassie G- 250 em 1 mL das amostras de água. A solução do corante foi preparada em etanol e H_3PO_4 com as seguintes concentrações dos reagentes: 0,01% de Comassie, 4,7% de etanol e 8,5% de H_3PO_4 . Em seguida, agitou-se os tubos em vórtex e fez as leituras em espectrofotômetro a 595 nm.

3.2.7 Carboidratos

O método utilizado para a determinação de carboidratos foi o do fenol e H_2SO_4 , baseado na metodologia descrita por Dubois *et al.* (1956). A determinação consistiu na adição de 1 mL da solução de fenol 5% e 5 mL de H_2SO_4 concentrado em 2 mL das amostras. Em seguida, os tubos com as amostras foram deixados em repouso por 10 minutos, os quais foram agitados e levados em banho- maria a 25-

30°C por 20 minutos. As leituras foram realizadas em espectrofotômetro, utilizando o comprimento de onda de 490 nm.

3.2.8 Lipídios

A quantificação da concentração dos lipídios foi adaptada do método da sulfofosovanilina (FRINGS; DUNN, 1969) que consistiu na adição de 4 mL de H₂SO₄ concentrado em 0,1 mL das amostras, fervura por 10 minutos e em seguida adição do reagente de vanilina (vanilina 1% e H₃PO₄ concentrado). As leituras foram realizadas em espectrofotômetro, utilizando o comprimento de onda de 530 nm.

As concentrações de proteínas, carboidratos e lipídios foram determinadas por meio de curvas padrão previamente construídas com soluções de soro albumina bovina (BSA), glicose e óleo de soja degomado, respectivamente.

3.3 Análises Estatísticas

Os dados de temperatura da água, OD, DBO, DQO, NTK, proteínas, carboidratos, lipídios, PT e PO em cada ponto amostral, foram submetidos ao teste de Scott- Knott para verificação de quais parâmetros diferiram significativamente entre os pontos amostrais, indicando as possíveis influências de ordem variável e em seguida foi feita a análise de correlação de Pearson para cada ponto amostral. O coeficiente de correlação de Pearson é uma medida do grau de relação linear entre duas variáveis quantitativas. Este coeficiente varia entre os valores -1 e 1. O valor 0 (zero) significa que não há relação linear, o valor 1 indica uma relação linear perfeita e o valor -1 também indica uma relação linear perfeita mas negativa, ou seja, quando uma das variáveis aumenta a outra diminui. Quanto mais próximo estiver de 1 ou -1, mais forte é a associação linear entre as duas variáveis (VIEIRA, 1980).

Outra análise realizada é a chamada Análise por Componentes Principais (PCA, Principal Component Analysis), que é uma análise multivariada que pode ser utilizada para reduzir a complexidade das variáveis de entrada a um novo conjunto de variáveis, denominadas de componentes principais, responsáveis pela explicação de parte da variabilidade contida nas variáveis originais. Essa análise é utilizada

quando existe um grande número de informações e se destina a fornecer uma melhor interpretação das mesmas (NOORI *et al.*, 2010).

Para essas análises, foi adotado o grau de significância de 95% e 99% com $p \leq 0,05$ e $p \leq 0,01$ respectivamente. Os softwares utilizados foram o Action, que é um programa estatístico gratuito e integrado com o Excel® para a obtenção das matrizes de Pearson, SASM- AGRI que também é um programa gratuito utilizado na realização de testes para separação de médias, como o teste Scott- Knott feito no estudo (CANTERI *et al.*, 2001) e para o PCA, foi utilizado o software Statistica®.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Análise global da área de estudo

Para essa análise inicial dos pontos amostrais, foram avaliados a média, desvio padrão e coeficiente de variação, apresentados nas Tabelas 3 a 7 para os pontos 1, 2, 3, 4 e 5 da bacia nos meses de fevereiro a agosto de 2012, totalizando 22 coletas. Em seguida foi aplicado o teste Scott- Knott para os parâmetros. Os parâmetros avaliados foram temperatura da água, DQO, DBO, OD, NTK, proteínas, carboidratos, lipídios, PT e PO.

Tabela 3- Resultados obtidos para os 10 parâmetros para o ponto 1.

Parâmetro	Média	Desvio Padrão	Coeficiente de Variação
Temperatura (°C)	20,59	3,03	0,15
DQO (mg L ⁻¹)	8,93	3,26	0,36
DBO (mg L ⁻¹)	3,85	1,66	0,43
OD (mg L ⁻¹)	6,04	0,96	0,16
NTK (mg L ⁻¹)	3,79	1,71	0,45
Proteínas (mg L ⁻¹)	0,83	0,54	0,65
Carboidratos (mg L ⁻¹)	1,33	0,82	0,61
Lipídios (mg L ⁻¹)	0,38	0,42	1,10
PT (mg L ⁻¹)	0,71	0,44	0,62
PO (mg L ⁻¹)	0,24	0,33	1,37

Tabela 4- Resultados obtidos para os 10 parâmetros para o ponto 2.

(continua)

Parâmetro	Média	Desvio Padrão	Coeficiente de Variação
Temperatura (°C)	20,81	3,28	0,16
DQO (mg L ⁻¹)	5,04	2,25	0,44
DBO (mg L ⁻¹)	3,40	1,80	0,53

Tabela 4- Resultados obtidos para os 10 parâmetros para o ponto 2.

(conclusão)

OD (mg L⁻¹)	6,54	0,50	0,07
NTK (mg L⁻¹)	2,16	0,66	0,30
Proteínas (mg L⁻¹)	0,76	0,37	0,48
Carboidratos (mg L⁻¹)	0,69	0,61	0,88
Lipídios (mg L⁻¹)	0,44	0,48	1,06
PT (mg L⁻¹)	0,63	0,34	0,54
PO (mg L⁻¹)	0,20	0,20	1,00

Tabela 5- Resultados obtidos para os 10 parâmetros para o ponto 3.

Parâmetro	Média	Desvio Padrão	Coefficiente de Variação
Temperatura (°C)	21,47	3,37	0,15
DQO (mg L⁻¹)	10,99	3,56	0,32
DBO (mg L⁻¹)	8,75	3,42	0,39
OD (mg L⁻¹)	4,71	1,46	0,31
NTK (mg L⁻¹)	8,35	3,89	0,46
Proteínas (mg L⁻¹)	1,39	0,54	0,39
Carboidratos (mg L⁻¹)	1,88	0,95	0,50
Lipídios (mg L⁻¹)	0,47	0,45	0,95
PT (mg L⁻¹)	1,39	0,72	0,52
PO (mg L⁻¹)	0,35	0,60	1,71

Tabela 6- Resultados obtidos para os 10 parâmetros para o ponto 4.

(continua)

Parâmetro	Média	Desvio Padrão	Coefficiente de Variação
Temperatura (°C)	20,84	3,61	0,17
DQO (mg L⁻¹)	6,61	2,52	0,38

Tabela 6- Resultados obtidos para os 10 parâmetros para o ponto 4.

			(conclusão)
DBO (mg L⁻¹)	1,81	1,01	0,56
OD (mg L⁻¹)	7,50	0,48	0,06
NTK (mg L⁻¹)	1,00	0,63	0,63
Proteínas (mg L⁻¹)	0,57	0,34	0,59
Carboidratos (mg L⁻¹)	0,89	0,83	0,93
Lipídios (mg L⁻¹)	0,40	0,56	1,40
PT (mg L⁻¹)	0,71	0,42	0,59
PO (mg L⁻¹)	0,24	0,31	1,29

Tabela 7- Resultados obtidos para os 10 parâmetros para o ponto 5.

Parâmetro	Média	Desvio Padrão	Coefficiente de Variação
Temperatura (°C)	20,77	3,44	0,16
DQO (mg L⁻¹)	5,86	1,27	0,21
DBO (mg L⁻¹)	2,55	0,96	0,37
OD (mg L⁻¹)	7,14	0,48	0,06
NTK (mg L⁻¹)	1,64	0,89	0,54
Proteínas (mg L⁻¹)	0,60	0,45	0,75
Carboidratos (mg L⁻¹)	0,72	0,50	0,69
Lipídios (mg L⁻¹)	0,36	0,40	1,11
PT (mg L⁻¹)	0,58	0,30	0,52
PO (mg L⁻¹)	0,16	0,13	0,78

Uma maneira de se expressar a variabilidade dos dados tirando a influência da ordem de grandeza da variável é através do coeficiente de variação. Ele é uma medida do grau da dispersão das variáveis e é dado pelo desvio padrão dividido pela média (VIEIRA, 1980).

Praticamente todos os parâmetros apresentaram altos coeficientes de variação, que indicam a inconstância dos valores das variáveis ao longo do tempo,

sendo os maiores coeficientes obtidos para os parâmetros PO e lipídios. Em alguns pontos e coletas, esses parâmetros foram obtidos em altas concentrações e em outros, valores algum de concentração. Em relação aos lipídios, a técnica utilizada foi a descrita por Postman e Stroes (1968) que se mostrou eficiente na determinação de lipídios em águas residuais (BLUNDI; GADÊLHA, 2001; PICANÇO; GIANOTTI; BLUNDI, 2000), o que pode não ter ocorrido neste trabalho, pois essa substância pode estar dispersa de maneira variável corroborando para o grande coeficiente de variação dos lipídios. Dentre outros fatores que podem ter contribuído, poderíamos citar a baixa solubilidade desses compostos em água e menor taxa de degradação pelos microrganismos, fazendo com que em alguns pontos os mesmos fossem mais facilmente quantificados do que em outros. Já a alta dispersão das concentrações de PO, proveniente de dejetos de animais ou esgotos domésticos, pode ser dada pela variabilidade na tendência do mesmo em ser convertido a ortofosfatos inorgânicos pela decomposição bacteriana, que são as formas mais estáveis e assimiláveis pelos microrganismos (SURAMPALLI *et al.*, 1997; ESTEVES, 1998; VON SPERLING, 2005). Os menores coeficientes de variação foram obtidos para a temperatura e OD em todos os pontos de coleta, mostrando-se estáveis ao longo das coletas.

4.1.1 OD e Temperatura

Os valores de OD médio, representados na Tabela 8 permaneceram na faixa de 4,71 a 7,50 mg L⁻¹, no entanto, apenas os pontos 1, 3 e 4 apresentaram diferença significativa, ou seja, estatisticamente não houve diferença na concentração de OD entre os pontos 1 e 2 e também entre os pontos 4 e 5. Para os valores de temperatura houve diferença estatística apenas para o ponto 3, os quais são mostrados na tabela.

Tabela 8- Valores de OD para os 5 pontos amostrais.

	OD (mg L ⁻¹)	T água (°C)
Ponto 1	6,04 ± 0,96 ^b	20,59 ± 3,03 ^b
Ponto 2	6,54 ± 0,50 ^b	20,81 ± 3,28 ^b
Ponto 3	4,71 ± 1,46 ^a	21,47 ± 3,37 ^a
Ponto 4	7,50 ± 0,48 ^c	20,84 ± 3,61 ^b
Ponto 5	7,14 ± 0,48 ^c	20,77 ± 3,44 ^b

Médias seguidas da mesma letra, na mesma coluna, não diferiram significativamente pelo teste Scott- Knott ($p \leq 0,05$).

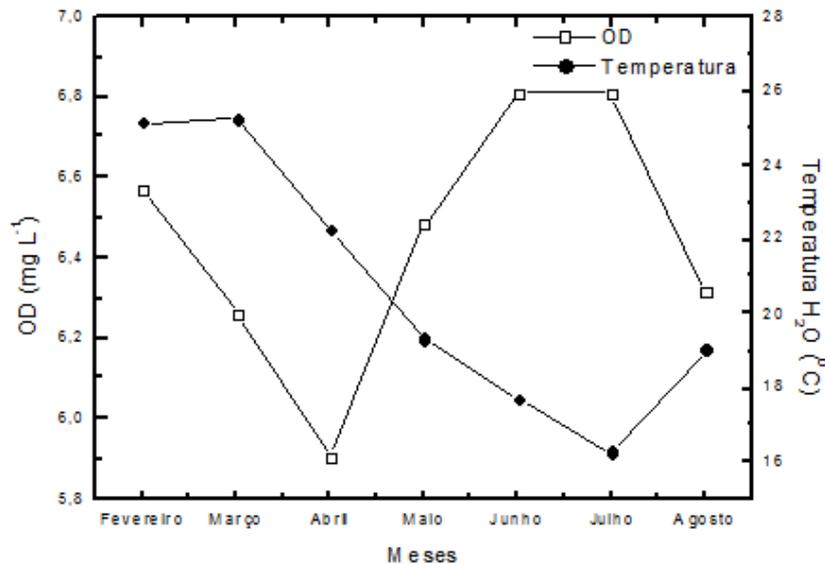
Os pontos 1 e 2 localizados respectivamente no Arroio Pilão de Pedra e Rio Verde, apresentaram concentrações entre 6,04 e 6,54 mg L⁻¹, não sendo diferenças significativas. O Arroio Pilão de Pedra nasce na região central de Ponta Grossa e se desloca por locais que apresentam alta densidade demográfica e deficiência no sistema de coleta de esgotos, mas ao chegar ao ponto 1, o arroio não sofre modificações. Já o Rio Verde se desloca pela área rural e adentra a periferia de Ponta Grossa com parte de suas margens ocupadas por habitações e outros empreendimentos, chegando ao ponto 2 com a mesma característica do ponto 1.

No ponto 3, localizado no Rio Verde, é lançado o efluente da ETE SANEPAR, justificando o decréscimo significativo de OD. Essa mesma situação foi verificada a jusante da ETE Araras (MAGINI; CHAGAS, 2003), com valores inferiores a 4 mg L⁻¹. Os autores concluem que estes valores são reflexos do despejo dos efluentes da ETE de Araras a qual possui precário sistema de tratamento e frequentemente apresenta problemas de funcionamento, permitindo que esgoto bruto seja despejado no curso do ribeirão. Estações de tratamento com o mesmo perfil da ETE SANEPAR, que apresentam um tratamento primário, secundário e auxiliar, foram estudadas por Lima e Costa (2011) e os mesmos descrevem que a eficiência de retenção da matéria orgânica é de apenas 45% na época das análises.

O ponto 4 juntamente com o ponto 5 situados no Rio Pitanguí, exibiram as maiores concentrações de OD. De acordo com Cox (2003), em rios como o Pitanguí podem ser encontrados altos valores de OD, pois apresentam pequenas quedas e corredeiras somadas a um volume maior de água, gerando uma maior turbulência e facilitando sua aeração.

A concentração de OD tende a ser inversamente proporcional à temperatura, pois quanto maior a temperatura, menor a quantidade de gases dissolvidos e a última, por sua vez, têm uma grande influência no metabolismo microbiano, afetando as taxas de estabilização da matéria orgânica (VON SPERLING, 2005). Na Figura 17, nos meses de menor temperatura (junho e julho) observaram-se as maiores concentrações de OD. Nos meses de abril foram determinados altos valores de DQO e NTK para alguns pontos de amostragem justificando a queda de OD e perda do padrão com a temperatura. Varol *et al.* (2011); Mandal; Upadhyay e Hasan (2010) obtiveram valores mais altos de OD no inverno e os justificaram pela diminuição da temperatura, com as menores concentrações de OD no local onde as águas recebem esgotos domésticos e residenciais parcialmente e não tratados.

Figura 17- Relação entre OD médio e temperatura média de todos os pontos nos meses em estudo.



Normalmente, as diferenças de temperatura detectadas entre os pontos de coleta refletem as variações das condições ambientais. Comparando as médias anuais entre os pontos, percebe-se uma pequena variação da temperatura da água entre eles, entretanto esta diferença não é significativa, exceto no ponto 3. No caso desse ponto, seu valor esteve acima dos demais em todas as coletas realizadas e isso pode ser explicado pelo aporte do efluente da ETE, onde o mesmo sai da estação com uma temperatura mais elevada pelo tempo de residência e presença

de bactérias aeróbias nesta última fase de tratamento, que consiste em uma lagoa de polimento.

4.1.2 DQO, DBO, Proteínas, Carboidratos e Lipídios

Na Tabela 9, estão os valores médios de DQO, DBO, proteínas, carboidratos e lipídios com seus respectivos desvios padrão e significância estatística.

Tabela 9- Valores de DQO, DBO, proteínas, carboidratos e lipídios para os 5 pontos amostrais.

	DQO (mg L ⁻¹)	DBO (mg L ⁻¹)	Proteínas (mg L ⁻¹)	Carboidratos (mg L ⁻¹)	Lipídios (mg L ⁻¹)
Ponto 1	8,93 ± 3,26 ^b	3,85 ± 1,66 ^b	0,83 ± 0,54 ^b	1,33 ± 0,82 ^b	0,38 ± 0,42 ^a
Ponto 2	5,04 ± 2,25 ^c	3,40 ± 1,80 ^b	0,76 ± 0,37 ^b	0,69 ± 0,61 ^c	0,44 ± 0,48 ^a
Ponto 3	10,99 ± 3,56 ^a	8,75 ± 3,42 ^a	1,39 ± 0,54 ^a	1,88 ± 0,95 ^a	0,47 ± 0,45 ^a
Ponto 4	6,61 ± 2,52 ^c	1,81 ± 1,01 ^c	0,57 ± 0,34 ^c	0,89 ± 0,83 ^c	0,40 ± 0,56 ^a
Ponto 5	5,86 ± 1,27 ^c	2,55 ± 0,96 ^c	0,60 ± 0,45 ^c	0,72 ± 0,50 ^c	0,36 ± 0,40 ^a

Médias seguidas da mesma letra por coluna, não diferiram significativamente pelo teste Scott- Knott ($p \leq 0,05$).

Em termos estatísticos os pontos 1 e 2 são iguais, excetuando DQO e carboidratos, e isto pode ser explicado pela distância da fonte de contaminação em relação aos pontos de amostragem. No ponto 1 esta fonte é mais intensa e distante, permitindo com que a matéria orgânica de fácil degradação seja reduzida, atingindo valores de DBO semelhantes ao ponto 2. No ponto 2 temos uma redução no aporte de contaminantes em uma região que se apresenta mais próxima ao ponto de amostragem e isto se reflete em valores menores e semelhantes de DQO e DBO, respectivamente, nesses dois pontos. Em relação aos valores de carboidratos dos pontos 1 e 2, pode-se observar uma degradação mais intensa em comparação com as outras biomoléculas.

O ponto 3, estatisticamente é o que apresenta os maiores valores em relação aos outros pontos de coleta. Em termos de DQO e DBO também pode-se destacar uma maior proximidade entre os valores, o que caracteriza a presença de matéria orgânica facilmente degradável por microrganismos, mas que não foram retidos na ETE. A presença de matéria orgânica facilmente biodegradável no

manancial faz com que haja um alto consumo de OD pelos organismos decompositores, o que se confirma pelos baixos valores detectados (BRAGA *et al.*, 2005).

A concentração de carboidratos no ponto 3, e em todos os outros pontos, foi maior que a encontrada por Ochiai *et al.* (1988) no Rio Tama, Holanda na faixa de 0,25 a 0,64 mg L⁻¹, com a maior parte dos carboidratos sendo polímeros de glicose. No Rio Trinity, Texas, monossacarídeos foram encontrados entre 80 a 90% do total de carboidratos analisados e isso se deve aos produtos de decomposição de folhas de plantas ou outros compostos liberados nas águas superficiais (HUNG; WARNKEN; SANTOSCHI, 2005).

As proteínas apresentaram valores estatisticamente distintos para o ponto 3, mas não para os demais pontos. Gorini *et al.* (2011) verificaram que no efluente tratado de uma ETE, a concentração de proteínas foi de 29% do total da DQO e a concentração de carboidratos foi de apenas 8%. Isto se deve à composição e à taxa de degradação, que no caso das proteínas foi mais lenta. De acordo com os autores, as taxas de degradação em ambientes aquáticos e ETEs desse perfil devem ser semelhantes, por que a composição dos dois sistemas é similar. No presente estudo, a concentração das proteínas não diferiu estatisticamente na maioria dos pontos, sugerindo que a taxa de degradação dessas substâncias foi mais lenta que a dos carboidratos.

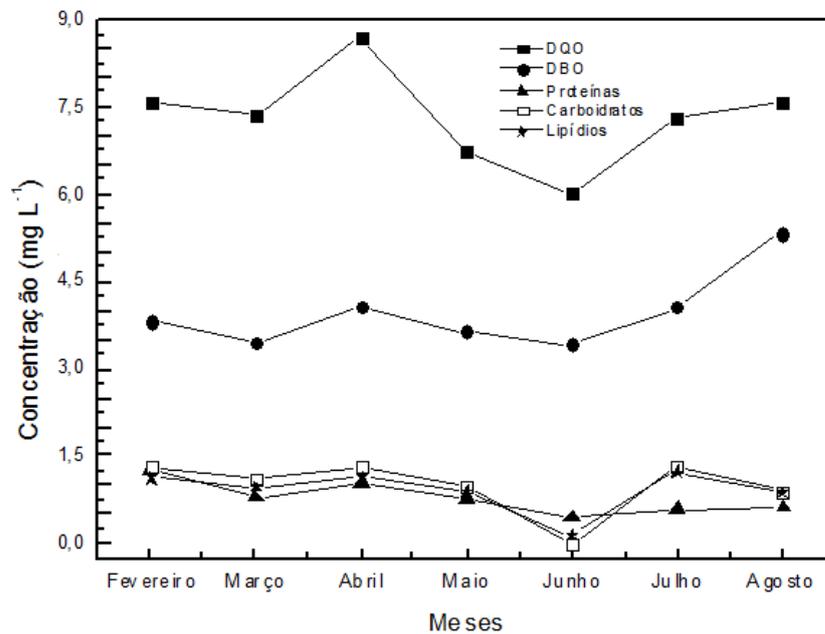
Os lipídios foram determinados em menor proporção, sem apresentar diferenças estatísticas entre os pontos de amostragem. Isso pode ser justificado pelo método utilizado, que pode não ter sido eficiente para amostras de águas superficiais. Além disso, para o ponto 3, a ausência de concentrações significativas de lipídios pode ser explicada pela retenção desses compostos nas estações de tratamento. Uma ETE semelhante à localizada no ponto amostral foi estudada por Orssatto; Hemes e Vilas Boas (2010), na qual a eficiência de remoção dos óleos de uma maneira geral foi acima de 70%, mas em certo período a mesma conseguiu reter aproximadamente 99% do teor de ácidos graxos.

Os pontos 4 e 5 apresentaram valores de DQO, DBO, proteínas, carboidratos e lipídios iguais estatisticamente, ou seja, provavelmente o deságue do Rio Verde não alterou de maneira significativa a qualidade das águas do Rio Pitangui no ponto de amostragem, como observado na Tabela 9. Os valores DQO e

DBO para o ponto 4 se mostraram distantes, indicando presença de matéria orgânica parcialmente biodegradável ou que as fontes de contaminação podem estar distantes desse ponto.

Considerando as médias dos parâmetros analisados, outra relação que pode ser observada foi a dependência que ocorreu entre DQO, DBO, proteínas, carboidratos e lipídios, mostrada na Figura 18.

Figura 18- Valores médios de DQO, DBO, proteínas, carboidratos e lipídios nos meses em estudo.



Durante o período estudado, observou uma tendência na correlação entre os parâmetros na maioria dos meses, ou seja, houve uma variação proporcional na concentração dessas substâncias com a DQO e DBO.

4.1.3 NTK

Na Tabela 10, estão os valores de NTK médios para os pontos de amostragem, com seus respectivos desvios padrão e significância estatística. As concentrações de NTK são dadas pela soma de nitrogênio orgânico e $N-NH_4^+$.

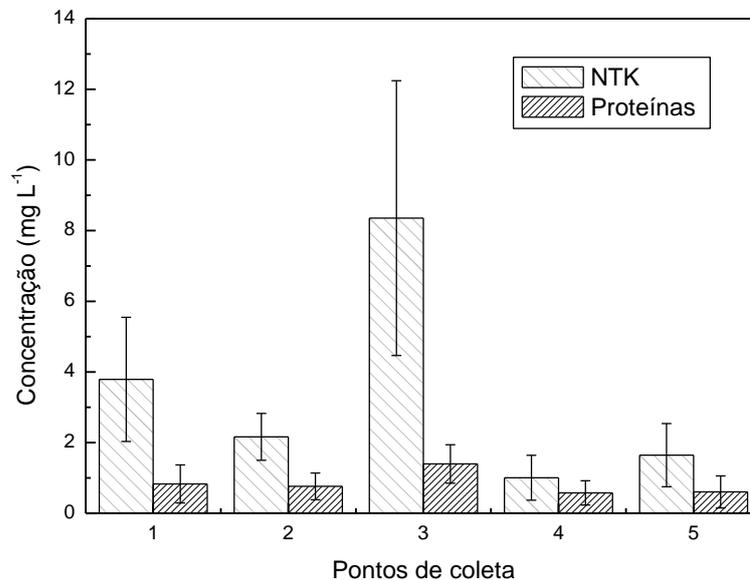
Tabela 10- Valores de NTK para os 5 pontos amostrais.

	NTK (mg L ⁻¹)
Ponto 1	3,79 ± 1,71 ^b
Ponto 2	2,16 ± 0,66 ^c
Ponto 3	8,35 ± 3,89 ^a
Ponto 4	1,00 ± 0,63 ^c
Ponto 5	1,64 ± 0,89 ^c

Médias seguidas da mesma letra não diferiram significativamente pelo teste Scott- Knott ($p \leq 0,05$).

Os dados mostram que houve diferença estatística entre os pontos 1, 2, 3 e 4 e entre os pontos 4 e 5 isso não pode ser observado. Comparando os dados de proteínas e NTK (Figura 19), observou que os valores das últimas foram menores, indicando que uma parte variável do NTK se refere a $N-NH_4^+$. Essa colocação é apenas uma estimativa, já que nem todo nitrogênio orgânico é caracterizado como proteína, mas grande parte dele é constituída pelas mesmas (WESTGATE; PARK, 2010).

Figura 19- Relação entre os valores de NTK médio e proteínas média para os cinco pontos amostrais.



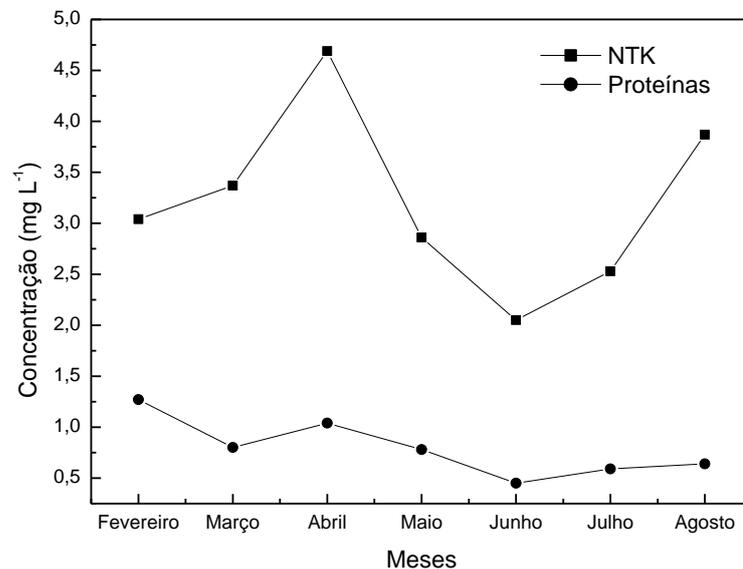
Do ponto 1 ao ponto 2 houve uma queda na concentração de NTK, mas a concentração de proteínas permaneceu constante, sugerindo que parte do $N-NH_4^+$ foi oxidado a outras formas como NO_2^- e NO_3^- . Zeilhofer; Lima e Lima (2006) descrevem que a redução de NTK na estação de amostragem no Rio Cuiabá não

deve necessariamente ser interpretada como uma diminuição da carga total de nitrogênio, pois há a ocorrência de processos de nitrificação.

No ponto 3 os valores de NTK atingiram aproximadamente quatro vezes do valor do ponto anterior, enquanto que os valores de proteínas tiveram um ligeiro aumento com o N-NH_4^+ predominando, devido à poluição pontual da ETE. Westgate e Park (2010) relataram que em uma ETE presente no Rio Connecticut, no oeste de Massachusetts, houve um decréscimo de apenas 25% de N-NH_4^+ , do tratamento primário ao secundário. Lima e Costa (2011) encontraram altos níveis de redução de N-NH_4^+ em ETE semelhante à estudada, mas a concentração que sai da estação ainda permanece alta, na faixa de 10 mg L^{-1} , valores próximos aos obtidos para o ponto 3.

Com relação à dependência entre os parâmetros, a mesma está mostrada na Figura 20.

Figura 20- Relação entre os valores médios de NTK e proteínas nos meses em estudo.



Na figura acima, pode observar uma tendência de correlação entre os parâmetros, mas não foi encontrado um padrão regular nas variações em função da sazonalidade. Lu *et al.* (2010) não conseguiram observar uma variação sazonal distinta nos níveis de nitrogênio total e N-NH_4^+ no Rio Tang, China, durante o período de análise. Jang *et al.* (2010) também não encontraram variação sazonal nos valores de nitrogênio inorgânico no interior da baía de Masan, Coreia, e

justificaram o fato pelo lançamento de fontes de nitrogênio provenientes dos rios que deságuam na baía, devido ao grande complexo industrial que há ao redor da mesma.

4.1.4 PT e PO

Os valores de PT e PO mostrados na Tabela 11, variaram entre 0,58 a 1,39 mg L⁻¹ e 0,16 a 0,35 mg L⁻¹, respectivamente, mas somente PT apresentou diferença significativa no ponto 3.

Tabela 11- Valores de PT e PO para os 5 pontos amostrais .

	PT (mg L ⁻¹)	PO (mg L ⁻¹)
Ponto 1	0,71 ± 0,30 ^b	0,24 ± 0,20 ^a
Ponto 2	0,63 ± 0,34 ^b	0,20 ± 0,20 ^a
Ponto 3	1,39 ± 0,72 ^a	0,35 ± 0,60 ^a
Ponto 4	0,71 ± 0,42 ^b	0,23 ± 0,31 ^a
Ponto 5	0,58 ± 0,30 ^b	0,16 ± 0,13 ^a

Médias seguidas da mesma letra não diferiram significativamente pelo teste Scott- Knott (P<0,05).

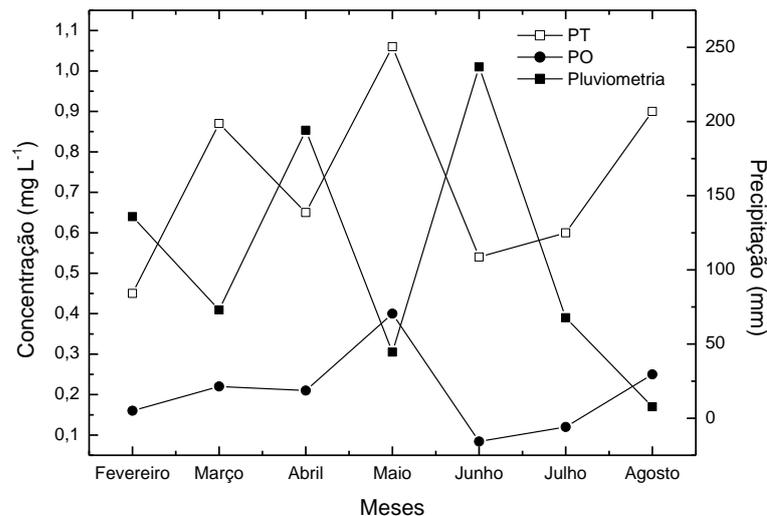
O fósforo pode ser originado naturalmente na bacia, por meio da dissolução de rochas e da decomposição da matéria orgânica; e também por influência antrópica pela descarga de despejos domésticos, industriais e de fertilizantes (ESTEVES, 1998).

Nos pontos 1 e 2 as principais fontes de fósforo de origem antrópica são as difusas, provenientes de esgoto doméstico e fertilizantes. No ponto 3 a principal fonte é de origem pontual, que é dada pelo lançamento de efluentes da ETE. Nos pontos 4 e 5 tem-se novamente as fontes de origem difusas, principalmente as provenientes das áreas agrícolas ao redor dos pontos. As fontes naturais de fósforo podem ser dadas pela recirculação desses nutrientes por meio da decomposição de matéria orgânica e trocas entre o sedimento e a água (ZHAO *et al.*, 2009). Jarvie; Neal e Withers (2006) monitoraram 54 pontos em um rio do Reino Unido e os dados indicaram que as fontes pontuais de fósforo, como o despejo de esgoto, forneceram

um maior risco de eutrofização do que fontes difusas, como as perdas de fósforo devido a áreas agrícolas.

Outra relação obtida foi com a pluviometria e a mesma está mostrada na Figura 21.

Figura 21- Relação entre os valores de PT médio, PO médio e pluviometria nos meses em estudo.



Nos meses de março, maio, julho e agosto foram observados um aumento das concentrações de PT e PO, com as menores médias de precipitações pluviométricas (73,0 mm; 44,6 mm; 67,6 mm e 7,7 mm respectivamente) e uma queda nos valores de PT e PO nos meses de abril e junho, que apresentaram as maiores médias de precipitações pluviométricas (135,9 mm e 236,8 mm respectivamente) (INSTITUTO DAS ÁGUAS, 2012). Estudos feitos por Sigleo e Frick (2007) no rio Yaquin (USA), também constataram as maiores concentrações de fósforo durante o período de menor precipitação. Maiores quantidades de chuva podem ajudar a diminuir a concentração de nutrientes por meio da diluição e redução do tempo de residência da água e, em meses nos quais a quantidade de chuva é menor, os valores de fósforo podem aumentar devido à concentração desses nutrientes nos cursos.

4.2 Correlações entre os parâmetros nos pontos de amostragem

Os resultados apresentados são referentes a cada ponto e as matrizes de Pearson obtidas foram para os 10 parâmetros: temperatura da água, DQO, DBO, OD, NTK, proteínas, carboidratos, lipídios, PT e PO. Os valores apresentados em negrito foram estatisticamente significativos a $p \leq 0,01$ com 99% de significância.

4.2.1 Ponto 1

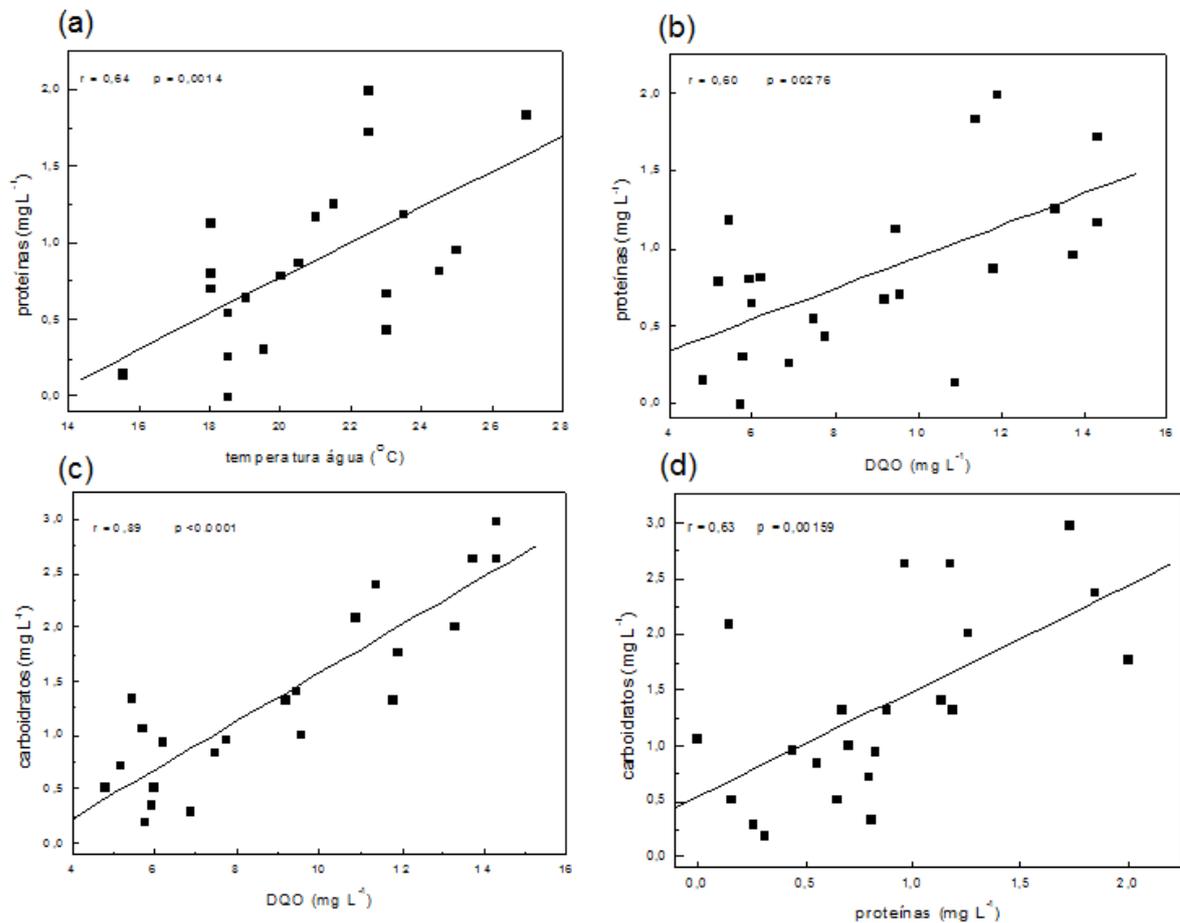
Na Tabela 12 está apresentada a matriz de Pearson para o ponto 1.

Tabela 12- Matriz de Pearson para o ponto 1.

	Táguas	DQO	DBO	OD	NTK	Prot.	Carb.	Lip.	PT	PO
Táguas	1									
DQO	0,36	1								
DBO	0,03	0,23	1							
OD	-0,41	-0,42	0,04	1						
NTK	0,39	0,48	0,24	-0,71	1					
Prot.	0,64	0,60	0,48	-0,49	0,57	1				
Carbo	0,48	0,89	0,18	-0,39	0,47	0,63	1			
Lipi.	-0,28	-0,32	-0,19	0,30	-0,26	-0,23	-0,39	1		
PT	-0,17	-0,14	-0,18	0,09	-0,10	-0,25	-0,14	0,59	1	
PO	-0,13	0,00	0,20	0,19	-0,02	-0,10	0,05	0,30	0,81	-0,13

As correlações obtidas entre temperatura e proteínas ($r = 0,64$), proteínas e DQO ($r = 0,60$), carboidratos e DQO ($r = 0,89$) e proteínas e carboidratos ($r = 0,63$) estão mostradas na Figura 22.

Figura 22- Correlações entre (a) temperatura e proteínas, (b) proteínas e DQO, (c) carboidratos e DQO e (d) proteínas e carboidratos no ponto 1.



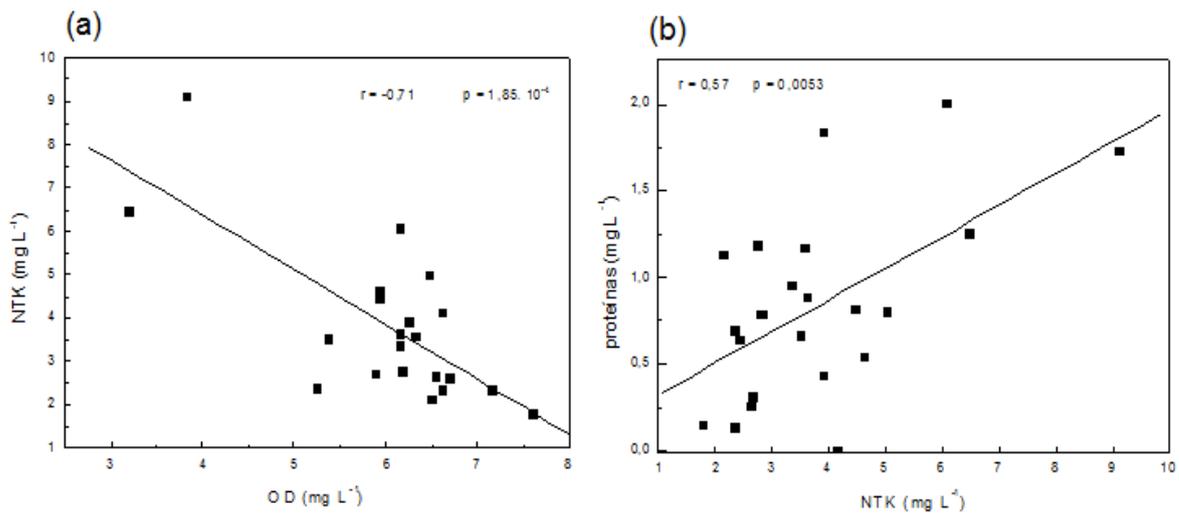
Na figura se observa que o aumento de temperatura é acompanhado da elevação de valores de parâmetros como proteínas, carboidratos e DQO, o que pode ser indicativo da elevação da produtividade biológica do ecossistema, como algas, bactérias, fungos, dentre outros. Quando há um aumento de temperatura, os microrganismos tendem a se replicar com maior intensidade, sintetizando principalmente proteínas e contribuindo assim para o aumento de DQO. Segundo Rao; Yamakanamardi e Mallaiah (2009), a temperatura é um fator ambiental que pode restringir o crescimento de bactérias. Freese; Karsten e Schumann (2006) observaram um aumento da população bacteriana em meses mais quentes no Rio Warnow, Alemanha, e obtiveram uma correlação significativa entre esses parâmetros pelo coeficiente de Spearman, que é dado pela geração de uma matriz similar a de Pearson.

O OD foi correlacionado negativamente com NTK ($r = -0,71$), provavelmente pela tendência na oxidação do mesmo a outras formas de nitrogênio, como NO_2^- ,

NO_3^- (Figura 23a). Hu *et al.* (2012), também observaram uma forte correlação negativa entre OD e N-NH_4^+ pelo coeficiente de Spearman. De acordo com Surampalli *et al.* (1997), a concentração de OD é um dos principais parâmetros na cinética da nitrificação e a sua velocidade máxima ocorre em concentrações de OD maiores que 2 mg L^{-1} .

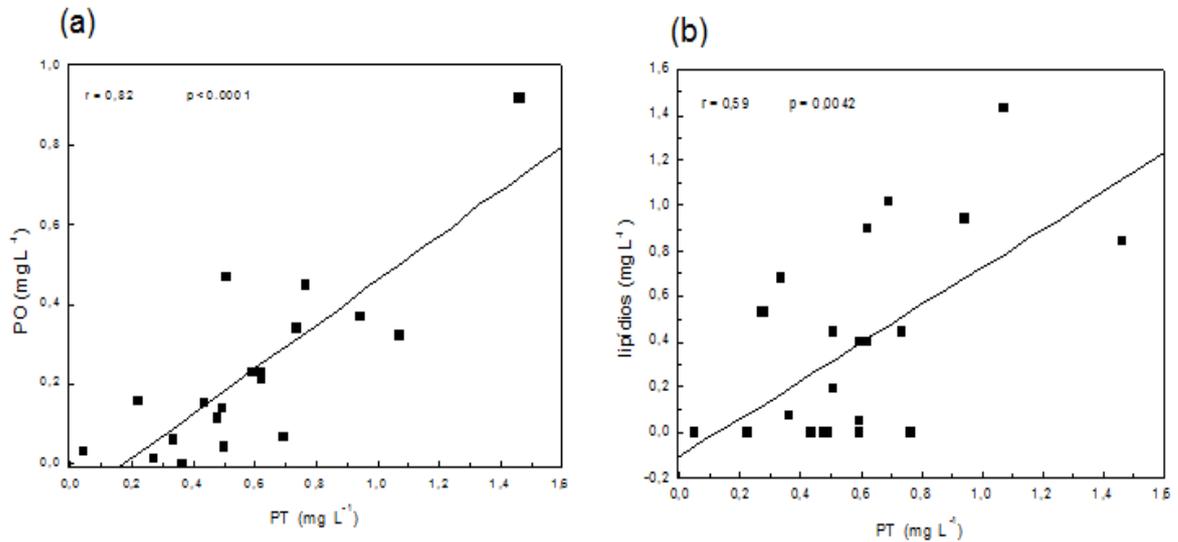
Concentrações de proteínas foram correlacionadas positivamente com concentrações de NTK ($r = 0,57$) (Figura 23b). Essa elevação da quantidade de proteínas pode ter sido dada por fontes difusas de NTK, pelo aumento da produtividade ou fixação biológica. Algumas bactérias e algas, como algumas cianobactérias, têm a capacidade de fixar o nitrogênio atmosférico, o que contribui para o aumento de NTK e, conseqüentemente, de proteínas.

Figura 23- Correlações entre (a) OD e NTK e (b) NTK e proteínas no ponto 1.



As correlações obtidas entre PT e PO ($r = 0,81$), lipídios e PT ($r = 0,59$) estão na Figura 24.

Figura 24- Correlações entre (a) PT e PO e (b) PT e lipídios no ponto 1.



Os valores de PT foram correlacionados positivamente com os valores de PO, resultantes do aporte e, possivelmente, do crescimento biológico. Outra observação foi a relação entre lipídios e PT indicando a formação de organismos pela presença principalmente de fosfolipídios, que são os componentes de maior abundância das membranas citoplasmáticas (MADIGAN; MARTINKO; PARKER, 2004).

Para Wu; Schmalz e Fohrer (2011), a variação da comunidade fitoplantônica em um rio da Alemanha foi afetada principalmente por parâmetros físico- químicos como temperatura da água, PT e nitrogênio inorgânico. Já no Rio Tamisa (Reino Unido), fatores como a temperatura e a luminosidade apresentaram maior influência no crescimento fitoplantônico do que variações nas concentrações de PT (BOWES, *et al.*, 2012).

4.2.2 Ponto 2

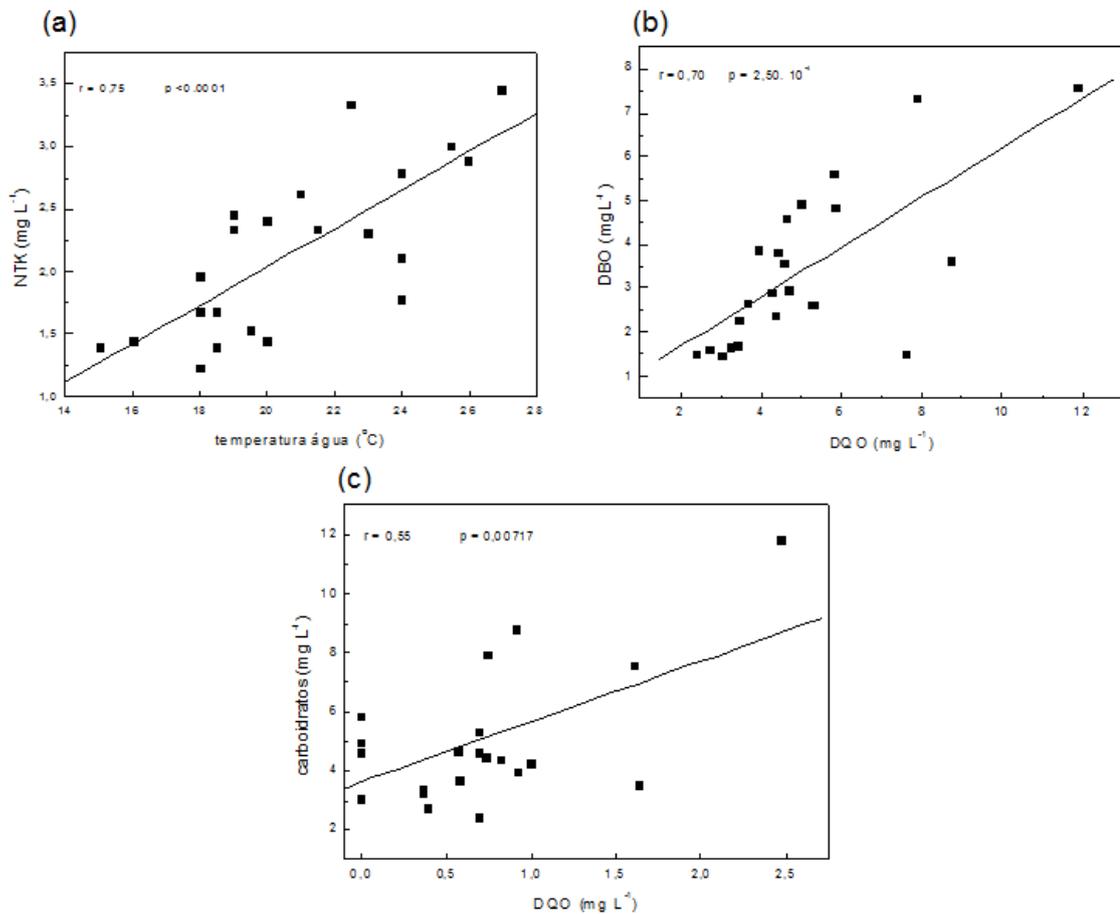
Na Tabela 13 está a matriz de Pearson obtida para o ponto 2.

Tabela 13- Matriz de Pearson para o ponto 2.

	Táguas	DQO	DBO	OD	NTK	Prot.	Carb.	Lipi.	PT	PO
Táguas	1									
DQO	-0,07	1								
DBO	-0,33	0,70	1							
OD	-0,35	-0,28	-0,44	1						
NTK	0,75	-0,02	-0,03	-0,47	1					
Prot.	0,04	0,04	0,01	0,21	0,15	1				
Carbo.	-0,19	0,55	0,18	-0,01	-0,17	0,19	1			
Lipi.	-0,46	-0,13	-0,01	0,35	-0,23	-0,17	0,01	1		
PT	-0,08	0,07	0,08	-0,21	-0,19	-0,59	-0,15	-0,10	1	
PO	-0,12	-0,10	0,00	-0,03	-0,12	-0,50	-0,25	-0,09	0,82	1

As correlações obtidas entre DBO e DQO ($r = 0,70$), NTK e temperatura ($r = 0,75$) e carboidratos e DQO ($r = 0,55$) estão na Figura 25.

Figura 25- Correlações entre (a) temperatura e NTK, (b) DQO e DBO e (c) DQO e carboidratos no ponto 2.



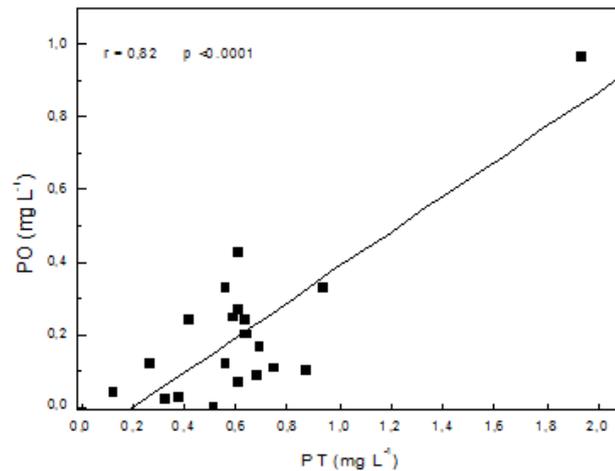
A correlação positiva obtida entre temperatura e NTK pode ser consequência da decomposição da matéria orgânica. Com o aumento de temperatura, as concentrações de N-NH_4^+ representadas por NTK podem aumentar por decomposição de proteínas. A produtividade biológica possivelmente não é uma fonte significativa de NTK, já que não se observa relação entre proteínas, temperatura e NTK.

Larson e Farber (2010) descrevem que há várias maneiras de duas variáveis estarem correlacionadas: 1) a relação direta de causa e efeito; 2) uma relação reversa de causa e efeito; 3) a presença de uma terceira variável e 4) a correlação ser ao acaso ou uma coincidência. No caso da relação positiva entre NTK e temperatura ser dada pela decomposição de proteínas, a mesma caracteriza-se como a terceira.

Nesse ponto, também pode-se correlacionar DQO e DBO como sendo um reflexo da presença de matéria orgânica facilmente biodegradável oriunda de fonte de contaminação próxima ao ponto de amostragem.

Na Figura 26 está a correlação positiva encontrada entre PT e PO ($r = 0,82$).

Figura 26- Correlação entre PT e PO no ponto 2.



Esta correlação foi resultante do aporte por fontes difusas e crescimento biológico.

Neste ponto, pela matriz de Pearson, as concentrações de PT e proteínas foram correlacionadas negativamente e segundo Larson e Farber (2010), essa correlação pode ser inversa, ao acaso, ou ainda ser considerada uma terceira variável influente. As proteínas podem englobar substâncias (enzimas, por exemplo) fosforiladas presentes nos microrganismos e fitoplâncton, gerando uma correlação positiva, ou ainda podem quando parcialmente degradadas, reagir novamente com fosfatos livres, gerando uma correlação negativa. O fato de duas variáveis ou parâmetros serem correlacionadas, algumas vezes não implica uma relação causa e efeito entre elas. Um estudo mais detalhado é usualmente necessário para determinar se há uma relação causal entre os parâmetros (LARSON; FARBER, 2010).

4.2.3 Ponto 3

Na Tabela 14 está a matriz de Pearson obtida para o ponto 3.

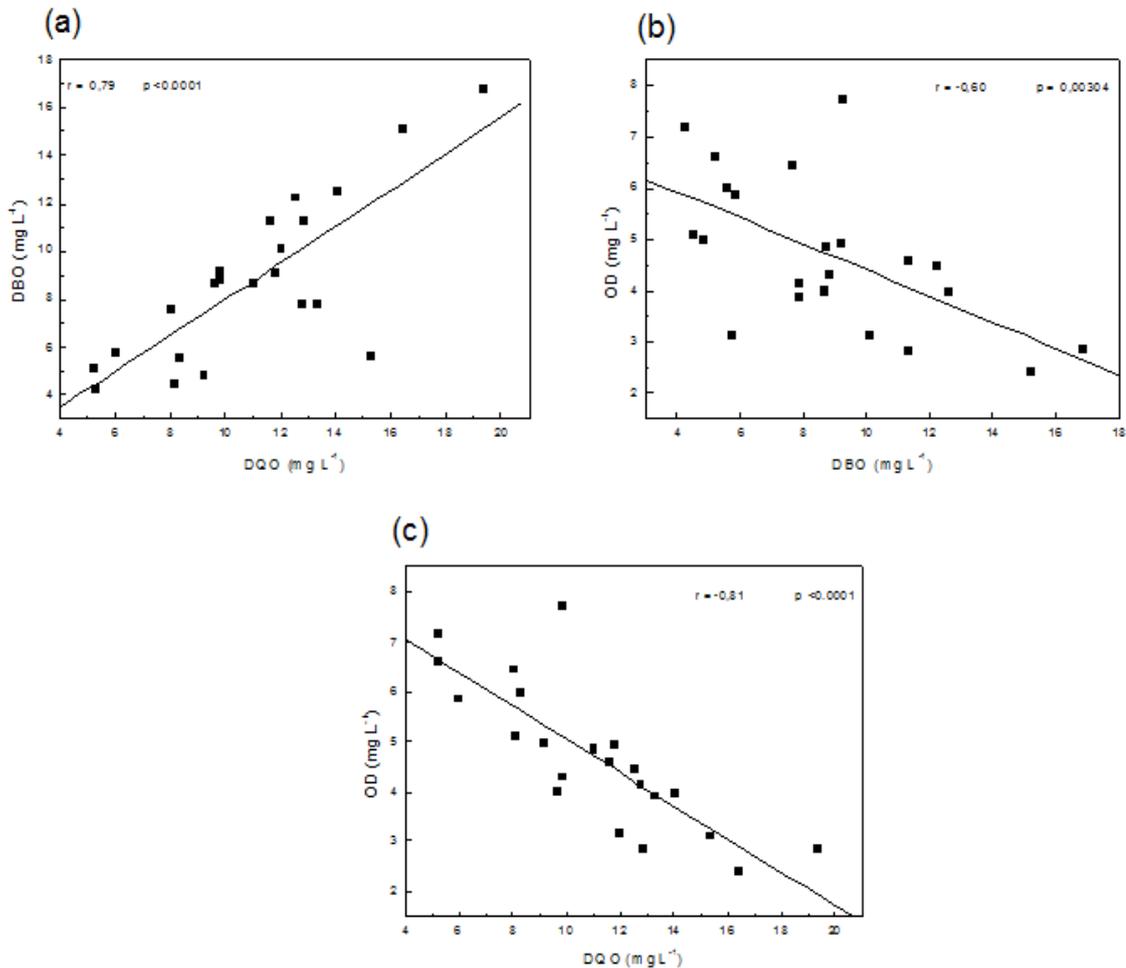
Tabela 14- Matriz de Pearson para o ponto 3.

	Tágua	DQO	DBO	OD	NTK	Prot.	Carb.	Lip.	PT	PO
Tágua	1									
DQO	-0,02	1								
DBO	-0,04	0,79	1							
OD	0,19	-0,81	-0,60	1						
NTK	-0,06	0,97	0,80	-0,81	1					
Prot.	0,34	0,70	0,67	-0,47	0,70	1				
Carb.	0,20	0,66	0,69	-0,47	0,66	0,72	1			
Lipi.	-0,14	0,03	-0,02	-0,20	0,08	0,15	0,03	1		
PT	-0,11	-0,05	0,11	-0,00	0,07	0,03	-0,09	0,12	1	
PO	-0,09	-0,26	-0,16	0,31	-0,20	-0,18	-0,22	0,12	0,75	1

Em comparação aos pontos 1 e 2 vistos anteriormente, no ponto 3 não houve correlação relevante entre a temperatura e os outros parâmetros. Esse resultado é consequência da grande concentração de carga orgânica que é lançada da ETE no ponto de amostragem.

As correlações obtidas entre DBO e DQO ($r = 0,79$), OD e DBO ($r = -0,60$), OD e DQO ($r = -0,81$) estão mostradas na Figura 27.

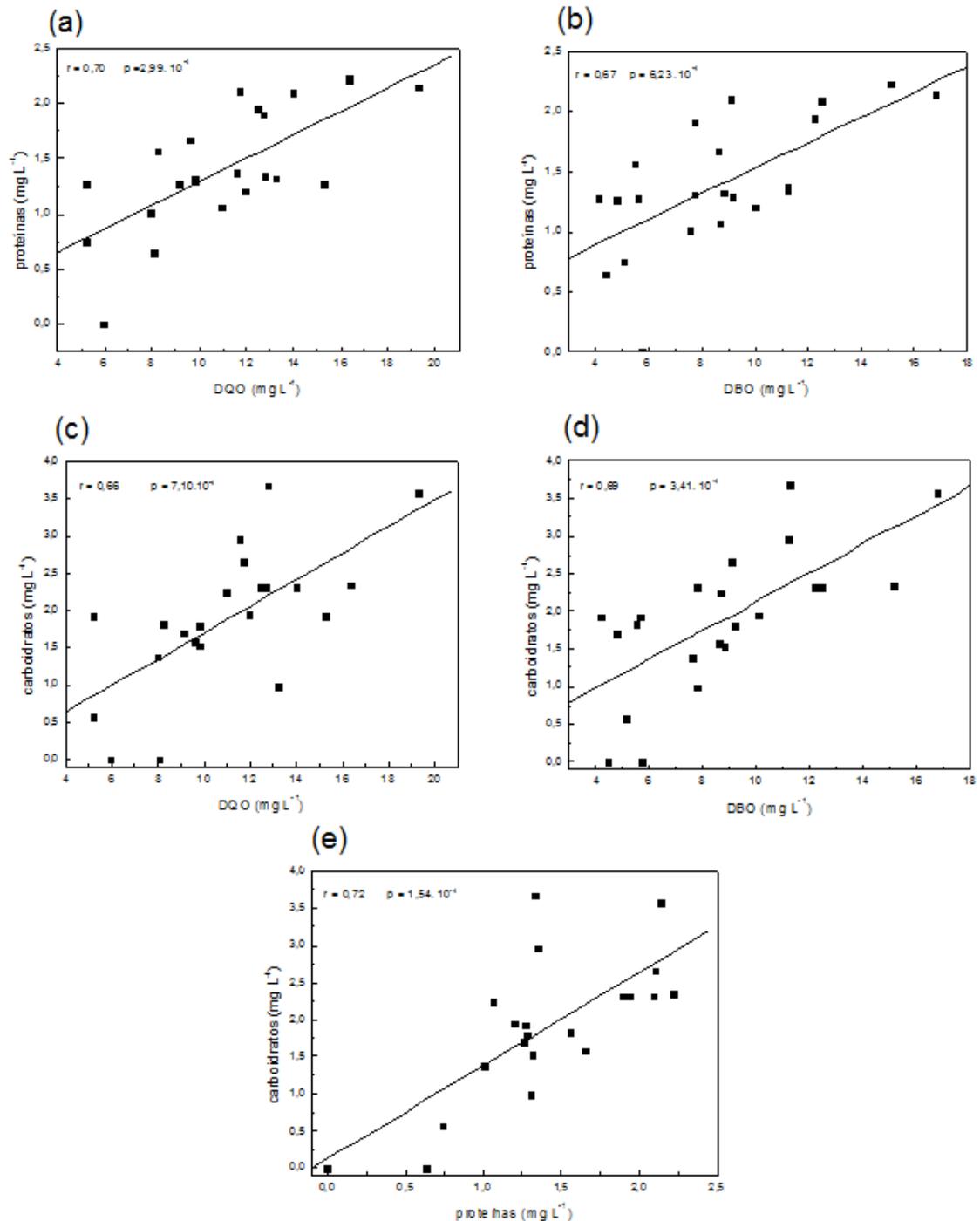
Figura 27- Correlações entre (a) DQO e DBO, (b) DBO e OD e (c) DQO e OD no ponto 3.



No ponto 3, foi possível correlacionar os parâmetros DQO e DBO. Esse resultado é reflexo da presença de matéria orgânica facilmente biodegradável. Com relação ao OD, o mesmo foi correlacionado negativamente aos parâmetros DQO e DBO. Com o aumento da DQO e DBO pela presença de matéria orgânica, as taxas de oxidação biológica crescem resultando em um maior consumo de oxigênio dissolvido (SAWYER; MCCARTY, 1994). Ahipathy e Puttaiah (2006) obtiveram resultados similares com correlações negativas entre OD e DQO; OD e DBO e correlação positiva entre DBO e DQO em um rio da Índia.

As correlações obtidas entre proteínas e DQO ($r = 0,70$), proteínas e DBO ($r = 0,67$) carboidratos e DQO ($r = 0,66$), carboidratos e DBO ($r = 0,69$) e proteínas e carboidratos ($r = 0,72$) estão mostradas na Figura 28.

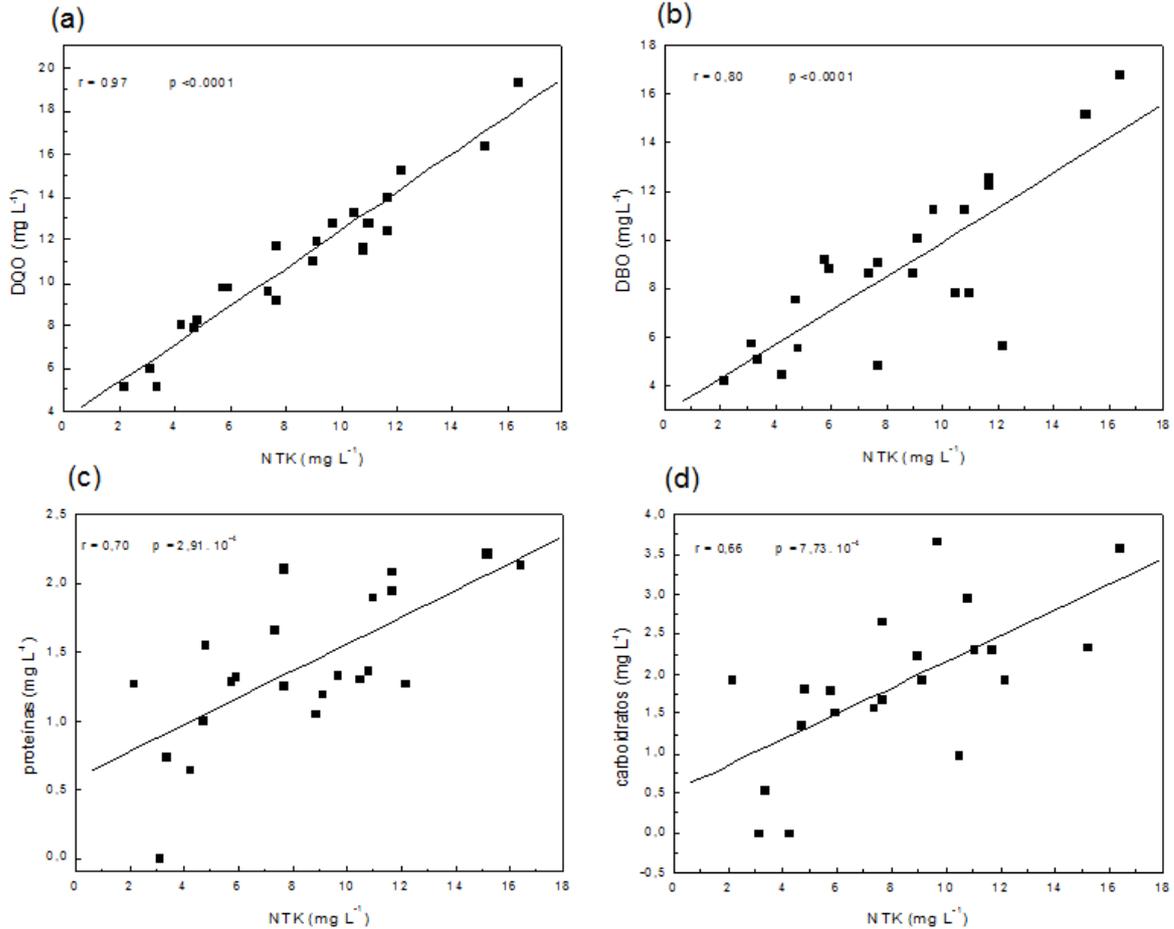
Figura 28- Correlações entre (a) DQO e proteínas, (b) DBO e proteínas, (c) DQO e carboidratos, (d) DBO e carboidratos e (e) proteínas e carboidratos no ponto 3.



As correlações existentes entre proteínas, carboidratos, DQO e DBO podem ser dadas por dois fatores, como o aporte de proteínas e carboidratos provenientes do lançamento da ETE e a elevação da produtividade biológica, que contribui para o aumento de DQO e DBO.

As correlações entre DQO e NTK ($r = 0,97$), DBO e NTK ($r = 0,80$), proteínas e NTK ($r = 0,70$) e carboidratos e NTK ($r = 0,66$) estão mostradas na Figura 29.

Figura 29- Correlações entre (a) NTK e DQO, (b) NTK e DBO, (c) NTK e proteínas e (d) NTK e carboidratos no ponto 3.



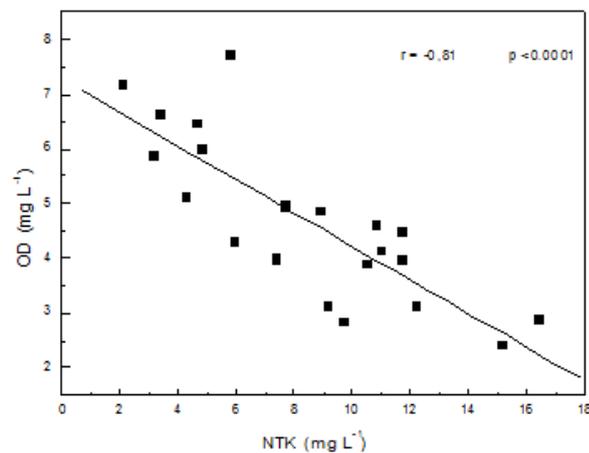
O parâmetro NTK apresentou correlação positiva com DQO e DBO devido ao lançamento de elevadas concentrações de N-NH_4^+ no ponto de amostragem, o que também contribui para o aumento de DQO e DBO. A correlação de NTK com proteínas pode ser dada pelo aporte de NTK, síntese das mesmas por microrganismos e fixação biológica.

A correlação obtida entre carboidratos e NTK é consequente do aporte de NH_4^+ , por exemplo, que é considerado nutriente para organismos fotossintetizadores. O íon NH_4^+ é o mais facilmente absorvido pelos organismos produtores, por ser energeticamente mais viável, não necessitando do processo de

redução no interior da célula (REYNOLDS, 1997). Com o aporte desse íon, as concentrações de carboidratos poderão aumentar como resultado da fotossíntese.

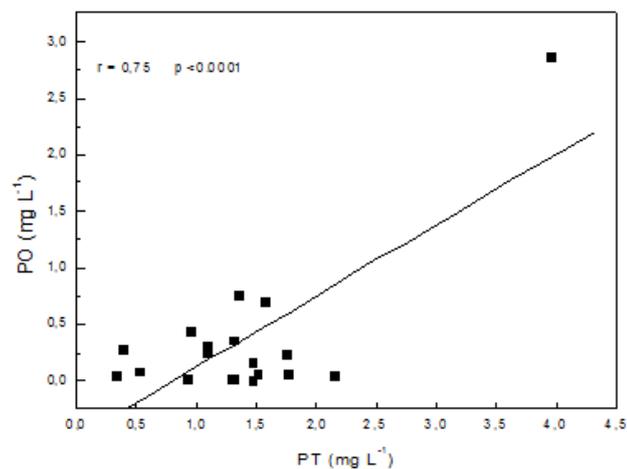
Como o ponto 1, no ponto 3 o OD também foi correlacionado negativamente com NTK ($r = -0,81$), Figura 30, provavelmente pela tendência de oxidação a outras formas de nitrogênio, como NO_2^- , NO_3^- .

Figura 30- Correlação entre NTK e OD no ponto 3.



Os parâmetros PT e PO também foram correlacionados positivamente ($r = 0,75$), Figura 31, indicando aporte das formas de fósforo pela ETE e crescimento biológico.

Figura 31- Correlação entre PT e PO no ponto 3.



O esgoto doméstico contribui significativamente para o aporte excessivo de fósforo que chega aos rios, principalmente pela grande quantidade de polifosfatos presentes nas fórmulas dos sabões em pó utilizados para limpeza doméstica

(ESTEVEES, 1998; BAIRD, 2002). Esses compostos podem servir de nutrientes aos organismos como algas, fazendo com que PO presente em ácidos nucléicos, fosfolipídios e ATP, por exemplo, aumente como produto da síntese biológica.

4.2.4 Ponto 4

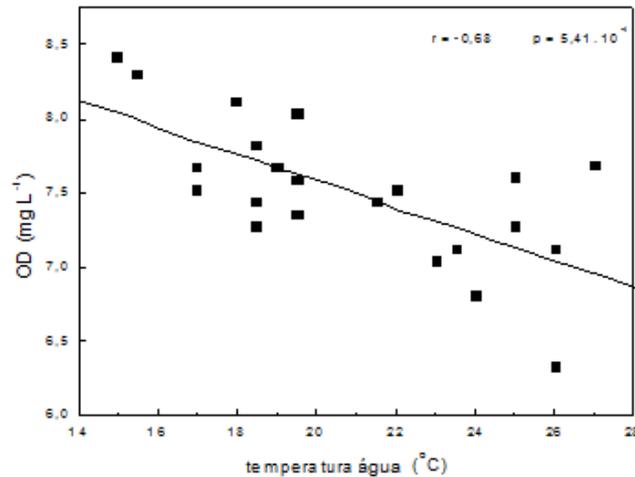
A matriz de Pearson para o ponto 4 está mostrada na Tabela 15

Tabela 15- Matriz de Pearson para o ponto 4.

	Táguas	DQO	DBO	OD	NTK	Prot.	Carb.	Lipi.	PT	PO
Táguas	1									
DQO	0,19	1								
DBO	0,53	0,07	1							
OD	-0,68	-0,03	0,12	1						
NTK	0,66	0,17	0,05	-0,75	1					
Prot.	0,76	0,05	0,54	-0,47	0,73	1				
Carbo	-0,02	0,84	-0,05	0,11	0,08	-0,14	1			
Lipi.	-0,13	-0,01	-0,24	0,15	-0,37	-0,47	0,17	1		
PT	-0,12	0,40	-0,36	-0,14	-0,04	-0,25	0,40	0,01	1	
PO	-0,06	0,17	-0,11	-0,16	-0,01	-0,10	0,27	-0,16	0,77	1

No ponto 4, o OD foi correlacionado negativamente à temperatura ($r = -0,68$), Figura 32. Ilijevic *et al.* (2012) e Vega *et al.* (1998) também encontraram correlação negativa significativa entre esses parâmetros ($r = -0,92$ e $r = -0,71$, respectivamente). Já nos pontos vistos anteriormente não foi obtida essa correlação, Bu *et al.* (2010) também não encontraram correlação negativa significativa entre esses parâmetros ($r = -0,47$).

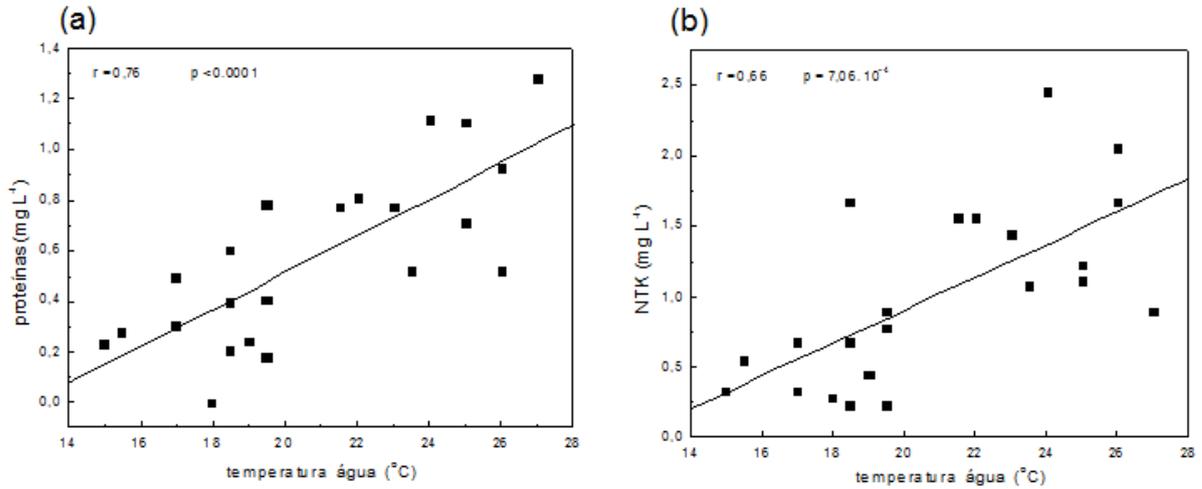
Figura 32- Correlação entre temperatura e OD no ponto 4.



Esse resultado pode ser devido à influência da concentração de matéria orgânica à qual os corpos d' água estejam sendo expostos. Segundo Rixen *et al.* (2010), as concentrações de OD são produtos de vários fatores, como a concentração de matéria orgânica, fotossíntese, dentre outros. No caso do presente estudo, nos pontos 1 a 3 não foram encontradas correlações significativas entre OD e temperatura devido aos altos valores encontrados para os parâmetros relacionados com a matéria orgânica (DQO e DBO), principalmente de origem antrópica. O ponto 4 está em um local menos sujeito a esse tipo de influência, localizado no Rio Pitanguí, distante de fontes reconhecidamente impactantes como aglomerações humanas.

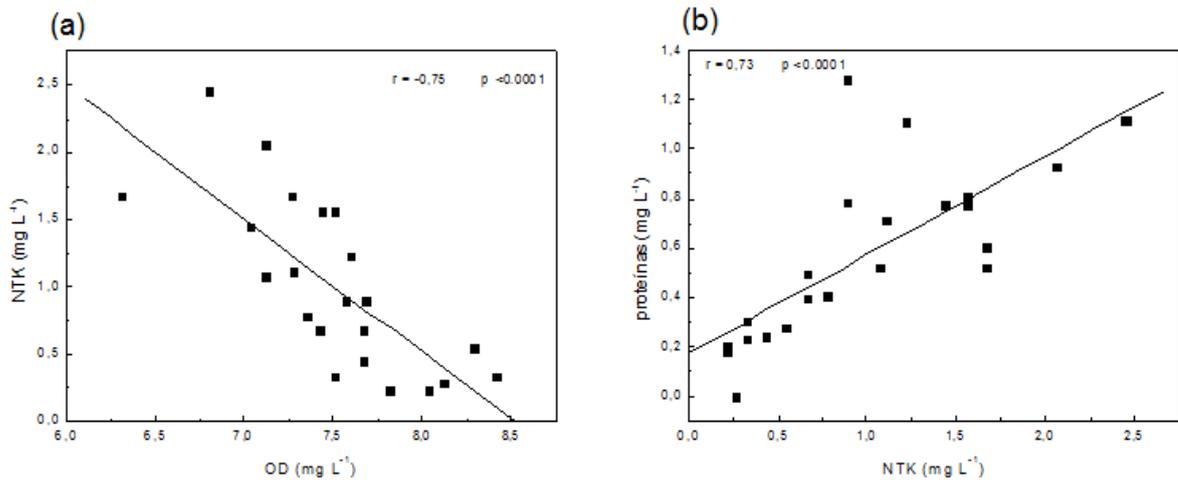
As correlações entre temperatura da água e proteínas ($r = 0,76$) e temperatura da água e NTK ($r = 0,66$) estão indicando produção biológica e decomposição da matéria orgânica. As mesmas são mostradas na Figura 33.

Figura 33- Correlações entre (a) temperatura e proteínas e (b) temperatura e NTK no ponto 4.



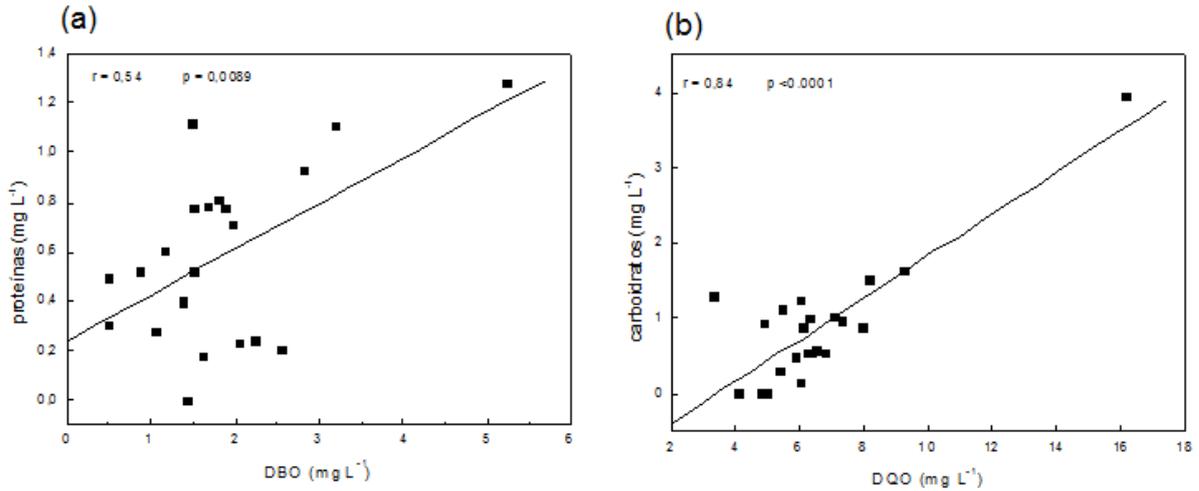
As correlações entre NTK e OD ($r = -0,75$) e NTK e proteínas ($r = 0,73$), vistos anteriormente, indicam oxidação de OD, produção biológica ou fixação de nitrogênio, mostradas na Figura 34.

Figura 34- Correlações entre (a) OD e NTK e (b) NTK e proteínas no ponto 4.



Na Figura 35 estão apresentadas as correlações entre DBO e proteínas ($r = 0,54$) e DQO e carboidratos ($r = 0,84$).

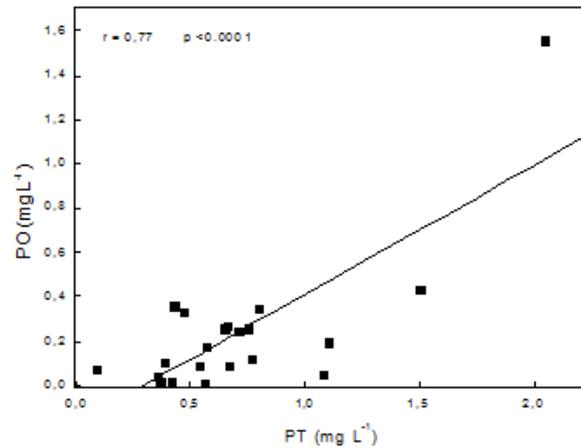
Figura 35- Correlações entre (a) DBO e proteínas e (b) DQO e carboidratos no ponto 4.



A correlação entre DBO e proteínas mostra que há possivelmente a predominância de dipeptídeos e pequenos polipeptídios. A correlação existente entre DQO e carboidratos indica que os últimos podem ser facilmente degradados, como os monossacarídeos, resultantes da fotossíntese e despolimerização de polissacarídeos, mas também há a predominância de carboidratos dificilmente degradados como os polissacarídeos que estão presentes em cascas de árvores e folhas das plantas. De acordo com Pérez *et al.* (2002) *apud* Gimenez; Cunha-Santino e Bianchini (2010), a celulose, lignina e hemicelulose são, em termos de biomassa, os constituintes mais importantes de plantas e também de folhas mortas. Para degradar esses polímeros, os microrganismos produzem uma gama de enzimas hidrolíticas extracelulares e oxidativas, as quais os despolimerizam em compostos menores e mais facilmente assimiláveis.

Na Figura 36 está a correlação entre PT e PO ($r = 0,77$).

Figura 36- Correlação entre PT e PO no ponto 4.



Essa correlação, como nos pontos anteriores, é resultado de aporte de fósforo por fontes difusas, principalmente de áreas agrícolas e crescimento biológico.

4.2.5 Ponto 5

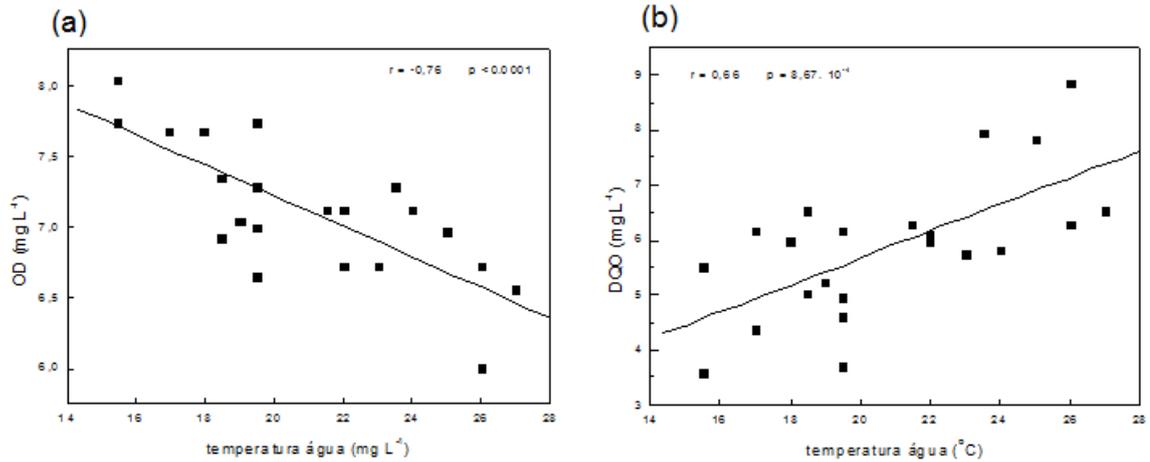
Na Tabela 16 está a matriz de Pearson para o ponto 5.

Tabela 16- Matriz de Pearson para o ponto 5.

	Tágua	DQO	DBO	OD	NTK	Prot.	Carb.	Lipi.	PT	PO
Tágua	1									
DQO	0,66	1								
DBO	0,07	0,28	1							
OD	-0,76	-0,40	0,21	1						
NTK	0,73	0,60	0,49	-0,50	1					
Prot.	0,55	0,43	0,40	-0,38	0,58	1				
Carbo	0,54	0,68	0,10	-0,30	0,40	0,28	1			
Lipi.	-0,21	-0,23	-0,30	0,11	-0,28	-0,53	-0,13	1		
PT	-0,09	0,21	0,24	0,09	-0,06	-0,22	0,12	0,35	1	
PO	0,21	0,28	-0,01	-0,10	0,11	-0,18	0,20	0,37	0,23	1

As correlações entre temperatura e OD ($r = -0,76$) e temperatura e DQO ($r = 0,66$) estão mostradas na Figura 37.

Figura 37- Correlações entre (a) temperatura e OD e (b) temperatura e DQO no ponto 5.

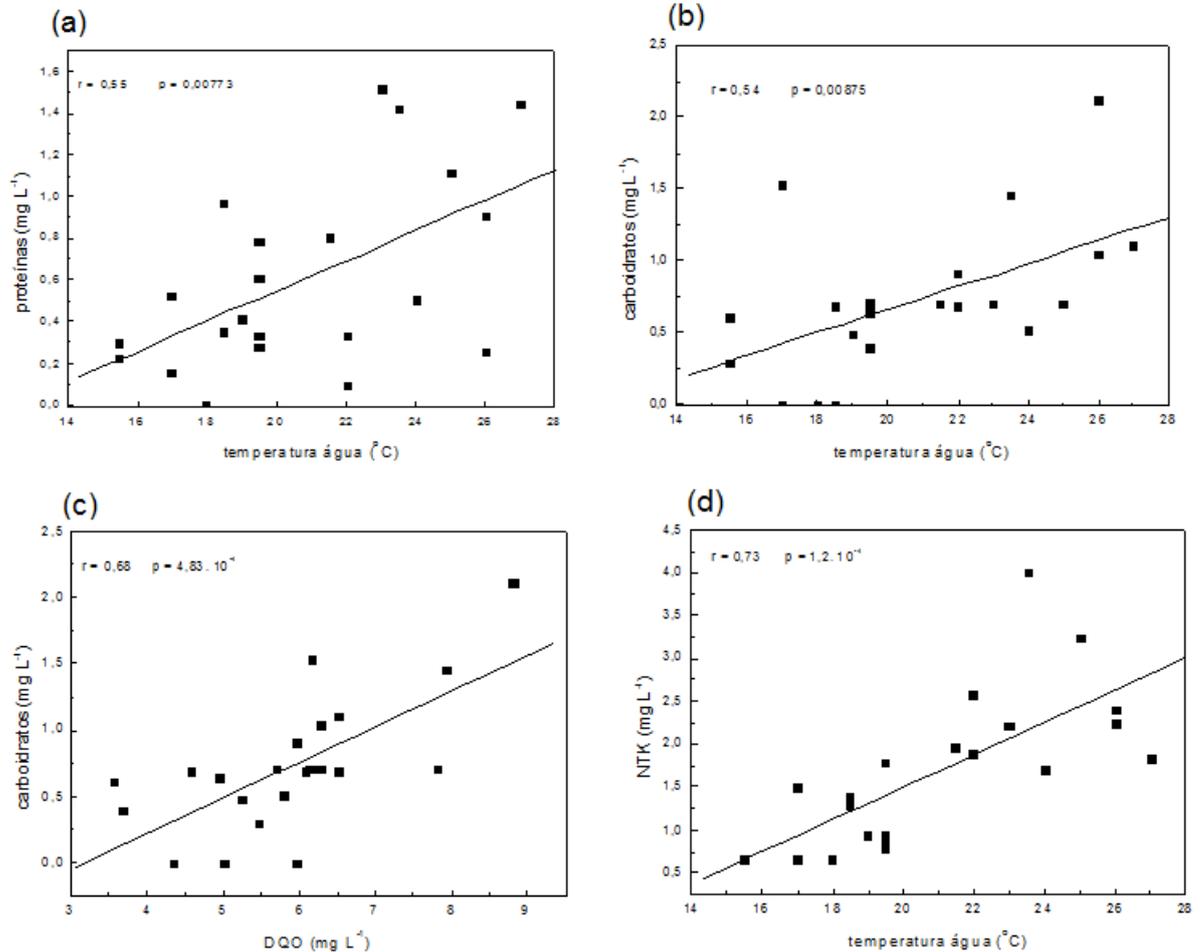


A correlação negativa entre temperatura e OD se repete como observado para o ponto 4 e, possivelmente, isto deve novamente a influência dos mesmos fatores como solubilidade, concentração de matéria orgânica, fotossíntese, dentre outros.

Com o aumento da temperatura também é verificado o aumento da DQO, pois está ocorrendo o aumento da produção biológica nesse ponto de amostragem devido ao aporte de nutrientes oriundos do Rio Verde.

As correlações entre temperatura e proteínas ($r = 0,55$), temperatura e carboidratos ($r = 0,54$), DQO e carboidratos ($r = 0,68$) e temperatura e NTK ($r = 0,73$) estão mostradas na Figura 38.

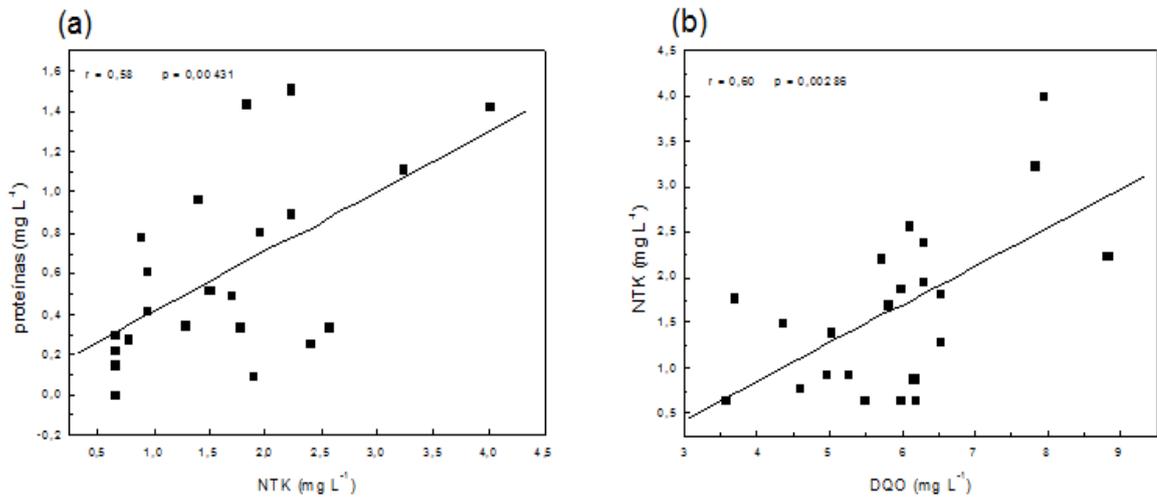
Figura 38- Correlações entre (a) temperatura e proteínas, (b) temperatura e carboidratos, (c) DQO e carboidratos e (d) temperatura e NTK no ponto 5.



Essas correlações entre temperatura, proteínas e DQO também estão relacionadas à produtividade biológica do sistema, como já foi visto em outros pontos de amostragem. A correlação entre temperatura e NTK mostra que pode estar ocorrendo a decomposição da matéria orgânica, bem como geração biológica evidenciada pela relação também positiva entre NTK e proteínas.

As correlações entre NTK e proteínas ($r = 0,58$) e NTK e DQO ($r = 0,60$) estão mostradas na Figura 39.

Figura 39- Correlações entre (a) NTK e proteínas e (b) DQO e NTK no ponto 5.



Como pode ser visto nos pontos anteriores, a correlação de NTK com proteínas pode ser dada pelo aporte de nitrogênio e/ou proteínas, síntese por microrganismos e fixação biológica. Em relação ao parâmetro NTK, o mesmo apresentou correlação positiva com DQO devido ao lançamento de elevadas concentrações de N-NH_4^+ bem como geração biológica no ponto de amostragem que também contribuem para o aumento de DQO.

4.3 PCA dos pontos de amostragem

As tabelas e os gráficos da PCA foram gerados para cada ponto amostral de fevereiro a agosto de 2012, e os parâmetros utilizados foram temperatura da água, DQO, DBO, OD, NTK, proteínas, carboidratos, lipídios, PT e PO.

Os valores apresentados em negrito nas tabelas de pesos (*loadings*) representam pesos maiores ou iguais a 0,6. Este critério em PCA é amplamente utilizado por pesquisadores quando se trata de amostras ambientais, principalmente em rios, devido à grande área de estudo e por se tratarem de sistemas altamente não-lineares e dinâmicos (NOORI *et al.*, 2010).

4.3.1 Ponto 1

A análise dos componentes principais para o ponto 1 explicou 72,66% da variância acumulada nas três primeiras componentes (PC), representadas na Tabela 17. A primeira componente contribuiu com 40,93% da variância explicada, a segunda componente explicou 19,51% da variância e, a terceira componente com 12,21% de explicação da variância dos dados.

Tabela 17- Autovalores, variância total e acumulada para as três primeiras componentes do ponto 1.

	Autovalores	Variância Total (%)	Variância acumulada (%)
PC 1	4,09	40,93	40,93
PC 2	1,95	19,51	60,44
PC 3	1,22	12,21	72,66

Os *loadings* das componentes (Tabela 18) das quais se extraem os parâmetros mais importantes foram para a primeira componente: temperatura da água, DQO, OD, carboidratos e proteínas; para a segunda componente foram PT e PO e a terceira componente foi discriminada pelo parâmetro DBO.

Tabela 18- *Loadings* dos parâmetros nas três primeiras componentes do ponto 1.

	PC 1	PC 2	PC 3
Temperatura	0,66	0,03	-0,24
DQO	0,79	0,25	0,07
DBO	0,34	0,18	0,83
OD	-0,68	-0,05	0,53
NTK	0,73	0,20	-0,20
Proteínas	0,84	0,16	0,15
Carboidratos	0,81	0,26	0,05
Lipídios	-0,56	0,45	-0,18
PT	-0,41	0,85	-0,24
PO	-0,23	0,89	0,18

As Figuras 40 e 41 mostram, respectivamente, os gráficos dos *scores* e os *loadings* para o ponto 1. Os três grupos foram formados a partir das semelhanças entre as amostras.

Figura 40- Gráfico de *scores* para as duas primeiras componentes principais no ponto 1.

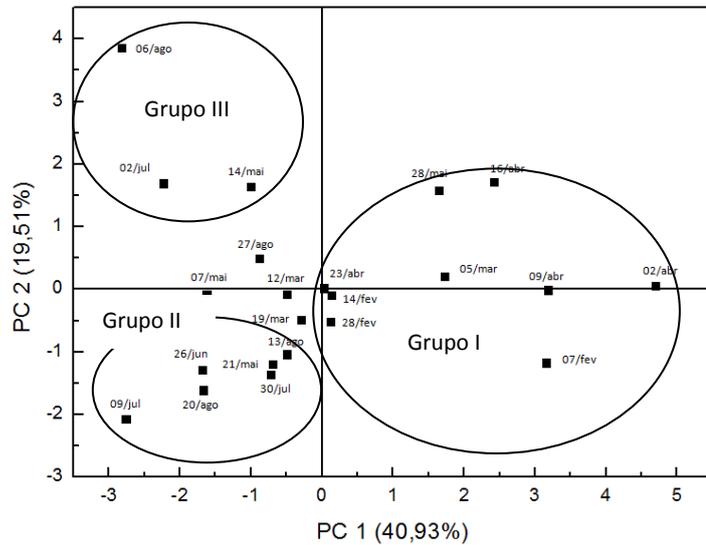
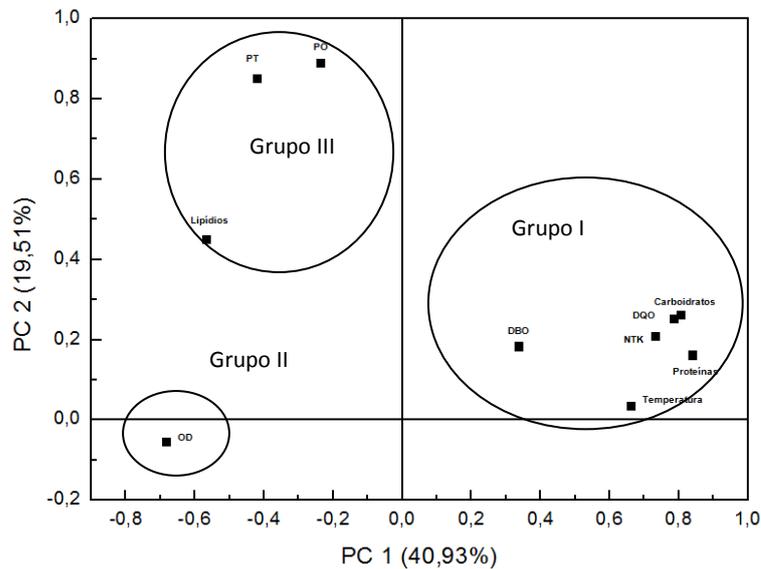


Figura 41- Gráfico de *loadings* para as duas primeiras componentes principais no ponto 1.



Nesse ponto, já caracterizado pelo aporte de efluentes de origem doméstica distante do ponto de coleta, o grupo I foi discriminado pelos parâmetros temperatura da água, DQO, DBO, proteínas, carboidratos e NTK em todas as amostras dos meses de fevereiro e abril e em uma das amostras dos meses de março e maio. Tal observação pode ser explicada pelo aumento das precipitações pluviométricas verificadas nesses meses (135,9 mm; 73,0 mm; 194,1 mm e 44,6 mm

respectivamente). Outro fator que pode ter influenciado é o aumento da temperatura média (24,5°C; 21,8°C; 24,2°C e 19,5°C respectivamente) observada para o período, o que contribuiria para um aumento da produtividade biológica.

O grupo II separou apenas o OD em amostras que apresentam menor temperatura da água, devido à alta solubilidade do OD em temperaturas menores.

O grupo III foi separado pelos parâmetros PT, PO e lipídios em datas específicas dos meses de agosto, março e julho caracterizados por baixas precipitações pluviométricas (7,7 mm; 67,7 mm e 44,6 mm respectivamente) que permitiram uma maior concentração desses parâmetros neste ponto de coleta.

Zimmermann, Guimarães e Peralta- Zamora (2008) realizaram a PCA de três pontos no Rio Tibagi (PR) e determinaram que a maioria dos parâmetros obtidos, bem como as componentes principais, foram discriminados em função das precipitações pluviométricas, enquanto que Yeung (1999) obteve as três primeiras componentes principais discriminadas pela variação sazonal, crescimento algal e poluição fecal.

4.3.2 Ponto 2

No ponto 2, os fatores 1, 2 e 3 explicaram 70,68% da variabilidade dos dados (Tabela 19). A componente principal 1 explicou 24,86%, discriminada por proteínas, PT e PO, a componente principal 2 explicou 23,47% sendo separada pelos parâmetros temperatura da água, OD e NTK e a componente principal 3 explicou 22,35%, discriminada fortemente por DQO e DBO.

Tabela 19- Autovalores, variância total e acumulada para as três primeiras componentes do ponto 2.

	Autovalores	Variância Total (%)	Variância acumulada (%)
PC1	2,48	24,86	24,86
PC2	2,34	23,47	48,33
PC3	2,23	22,35	70,68

Na Tabela 20 são observados os *loadings* dos parâmetros para as três componentes principais.

Tabela 20- *Loadings* dos parâmetros nas três primeiras componentes do ponto 2.

	PC 1	PC 2	PC 3
Temperatura	0,49	0,73	-0,26
DQO	0,11	0,00	0,90
DBO	-0,04	0,01	0,86
OD	-0,11	-0,70	-0,47
NTK	0,54	0,67	-0,10
Proteínas	0,71	-0,31	-0,00
Carboidratos	0,22	-0,34	0,58
Lipídios	-0,24	-0,57	-0,12
PT	-0,81	0,42	0,14
PO	-0,80	0,37	-0,03

As Figuras 42 e 43 mostram respectivamente os gráficos de *escores* e *loadings* para o ponto 2. Foram escolhidos para formação dos grupos, os parâmetros mais significativos para as componentes principais 2 e 3.

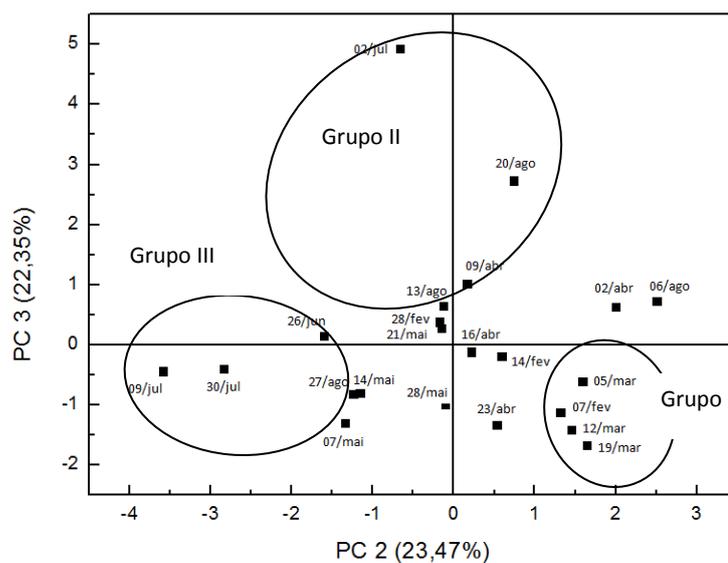
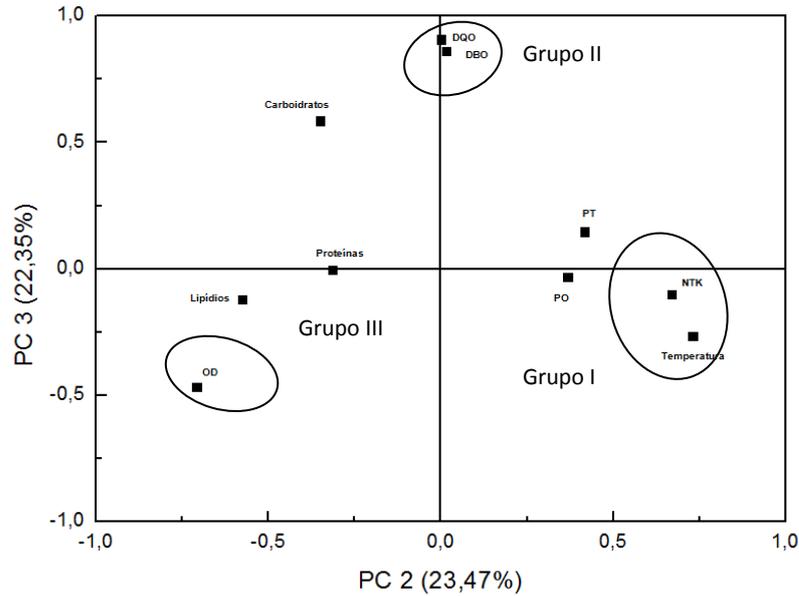
Figura 42- Gráfico de *escores* para a segunda e terceira componentes principais no ponto 2.

Figura 43- Gráfico de *loadings* para a segunda e terceira componentes principais no ponto 2.



Nesse ponto, já caracterizado pelo aporte de efluentes de origem doméstica próxima ao ponto de coleta, o grupo I foi discriminado pelos parâmetros NTK e temperatura. Isso pode ser explicado pelas maiores temperaturas observadas para o período de análise (27,0°C; 26,0°C; 25,0°C e 24,0°C respectivamente) que seria responsável principalmente pelo aumento da degradação de compostos nitrogenados, como proteínas. Já o grupo II foi separado por DQO e DBO em algumas coletas em que as temperaturas e precipitações pluviométricas não sofreram elevações significativas. Tais alterações desses parâmetros podem estar relacionados com uma certa excepcionalidade em termos de aporte de efluentes em algum ponto do Rio Verde e/ou Lageado Grande.

O grupo III assim como o ponto 1 foi discriminado por OD em meses de temperatura mais baixa. Zhang *et al.* (2010) realizou a PCA para os dados do rio Xiangjiang, na China, e encontrou para uma das suas componentes principais um peso forte e positivo de temperatura e um peso negativo de OD. Os autores explicaram pela solubilidade dos gases em água, que diminui com o aumento da temperatura.

4.3.3 Ponto 3

A análise dos componentes principais para o ponto 3 explicou 77,97% da variância acumulada nas três primeiras componentes (Tabela 21). A primeira componente contribuiu com 46,34% da variância explicada, a segunda componente explicou 18,20% da variância e a terceira componente foi responsável por 13,43% de explicação da variância dos dados.

Tabela 21- Autovalores, variância total e acumulada para as três primeiras componentes do ponto 3.

	Autovalores	Variância Total (%)	Variância acumulada (%)
PC1	4,63	46,34	46,34
PC2	1,82	18,20	64,54
PC3	1,34	13,43	77,97

Os *loadings* das componentes (Tabela 22) das quais se extraem os parâmetros mais importantes foram para a primeira componente: DQO, DBO, OD, NTK carboidratos e proteínas; para a segunda componente foram PT e PO e a terceira componente foi discriminada pelo parâmetro temperatura da água.

Tabela 22- *Loadings* dos parâmetros nas três primeiras componentes do ponto 3.

	PC 1	PC 2	PC 3
Temperatura	0,06	0,33	-0,86
DQO	0,95	-0,03	0,10
DBO	0,86	-0,14	-0,03
OD	-0,81	0,09	-0,39
NTK	0,94	-0,14	0,11
Proteínas	0,81	-0,00	-0,42
Carboidratos	0,80	0,07	-0,27
Lipídios	0,10	-0,35	0,22
PT	-0,04	-0,90	-0,22
PO	-0,33	-0,84	-0,27

As Figuras 44 e 45 mostram respectivamente os gráficos de *escores* e *loadings* para o ponto 3.

Figura 44- Gráfico de *escores* para as duas primeiras componentes principais no ponto 3.

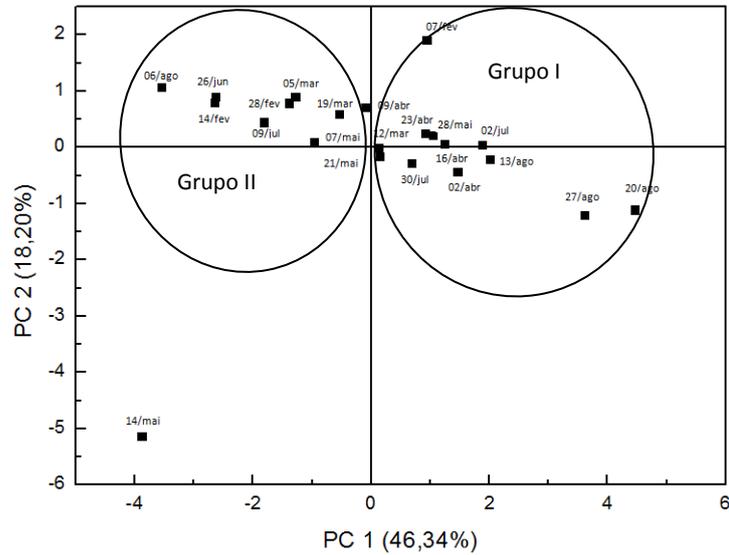
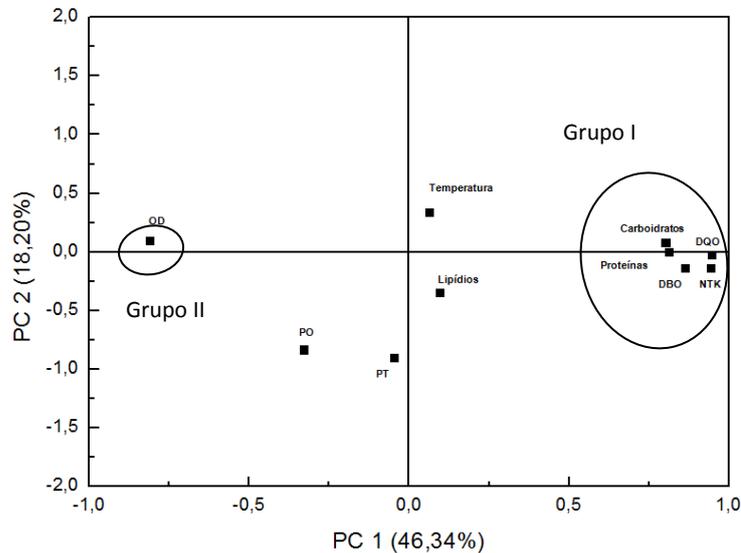


Figura 45- Gráfico de *loadings* para as duas primeiras componentes principais no ponto 3.



O ponto 3 foi separado em dois grupos. O Grupo I apresenta carboidratos, proteínas, DQO, DBO e NTK, que são referentes ao lançamento de efluentes da ETE próximo ao ponto de coleta. Já o Grupo II foi representado por OD em dias que apresentaram as menores concentrações dos parâmetros do Grupo I.

Numa análise mais detalhada dos dados (ponto 3 do apêndice A), foi observado que o aumento da temperatura geralmente é acompanhado da redução

de DQO, DBO, proteínas, carboidratos, NTK e aumento de OD, e isto pode estar relacionado ao aumento da eficiência da ETE.

Com relação à pluviometria, a sua variação é geralmente acompanhada pela elevação dos parâmetros do Grupo I. Quando ocorre o aumento da pluviometria, o efluente da ETE é lançado no rio sem o devido tratamento e a redução da mesma ocasiona uma diminuição da vazão do rio e, conseqüentemente, um aumento dos valores dos parâmetros mencionados nesse primeiro grupo.

4.3.4 Ponto 4

A análise dos componentes principais para o ponto 4 explicou 74,21% da variância acumulada nas três primeiras componentes (Tabela 23). A primeira componente contribuiu com 33,83% da variância explicada, a segunda componente explicou 25,27% da variância e a terceira componente com 15,11% de explicação da variância dos dados.

Tabela 23- Autovalores, variância total e acumulada para as três primeiras componentes do ponto 4.

	Autovalores	Variância Total (%)	Variância acumulada (%)
PC1	3,38	33,83	33,83
PC2	2,52	25,27	59,09
PC3	1,51	15,11	74,21

Na primeira componente principal, destacaram-se os parâmetros temperatura da água, NTK e proteínas com pesos altos e negativos e OD com peso alto e positivo. Para a segunda componente principal, destacaram-se os parâmetros DQO, carboidratos, PT e PO com pesos positivos e a terceira componente principal separou DBO, que estão mostrados na Tabela 24.

Tabela 24- *Loadings* dos parâmetros nas três primeiras componentes do ponto 4.

	PC 1	PC 2	PC 3
Temperatura	-0,88	0,10	0,13
DQO	-0,09	0,75	0,56
DBO	-0,48	-0,24	0,60
OD	0,69	-0,27	0,48
NTK	-0,84	0,23	-0,18
Proteínas	-0,92	-0,06	0,09
Carboidratos	0,13	0,76	0,53
Lipídios	0,46	-0,01	0,15
PT	0,23	0,83	-0,30
PO	0,09	0,69	-0,36

Os Figuras 46 e 47 mostram respectivamente os gráficos dos escores e *loadings* para o ponto 4.

Figura 46- Gráfico de escores para as duas primeiras componentes principais no ponto 4.

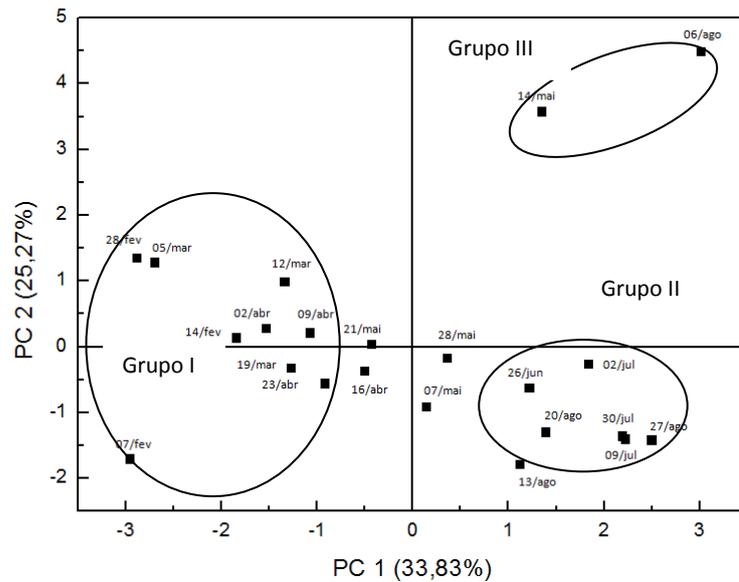
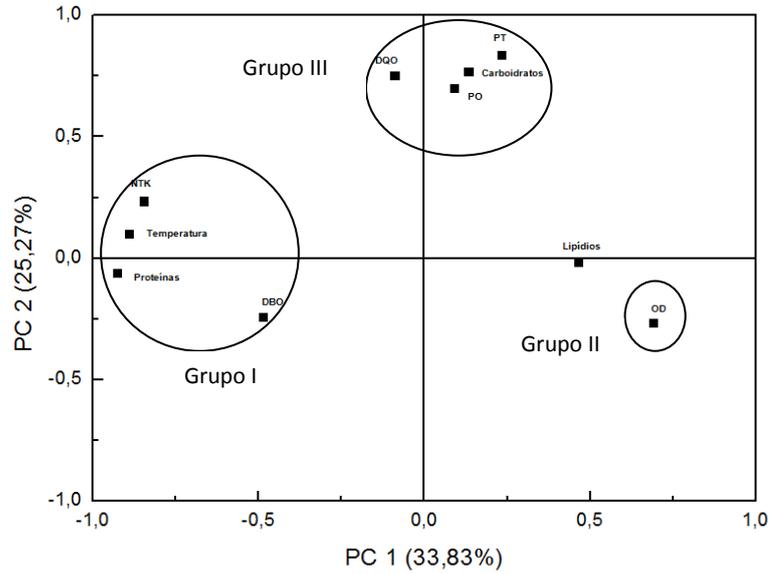


Figura 47- Gráfico de *loadings* para as duas primeiras componentes principais no ponto 4.



Nesse ponto de amostragem observa-se a separação de três grupos distintos. O primeiro grupo discriminado pelos parâmetros NTK, temperatura da água, proteínas e DBO em amostras de fevereiro, março e abril, meses de temperatura mais alta, possivelmente devido o aumento da produtividade biológica. O segundo grupo foi separado pelo parâmetro OD, em meses de temperatura mais baixa. O terceiro grupo foi separado pelos parâmetros carboidratos, DQO, PT e PO que podem estar relacionados com o aumento da pluviosidade em determinadas regiões e com atividades agropecuárias nos locais por onde o rio percorre.

4.3.5 Ponto 5

No ponto 5, os fatores 1, 2 e 3 explicaram 72,98% da variabilidade dos dados (Tabela 25). A componente principal 1 explicou 38,99%, discriminada por temperatura da água, DQO, DBO, proteínas, carboidratos, OD e NTK. A componente principal 2 explicou 19,14% sendo separada pelos parâmetros lipídios, PT e PO e a componente principal 3 explicou 14,85%, discriminada fortemente DBO.

Tabela 25- Autovalores, variância total e acumulada para as três primeiras componentes do ponto 5.

	Autovalores	Variância Total (%)	Variância acumulada (%)
PC1	3,90	38,99	38,99
PC2	1,91	19,14	58,12
PC3	1,48	14,85	72,98

Na Tabela 26 são observados os *loadings* dos parâmetros para as três componentes principais.

Tabela 26- *Loadings* dos parâmetros nas três primeiras componentes do ponto 5.

	PC 1	PC 2	PC 3
Temperatura	0,88	0,14	-0,30
DQO	0,81	0,29	0,17
DBO	0,36	-0,20	0,84
OD	-0,65	-0,13	0,57
NTK	0,85	-0,04	0,12
Proteínas	0,73	-0,45	0,07
Carboidratos	0,65	0,32	0,03
Lipídios	-0,43	0,71	-0,10
PT	-0,05	0,61	0,54
PO	0,14	0,74	0,01

As Figuras 48 e 49 mostram, respectivamente, os gráficos de *escores* e *loadings* para o ponto 5.

Figura 48- Gráfico de *escores* para as duas primeiras componentes principais no ponto 5.

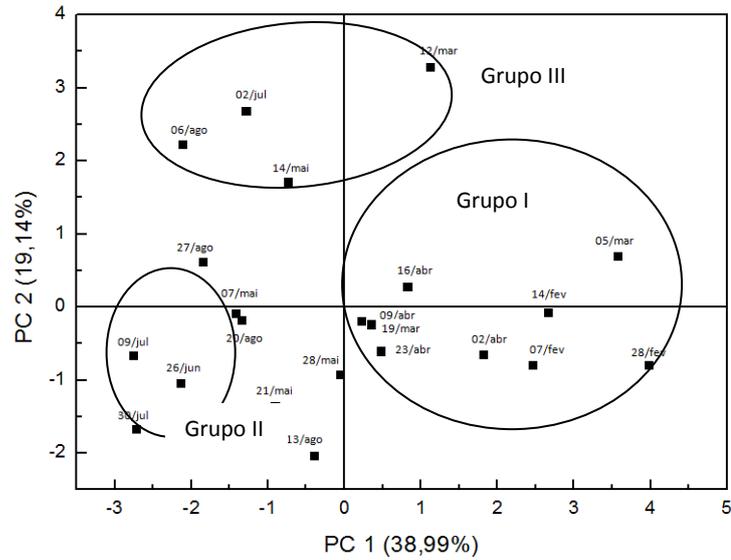
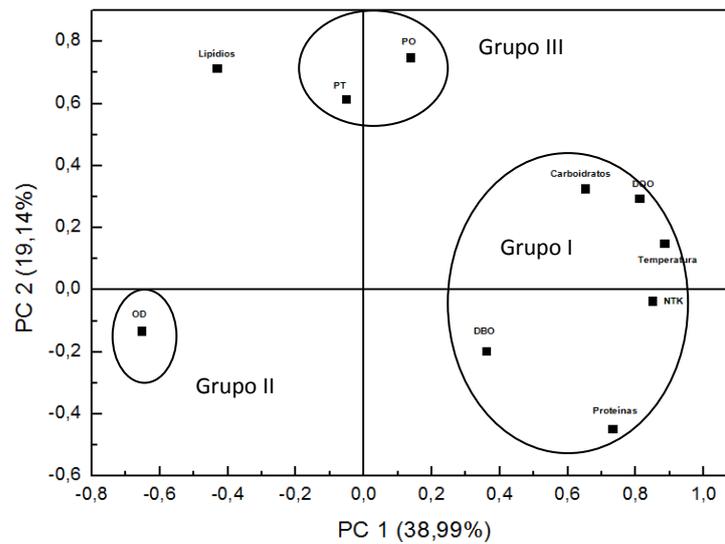


Figura 49- Gráfico de *loadings* para as duas primeiras componentes principais no ponto 5.



Nesse ponto foi possível separar três grupos. O Grupo I foi separado pelos parâmetros carboidratos, DBO, temperatura da água, NTK, DQO e proteínas, devido ao aumento da produtividade biológica. O Grupo II foi discriminado pelo parâmetro OD, em meses de temperaturas mais baixas. O Grupo III foi separado pelos parâmetros PT e PO, influenciados por valores elevados também encontrados no ponto 3.

5. CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES

Uma das contribuições deste trabalho é a compreensão da poluição causada pelo aporte de matéria orgânica em corpos hídricos por meio de determinações e análises de diferentes parâmetros de qualidade da água. Buscou-se, além da quantificação da matéria orgânica por métodos convencionais, como a DQO e DBO, quantificá-la em termos de biomoléculas, para melhor entendimento das fontes de impactação e futuramente, de métodos de tratamento.

As principais fontes de impactação que vem comprometendo a qualidade das águas do Arroio Pilão de Pedra, Rio Verde e Rio Pitangui, são: a ocupação inadequada destas áreas por assentamentos humanos; o aporte de efluentes, principalmente domésticos lançados *in natura* ou pelo sistema precário de tratamento de esgoto, e a elevada concentração de nutrientes como fósforo e nitrogênio provenientes de áreas agrícolas devido à falta de proteção ou despejos urbanos e rurais.

As análises de Scott- Knott apresentaram diferenças estatísticas para a maioria dos parâmetros do ponto 3 em relação aos outros pontos. Esse ponto se encontra a jusante da ETE, fator este que influencia diretamente nos valores dos parâmetros obtidos. Já os pontos 1 e 2 apresentaram estatisticamente iguais entre si para a grande parte dos parâmetros, demonstrando que o Arroio Pilão de Pedra e os afluentes Lageado Grande/ Madureira não afetaram a qualidade da água do Rio Verde no ponto 2 de amostragem. Isso também ocorreu para os pontos 4 e 5, demonstrando que o deságue do Rio Verde não afetou a qualidade da água do Rio Pitangui no ponto 5 de amostragem.

As correlações de Pearson realizadas entre os parâmetros, temperatura da água, DQO, DBO, proteínas, carboidratos, PT, PO e NTK mostraram a grande influência tanto do crescimento biológico, como da decomposição da matéria orgânica nos pontos de amostragem. Com relação às análises de PCA, foi possível encontrar resultados semelhantes aos das análises de correlações de Pearson, com a influência da pluviometria no período estudado, que foi uma das discriminantes principalmente, para os pontos do Arroio Pilão de Pedra e Rio Verde.

A partir das principais fontes de impactação dos cursos d'água e dos resultados obtidos neste estudo, recomenda-se aos órgãos públicos competentes e fomentadores de políticas ambientais:

- Ampliação do sistema de coleta e tratamento de esgoto doméstico da ETE;
- Recuperação das matas e vegetação nativa ciliar;
- Uso correto e disposição final de embalagens de fertilizantes e agrotóxicos;
- Tratamento adequado de resíduos de criação animal;
- Ampliação da coleta seletiva do lixo, reciclagem e destinação correta;
- Análise de novos loteamentos com critérios ambientais adequados;
- Realização de campanhas de educação ambiental na área, visando conscientizar a população a respeito da disposição adequada de lixo.

REFERÊNCIAS

ABNT- Associação Brasileira de Normas Técnicas. **NBR 12772**. Determinação de Fósforo em Água, Método de ensaio, 1992.

ABNT- Associação Brasileira de Normas Técnicas. **NBR 13796**. Determinação de nitrogênio orgânico, Kjeldahl e total em Água- Métodos macro e semimicro Kjeldahl, Método de ensaio, 1997.

AHIPHATY, M. V.; PUTTAIAH, E. T. Ecological characteristics of Vrishabhavathy River in Bangalore (India). **Environ Geol**, v. 49, p. 1217–1222, 2006.

ANA - Agência Nacional da Águas, Conjuntura dos Recursos Hídricos no Brasil, Brasília, 2012. Disponível em: <<http://www.ana.gov.br>>. Acesso em: 02/07/2012.

ANDREOLI, C. V. **Mananciais de Abastecimento: Planejamento e Gestão**. Curitiba: Sanepar, Finep, 2003.

APHA, AWWA, WEF. **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**. Washington, 20. ed. 1998.

AQUINO, S. F.; SILVA, S.; CHERNICHARO, C, Considerações práticas sobre o teste de demanda química de oxigênio (DQO) aplicado a análise de efluentes anaeróbios. **Eng sanit ambient.**, v. 11, n. 4, p. 295-304, 2006.

BAIRD, C. **Química Ambiental**. 2. ed. Porto Alegre: Bookman, 2002. 621p.

BERG, J.; TYMOCZKO, J.; STRYER, L. **Bioquímica**. 5. ed. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan S A, 2004. 1059 p.

BLUNDI, C. E., GADÊLHA, R. F. Metodologia para determinação de matéria orgânica específica em águas residuárias. In: CHERNICHARO. **Pós-tratamento de efluentes de reatores anaeróbios: aspectos metodológicos**. Belo Horizonte: Segrac Editora, 2001. p. 9-17.

BRADFORD, M. M. A rapid and sensitive method for the quantitation of microgram quantities of protein utilizing the principle of protein-dye binding. **Analytical Biochemistry**, v. 72, p. 248-254, 1976.

BRAGA, B.; HESPANHOL, I.; CONEJO, J. G.; MIERZWA, J. C.; BARROS, M. T.; SPENCER, N.; PORTO, M.; NUCCI, N.; JULIANO, N.; EIGER, S. **Introdução à Engenharia Ambiental**. 2. ed. São Paulo: Prentice Hall, 2005.

BRANCO, S. M.; ROCHA, A. A. **Poluição, proteção e usos múltiplos de represas**. São Paulo: Edgard Blucher, CETESB, 1977. 185 p.

BOTKIN, D. B.; KELLER, E. A. **Environmental Science**. 7. ed. United States: John Wiley e Sons, 2009. 665p.

BOWES, M. J.; GOZZARD, E.; JOHNSON, A. C.; SCARLETT, P. M.; ROBERTS, C.; READ, D. S.; ARMSTRONG, L. K. Spatial and temporal changes in chlorophyll-a concentrations in the River Thames basin, UK: Are phosphorus concentrations beginning to limit phytoplankton biomass?. **Science of the Total Environment**, v. 426, p. 45–55, 2012.

BOWIE, G. L.; MILLS, W. B.; PORCELLA, D. B.; CAMPBELL, C. L.; PAGENKOPH, J. R.; RUPP, G. L.; JOHNSON, K. M.; CHAN, P.; GHERINI, S. A. **Rates, constants, and kinetics formulations in surface water quality modeling**. 2. ed. Georgia: U.S. Environmental Protection Agency, 1985. 455 p.

BU, H.; TAN, X.; LI, S.; ZHANG, Q. Water quality assessment of the Jinshui River (China) using multivariate statistical techniques. **Environ Earth Sci**, v. 60, p. 1631–1639, 2010.

CANTERI, M. G.; ALTHAUS, R. A.; FILHO, J. S. GIGLIOTTI, G. A.; GODOY, C. V. SASM - Agri: Sistema para análise e separação de médias em experimentos agrícolas pelos métodos Scott - Knott, Tukey e Duncan. **Revista Brasileira de Agrocomputação**, v. 1, n. 2, p.18-24, 2001.

CARPENTER, S.; STANLEY, E.; ZANDEN, J. State of the World's Freshwater Ecosystems: Physical, Chemical, and Biological Changes. **Annual Review of Environment and Resources**, v. 36, p. 75-99, 2011.

CHIPASA, K. B.; MEDRZYCKA, K. Behavior of lipids in biological wastewater treatment processes. **J Ind Microbiol Biotechnol**, v. 33, p. 635–645, 2006.

COGO, A. J.; SIQUEIRA A, F.; RAMOS, A. C.; CRUZ, Z. M.; SILVA, A. G. Utilização de enzimas do estresse oxidativo como biomarcadoras de impactos ambientais. **Natureza on line**, v. 7, n.1, p. 37-42, 2009.

COMPTON, S.; JONES, C. G. Mechanism of Dye Response and Interference in the Bradford Protein Assay. **Analytical Biochemistry**, v. 151, n. 2, p. 369-374, 1985.

COX, B. A. A review of dissolved oxygen modelling techniques for lowland rivers. **The Science of the Total Environment**, v. 314, p. 303–334, 2003.

DUBOIS, M.; GILLES, K. A.; HAMILTON, J. K.; REBERS, P. A.; SMITH, F. Colorimetric method for determination of sugars and related substances. **Analytical Chemistry**, v. 28, n. 3, p. 350-356, 1956.

ERHAN, S. M., KLEIMAN, R. Biodegradation of Estolides from Monounsaturated Fatty Acids. **JAOCs**, v. 74, n. 5, p. 605-607, 1997.

ESTEVEZ, F, A. **Fundamentos de Limnologia**. 2. ed. Rio de Janeiro: Interciência, 1998. 602 p.

FREESE, H. M; KARSTEN, U; SCHUMANN, R. Bacterial abundance, activity, and viability in the Eutrophic River Warnow, Northeast Germany. **Microbial Ecology**, v. 5, n. 1, p. 117-127, 2006.

FREIRE, M. M.; SANTOS, V. G.; GINUINO, I. S.; LINDE, A. N. Biomarcadores na saúde ambiental dos ecossistemas aquáticos. **Oecol. Bras.**, v. 12, n. 3, p. 347- 354, 2008.

FRINGS, C. S.; DUNN, R. T. A simple and precise colorimetric method for total serum Lipids based on sulfo- phospho- vanillin reaction. **Clinical Chemistry**, v. 15, p. 769, 1969.

FUJIMAKI, R.; SAKAI, A.; KANEKO, N. Ecological risks in anthropogenic disturbance of nitrogen cycles in natural terrestrial ecosystems. **Ecol Res**, v. 24, p. 955–964, 2009.

GHISELLI, G.; JARDIM, W. F. Interferentes endócrinos no ambiente. **Quím Nova** v. 30, n. 3, p. 695-706, 2007.

GIMENEZ, K. Z.; CUNHA- SANTINO, M. B.; BIANCHINI, I. Decomposição de matéria orgânica alóctone e autóctone em ecossistemas aquáticos. **Oecologia Australis**, v. 14, n. 4, p. 1036-1073, 2010.

GORINI, D.; CHOUBERT, J.; PIMPEC, P.; HEDUIT, A. Concentrations and fate of sugars, proteins and lipids during domestic and agro- industrial aerobic treatment. **Water Science and Technology**, v. 63, n. 8, p. 1669- 1677, 2011.

GUVEN, B.; HOWARD, A. Modelling the growth and movement of cyanobacteria in river systems. **Science of the total environment**, v. 368, p. 898-908, 2006.

HEMMING, F. W.; HAWTHORNE, J. N. **Análisis de lípidos**. Espanha: Acribia S,A,, 2001. 185 p.

HILL, B. H.; ELONEN, C. M.; SEIFERT, L. R.; MAY, A. A.; TARQUINIO, E. Microbial enzyme stoichiometry and nutrient limitation in US streams and rivers. **Ecological Indicators**, v. 18, p. 540–551, 2012.

HU, J.; QIAO, Y.; ZHOU, L.; LI, S. Spatiotemporal distributions of nutrients in the downstream from Gezhouba Dam in Yangtze River, China. **Environ Sci Pollut Res**, v. 19, p. 2849–2859, 2012.

HUNG, C.; WARNEKN, K. W.; SANTSCHI, P. H. A seasonal survey of carbohydrates and uronic acids in the Trinity River, Texas. **Organic Geochemistry**, v. 36, p. 463-474, 2005.

ILIJEVIC, K.; GRZETIC, I.; ZIVADINOVIC, I.; POPOVIC, A. Long-term seasonal changes of the Danube River eco-chemical status in the region of Serbia. **Environ Monit Assess**, v. 184, p. 2805–2828, 2012.

INSTITUTO DAS ÁGUAS DO PARANÁ. **Precipitações diárias**. Disponível em: <http://www.aguasparana.pr.gov.br>. Acesso em: 08 de outubro de 2012.

JANG, P.; SHIN, K.; SHANG, M.; KIM, D. Spatial and Temporal Trends in Water Quality in Response to Sewage Discharge in Masan and Hangam Bays, Korea. **Journal of Coastal Research**, v. 27, p. 145-155, 2011.

JARVIE, H. P.; NEAL, C.; WHITERS, P. Sewage-effluent phosphorus: A greater risk to river eutrophication than agricultural phosphorus?. **Science of the Total Environment**, v. 360, p. 246–253, 2006.

LARSON, R.; FARBER, B. **Estatística Aplicada**. 4. ed. São Paulo: Pearson Prentice Hall, 2010. 527p.

LIBÂNIO, M. **Fundamentos de qualidade e tratamento de água**. Campinas, São Paulo: Editora Átomo, 2005. 440p.

LIMA, J. I.; COSTA, W. Avaliação da eficiência das várias fases de um sistema de tratamento de efluentes. **TECNO-LÓGICA**, Santa Cruz do Sul, v. 15, n. 1, p. 22-27, 2011.

LU, P.; MEI, K.; ZHANG, Y.; LIAO, L.; LONG, B.; DAHLGREN, R. A.; ZHANG. Spatial and temporal variations of nitrogen pollution in Wen-Rui Tang River watershed, Zhejiang, China. **Environ Monit Assess.**, v. 180, p. 501–520, 2011.

MACHADO, W. C.; BECEGATO, V. A.; BITTENCURT, A. Anthropoc Influence in the Water Quality of the River Basin that Supplies the Pato Branco Municipality-PR. **Braz Arch Biol Technol**, v. 52, n. 1, p. 221-232, 2009.

MADIGAN, M.T.; MARTINKO, J. M.; PARKER, J. **Microbiologia de Brock**. 10. ed. São Paulo: Prentice Hall, 2004. 608p.

MAGINI C.; CHAGAS, R. L. Microzoneamento e diagnóstico Físico-Químico do ribeirão das Araras- SP. **Geociências**, v. 22, n. 2, p. 195-208, 2003.

MANDAL, P.; UPADHYAY, R.; HASAN, A. Seasonal and spatial variation of Yamuna River water quality in Delhi, India. **Environ Monit Assess**, v. 170, p. 661–670, 2010.

MAZUKO, T.; MINAMI, A.; IWASAKI, N.; MAJIMA, T.; NISHIMURA, S.; LEE, Y. C. Carbohydrate analysis by a phenol–sulfuric acid method in microplate format. **Anal Biochem**, v. 339, p. 69–72, 2005.

Mc DONALD, S.; BISHOP, A. G.; PRENZLER, P. D.; ROBARDS, K. Analytical chemistry of freshwater humic substances. **Analytica Chimica Acta**, v. 527, p. 105-124, 2004.

MEDRI, M.; BIANCHINI, E.; SCHIBATTA, O. A.; PIMENTA, J. A. **A bacia do Rio Tibagi**. Londrina, PR, 2002. 595 p.

MELO, M. S. de; GUIMARÃES, G. B.; SANTANA, A. C. Fisiografia da bacia do rio Pitangui, In: GEALH, A. M.; MELO, M. S; MORO, R. S. **Pitangui, rio de contrastes - seus lugares, seus peixes, sua gente**. Ponta Grossa: Editora UEPG, 2010. Cap 1.

METCALF; EDDY. **Wastewater Engineering: Treatment and Reuse**. 4. ed. New York: McGraw-Hill, 2003.

MIWA, A. C; FALCO, P. B; CALIJURI, M. C. Avaliação de métodos espectrofotométricos para determinação de proteína em amostras de lagoa de estabilização. **Eng sanit ambient** v. 13, n. 2, p. 236-242, 2008.

NASCIMENTO, E. **Geoprocessamento aplicado ao mapeamento e análises das áreas de uso e ocupação irregular da terra urbana em Ponta Grossa (PR)**. 2005 141 f. Trabalho de Conclusão de curso (Graduação em Geografia) – Universidade Estadual de Ponta Grossa, Ponta Grossa, 2005.

NELSON, D.; COX, M. **Lehninger Princípios de Bioquímica**. 3. ed. São Paulo: Sarvier, 2002. 1201 p.

NOORI, R.; SABAHI, M. S.; KARBASSI, A. R.; BAGHVAND, A.; ZADEH, H. T. Multivariate statistical analysis of surface water quality based on correlations and variations in the data set. **Desalination**, v. 260, p.129–136, 2010.

NOVAK, J. T.; KRAUS, D. L. Degradation of long- chain fatty- acids by activated-sludge. **Water Research**, v. 7, n. 6, p. 843-851, 1973.

OCHIAI, M.; OGINO, M.; SASAKI, K.; OKAZAWA, T. Behavior of Particulate Carbohydrates and Amino Acids in the Estuary of the Tama River. **Marine Chemistry**, v. 25, p. 265-278, 1988.

ORSSATTO, F.; HERMES, E.; VILAS BOAS, M. A. Eficiência de remoção de óleos e graxas de uma estação de tratamento de esgoto sanitário, Cascavel- Paraná. **Engenharia Ambiental**, v. 7, n. 4, p. 249-256, 2010.

PAROLIN, M.; RIBEIRO, C.; LEANDRINI, J. A. **Abordagem Ambiental interdisciplinar em bacias hidrográficas no Estado do Paraná**. Felcicam: Campo Mourão, 2010. 158p.

PEIL, K. M.; GAUDY, A. F. Kinetic Constants for Aerobic Growth of Microbial Populations Selected with Various Single Compounds and with Municipal Wastes as Substrates. **Applied Microbiology**, v. 21, n. 2, p. 253-256, 1971.

PICANÇO, A. P.; GIANOTTI, E. P.; BLUNDI, C. E. Avaliação da atividade biológica de degradação de proteínas, carboidratos e lipídios por células imobilizadas desenvolvidas em diferentes materiais num mesmo reator anaeróbio de leito fixo. In: XXVII Congresso Interamericano de Engenharia Sanitária e Ambiental. **Anais. ABES**: Porto Alegre, 2000.

POSTMAN, T.; STROES, J. A. Lipid screening in clinical chemistry. **Clin Chim Acta**, v 22, p 569-578, 1968.

RABALAIS, N. N. Nitrogen in Aquatic Ecosystems. **Ambio**, v. 31, n. 2, p. 102-112, 2002

RAO, H. T.; YAMAKANAMARDI, S. M.; MALLAIAH, M. Temporal variation in the specific growth rate of bacterioplankton in the River Cauvery and its four downstream tributaries in Karnataka State, India. **Environ Monit Assess**, v. 154, p. 169–185, 2009.

RAUNKJAER, K.; HVITVED- JACOBSEN, T.; NILSEN, H. Measurement of pools of protein, carbohydrate and lipid in domestic wastewater. **Water Research**, v. 28, n. 2, p. 251-262, 1994.

REBOUÇAS, A.; BRAGA, B.; TUNDISI, J. G. **Águas Doces no Brasil: capital ecológico, uso e conservação**. 3. ed. São Paulo: Escrituras Editora, 2006. 703 p.

REYNODS, C. S. **Vegetation process in the pelagic: a model for ecosystem theory**. In: KINNE, O. (Ed) **Excellence in ecology**. Ecology Institute. Germany, 1997, 371p.

RIXEN, T.; BAUM, A.; SEPRYANI, H.; POHLMANN, T.; JOSE, C.; SAMIAJI, J. Dissolved oxygen and its response to eutrophication in a tropical black water river. **Journal of Environmental Management**, v. 91, p. 1730- 1737, 2010.

ROCHA, J. C.; CARDOSO, A. A.; ROSA, A. H. **Introdução à química ambiental**, Porto Alegre: Bookman, 2004. 154p.

SAWYER, C. N.; MCCARTY, P. L. **Chemistry for Environmental Engineering**. 4. ed., United States of America: McGraw-Hill, Inc., 1994.

SCHEFFER, E. W.; BUSCH, O. M. Qualidade da água. In: GEALH, A. M., MELO, M. S; MORO, R. S. **Pitangui, rio de contrastes - seus lugares, seus peixes, sua gente**. Ponta Grossa: Editora UEPG, 2010. Cap 5.

SCHEFFER, E.; RIBICKI, A. C.; VIANA, A. G. Avaliação das águas do Rio Pitangui através da aplicação de índices de qualidade. **Terra Plural**, v. 4, n. 2, p. 163-177, 2010.

SCHULZE, W. X. Protein analysis in dissolved organic matter: What proteins from organic debris, soil leachate and surface water can tell us – a perspective. **Biogeosciences**, v. 2, n. 1, p. 75–86, 2005.

SCRIMGEOUR, C. **Chemistry of Fatty Acids**. 6. ed. Scotland: John Wiley & Sons, Inc. Disponível em:
<http://media.wiley.com/product_data/excerpt/22/04713855/0471385522.pdf>. Acesso em: 10 de agosto de 2012.

SIGLEO, A. C.; FRICK, W. E. Seasonal variations in river discharge and nutrient export to a Northeastern Pacific estuary. **Estuarine, Coastal and shelf Science**, v. 37, p. 368-378, 2007.

SILVA, E. C.; COSTA, W.; MARQUES, M. B.; SILVA, N. C.; COSTA, R. P. Um indicativo da relação entre as atividades humanas e a contaminação da águas do Rio Verde- Ponta Grossa- PR. **Publ UEPG**, v. 14, n. 3, p. 247-254, dez, 2008.

SOMMER, B. **Predicting wetland response to environmental change: Using carbon cycling as a surrogate for wetland function**. Disponível em:
<<http://www.ecu.edu.au/chs/cem/wetlands/>>. Centre for Ecosystem Management. Acesso em: 10 de agosto de 2012.

SURAMPALLI, R. Y.; TYAGI, R. D.; SCHEIBLE, O. K.; HEIDMAN, J. A. Nitrification, desnitrification and phosphorus removal in sequential batch reactors. **Bioresources Technology**, v. 61, p. 151-157, 1997.

THURMAN, E. M.; MALCOLM, R. L. Preparative isolation of aquatic humic substances. **Environ. Sci. Technol.**, v. 15, p. 463-466, 1981.

TUNDISI, J. G. Novas perspectivas para a gestão de recursos hídricos. **Rev USP**, n. 70, ago, 2011.

TUNDISI, J. G.; TUNDISI, T. M. **Limnologia**. São Paulo: Oficina de Textos, 2008. 631p.

VAROL M.; GOKOT, B.; BEKLEYEN, A.; SEN, B. Water quality assessment and apportionment of pollution sources of Tigris River (Turkey) using multivariate statistical techniques- A case study. **River Research and Applications**, v. 28, p. 1428-1438, 2011.

VEGA, M.; PARDO, R.; BARRADO, E.; DEBÁN, L. Assessment of seasonal and polluting effects on the quality of river water by exploratory data analysis. **Water Research**, v. 32, n. 12, p. 3581- 3592, 1998.

VIEIRA, S. **Introdução à Bioestatística**. 4. ed. Rio de Janeiro: Editora Elsevier, 1980. 342p.

VON SPERLING, M. **Introdução à qualidade de águas e ao tratamento de esgotos**. 3. ed. Belo Horizonte: Segrac, 2005. 452p.

WESTGATE, P.; PARK, C. Evaluation of Proteins and Organic Nitrogen in Wastewater Treatment Effluents. **Environ. Sci. Technol.**, v. 44, p. 5352–5357, 2010.

WORSFOLD, P. J.; MONBET, P.; TAPPIN, A. D.; FITZSIMONS, M. F.; STILES, D. A.; MCKELVIE, I. D. Characterisation and quantification of organic phosphorus and organic nitrogen components in aquatic systems: A review. **Analytica Chimica Acta**, v. 624, n. 1, p. 37-58, 2008.

WU, N.; SCHMALZ, B.; FOHRER, N. Distribution of phytoplankton in a German lowland river in relation to environmental factors. **Journal of Plankton Research**, v. 33, n. 5, p. 807–820, 2011.

YEUNG, I. M. Multivariate analysis of the Hong Kong Victoria Harbourwater quality data. **Environ Monit Assess**, v. 59, p. 331–342, 1999.

YOUNG, R. G.; MATTHAEI, C. D.; TOWNSEND, C. L. Organic matter breakdown and ecosystem metabolism: functional indicators for assessing river ecosystem health. **J. N. Am. Benthol. Soc.**, v. 27, n. 3, p. 605–625, 2008.

ZAIA, D. A.; ZAIA, C. T.; LICHTIG, J. Determinação de proteínas totais via espectrofotometria: vantagens e desvantagens dos métodos existentes. **Quim Nova**, v. 21, n. 6, p. 787-793, 1998.

ZEILHOFER, P.; LIMA, E. B.; LIMA, G. A. Spatial patterns of water quality in the Cuiabá River, Central Brazil. **Environ Monit Assess**, v. 123, p. 41-62, 2006.

ZHANG, Z.; TAO, F.; DU, J.; SHI, P.; YU, D.; MENG, Y.; SUN, Y. Surface water quality and its control in a river with intensive human impacts- a case study of the Xiangjiang River, China. **Journal of Environmental Management**, v. 91, p. 2483-2490, 2010.

ZHAO, Y.; WANG, J.; LUAN, Z.; PENG, X.; LIANG, Z.; SHI, L. Removal of phosphate from aqueous by red mud using a factorial desing. **Journal of Hazardous Materials**, v. 165, p. 1193- 1199, 2009.

ZIMMERMANN, C. M.; GUIMARÃES, O. M.; PERALTA- ZAMORA, P. G. Avaliação da qualidade do corpo hídrico do Rio Tibagi na região de Ponta Grossa utilizando análise de componentes principais (PCA). **Quim. Nova**, v. 31, n. 7, p. 1727-1732, 2008.

APÊNDICE A- Dados das coletas

Ponto 1

Data Coleta	T água (° C)	DQO (mg L ⁻¹)	DBO (mg L ⁻¹)	OD (mg L ⁻¹)	NTK (mg L ⁻¹)	Prot. (mg L ⁻¹)	Carbo. (mg L ⁻¹)	Lipi. (mg L ⁻¹)	PT (mg L ⁻¹)	PO (mg L ⁻¹)
07.02.12	27,00	11,34	6,09	6,24	3,90	1,84	2,39	0,00	0,04	0,03
14.02.12	23,00	9,15	2,18	5,36	3,51	0,67	-	-	0,59	0,23
28.02.12	23,50	5,45	2,83	5,88	-	1,18	1,34	0,00	-	-
05.03.12	25,00	13,73	2,39	6,16	3,34	0,96	2,64	0,00	0,57	0,35
12.03.12	24,50	6,18	2,28	5,92	4,45	0,82	0,95	1,02	0,69	0,06
19.03.12	23,00	7,71	3,08	6,24	3,90	0,44	0,97	0,05	-	-
02.04.12	22,50	14,31	-	3,84	9,13	1,73	2,98	0,07	0,36	0,00
09.04.12	21,50	13,26	-	3,20	6,46	1,25	2,01	0,00	0,47	0,11
16.04.12	22,50	11,90	8,34	6,16	6,08	2,00	1,78	0,45	0,50	0,47
23.04.12	20,50	11,76	1,74	6,16	3,62	-	-	-	0,62	0,21
07.05.12	20,00	5,18	2,42	6,18	2,79	0,79	0,73	0,90	0,62	0,23
14.05.12	18,00	9,43	5,53	6,49	2,12	1,13	1,41	0,94	0,94	0,37
21.05.12	19,00	5,98	4,25	5,24	2,39	0,64	0,53	0,00	0,49	0,14
28.05.12	21,00	14,27	6,16	6,33	3,56	1,17	2,65	0,00	0,76	0,45
26.06.12	18,50	6,88	5,36	6,69	2,62	0,26	0,30	0,69	0,33	0,06
02.07.12	18,00	9,56	2,13	6,61	2,34	0,70	1,00	1,43	1,07	0,32
09.07.12	15,50	4,78	3,26	7,59	1,78	0,15	0,52	0,53	0,27	0,01
30.07.12	15,50	10,86	3,17	7,14	2,34	0,14	2,09	0,00	0,22	0,16
06.08.12	18,50	5,69	3,87	6,61	4,12	0,00	1,07	0,85	1,46	0,92
13.08.12	18,00	5,93	5,42	6,47	5,01	0,80	0,35	0,00	0,43	0,15
20.08.12	19,50	5,74	3,06	6,54	2,67	0,31	0,20	0,20	0,50	0,04
27.08.12	18,50	7,48	3,68	5,94	4,62	0,55	0,84	0,45	0,73	0,34

Ponto 2

Data Coleta	T água (° C)	DQO (mg L ⁻¹)	DBO (mg L ⁻¹)	OD (mg L ⁻¹)	NTK (mg L ⁻¹)	Prot. (mg L ⁻¹)	Carbo. (mg L ⁻¹)	Lipi. (mg L ⁻¹)	PT (mg L ⁻¹)	PO (mg L ⁻¹)
07.02.12	27,00	4,58	3,59	6,72	3,45	1,27	0,00	0,00	0,12	0,04
14.02.12	24,00	5,30	2,61	6,40	1,78	0,39	-	0,37	0,64	0,20
28.02.12	24,00	7,60	1,52	6,88	2,11	1,29	1,61	0,00	-	-
05.03.12	26,00	4,36	2,39	6,40	2,89	0,87	0,82	0,00	0,60	0,27
12.03.12	25,50	3,24	1,63	6,24	3,00	0,38	0,37	1,02	0,87	0,10
19.03.12	24,00	3,04	1,45	6,40	2,78	0,51	0,00	0,10	-	-
02.04.12	22,50	4,62	4,57	5,60	3,34	0,76	0,69	0,11	0,41	0,24
09.04.12	21,50	8,76	3,60	6,94	2,34	0,70	0,91	0,00	0,69	0,17
16.04.12	23,00	4,25	2,90	6,32	2,31	1,12	1,00	0,12	0,51	0,00
23.04.12	21,00	2,42	1,52	6,48	2,62	-	-	-	0,56	0,33
07.05.12	18,00	2,72	1,60	6,65	1,67	0,91	0,39	1,01	0,68	0,09
14.05.12	18,50	3,69	2,66	7,12	1,39	0,61	0,58	0,82	0,93	0,33
21.05.12	19,50	4,42	3,79	6,41	1,53	0,76	0,73	0,00	0,58	0,25
28.05.12	20,00	3,40	1,70	6,57	1,45	0,71	0,37	0,00	0,63	0,24
26.06.12	18,00	5,86	4,81	6,92	1,22	0,34	0,00	0,85	0,38	0,03
02.07.12	18,00	11,87	7,56	5,86	1,95	0,65	2,47	0,61	0,74	0,11
09.07.12	15,00	3,93	3,88	7,67	1,39	1,69	0,92	0,74	0,26	0,12
30.07.12	16,00	3,48	2,25	7,22	1,45	0,53	1,63	0,91	0,32	0,02
06.08.12	18,50	4,98	4,94	6,31	1,67	0,00	0,00	0,00	1,93	0,97
13.08.12	19,00	5,83	5,61	6,31	2,45	1,10	0,00	0,69	0,56	0,12
20.08.12	20,00	7,91	7,35	5,56	2,40	0,92	0,75	0,34	0,60	0,07
27.08.12	19,00	4,67	2,96	7,07	2,34	0,46	0,57	1,83	0,60	0,43

Ponto 3

Data Coleta	T água (° C)	DQO (mg L ⁻¹)	DBO (mg L ⁻¹)	OD (mg L ⁻¹)	NTK (mg L ⁻¹)	Prot. (mg L ⁻¹)	Carbo. (mg L ⁻¹)	Lipi. (mg L ⁻¹)	PT (mg L ⁻¹)	PO (mg L ⁻¹)
07.02.12	28,00	11,74	9,12	4,96	7,68	2,11	3,66	0,33	0,32	0,04
14.02.12	25,00	5,23	4,20	7,20	2,11	1,27	-	0,46	1,60	0,40
28.02.12	24,00	8,26	5,55	6,00	4,79	1,56	1,82	0,00	-	-
05.03.12	26,50	9,81	9,21	7,74	5,75	1,29	1,80	0,00	1,30	0,42
12.03.12	26,00	9,59	8,63	4,00	7,35	1,66	1,58	1,35	1,51	0,06
19.03.12	25,00	9,81	8,83	4,32	5,91	1,32	1,51	0,05	-	-
02.04.12	23,00	12,49	12,24	4,48	11,70	1,94	2,32	0,16	1,56	0,70
09.04.12	22,00	11,00	8,70	4,88	8,91	1,06	2,24	0,00	1,09	0,24
16.04.12	24,00	12,74	-	4,16	10,99	1,90	2,30	1,33	1,30	0,01
23.04.12	22,00	15,27	5,67	3,12	12,14	-	-	-	0,95	0,44
07.05.12	20,00	9,18	4,84	5,00	7,69	1,26	1,69	0,93	1,08	0,32
14.05.12	19,00	5,20	5,15	6,65	3,34	0,74	0,55	0,90	3,96	2,87
21.05.12	20,00	13,25	-	3,91	10,47	1,31	0,97	0,00	1,74	0,22
28.05.12	20,50	11,61	11,26	4,61	10,80	1,36	2,95	0,00	1,47	0,17
26.06.12	18,00	8,10	4,46	5,11	4,23	0,64	0,00	0,61	0,53	0,09
02.07.12	19,00	12,82	11,28	2,85	9,69	1,33	3,67	0,67	1,29	0,01
09.07.12	15,00	7,98	7,60	6,46	4,68	1,01	1,36	1,00	0,38	0,27
30.07.12	16,50	11,96	10,07	3,15	9,13	1,20	1,94	0,58	1,47	0,00
06.08.12	19,00	6,00	5,78	5,86	3,12	0,00	0,00	0,00	0,93	0,02
13.08.12	19,00	14,02	12,53	3,98	11,70	2,09	2,31	0,00	1,76	0,07
20.08.12	20,50	19,34	16,81	2,86	16,43	2,14	3,58	0,73	1,34	0,76
27.08.12	20,50	16,35	15,16	2,40	15,16	2,22	2,33	0,90	2,14	0,04

Ponto 4

Data Coleta	T água (° C)	DQO (mg L ⁻¹)	DBO (mg L ⁻¹)	OD (mg L ⁻¹)	NTK (mg L ⁻¹)	Prot. (mg L ⁻¹)	Carbo. (mg L ⁻¹)	Lipi. (mg L ⁻¹)	PT (mg L ⁻¹)	PO (mg L ⁻¹)
07.02.12	27,00	6,85	5,22	7,68	0,89	1,28	0,56	0,00	0,09	0,08
14.02.12	25,00	7,95	3,21	7,60	1,22	1,11	-	0,30	0,80	0,35
28.02.12	24,00	8,21	1,50	6,80	2,45	1,12	1,50	0,00	-	-
05.03.12	26,00	9,28	2,83	7,12	2,06	0,93	1,64	0,00	0,75	0,25
12.03.12	26,00	6,40	0,87	6,32	1,67	0,52	0,56	1,19	1,10	0,19
19.03.12	25,00	6,07	1,96	7,28	-	0,71	0,14	0,00	-	-
02.04.12	23,00	7,29	1,90	7,04	1,44	0,77	0,96	0,00	0,47	0,33
09.04.12	22,00	7,08	1,81	7,52	1,56	0,81	1,02	0,00	0,77	0,12
16.04.12	23,50	6,51	1,51	7,12	1,07	0,52	0,57	0,74	0,54	0,09
23.04.12	21,50	6,14	1,52	7,44	1,56	-	-	-	0,42	0,02
07.05.12	19,50	5,39	1,69	7,58	0,89	0,78	0,29	0,77	0,67	0,09
14.05.12	18,50	6,02	1,38	7,43	0,67	0,39	1,24	0,00	2,05	1,55
21.05.12	18,50	5,44	1,16	7,27	1,67	0,60	1,11	0,00	0,43	0,36
28.05.12	19,50	6,36	1,38	7,35	0,78	0,40	1,00	0,00	0,57	0,17
26.06.12	17,00	4,84	0,51	7,67	0,67	0,49	0,00	0,06	1,08	0,05
02.07.12	17,00	6,27	0,51	7,52	0,33	0,30	0,56	0,69	0,66	0,27
09.07.12	15,50	5,93	1,06	8,30	0,55	0,28	0,49	0,64	0,37	0,02
30.07.12	15,00	4,87	2,04	8,42	0,33	0,23	0,93	0,00	0,56	0,01
06.08.12	18,00	16,15	1,43	8,12	0,27	0,00	3,95	1,13	1,51	0,43
13.08.12	18,50	4,98	2,55	7,82	0,22	0,20	0,00	0,00	0,39	0,10
20.08.12	19,00	4,09	2,25	7,67	0,44	0,24	0,00	1,05	0,65	0,25
27.08.12	19,50	3,35	1,62	8,04	0,22	0,18	1,31	2,08	0,36	0,04

Ponto 5

Data Coleta	T água (° C)	DQO (mg L ⁻¹)	DBO (mg L ⁻¹)	OD (mg L ⁻¹)	NTK (mg L ⁻¹)	Prot. (mg L ⁻¹)	Carbo. (mg L ⁻¹)	Lipi. (mg L ⁻¹)	PT (mg L ⁻¹)	PO (mg L ⁻¹)
07.02.12	27,00	6,52	1,52	6,56	1,83	1,44	1,10	0,04	0,15	0,19
14.02.12	25,00	7,83	3,48	6,96	3,23	1,11	-	0,32	0,65	0,17
28.02.12	23,50	7,93	5,61	7,28	4,01	1,42	1,45	0,00	-	-
05.03.12	26,00	8,82	2,72	6,72	2,23	0,90	2,11	0,00	0,50	0,15
12.03.12	26,00	6,29	0,87	6,00	2,39	0,25	1,04	1,27	0,79	0,34
19.03.12	24,00	5,80	2,58	7,12	-	0,50	0,51	0,09	-	-
02.04.12	23,00	5,72	3,00	6,72	2,22	1,51	0,70	0,06	0,58	0,25
09.04.12	22,00	5,98	2,63	7,12	1,89	0,09	0,90	0,00	0,48	0,14
16.04.12	22,00	6,09	1,96	6,72	2,57	0,33	0,68	0,08	0,39	0,29
23.04.12	21,50	6,30	2,18	7,12	1,95	-	-	-	0,35	0,11
07.05.12	19,50	4,95	2,87	7,74	0,94	0,61	0,63	0,59	0,88	0,05
14.05.12	18,50	6,51	3,19	7,35	1,28	0,35	0,68	0,54	1,66	0,12
21.05.12	19,00	5,24	2,55	7,04	0,94	0,41	0,48	0,00	0,46	0,00
28.05.12	19,50	6,16	1,49	6,65	0,89	0,78	0,71	0,00	0,54	0,02
26.06.12	17,00	4,35	2,04	7,67	1,50	0,52	0,00	0,47	0,42	0,09
02.07.12	17,00	6,18	2,25	7,67	0,66	0,15	1,53	0,84	0,88	0,42
09.07.12	15,50	5,48	1,42	7,74	0,66	0,22	0,29	0,70	0,32	0,00
30.07.12	15,50	3,58	2,25	8,04	0,66	0,30	0,60	0,00	0,28	0,09
06.08.12	18,00	5,98	2,98	7,67	0,66	0,00	0,00	0,82	0,74	0,54
13.08.12	18,50	5,03	3,48	6,92	1,39	0,97	0,00	0,00	0,42	0,05
20.08.12	19,50	3,69	2,96	6,99	1,78	0,33	0,39	0,80	0,54	0,09
27.08.12	19,50	4,58	2,14	7,29	0,78	0,28	0,68	1,04	0,46	0,14