

DENISE DO CARMO SOARES

ASPECTOS LIMNOLÓGICOS DO CÓRREGO SÃO PEDRO

JUIZ DE FORA – MINAS GERAIS

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ecologia da Universidade Federal de Juiz de Fora, como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Ecologia Aplicada ao Manejo e Conservação de Recursos Naturais

Orientador: Prof. Dr. Marcene Augusto
Leal de Oliveira

JUIZ DE FORA
JUNHO, 2007

SOARES, DENISE DO CARMO

Aspectos Limnológicos do Córrego São Pedro Juiz de Fora – Minas Gerais [Minas Gerais] 2007.

108 p. 29,7 cm Instituto de Ciências Biológicas/ UFJF, M.Sc., Ecologia Aplicada ao Manejo e Conservação de Recursos Naturais, 2007)

Dissertação - Universidade Federal de Juiz de Fora. PGECOL

1. Qualidade da água 2. Limnologia
3. Eletroforese Capilar

I. ICB/UFJF II. Título (série).

Folha de aprovação

*Dedico esta dissertação aos meus pais, Isabel e
Antonio, por todas as formas de apoio concedidas.*

*Agradeço ao Grande Deus...
norteador dos meus caminhos.*

Ao meu querido filho Otto, razão do meu viver.

Ao Eduardo, pelo companheirismo, cumplicidade e entrega.

Às minhas queridas irmãs, Thaísa, Isabela e Andréa, pelo amor e incentivo.

Ao meu cunhado Vinícius, pela ajuda nas horas difíceis.

Ao querido orientador Marcone, pelo grande apoio e amizade.

Obrigada pelo exemplo de se dedicar à pesquisa, sem esquecer de dar valor aos homens e a vida.

Aos professores Roberto e Dionéia, pelas orientações.

Às queridas companheiras de trabalho e amigas Mara e Gláucia. Vocês fazem parte desta conquista!

Aos companheiros de Coleta: Natália, Guilherme, Nilo, Roberto, Eduardo e Marcos.

Obrigada por tudo!!!

Aos colegas do Laboratório de Ecologia Aquática Eliese e Natan. Valeu mesmo!

Aos colegas do GQAQ, Adriana, Fernando, Manoela, Patrícia, Karine e Vivian, pelo aprendizado e convivência.

RESUMO

SOARES, D. C.. **Aspectos Limnológicos do Córrego São Pedro - Juiz De Fora – Minas Gerais**. 2007. 220f. Dissertação (Mestrado em Ecologia) - Centro de Ciências Biológicas e da Saúde, Universidade Federal de Juiz de Fora, Juiz de Fora, 2007.

O Córrego São Pedro, localizado em Juiz de Fora - MG, faz parte da micro-bacia do Médio Paraibuna, bacia do rio Paraíba do Sul. Embora seja evidente o impacto das atividades antrópicas sobre seu meio físico, causado principalmente pelo lançamento de esgoto doméstico, não se têm dados sobre as alterações químicas, físicas e biológicas decorrentes destas atividades. Para avaliação de tais alterações é necessária a obtenção de dados de variáveis como temperatura da água e do ar, pH, oxigênio dissolvido, condutividade, concentração de nutrientes e de clorofila e quantificação de bactérias.

Este trabalho teve como objetivo realizar a caracterização limnológica do Córrego São Pedro, através destes parâmetros, com vistas a identificar mudanças temporais e espaciais na qualidade de suas águas, quantificar bacterioplâncton e fitoplâncton, de modo a permitir a compreensão das relações tróficas e da influência dos fatores abióticos sobre a distribuição e abundância dos organismos. Para isto, foram realizadas onze coletas em cinco pontos ao longo do córrego, que tiveram início no mês de maio de 2005 e fim no mês de abril de 2006.

Baixos teores de OD, elevada concentração de clorofila-a e pHs inferiores a 6, demonstraram que o Córrego não poderia ser classificado como de Classe 1, para os pontos 1 e 2 e nem Classe 2 para os demais pontos, a não ser que sejam estabelecidas metas ou previsões de uso futuro para o córrego, o que acarretaria em diversas restrições de lançamentos de efluentes. Conforme se verificou nas análises das amostras coletadas para presente pesquisa, o ponto 1 seria enquadrado como Classe 2, os pontos 2 e 3 como Classe 4 e os pontos 4 e 5, como Classe 3.

Paralelamente, foi proposta metodologia alternativa de análise para nitrito e nitrato através do uso da Eletroforese Capilar, a qual é uma técnica de separação que oferece como vantagens: curto tempo de análise (menos de 3 minutos), pequeno volume de amostra necessária para injeção (menos de 1 mL) simplicidade do método, alta taxa de análise (5 amostras por hora, com % de recuperação inclusa) e ausência de pré-tratamento.

Palavras-chave: Qualidade da água, limnologia, eletroforese capilar.

ABSTRACT

The São Pedro stream, located at Juiz de Fora – MG, makes part of the micro basin of Middle Paraibuna river, which is a basin of Paraíba do Sul river. Although the impact of the anthropic activities on its physical environment is clear - generated mainly by the discharge of domestic sewage - the data related to the chemical, physical and biological changes resulting from these activities are not available. Variable data such as water and air temperature, pH, dissolved oxygen, conductivity, nutrients and chlorofile concentration and bacteria counting are needed for the appraisal of these changes.

This work aimed to achieve the limnologic characterization of the São Pedro stream - by means of these parameters – seeking to identify the temporal and spatial changes on its waters quality, quantify the planctonic and phytoplanktonic bacteria, so as to enable the understanding of the trophic relations and influence of the abiotic factors on the organisms abundance and arrangement. Therefore, eleven sampling collections were accomplished in five sites throughout the stream, starting on May'2005 and ending on April'2006.

Low contents of OD, high concentration of chlorofile-a and pHs inferior to 6 proved that the stream could not be classified as Class 1 for the sites 1 and 2, neither Class 2 for the remaining sites, provided goals or forecast for future use of the stream are settled. As shown by the analysis of the samples collected for the present survey, the site 1 should be classified as Class 2, the sites 2 and 3 as Class 4, and the sites 4 and 5 as Class 3.

Parallely, it was proposed an alternative methodology of analysis for nitrite and nitrate using the Capillary Electrophoresis - a segregation technique which offers the following advantages: short time of analysis (less than 3 minutes), small volume of sample needed for injection (less than 1 mL), method easiness, high rate of analysis (5 samples per hour, including the recovery percentage) and dispensable pretreatment.

SUMÁRIO

	PAG
1 INTRODUÇÃO.....	1
1.1 OBJETIVOS.....	3
1.1.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	3
1.2 JUSTIFICATIVA.....	4
2 CARACTERIZAÇÃO ÁREA DE ESTUDO.....	11
2.1 CARACTERIZAÇÃO DO CLIMA.....	13
2.2 ASPECTOS GEOMORFOLÓGICOS.....	15
2.3 MEIO BIÓTICO.....	16
2.4 SUB-BACIA DO CÓRREGO SÃO PEDRO.....	18
2.5 PONTOS DE AMOSTRAGEM.....	23
2.6 USO DO SOLO E IMPACTOS.....	35
3 APLICAÇÃO DA ELETROFORESE CAPILAR NA ANÁLISE DE NITRITO E NITRATO EM AMOSTRAS AQUÁTICAS.....	38
3.1 INTRODUÇÃO.....	38
3.2 ELETROFORESE CAPILAR.....	43
4 VARIÁVEIS LIMNOLÓGICAS AVALIADAS.....	49
4.1 CONDUTIVIDADE.....	49
4.2 TEMPERATURA DA ÁGUA E DO AR.....	50
4.3 VELOCIDADE DA ÁGUA.....	51
4.4 CLOROFILA-a.....	52
4.5 BACTERIOPLANCTON.....	53
4.6 POTENCIAL HIDROGENIÔNICO.....	54
4.7 OXIGÊNIO DISSOLVIDO (OD).....	55
4.8 COMPOSTOS NITROGENADOS.....	57
4.8.1 NITRITO.....	58
4.8.2 NITRATO.....	59
5 MATERIAIS E MÉTODOS.....	61
5.1 CONDUTIVIDADE.....	61
5.2 TEMPERATURA DA ÁGUA E DO AR.....	62
5.3 VELOCIDADE DA ÁGUA.....	63
5.4 CLOROFILA-a.....	63
5.5 BACTERIOPLANCTON.....	64
5.6 POTENCIAL HIDROGENIÔNICO.....	65
5.7 OXIGÊNIO DISSOLVIDO (OD).....	65
5.8 NITRITO E NITRATO.....	67
5.8.1 EQUIPAMENTO UTILIZADO.....	67
5.8.2 COLUNAS DE SEPARAÇÃO.....	67
5.8.3 REAGENTES E SOLUÇÕES.....	68
5.8.4 PREPARO DE AMOSTRA.....	68
5.8.5 CONDIÇÕES ELETROFORÉTICAS.....	69
5.9 DADOS CLIMATOLÓGICOS.....	69
5.10 ANÁLISE ESTATÍSTICA DOS DADOS.....	70

5.11 COLETAS.....	71
6 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	72
6.1 QUANTIFICAÇÃO DE NITRITO E NITRATO.....	72
6.2 OXIGÊNIO DISSOLVIDO (OD).....	80
6.3 POTENCIAL HIDROGENIÔNICO (pH).....	82
6.4 VELOCIDADE DA ÁGUA (ms⁻¹).....	83
6.5 TEMPERATURA DA ÁGUA (°C).....	84
6.6 TEMPERATURA DO AR (°C).....	85
6.7 CONDUTIVIDADE.....	86
6.8 CLOROFILA-a.....	87
6.9 DENSIDADE BACTERIANA.....	88
6.10 PRECIPITAÇÃO (mm) E TEMPERATURA MÉDIA (°C).....	89
6.11 ANÁLISE ESTATÍSTICA DOS DADOS.....	93
7 CONCLUSÕES	101
8 BIBLIOGRAFIA.....	103

1 INTRODUÇÃO

A água é o mais precioso bem do planeta Terra, sendo o maior constituinte e o principal responsável pela vida. Em função disto, nesses últimos anos vem se tornando uma das maiores preocupações mundiais, levando-se a acreditar em uma iminente crise mundial de abastecimento (POSTEL *et al.*, 1996). A água é um dos recursos naturais mais utilizados pelo homem, não só para cumprir suas necessidades metabólicas, mas também para diversos outros fins (BRASIL, 2004). Segundo SADER (2005), a demanda mundial de água doce se duplica a cada 20 anos, a um ritmo duas vezes superior à taxa de crescimento da população.

O uso adequado dos recursos naturais, principalmente dos hídricos, vem sendo considerado de grande importância, pois a água está presente em toda a biosfera: nos corpos d'água, no ar, no solo, no subsolo e nos seres vivos e desempenha importantíssima função em quase todas as atividades humanas, econômicas, sociais, culturais e até religiosas (FELDMANN, 1992).

O suprimento de água em quantidade e qualidade adequadas a uma cidade é decisivo para o controle e prevenção de doenças, para a garantia do conforto e para o desenvolvimento sócio-econômico. Por outro lado, a utilização da água para abastecimento também traz, como conseqüência, a geração de esgotos sanitários, resultando em inúmeros impactos sobre o ambiente natural (BRASIL, 2004).

O constante crescimento demográfico, e a conseqüente expansão econômica acarretam um aumento da demanda de água, em virtude tanto da ampliação do número de usos atribuídos a ela, como o volume requerido por cada um destes usos. Além do aumento da demanda são também notórios os problemas de

deterioração da qualidade das águas em decorrência da poluição (SILVA e PRUSKI, 2000).

A poluição das águas é proveniente de praticamente todas atividades humanas, sejam elas domésticas, comerciais ou industriais. Cada uma dessas atividades gera poluentes característicos que têm uma determinada implicação na qualidade do corpo receptor. O esgoto é um dos principais poluentes dos corpos hídricos. BORSOI *et al.* (1997) indica que no Brasil, 49% do esgoto produzido é coletado através de rede e somente 10% do esgoto total é tratado. O resultado é que as regiões metropolitanas e grandes cidades concentram grandes volumes de esgoto coletado, que é despejado sem tratamento nos rios e mares que servem de corpos receptores. Em conseqüência, a poluição das águas que cercam nossas maiores áreas urbanas é bastante elevada, dificultando e encarecendo, cada vez mais, a própria captação de água para o abastecimento.

A sub-bacia do Córrego São Pedro faz parte da micro-bacia do Médio Paraibuna, pertencente à bacia do rio Paraíba do Sul. Embora seja evidente o impacto das atividades antrópicas sobre o meio físico do córrego, não se têm dados sobre as alterações químicas, físicas e biológicas decorrentes destas atividades. Este é classificado como ambiente aquático lótico e, para o entendimento deste sistema, é necessária a obtenção de dados limnológicos relacionados às principais variáveis químicas, físicas e biológicas, como temperatura da água, pH, oxigênio dissolvido, concentração de nutrientes e concentração de clorofila e abundância de seres vivos. A principal forma de poluição do córrego é proveniente de atividades antrópicas, ou seja, esgoto doméstico.

1.1 OBJETIVOS

Este trabalho teve como objetivo geral realizar a caracterização limnológica do Córrego São Pedro, através de parâmetros físicos, químicos e biológicos, com vistas a identificar mudanças temporais e espaciais na qualidade de suas águas, inventariar a riqueza de grupos selecionados da biota aquática, de modo a permitir a compreensão das relações tróficas e da influência dos fatores abióticos sobre a distribuição e abundância dos organismos.

1.1.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Inferir sobre a correlação dos parâmetros e suas variações ao longo dos períodos chuvosos e de seca;
- Analisar a qualidade da água ao longo do córrego, comparando os parâmetros com a resolução CONAMA 357/2005;
- Inter-relacionar as variáveis bióticas e abióticas;
- Compreender os mecanismos de metabolismo do ecossistema lótico.
- Aplicar a Eletroforese Capilar como técnica alternativa para análise de nitrato e nitrito.

1.2 JUSTIFICATIVA

Dada à importância da água, é prioridade mundial a sua preservação, o controle da emissão de efluentes e a sua utilização racional, evitando que esta se torne cada vez mais escassa. Devido à sensibilização pelas causas das questões ambientais, buscou-se desenvolver um trabalho que pudesse atender a demanda de conhecimentos sobre os efeitos que as atividades antrópicas impõem ao meio ambiente. A crescente deterioração da qualidade de água, a disponibilidade cada vez menor dos recursos naturais e o desequilíbrio ecológico foram fundamentais para empreender um esforço no sentido de produzir um diagnóstico limnológico do Córrego São Pedro.

A legislação vigente, visando à manutenção da qualidade da água, estabelece padrões de qualidade, onde estão explícitos os limites de concentração a que cada substância presente deve obedecer. Nas questões que envolvem a gestão dos recursos hídricos considera-se que o diagnóstico ambiental seja o primeiro passo para conhecer a realidade dos impactos antrópicos. Este diagnóstico é a base para gerar o prognóstico ambiental e promover a integração das análises ambientais, políticas e econômicas que compõem um plano de gerenciamento em uma bacia hidrográfica.

O enquadramento dos corpos lútricos dos Estados Brasileiros foi estabelecido pela RESOLUÇÃO CONAMA Nº 357, DE 17 DE MARÇO DE 2005 (CONAMA - Conselho Nacional do Meio Ambiente). São classificadas, segundo a qualidade requerida para os seus usos preponderantes, em treze classes de qualidade.

Esta Resolução define a classificação das águas situada no território nacional, variando de classe especial (a mais nobre e própria ao uso) até a classe 4 (a menos nobre e imprópria ao uso).

As Águas Doces, em particular, foram distribuídas em 5 classes:

I - classe especial: águas destinadas:

- a) ao abastecimento para consumo humano, com desinfecção;
- b) à preservação do equilíbrio natural das comunidades aquáticas; e,
- c) à preservação dos ambientes aquáticos em unidades de conservação de proteção integral.

II - classe 1: águas que podem ser destinadas:

- a) ao abastecimento para consumo humano, após tratamento simplificado;
- b) à proteção das comunidades aquáticas;
- c) à recreação de contato primário, tais como natação, esqui aquático e mergulho
- d) à irrigação de hortaliças que são consumidas cruas e de frutas que se desenvolvam rentes ao solo e que sejam ingeridas cruas sem remoção de película; e
- e) à proteção das comunidades aquáticas em Terras Indígenas.

III - classe 2: águas que podem ser destinadas:

- a) ao abastecimento para consumo humano, após tratamento convencional;
- b) à proteção das comunidades aquáticas;
- c) à recreação de contato primário, tais como natação, esqui aquático e mergulho
- d) à irrigação de hortaliças, plantas frutíferas e de parques, jardins, campos de esporte e lazer, com os quais o público possa vir a ter contato direto; e
- e) à aquicultura e à atividade de pesca.

IV - classe 3: águas que podem ser destinadas:

- a) ao abastecimento para consumo humano, após tratamento convencional ou avançado;
- b) à irrigação de culturas arbóreas, cerealíferas e forrageiras;
- c) à pesca amadora;
- d) à recreação de contato secundário; e
- e) à dessedentação de animais.

V - classe 4: águas que podem ser destinadas:

- a) à navegação; e
- b) à harmonia paisagística.

Além do enquadramento dos corpos d'água, esta Resolução estabelece limites individuais para cada substância em cada classe. Na Tabela abaixo estão relacionadas as variáveis analisadas neste trabalho.

TABELA 1: Variáveis analisadas neste projeto e mencionadas na RESOLUÇÃO CONAMA Nº 357, 2005.

CLASSE	OD MÍNIMO (mg/L)	pH	CLOROFILA a MÁXIMO (µg/L)	NITRATO MÁXIMO (mg/L)	NITRITO MÁXIMO (mg/L)
1	6	6,0 a 9,0	10	10,0	1,0
2	5	6,0 a 9,0	30	10,0	1,0
3	4	6,0 a 9,0	60	10,0	1,0
4	2	6,0 a 9,0	-	-	-

A Deliberação Normativa (DN) do COPAM 16/96, que estabelece o enquadramento dos rios estaduais da Bacia do rio Paraíba, define a subbacia do córrego São Pedro, da sua nascente até o ponto de captação de água da cidade de Juiz de Fora como de Classe 1. Os pontos a jusante da represa são classificados

previamente como classe 2, segundo artigo 42 da RESOLUÇÃO CONAMA N° 357, 2005, que afirma que enquanto não forem aprovados os respectivos enquadramentos, as águas doces serão consideradas de classe 2.

A determinação das concentrações especificadas na lei, para compor tal diagnóstico, é feita através de análise físico-químicas e biológicas da água, como medida de pH, disponibilidade de oxigênio, quantificação de nutrientes, temperatura e quantificação de seres vivos.

As condições de acidez do meio aquático são definidas pelo potencial hidrogeniônico (pH) e possui grande relevância em estudos biológicos. Os organismos aquáticos estão adaptados a determinadas condições de pH e, alterações bruscas no meio, podem acarretar em desaparecimento destes seres (VON SPERLING, 1996). O maior responsável por sua variação é o ácido carbônico, proveniente do gás carbônico produzido pelo fitoplâncton durante a fotossíntese, o qual, quando em excesso, torna o pH ácido e, quando em baixa quantidade, torna o pH alcalino ou básico.

Outro parâmetro importante é a medida da condutividade elétrica, que indica a presença de substâncias dissolvidas que se dissociam em ânions e cátions, aumentando a capacidade da água de transmitir corrente elétrica.

A disponibilidade de nutrientes, principalmente nitrogênio e fósforo, encontrados na forma orgânica e inorgânica, é de grande importância no aferimento da qualidade da água. Os teores de nutrientes estão freqüentemente relacionados ao grau de poluição doméstica e industrial de um ecossistema aquático e, os altos valores de nutrientes, podem ser interpretados como eutrofização do corpo d'água.

O nitrogênio pode estar presente como amônia, nitrito ou nitrato. A amônia é proveniente da excreção dos organismos aquáticos e da decomposição bacteriana

do material orgânico existente na água. Esta pode ser de dois tipos: amônia tóxica (NH_3) e íon amônio (NH_4^+). O nitrato é essencial para muitos organismos fotossintéticos aquáticos e, em quantidade excessivas, pode contribuir para o processo de eutrofização. O nitrito também é um composto tóxico. Ele pode oxidar a hemoglobina do sangue dos animais, convertendo-a em metaemoglobina, molécula incapaz de transportar oxigênio. A forma predominante de nitrogênio fornece informações sobre o estágio de poluição de um corpo d'água (CETESB, 2003).

A disponibilidade de oxigênio, que segundo ODUM (1983) é um fator de importância principal em ambientes de água doce, é medida através do parâmetro Oxigênio Dissolvido (OD), que é dependente, entre outros fatores, das atividades biológicas desenvolvidas no corpo d'água. A depleção nos níveis de OD é a indicação mais representativa de poluição. Quando um ambiente aquático é poluído com matéria orgânica, o consumo de O_2 excede os níveis aceitáveis e isto acarreta mudanças populacionais neste ambiente.

Os parâmetros físicos, químicos e biológicos da água devem ser analisados de uma forma conjunta. O nível de oxigênio dissolvido na água varia em função da temperatura e da atividade biológica. Variações no nível de OD influenciam a forma química de íons, como o ferro e o nitrato. Mudanças na concentração de nutrientes e na disponibilidade de oxigênio, variações da temperatura e do pH, levam a variações na abundância e distribuição dos seres vivos.

Para se avaliar estas variações, análises quantitativas de clorofila e de bacterioplâncton foram realizadas. A análise da clorofila-a se justifica, pois esta é um pigmento comum a todos os tipos de algas e, portanto, indicador da presença e da concentração da biomassa de populações fitoplanctônicas.

O grupo do plâncton é constituído por organismos sem movimentação própria, que vivem em suspensão na água, podendo ser agrupados em fitoplâncton (algas, bactérias) e zooplâncton (protozoários, rotíferos, microcrustáceos). A comunidade planctônica exerce um papel fundamental na ecologia aquática, tanto na construção da cadeia alimentar quanto na condução de processos essenciais, como a produção de oxigênio e a decomposição da matéria orgânica.

Comunidades e populações aquáticas podem ser consideradas indicadores biológicos do nível de contaminação de um ambiente, onde a presença ou a ausência de espécies pode ser um indicativo da perturbação dos ecossistemas (CHAPMAN, 1989). As associações fitoplanctônicas são amplamente usadas como bioindicadoras em estudos de caracterização ambiental e poluição, de diferentes ecossistemas. A condição de organismo planctônico lhe confere uma grande dependência das condições físicas e químicas da coluna d'água, tornando-o sujeito a variações naturais ou induzidas por interferências antrópicas, evidenciando a estrutura hidrológica e a contribuição de diferentes massas d'água em uma dada região (BALECH, 1977). O zooplâncton, também é utilizado como bioindicador, possui uma importante função no ecossistema aquático, principalmente na ciclagem de nutrientes e no fluxo de energia (ESTEVES, 1998). A sua abundância pode estar relacionada com o hábitat (lótico-lêntico) e é influenciada pelas variações físico-químicas de cada ambiente. A velocidade da corrente tem sido considerada um dos principais fatores ambientais que influenciam a abundância e até mesmo a existência de zooplâncton de ambientes lóticos (PAGGI e JOSÉ DE PAGGI, 1990). Estes organismos reagem muito sensivelmente às variações tróficas, podendo ser utilizados como bioindicadores.

Outros organismos que também reagem a pequenas alterações na água são as bactérias heterotróficas. A determinação da densidade destes seres na água é de fundamental importância para se avaliar sua qualidade.

2 CARACTERIZAÇÃO ÁREA DE ESTUDO

Juiz de Fora é uma cidade brasileira localizada na região sudeste, no estado de Minas Gerais. A região fitogeográfica onde o município está inserido é chamado de Zona da Mata.



Figura 1: Localização de Juiz de Fora. Fonte: OLIVEIRA e CHAVES, 2005.

Segundo o Plano Diretor de Desenvolvimento Urbano de Juiz de Fora (1999) o município está contido na bacia do Médio Paraibuna, pertencente à bacia do rio Paraíba do Sul, e seu perímetro urbano é drenado por 156 sub-bacias de diversas dimensões.



Figura 2: Área urbana de Juiz de Fora. Represa de São Pedro com o nome de Represa dos Ingleses. Fonte: OLIVEIRA e CHAVES, 2005.

Do ponto de vista morfológico, a bacia do Médio Paraíba possui tributários com perfis longitudinais relativamente acentuados, que desembocam no rio principal com gradiente moderadamente baixo. O rio Paraíba possui declividade média bastante variada, sendo que no trecho urbano de Juiz de Fora é bastante moderada, da ordem de 1,0m/km.

2.1 CARACTERIZAÇÃO DO CLIMA

O clima de Juiz de Fora apresenta duas estações bem definidas: uma, que vai de outubro a abril, com temperaturas mais elevadas e maiores precipitações pluviométricas, e outra de maio a setembro, mais fria e com menor presença de chuvas. De acordo com a classificação de W. Koeppen, a região possui um clima Cwa, ou seja, um clima mesotérmico com verões quentes e estação chuvosa também no verão. Este clima pode também ser definido, genericamente, como Tropical de Altitude, por corresponder a um tipo tropical influenciado pelos fatores altimétricos, em vista do relevo local apresentar altitudes médias entre 700 e 900 m, que contribuem para a amenização das suas temperaturas.

Os índices pluviométricos anuais, obtidos pela Estação Climatológica Principal da UFJF/ 5° DISME (NÚMERO 83692), nas últimas décadas, acusaram médias próximas a 1.536 mm e maiores índices mensais no mês de janeiro, com cerca de 298 mm, enquanto que a média térmica anual oscila em torno de 18,9°C. O mês mais quente (fevereiro) possui média próxima a 21,7°C e o mês mais frio (julho), 16,1°C.

Uma das características do verão local, além dos elevados índices de calor e umidade, é a presença de chuvas do tipo convectivo, típicas de final de tarde e início

da noite, acompanhadas de elevadas e concentradas precipitações pluviométricas. Os dados históricos, obtidos em décadas de observações no Município de Juiz de Fora, indicam que as chuvas máximas podem ocorrer entre novembro e março, sendo que a máxima medida para 24 horas foi 137,2 mm (STAICO, 1977). Entre 1973 e 1995 a altura máxima em 24 horas foi de 129,3 mm, registrada no dia 25 de janeiro de 1985.

Com relação à distribuição dos deslocamentos de massa de ar, os dados mostram a presença marcante de ventos do quadrante norte. Esta característica, aliada à existência de uma depressão alongada ao longo do fundo de vale do rio Paraibuna, com direção aproximadamente coincidente, forma um corredor preferencial de deslocamento de massas de ar que se dirigem para o centro urbano da cidade, localizado ao sul.

Por outro lado, a existência de um relevo, cujos desníveis topográficos alcançam mais de 200 m, associada aos fatores antrópicos causados pela intensa urbanização, produziu microclimas diferenciados dentro do próprio perímetro urbano. STAICO (1977) já salientava a existência de patamares distintos em relação à várzea do rio Paraibuna, a leste e a oeste, junto aos vales secundários dos córregos das Rosas e São Pedro, respectivamente, que por sua maior altitude e afastamento da concentrada urbanização da área central, tendem para um clima mesotérmico do tipo Cwb, com verões brandos.

As alterações ambientais causadas por processos antrópicos tendem a produzir modificações em alguns elementos climáticos, originando fenômenos como o da "Ilha de Calor", responsáveis por temperaturas mais elevadas na área central da cidade, além de pluviosidades quantitativamente maiores nas áreas urbanizadas.

2.2 ASPECTOS GEOMORFOLÓGICOS

Juiz de Fora está localizada na Unidade Serrana da Zona da Mata, pertencente à Região Mantiqueira Setentrional. Essa região distingue-se por ser montanhosa, com altitudes próximas a 1.000 m nos pontos mais elevados, 670 a 750 m no fundo do vale do rio Paraibuna e níveis médios em torno de 800 m. O perímetro urbano do Município insere-se totalmente no curso médio do rio Paraibuna.

Os padrões de relevo mostram uma forte tendência à orientação estrutural. Suas litologias caracterizam-se por apresentarem coberturas de solos espessos e exposições rochosas, principalmente nas áreas de ocorrência das rochas Charnockíticas, ao sul do Município. Em geral, as feições geomorfológicas tendem a uma convexidade das vertentes a partir do topo, aliada à formação de grande número de anfiteatros e planícies intermontanas. O núcleo central da cidade, aproveitando-se desta condição natural, alojou-se na seção alargada do vale do rio Paraibuna, estrangulada por uma barra resistente, à jusante.

Dentro do perímetro urbano são encontrados 2 grandes compartimentos geomorfológicos que se individualizam, principalmente em função dos aspectos geológicos: ao norte, os terrenos ocupados pelo Gnaisse Piedade e ao sul, pelas rochas antigas do Complexo Juiz de Fora.

As áreas do Complexo Juiz de Fora possuem um relevo mais acidentado, principalmente nas faixas de distribuição dos Charnockitos e Kinsigitos. Constituem relevos elevados topograficamente com aspecto serrano e amplitudes topográficas que chegam a ultrapassar 200 m.

Neste compartimento, a paisagem trabalhada pelos agentes erosivos produziu um aprofundamento do nível de base do rio Paraibuna, enquanto manteve soerguidos os fundos de vales de seus afluentes, sustentados por assoalhos rochosos, constituindo verdadeiros "vales suspensos".

No domínio do Gnaiss Piedade, os Migmatitos nitidamente predominantes exibem um relevo altamente dissecado, com topos alongados e estreitos, além de rios com vales mais abertos.

O rio Paraibuna possui um perfil longitudinal escalonado, com declividades mais amenas entre o Distrito Industrial I e o centro da cidade. A declividade média do rio no município, numa extensão aproximada de 61 km, é de 4m/km. A planície aluvionar ao longo de seu percurso sinuoso, possui larguras variáveis que chegam a alcançar 2 km, e dois terraços, separados por desníveis de 3 e 5 m.

Os depósitos coluvionares que revestem as vertentes, formam rampas (Rampas de Colúvio) na base das encostas, próximos à planície aluvionar, onde a declividade do terreno é mais amena, às vezes penetrando várzea adentro, cobrindo parcialmente o terraço superior.

2.3 MEIO BIÓTICO

O município está enquadrado na região fitoecológica denominada Floresta Estacional Semidecidual (VELOSO e GÓES, 1982), típica de climas com duas estações bem definidas. Essas peculiaridades são responsáveis pela estacionalidade foliar dos principais elementos arbóreos, adaptados às baixas temperaturas e à carência hídrica em mais de 60 dias por ano. A floresta possui, no conjunto, um percentual de espécies que não permanecem verdes e perdem folhas

durante o inverno (caducifólias), que oscilam entre 20% e 50%. A mata original ocupava, principalmente, as áreas mais férteis e coexistia com campos naturais que apresentavam plantas lenhosas arbóreas, de pequeno a médio porte, intercaladas. Os terraços aluvionares dos principais cursos d'água, como o do Rio Paraibuna, eram cobertos predominantemente por estas formações campestres.

Trata-se de um ecossistema formado por grande variedade de espécies, tendo uma fauna extremamente rica, podendo ser encontrados animais como a paca, a cutia, a preguiça, a capivara, o quati, o cachorro-do-mato, o gambá, macacos como o sagüi e o macaco-prego. A avifauna, também muito rica, é caracterizada por jacus, mutuns, jacutingas, tucanos e papagaios.

Os vários ciclos de desmatamentos, comandados por atividades econômicas que exigiam grandes extensões de terra, foram substituindo as florestas originais por pastagens e capoeiras, que hoje são o aspecto dominante. São encontradas ainda, secundariamente, porções de áreas destinadas às atividades agrícolas, florestamentos e reflorestamentos com espécies exóticas de Eucaliptos e Pinus.

Da "Zona da Mata", nome dado para a região por apresentar um predomínio de revestimento natural de mata, sobraram, apenas, algumas manchas de florestas secundárias rejuvenescidas, presentes nas partes mais acidentadas e elevadas do terreno e onde a atual legislação florestal não permite a sua exploração.

Do ponto de vista ecológico, são amplamente conhecidos os efeitos danosos das atividades de desmatamento sobre todos os elementos da cadeia ambiental e manutenção da diversidade biológica. A destruição das florestas também se reflete diretamente na preservação da fauna.

A atividade antrópica, principalmente o desmatamento e uma agricultura predatória, sob condições de uma dinâmica superficial intensa, fizeram com que os

solos agricultáveis fossem progressivamente submetidos a uma extensa atividade erosiva laminar, que atingiu profundamente o horizonte orgânico superficial, responsável pela sua fertilidade.

Com isto, os terrenos sofreram uma progressiva exaustão, ao mesmo tempo em que a agricultura, principalmente o plantio de cafezais, deu lugar às pastagens voltadas para a pecuária, menos exigente em produtividade do solo. Porém as pastagens e as capoeiras não conseguem estancar esses processos, formando campos abandonados e ecossistemas em processo de degradação. No entanto, mesmo com a degradação em curso, a redução das atividades econômicas no meio rural nas últimas décadas, juntamente com o incremento da fiscalização contra desmatamentos predatórios, permitiram uma recuperação localizada das áreas florestadas. Essa expansão das florestas naturais se deu, principalmente, a partir de bosques e áreas de matas preexistentes.

2.4 SUB-BACIA DO CÓRREGO SÃO PEDRO

A sub-bacia do Córrego São Pedro, pertence à bacia do Rio Paraibuna e está localizada na região sudoeste da área urbana do Município de Juiz de Fora. Possui uma área entorno de 14 km², apresentando uma vazão média de 140 L/s na altura da represa, sendo responsável pelo abastecimento de uma população de 45.000 habitantes, perfazendo um total de 10% da população urbana da cidade.

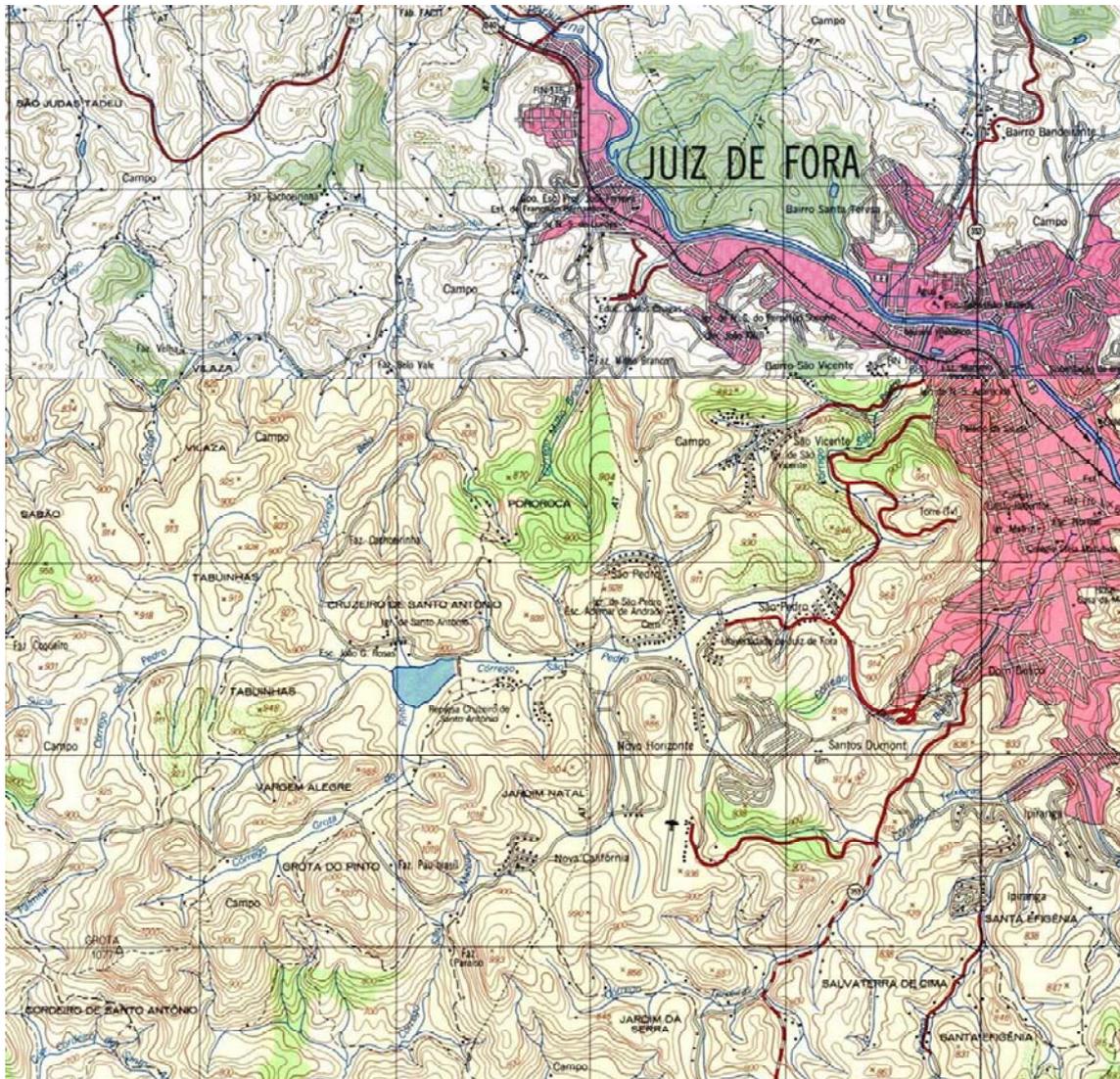


Figura 3: Visualização do Córrego São Pedro das nascentes até o Rio Paraíba em Cartas geográficas Matias Barbosa e Juiz de Fora

O córrego do São Pedro apresenta uma extensão de 13.250 m (curso d'água) e 10.750 m (linha reta), cortando diversos bairros do município. Sua nascente está a 875m de altitude em relação ao nível do mar.

A ocupação urbana na sub-bacia do córrego do São Pedro é de 41,85% de sua área total. A mesma é cortada pela rodovia BR-040, situada cerca de 0,5 Km a montante da represa, e por aglomeração urbana que se intensifica sentido a sua jusante.

A rodovia, construída no local no final da década de 70, cruza transversalmente a área da sub-bacia. Decorrente da sua natureza indutora de expansão urbana fez com que tenha início, a partir de então, as expectativas de um pulso de crescimento desta parte alta da cidade, que vem se concretizando, notadamente à jusante da barragem da represa São Pedro.

A represa São Pedro também é conhecida como represa dos Ingleses ou Cruzeiro de Santo Antônio. Distancia-se da malha urbana da cidade a aproximadamente 8 km. A barragem de terra possui 200m de comprimento e 5m de altura. Área do espelho d'água: 0,04 Km quadrados, a variação máxima de nível observada na barragem é de 2m.

Córrego de São Pedro é principal tributário da Represa de São Pedro, com capacidade de 40,4 l/s, que atende os seguintes bairros: Bairro de Lourdes, São Pedro, Novo Horizonte, Aeroporto, Jardim da Serra, Marilândia, Santana, Tupã, Alto dos Pinheiros, Jardim Casablanca, Morada do Serro, Adolfo Wiereck, Mirante, Serro Azul, Martelos, Dom Bosco (uma pequena parte). A menor vazão da barragem em 50 anos é de 38 l/s, no inverno a vazão média é menor que 120 l/s e no verão a vazão máxima é superior a 150 l/s, segundo o Plano Diretor de Abastecimento de água de Juiz de Fora (1985/86).

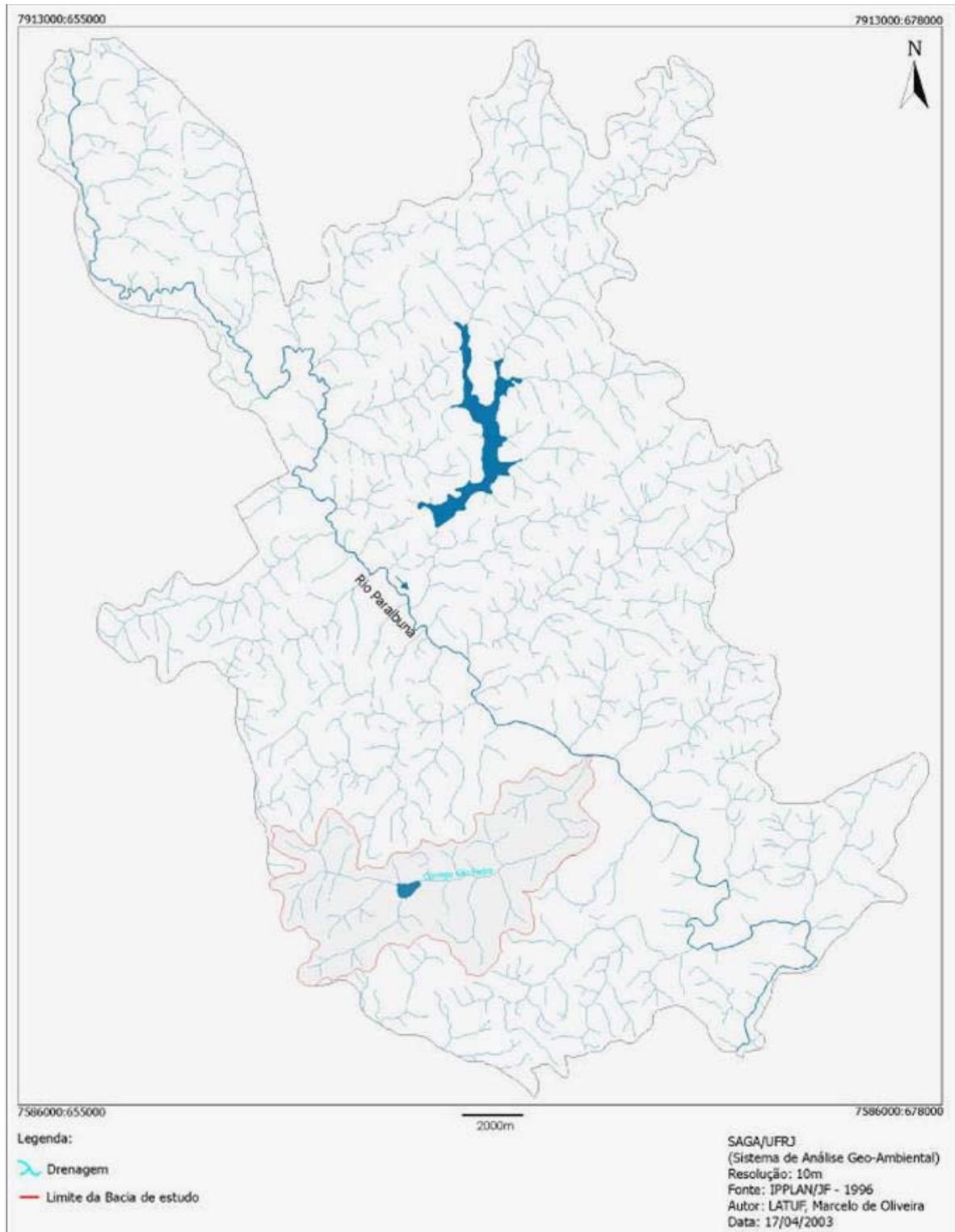


Figura 4: Mapa hidrográfico da área urbana de Juiz de Fora - MG, com destaque para a bacia hidrográfica do córrego do São Pedro, segundo LATUF (2004).

Possui localização privilegiada, principalmente pertencente à área de expansão urbana topograficamente elevada, possui importância paisagística significativa, sendo um referencial da cidade. Este patrimônio encontra-se ameaçado por um processo de degradação por atividades incompatíveis pelas ocupações concentradas ao longo das planícies de inundação. Existem assoreamentos intensos em época de estiagem quando a vazão é drasticamente reduzida. A represa localiza-se em área particular cedida através de contrato por exploração parcial pelo serviço público. A principal atividade econômica desenvolvida na área da bacia hidrográfica é a pecuária.

A bacia de acumulação da Represa de São Pedro está muito exposta em termos sanitários com a existência de vários núcleos habitacionais implantados e em expansão além da rodovia Br-040 que corta boa parte da bacia com tráfego intenso na região da represa. Esta bacia como um todo sofre com a ocupação e uso do solo desordenado, urbanização crescente, desmatamentos, utilização sem critérios técnicos para a construção de fossas assépticas às margens do manancial. A represa é atualmente protegida contra a entrada de pessoas e animais. Não existe uma legislação municipal de proteção da bacia e do manancial o que a torna mais vulnerável à exploração imobiliária, e outras.

2.5 PONTOS DE AMOSTRAGEM

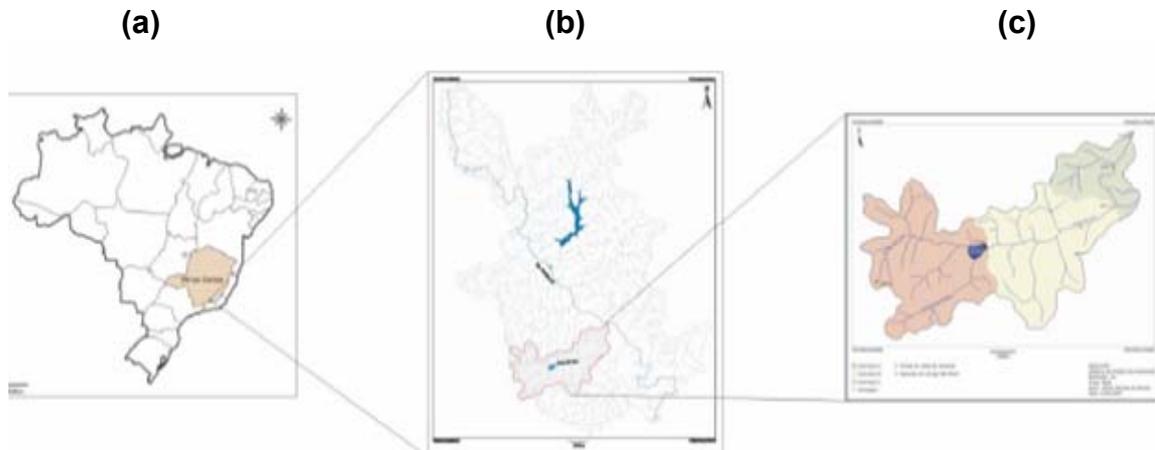


Figura 5: Localização geográfica da bacia do Córrego São Pedro. A imagem (b) está ampliada na Figura 4 e a imagem (c) está ampliada na Figura 6. Fonte LATUF 2004.

Foram selecionados cinco pontos de amostragens ao longo do córrego, com características distintas de qualidade, conforme descrito a seguir.

Os pontos 1 (661317, 7590765) e 2 (661799, 7591070) localizam-se em área de expansão urbana ou rural, próximos às nascentes. Os pontos 3 (666477, 7591092) 4 (668307, 7591772) e 5 (668954, 7593495) localizam-se em uma região com ampla ocupação urbana, onde pode ser observado lançamento de esgoto doméstico *in natura*.

As coordenadas dos pontos de coleta foram obtidas a partir de GPS (Global Position System) da marca Garmim com leitura das coordenadas geográficas em UTM (Universal Transverse Mercator Coordinates), utilizando os datum (dado de correção regional) de Córrego Alegre.

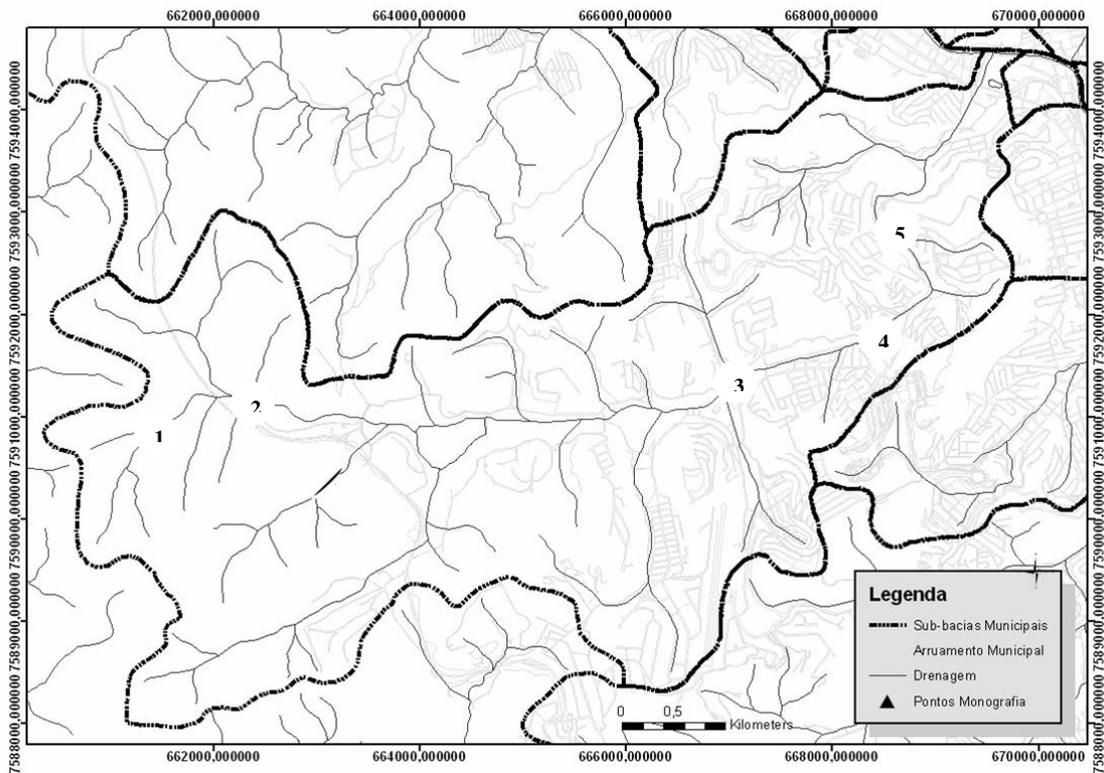


Figura 6: Localização dos pontos de amostragem.

O Ponto 1, localizado próximo a uma nascente, não recebe despejo de esgoto doméstico. A água é corrente, apresentando velocidade média de 0,29m/s. Este ponto está localizado em área de expansão urbana, pouco habitada, no distrito de Torreões. Nas áreas adjacentes encontram-se diversas granjas, sendo que a grande maioria só é utilizada nos finais de semana. Poucas são as que apresentam criação de animais.

Como pode ser observado na Figura 9 – imagem aérea, o ponto apresenta pequena extensão de mata ciliar. No corpo d'água foi observada a presença de pequenos peixes. A Figura 7, apresentada a seguir, nos permite observar os aspectos das águas superficiais neste ponto, que se apresenta límpida e transparente.



Figura 7: Águas superficiais do Córrego São Pedro - Ponto 1 de coleta.

Após a realização da terceira coleta, o Ponto 1 sofreu grandes alterações, como mudança do leito, degradação da mata ciliar, reviramento do fundo do córrego, ocasionando em mudança em seu aspecto inicial. Esta alteração pode ser visualizada na figura 8, apresentada a seguir.



Figura 8: Córrego São Pedro - Ponto 1 de coleta, após sofrer grande impacto de origem antrópica (anterior à coleta 4).

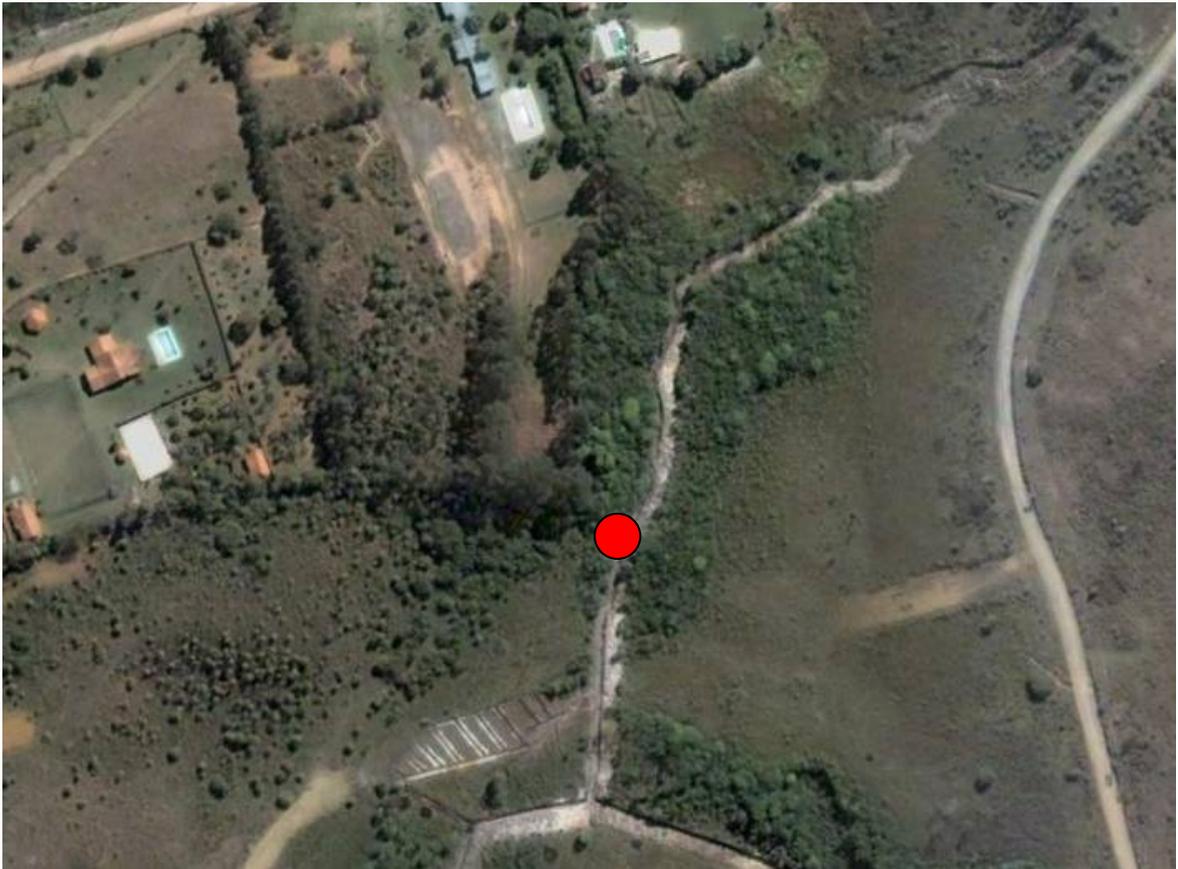


Figura 9: Vista aérea do Córrego São Pedro - Ponto 1 de coleta em destaque (ponto vermelho). Fonte: Google Earth.

O Ponto 2, está localizado em área rural, pouco povoada, próximo a uma nascente, e recebe despejo de esgoto doméstico em apenas um ponto à montante da área de coleta. Corpo d'água com velocidade praticamente nula, o local serve para dessedentação de bovinos e por isso, encontram-se em suas margens, fezes desses animais. A nascente não contém espécies arbóreas componentes de mata ciliar, apenas vegetação rasteira, como pode ser visualizado nas figuras 10 e 12. Observou-se neste ponto a presença de pequenos peixes e girinos. Na figura 11, pode-se visualizar o aspecto das águas superficiais e a presença de algas.



Figura 10: Córrego São Pedro - Ponto 2 de coleta,



Figura 11: Águas superficiais do Córrego São Pedro - Ponto 2 de coleta,

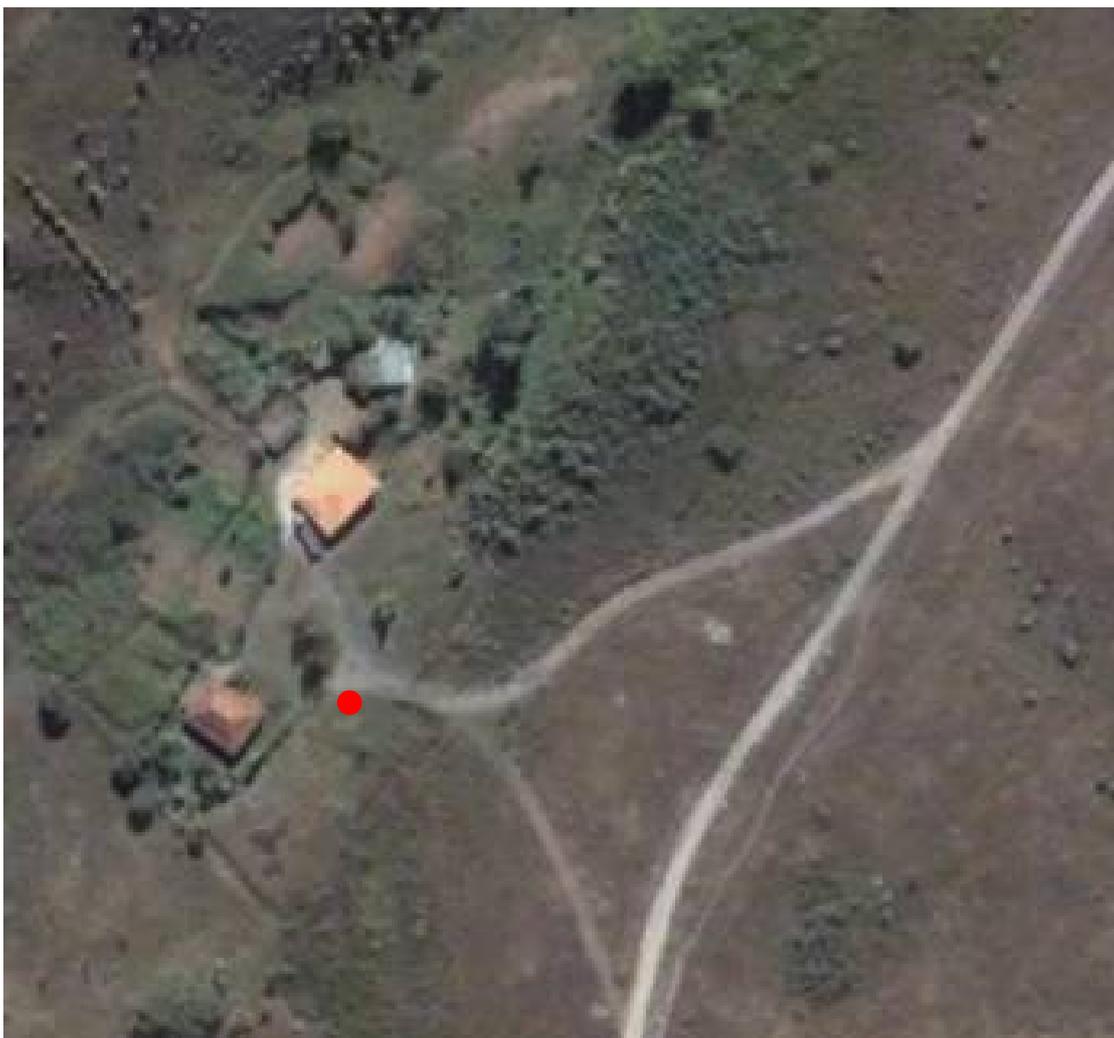


Figura 12: Vista aérea do Córrego São Pedro - Ponto 2 de coleta em destaque (ponto vermelho). Fonte: Google Earth.

Os pontos 1 e 2, de acordo com a DN COPAM 16/96, que estabelece o enquadramento dos rios estaduais da Bacia do rio Paraíba, estão definidos como corpos d'água de Classe 1 e, por estarem localizados em área de manancial da sub-bacia, estão enquadrados em Área de Proteção Ambiental, de acordo com o Decreto Federal 87.561/82.

O Ponto 3, localizado após a represa e a jusante dos pontos 1 e 2, é corpo receptor de esgoto doméstico e portanto apresenta odor característico. Possui velocidade média de 0,18m/s.



Figura 13: Córrego São Pedro - Ponto 3 de coleta.

Está localizado em área urbanizada, próximo à entrada do condomínio residencial Recanto dos Brugger, em frente ao antigo posto policial do bairro São Pedro, como pode ser visualizada na foto aérea apresentada a seguir (Figura 14). Neste ponto, observa-se a presença de macrófitas aquáticas e presença de poucos espécimes de mata ciliar, apresentando principalmente herbáceas e plantas forrageiras. Na fotografia apresentada acima (Figura 13), que foi tirada durante a quarta coleta, o leito estava tomado por capim gordura. Recebe efluentes domésticos dos bairros localizado à montante, apresentando odor característico de esgoto.



Figura 14: Vista aérea do Córrego São Pedro - Ponto 3 de coleta em destaque (ponto vermelho). Fonte: Google Earth.

O ponto 4, à jusante do ponto 3, também está localizado em área urbana e recebe efluentes de esgoto doméstico e industrial. O corpo d'água apresenta velocidade média de 0,22m/s e está localizado após uma pequena queda d'água. Apresenta-se com coloração escura e odor característico de esgoto doméstico. Observa-se a presença de remanescentes de mata ciliar em baixa densidade.

A figura 15, apresentada a seguir, nos mostra a margem direita do córrego, cerca de dois metros antes do ponto 4 de coleta e nos permite visualizar a cor da água, bastante escura. A figura 16 apresenta o leito do córrego, visto da ponte localizada no ponto 4 e, ao fundo, uma pequena queda d'água a jusante do ponto de coleta.



Figura 15: Córrego São Pedro - Ponto 4 de coleta,



Figura 16: Córrego São Pedro - Ponto 4 de coleta,

Na figura 17, apresentada a seguir, tem-se a fotografia aérea do ponto 4, onde podem ser observados os remanecentes de mata ciliar, a ponte de onde foram feitas as coletas, a via urbana que liga a “Cidade Alta” ao centro de Juiz de Fora, muito utilizada para acesso a Universidade Federal.



Figura 17: Vista aérea do Córrego São Pedro - Ponto 4 de coleta em destaque (ponto vermelho). Fonte: Google Earth.

O Ponto 5 está localizado em área urbana, no bairro Vale do Ipê, à jusante do ponto 4, após uma grande queda d'água, com aproximadamente trinta metros de altura e 2 quilômetros de extensão e possui velocidade média de 0,65m/s. Recebe efluentes domésticos da região da "Cidade Alta" e também os efluentes domésticos *in natura* dos bairros Borboleta e Democrata. Apresenta mata ciliar em média densidade, apenas na margem direita do córrego. O aspecto e o odor do corpo d'água é característico de esgoto.

Na figura 18, visualiza-se a queda d'água, de grande beleza, localizada a montante do ponto 5 de coleta. Na figura 19, está o ponto onde as amostras foram coletadas, mostrando a cor escurecida da água.



Figura 18: Córrego São Pedro – queda d'água localizada à montante do ponto 5 de coleta.



Figura 19: Córrego São Pedro - Ponto 5 de coleta.



Figura 20: Vista aérea do Córrego São Pedro - Ponto 5 de coleta em destaque (ponto vermelho). Fonte: Google Earth.

A figura 20, apresentada anteriormente, é a foto aérea do ponto, onde pode ser visualizada a mata ciliar bem preservada presente na margem direita do ponto de coleta e em toda parte superior do leito do córrego. A via urbana que aparece na parte inferior da foto é a mesma apresentada na figura 17, mais próxima ao Bairro Jardim Glória, bairro que antecede o centro da Cidade.

2.6 USO DO SOLO E IMPACTOS

A qualidade das águas de um corpo d'água é o reflexo que se faz do uso e ocupação do solo da mesma, ou seja, a forma como se usa ou ocupa o solo reflete necessariamente na qualidade e quantidade de água em uma bacia hidrográfica. Os rios são sistemas complexos caracterizados como escoadouros naturais das áreas de drenagens adjacentes. A complexidade destes sistemas lóticos deve-se ao uso da terra, geologia, tamanho e formas das bacias de drenagem, além das condições climáticas locais.

O levantamento de variáveis que se correlacionam com as alterações ocorridas na microbacia, sejam estas de origens antrópicas ou naturais, constitui no ponto de partida para avaliação da qualidade da água.

Cada sistema lótico possui características próprias, o que torna difícil estabelecer uma única variável como um indicador padrão para qualquer sistema hídrico. Neste sentido, a busca em trabalhos de campo é a obtenção de índices de qualidade de água que reflitam resumidamente e objetivamente as alterações, com ênfase para as intervenções humanas, como o uso agrícola, urbano e industrial (COUILLARD e LEFEBVRE, 1985).

De acordo com MARGALEF (1983), um sistema fluvial apresenta uma grande interação com os ecossistemas terrestres circunvizinhos, com importação e exportação de materiais e energia de maneira dinâmica. Os rios são ambientes lóticos, ou de água corrente, ecossistemas que apresentam renovação constante e efeito de transporte para vários tipos de substâncias. Conseqüentemente, são sistemas abertos com fluxo contínuo desde a nascente até a foz (HYNES, 1970).

As vazões de escoamento são grandes e as variáveis sofrem contínuas alterações em função das atividades humanas em sua bacia de contribuição, tornando o ambiente aquático muito instável.

NETO *et al.* (1993), afirmam que os rios são alimentados pelas águas incidentes em suas bacias hidrográficas, que escoam e que percolam por solos e rochas. A maior parte do material em suspensão, em um rio, é proveniente de sua bacia de drenagem (RIOS, 1993). Assim, as águas dos rios refletem todas as características das bacias de drenagem, como litologia, geomorfologia, clima, solo e ação antrópica.

ESPÍNDOLA *et al.* (2000) afirmam que o uso da bacia hidrográfica como unidade de estudo originou-se da percepção de que os ecossistemas terrestres sofrem alterações de diferentes tipos em função dos usos do solo e das atividades antrópicas nele desenvolvidas. Qualquer tipo de uso de solo na bacia interfere no ciclo hidrológico, não importando o grau em que esse tipo de uso é utilizado.

O transporte de sedimentos é controlado por fatores como a quantidade e distribuição de precipitações, estrutura geológica, condições topográficas e cobertura vegetal. A atividade humana aumenta ou diminui a quantidade de água escoada superficialmente, influenciando o regime fluvial e o transporte de sedimentos (CHRISTOFOLETTI, 1981).

No córrego São Pedro, a poluição também é proveniente das diversas atividades realizadas na micro-bacia, sendo a principal forma de poluição o esgoto doméstico, gerado efetivamente na região urbanizada do córrego. Outras formas de poluição provenientes do uso do solo da micro-bacia, são a matéria orgânica em decomposição e a matéria inorgânica, lixiviadas da própria área ao redor da bacia, partículas do solo provenientes de aterros e aterros gerados pelas obras realizadas na micro-bacia, despejos industriais, produtos utilizados na agricultura e pecuária. Na figura 21, apresentada a seguir, estão esquematizados os principais impactos que a micro-bacia sofre atualmente.

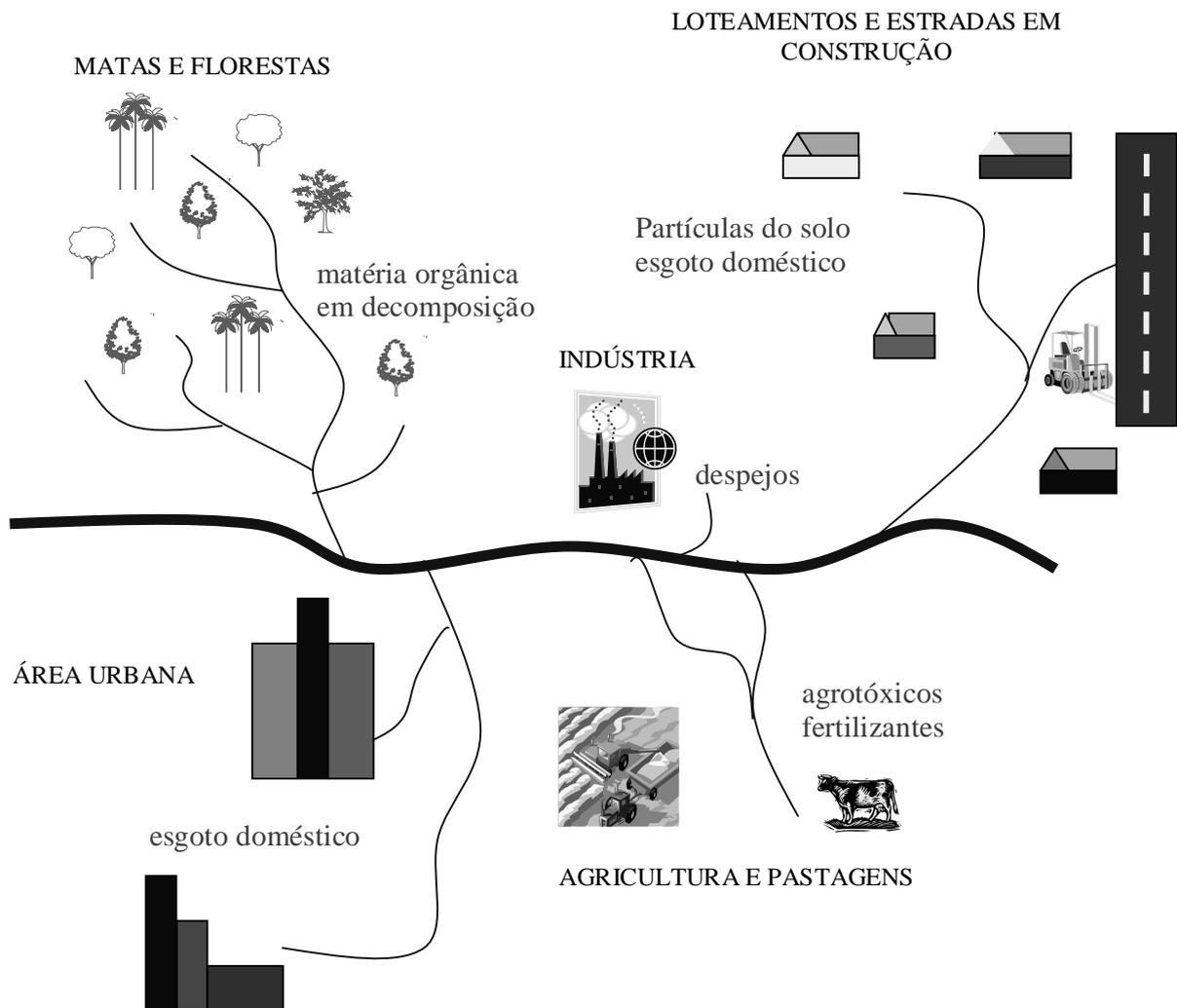


Figura 21: Principais formas de poluição da micro-bacia do Córrego São Pedro.

3 APLICAÇÃO DA ELETROFORESE CAPILAR NA ANÁLISE DE NITRITO E NITRATO EM AMOSTRAS AQUÁTICAS

3.1 INTRODUÇÃO

A concentração de nitrato e nitrito é um importante índice da qualidade da água e de alimentos. Quando ingerido pelo homem, o nitrato sofre ação microbiana na saliva e é reduzido a nitrito, o qual reage com aminas, dando origem a compostos nitrosos, como as nitrosaminas, que são carcinogênicos. Em crianças, o nitrito pode provocar a metaemoglobinemia, doença que causa o impedimento do transporte de oxigênio dos alvéolos pulmonares para os tecidos, o que pode levar à morte (WOLFF e WASSERMAN, 1972; SWANN, 1975).

A quantificação de nitrato e nitrito em extratos de diferentes origens pode ser feita por colorimetria, destilação, potenciometria, espectrofotometria na região ultravioleta, cromatografia gasosa e cromatografia líquida (SAH, 1994; ANDERSON e CASE, 1999; SALOMEZ e HOFMAN, 2002). A análise dos íons também pode ser realizada através da Eletroforese Capilar, como por exemplo, descrito nos trabalhos de MARSHALL e TRENERRY (1996) para análise de alimentos; de BJERGEGAARD *et al.* (1995), que analisaram compostos biológicos, OEHRLE (1996), que analisou os ânions em amostras de água e BORIES *et al.* (1999) que analisaram fluidos biológicos.

Grande número de metodologias analíticas têm sido propostas para determinação de íons nitrato e nitrito, incluindo a associação de procedimentos cromatográficos, espectrofotométricos e potenciométricos (MONSER *et al.*, 2002, MIKUSKA e VECERA, 2001). Os métodos espectrofotométricos são freqüentemente

empregados, pelos baixos limites de detecção, pela rapidez, simplicidade e versatilidade de reagentes cromogênicos (MONSER *et al.*, 2002 e GUOZHEN *et al.*, 1998).

Dentre os procedimentos mais conhecidos destaca-se o de Griess, desenvolvido em 1879, uma técnica simples e que se tornou oficial para quantificação de nitratos e nitritos, sob a forma do íon nitrito, após reação com sulfanilamida e etilenodiamina. A principal desvantagem é a necessidade de se empregar colunas de cádmio envelopado em cobre, para redução do nitrato e uma solução de cloreto de cádmio, para extração dos íons de amostras sólidas. A coluna de redução precisa ser regenerada após a passagem de algumas amostras e desta regeneração resultam resíduos que precisam ser descartados, bem como o próprio amalgama depois de um período de uso (MONSER *et al.*, 2002, MOORCROFT *et al.*, 2001 e BAUMGARTEN *et al.*, 1996).

Na determinação de nitrato em carnes e demais alimentos, o método oficial estabelecido pelo Ministério da Agricultura e Abastecimento (BRASIL, 1999) é o que promove a redução do nitrato a nitrito em meio alcalino pela passagem do extrato em coluna contendo Cd esponjoso, com posterior quantificação do N na forma de nitrito (N^-NO_2^-) por colorimetria. Esse procedimento foi proposto por FOLLETT e RATCLIFF (1963), para análise de nitrato e nitrito em carnes e seus derivados, e simplificado por LARA *et al.* (1978). Ele é utilizado pelo Instituto Adolfo Lutz, responsável por emitir laudos sobre contaminação de alimentos no Estado de São Paulo e apresenta como desvantagens ser trabalhoso, necessitar do uso de vários reagentes e expor o analista a eventuais riscos de saúde pelo contato com o cádmio (SAH, 1994).

A determinação de nitrato por colorimetria pode ser feita direta ou indiretamente. Na determinação direta, são utilizados o ácido fenoldissulfônico (JOHNSON e ULRICH, 1950) ou o ácido salicílico (CATALDO *et al.*, 1975). Na determinação indireta, conforme ULRICH (1948), e no método proposto por FOLLETT e RATCLIFF (1963), o nitrato é reduzido a nitrito, o qual é quantificado (SAH, 1994). A determinação indireta do nitrato apresenta vantagens em relação à direta: maior sensibilidade, maior precisão e melhor seletividade, ou seja, é menos sujeita à interferência de outros íons (SAH, 1994).

Outro procedimento colorimétrico de determinação indireta do nitrato é o descrito em ULRICH (1948) e modificado conforme MORAES e CANTARELLA (2003). Nesse procedimento, a redução do nitrato a nitrito é feita por uma mistura redutora contendo Zn em pó, BaSO₄ e MnSO₄ e apresenta como desvantagem a redução pelo Zn, pois esta reação é afetada pela temperatura e pelas condições do meio, e não é completa, pois nem todo o nitrato é reduzido no tempo de reação utilizado e, assim, há necessidade de fazer uma curva de calibração para cada lote de amostras, em cada dia de análise.

O procedimento proposto por BREMNER e KEENEY (1965), em que o N⁻NO³⁻ é determinado por destilação dos extratos em microdestilador Kjeldahl e subsequente titulação do destilado, foi proposto inicialmente para solo e apresenta vantagens em relação aos procedimentos colorimétricos, como ser livre de interferentes e não sofrer influência da cor do extrato.

Diante da complexidade dos procedimentos para a análise de nitrito e nitrato, da possibilidade de interferência e dos altos limites de detecção que as técnicas clássicas oferecem, faz-se relevante o desenvolvimento e otimização de metodologias analíticas capazes de suprir tais deficiências.

A eletroforese capilar tem se mostrado como alternativa atraente para a análise de íons, pois apresenta como vantagens frente aos demais procedimentos, o reduzido volume de amostra necessário para quantificação dos íons, a alta eficiência e precisão, o curto tempo de análise, a baixa exposição do analista a riscos de saúde, rapidez na obtenção dos resultados, alta taxa de amostragem, praticidade da técnica e, muitas vezes, a ausência de qualquer pré-tratamento da amostra antes da injeção do analito.

O presente trabalho tem como um dos objetivos, a aplicação da Eletroforese Capilar de Zona sob fluxo invertido, com detecção direta por UV, como técnica alternativa para análise de nitrato e nitrito em amostras de água provenientes de cinco pontos de coleta ao longo do Córrego São Pedro. A Tabela 2 resume alguns trabalhos realizados no período de 1995 a 2005, levando em consideração a composição do eletrólito, o tipo de detecção, o limite de detecção, o tempo de migração e a aplicação das metodologias.

TABELA 2: Alguns trabalhos ilustrando o uso da Eletroforese Capilar para análise de Nitrito e Nitrato

COMPOSIÇÃO DO ELETROLITO	TIPO DE DETECÇÃO	LIMITE DE DETECÇÃO (μgL^{-1})		TEMPO DE MIGRAÇÃO (min)		APLICAÇÃO	REFERÊNCIA
		NITRATO	NITRITO	NITRATO	NITRITO		
50mM surfactante, 18mM tetraborato de sódio, 30mM de hidrogenofosfato de sódio e 10% 2-propanol, pH 7.	Detecção Direta $\lambda=235\text{nm}$	41,4 $\mu\text{g/L}$	16,74 $\mu\text{g/L}$	3,85	3,52	material biológico	BJEREGGAARD <i>et al.</i> (1995),
4,5mM cromato	Detecção Indireta UV, $\lambda=254\text{nm}$	4000	4000	5,5	5,5	Água potável	OEHRLE (1996),
15 mM tampão sulfato, 2,5% modificador de fluxo OFM-OH ⁻	Detecção Direta $\lambda=214\text{nm}$	460 $\mu\text{g/L}$		4,0 \pm 0,8	3,9 \pm 0,8	fluidos biológicos	BORIES <i>et al.</i> (1999),
25mM fosfato pH 6,8	Detecção Direta UV $\lambda=214\text{nm}$	210	140	5,14	4,43	saliva	GÁSPAR <i>et al.</i> (2005),

3.2 ELETROFORESE CAPILAR

A eletroforese capilar (em inglês, *capillary electrophoresis* – CE) é uma técnica de separação baseada na migração diferenciada de compostos neutros, iônicos ou ionizáveis, através de uma solução (eletrólito) contida no interior de um tubo capilar (sílica fundida, teflon), mediante a aplicação de um campo elétrico (BIER, 1959 e DEYL, 1970)

Possui uma instrumentação simples. O sistema contém fonte de alta tensão, tubos capilares com dimensões de 15 a 100 μm de diâmetro interno e 50 a 100 cm de comprimento, eletrodos (geralmente de platina), e um detector apropriado. O sistema está esquematizado na Figura 22.

Uma fonte cc regulada, de alta tensão, é usada para estabelecer um campo elétrico ao longo do capilar. Tais fontes podem, em geral, ser operadas a tensão constante e/ou corrente constante, com valores típicos de voltagem no intervalo de 0 - 50 kV e corrente de 0 - 200 μA .

O operador é protegido contra um contato acidental com a alta voltagem pela inclusão do sistema inteiro, ou pelo menos o terminal de alta voltagem, numa caixa de acrílico, equipada com chaves de segurança. A fonte de alta tensão é conectada, através de eletrodos de platina, a dois reservatórios contendo solução de eletrólito conveniente. Tubos capilares de sílica fundida são preenchidos com a solução e servem como canal de migração. As extremidades do capilar são imersas nos reservatórios da solução para completar o contato elétrico.

Para minimizar efeitos térmicos, o capilar deve ser mantido à temperatura constante. Há várias possibilidades para termostatização do sistema, incluindo circulação de um líquido ou a através de um cartucho contendo o capilar, além do

uso de ventiladores e fornos. Os comandos para controle do equipamento, aquisição e tratamento de dados são feitos mediante interface com computador (TAVARES, 1996). A Figura 22 apresenta esquema de blocos para a instrumentação utilizada para CE.

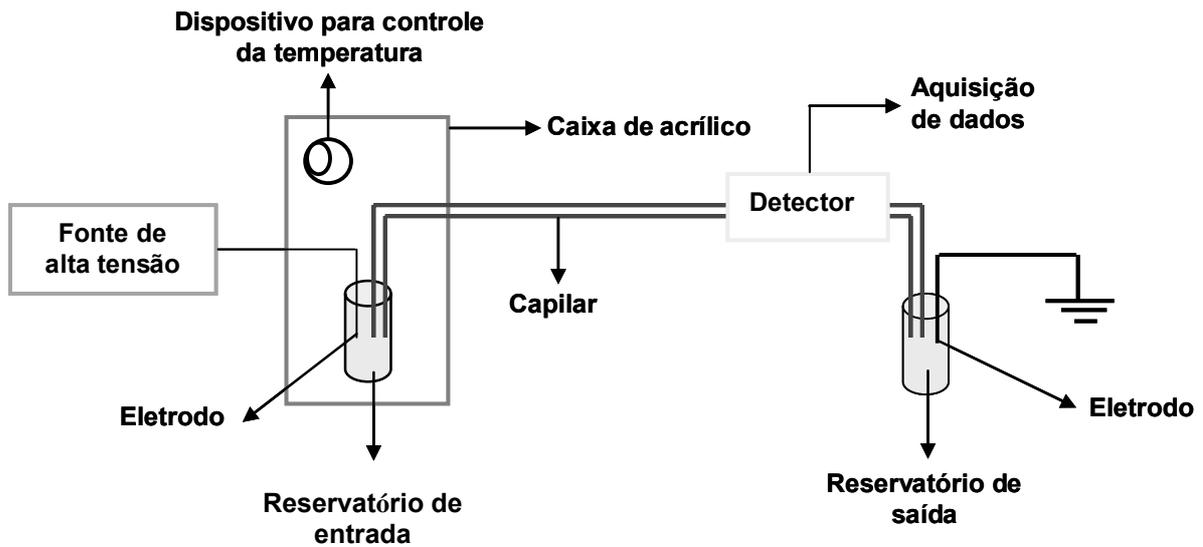


Figura 22: Instrumentação para eletroforese capilar.

A CE oferece muitas vantagens sobre outros meios de eletroforese (placas de gel, papel), principalmente pelo uso do capilar. Devido a fatores geométricos (a relação entre a área superficial interna e volume é apreciavelmente grande), um capilar possibilita a dissipação do calor, gerada pela passagem da corrente elétrica (efeito joule). Além disso, a alta resistência elétrica do capilar permite o estabelecimento de campos elétricos elevados (100 a 500 V/cm), resultando em separações de alta eficiência (geralmente excede 10^5 pratos teóricos), resolução inigualável e tempos de análise apreciavelmente curtos. A CE possui outras vantagens como pequeno volume de amostra (1 a 10 nL) e a possibilidade de injeção e detecção em fluxo (BAKER, 1995).

As amostras podem ser introduzidas no capilar por métodos eletrocinéticos e hidrodinâmicos. Na injeção eletrocinética, um gradiente de potencial é estabelecido ao longo do capilar por um período de tempo conhecido, enquanto que na injeção hidrodinâmica utiliza-se um gradiente de pressão. O gradiente de pressão pode ser estabelecido por diferentes mecanismos: pressurização ou vácuo em um dos reservatórios de solução, ou por gravidade, onde um dos reservatórios é elevado em relação ao outro e a amostra é introduzida por sifonagem (BAKER, 1995).

A injeção hidrodinâmica introduz no capilar uma alíquota representativa da composição o soluto na amostra. O volume de injeção (nL) depende do tempo de injeção, dimensões do capilar, viscosidade da solução tampão e da diferença de pressão estabelecida (TAVARES, 1996).

Na injeção eletrocinética, a amostra é introduzida no capilar como resultado da combinação entre as velocidades eletroforética e eletroosmótica. A quantidade da amostra injetada é uma função da mobilidade eletroforética do soluto, das condutividades da amostra e do meio condutor, assim como da magnitude do fluxo eletroosmótico. Como consequência à amostragem não é representativa, resultando na discriminação entre os componentes da amostra com diferentes mobilidades (TAVARES, 1996).

A injeção hidrodinâmica é usualmente mais precisa que a eletrocinética porque é baseada estritamente na transferência de volume, mas pode ocorrer alargamento de zona resultado do perfil de velocidade parabólico, característico do fluxo induzido por pressão. Injeções hidrodinâmicas são preferidas em aplicações envolvendo eletroforese capilar de zona em solução livre e micelar, particularmente quando a concentração da amostra está dentro dos limites de sensibilidade do detector. A injeção eletrocinética encontra sua maior aplicação em eletroforese

capilar em gel, onde a injeção por transferência por volume é impossível (BAKER, 1995).

O capilar de sílica fundida utilizado em EC possui vários grupos silanóis (Si-OH) de caráter ácido. Acima de $\text{pH} \cong 2,0$ esses grupos são ionizados e a superfície interna do capilar torna-se negativamente carregada, surgindo na solução, próxima à superfície, uma distribuição espacial não homogênea de carga, conhecida como dupla camada elétrica (BAKER, 1995). A Figura 23 ilustra a superfície interna do capilar e as diferentes dissociações dos grupos silanóis.

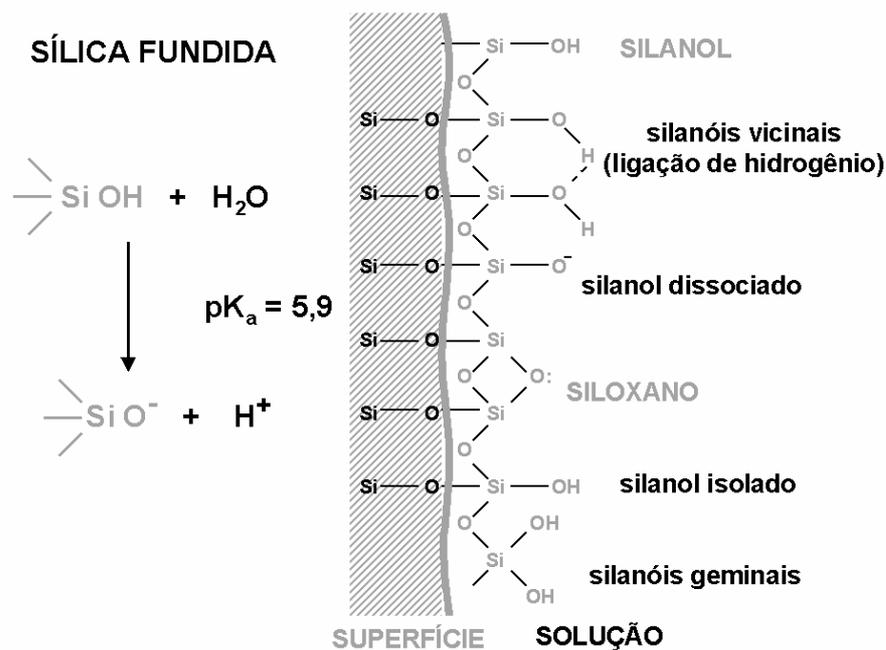


Figura 23: Ilustração da superfície interna de capilar de sílica fundida.

A Figura 24 descreve a região imediatamente adjacente à superfície do capilar ocupada por moléculas de água e alguns íons desidratados, os quais são fortemente atraídos pela superfície por forças eletrostáticas e/ou de coesão. O centro desses íons define um plano conhecido como plano interno de Helmholtz

(IHP). Íons hidratados se aproximam da superfície a uma distância correspondente aos seus raios de hidratação. Estes íons são mais fracamente ligados à superfície. O plano definido pelo centro pelo centro dos íons hidratados é conhecido como plano externo de Helmholtz (OHP), e delimita a camada compacta. A concentração de íons de carga oposta à superfície do capilar decresce com a distância e se aproxima do valor da concentração de íons na solução, originando a camada difusa (TAVARES, 1996).

Quando um campo elétrico é aplicado à superfície, forças elétricas atuam nas cargas da camada difusa, causando um movimento unilateral dos cátions solvatados em direção ao cátodo. Durante a migração, os íons transportam moléculas de água, induzindo um fluxo de solução como um todo, conhecido com fluxo eletroosmótico (em inglês, *electroosmotic flow* – EOF) (Figura 24) (BAKER, 1995).

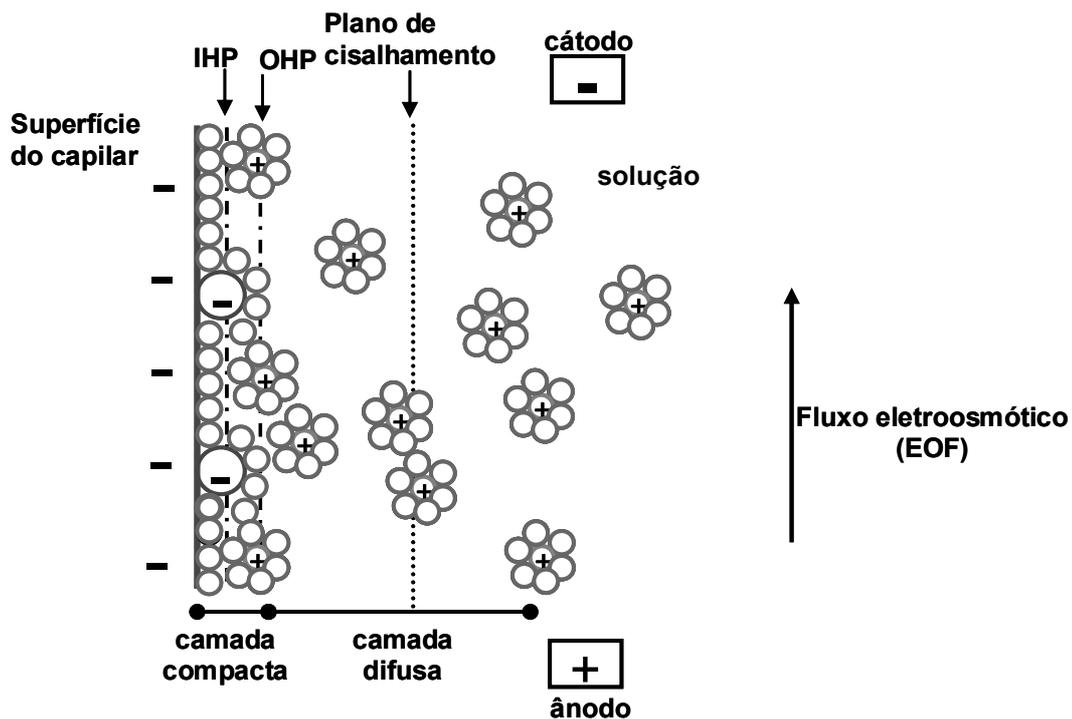


Figura 24: Modelo para a interface capilar/ solução e para o fluxo eletroosmótico.

O EOF é caracterizado por um perfil radial constante da velocidade, não contribuindo, portanto, para o alargamento de bandas. Esta peculiaridade distingue a CE dos métodos cromatográficos em fase líquida, que apresenta uma variação parabólica para o perfil da velocidade dentro da coluna, característico do fluxo induzido por pressão. Além disso, o EOF, em geral de grande magnitude, é responsável pela condução dos solutos, sem distinção de carga, na direção do detector, permitindo a análise simultânea de amostras contendo solutos catiônicos, aniônicos, neutros e ionizáveis (BAKER, 1995).

O controle adequado do EOF é de grande importância na magnitude da separação, por isso propriedades físico-químicas da solução têm sido controladas. Entre essas propriedades destacam-se: pH, concentração e força iônica da solução tampão, tipo e concentração de um eletrólito inerte ou aditivo orgânico, viscosidade, constante dielétrica e temperatura.

4 VARIÁVEIS LIMNOLÓGICAS AVALIADAS

4.1 CONDUTIVIDADE

A condutância específica (condutividade) é uma expressão numérica da capacidade de uma água conduzir a corrente elétrica. A condutividade da água depende de suas concentrações iônicas e da temperatura.

Este parâmetro está relacionado com a presença de íons dissolvidos na água, que são partículas carregadas eletricamente. Quanto maior for a quantidade de íons dissolvidos, maior será a condutividade elétrica da água. Em águas continentais, os íons diretamente responsáveis pelos valores da condutividade são, entre outros, o cálcio, o magnésio, o potássio, o sódio, carbonatos, carbonetos, sulfatos e cloretos. O parâmetro condutividade elétrica não determina, especificamente, quais os íons que estão presentes em determinada amostra de água, mas pode contribuir para possíveis reconhecimentos de impactos ambientais que ocorram na bacia de drenagem ocasionados por lançamentos de resíduos industriais, mineração, esgotos, etc.

A condutividade elétrica da água pode variar de acordo com a temperatura e a concentração total de substâncias ionizadas dissolvidas. Em águas cujos valores de pH se localizam nas faixas extremas ($\text{pH} > 9$ ou $\text{pH} < 5$), os valores de condutividade são devidos apenas às altas concentrações de poucos íons em solução, dentre os quais os mais freqüentes são o H^+ e o OH^- .

4.2 TEMPERATURA DA ÁGUA E DO AR

Importante parâmetro que sofre influências de inúmeros fatores potencialmente ambientais que o fazem variar continuamente. Influi no retardamento ou aceleração da atividade biológica, crescimento e reprodução dos peixes e plantas, na absorção de oxigênio, na precipitação de compostos, na formação de depósitos, na filtração, na desinfecção por cloro, etc. Variações drásticas podem levar os peixes à morte.

Variações de temperatura são parte do regime climático normal, e corpos d'água naturais apresentam variações sazonais e diurnas, bem como estratificação vertical. A temperatura da água é influenciada por fatores tais como latitude, altitude, estação do ano, período do dia, taxa de fluxo e profundidade. A elevação anormal da temperatura em um corpo d'água geralmente é provocada por despejos industriais (indústrias canavieiras, por exemplo) e usinas termoelétricas. A temperatura desempenha um papel principal de controle no meio aquático, condicionando as influências de uma série de parâmetros físico-químicos. Em geral, à medida que a temperatura aumenta, de 0 a 30°C, a viscosidade, tensão superficial, compressibilidade, calor específico, constante de ionização e calor latente de vaporização diminuem, enquanto que a condutividade térmica e a pressão de vapor aumentam a solubilidade com a elevação da temperatura. Organismos aquáticos possuem limites de tolerância térmica superior e inferior, temperaturas ótimas para crescimento, temperatura preferida em gradientes térmicos e limitações de temperatura para migração, desova e incubação do ovo.

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

apresentam temperaturas uniformes em toda a coluna, a propagação do calor através de toda a massa líquida pode ocorrer de maneira bastante eficiente, uma vez que a densidade da água nessas condições é praticamente igual em todas as profundidades, sendo o vento o agente fornecedor da energia indispensável para a mistura das massas d'água. Por outro lado, quando as diferenças de temperatura geram camadas d'água com diferentes densidades, que em si já formam uma barreira física, impedindo que se misturem, e se a energia do vento não for suficiente para misturá-las, o calor não se distribui uniformemente, criando a condição de estabilidade térmica. Quando ocorre este fenômeno, o ecossistema aquático está estratificado termicamente. Os estratos formados freqüentemente estão diferenciados física, química e biologicamente.

4.3 VELOCIDADE DA ÁGUA

O conhecimento das velocidades máximas, médias e mínimas permite, entre outras aplicações, projetar obras hidráulicas e auxiliar nos processos de outorga do direito de uso da água. A velocidade da corrente tem sido considerada um dos principais fatores ambientais que influenciam a abundância e até mesmo a existência de zooplâncton de ambientes lóticos (PAGGI e JOSÉ DE PAGGI, 1990)

A velocidade da água influi na capacidade de transporte de partículas nela presentes, pois, segundo DAUGHERTY (1965), ao longo do perfil longitudinal, quando a velocidade é lenta e uniforme, as águas fluem em camadas, sem haver mistura entre elas, constituindo o fluxo laminar, no qual os processos erosivos são diminutos e a capacidade de transporte se torna reduzida, deslocando, apenas,

partículas muito finas. Ao contrário, nos fluxos turbulentos onde ocorrem flutuações da velocidade, devidas a redemoinhos produzidos por obstáculos e irregularidades existentes no leito, a capacidade de transporte atinge partículas maiores.

4.4 CLOROFILA-a

Sendo a Clorofila um dos principais responsáveis pela fotossíntese, o conhecimento de sua concentração pode dar indicações da biomassa do fitoplâncton. Nos últimos anos, tem se tornado cada vez mais freqüente a utilização da concentração de clorofila para expressar a biomassa fitoplanctônica (ESTEVES 1998).

A concentração da clorofila-a é muito utilizada como medida de determinação da biomassa fitoplanctônica por ser um pigmento comum a todos os organismos fotossintéticos, constituindo em média 1,5% do peso da matéria orgânica das algas (POLI *et al.*, 2004). Pode ser também uma medida de determinação da condição trófica do ambiente. No entanto, esta não pode ser a única medida para determinação da biomassa fitoplanctônica visto que as microalgas possuem diferentes concentrações de clorofila-a na célula e diferentes tamanhos de célula.

O conjunto de alterações que ocorrem num reservatório, ao longo de uma escala temporal variada, desencadeiam diferentes respostas por parte da comunidade planctônica, que podem ser utilizadas como parâmetros em estudos limnológicos. A utilização da comunidade fitoplanctônica como bioindicadora de um ecossistema aquático se fundamenta na avaliação da base de uma cadeia alimentar, na qual os efeitos oriundos das alterações ambientais serão refletidos em todos os

seus componentes e, conseqüentemente, no bioma como um todo. Mudanças na dinâmica da comunidade fitoplanctônica são reflexos das alterações físicas, químicas e/ou biológicas que ocorrem num corpo d'água.

4.5 BACTERIOPLANCTON

A densidade do bacterioplâncton ou bactérias heterotróficas indica a ocorrência de poluição microbiológica. Entretanto, este grupo não possui ação patogênica. Uma ocorrência excessiva deste grupo indica infestações gerais.

Também chamadas de bactérias quimioorganotróficas, estas bactérias podem apresentar metabolismo tanto anaeróbio como aeróbio, realizando a decomposição de carboidratos, proteínas, ácidos orgânicos e álcoois, produzindo sobretudo NO^{3-} e SO^{4-} .

Entre as aeróbias encontramos inclusive algumas bactérias especializadas na decomposição de substratos bastante difíceis, como celulose, lignina, quitina e até petróleo. Dentro deste grupo encontramos alguns gêneros de bactérias bastante conhecidos como as *Pseudomonas*, *Clostridium*, *Desulfovibrio*, *Serratia* e *Mycobacterium*.

As bactérias são componentes chave nas teias alimentares de ambientes aquáticos, principalmente devido á extraordinária diversidade de suas vias metabólicas. Por serem capazes de processar substratos orgânicos e inorgânicos com grande eficiência e versatilidade faz com que se tornem fundamentais na reciclagem da matéria e no fluxo energético desses sistemas. (ARAÚJO, 2004)

O componente microbiano da cadeia alimentar aquática (bactérias, fitoplâncton, flagelados e ciliados) pode ser um importante e às vezes a parte dominante dos ecossistemas aquáticos.

4.6 POTENCIAL HIDROGENIÔNICO

A medida de pH é uma das determinações de qualidade da água mais freqüentemente executadas. Nas condições padrão (25°C e 1 atm.), o pH igual a 7 corresponde à neutralidade. Valores inferiores a 7 correspondem à faixa ácida e valores superiores a 7, à faixa básica (alcalina). A maior preocupação com os valores de pH é como eles afetam outras substâncias, incluindo nitrito e amônia.

O termo pH (potencial hidrogeniônico) é usado universalmente para expressar o grau de acidez ou basicidade de uma solução, ou seja, é o modo de expressar a concentração de íons de hidrogênio nessa solução. A escala de pH é constituída de uma série de números variando de 0 a 14, os quais denotam vários graus de acidez ou alcalinidade.

As medidas de pH são de extrema utilidade, pois fornecem inúmeras informações a respeito da qualidade da água. As águas superficiais possuem um pH entre 4 e 9. As vezes são ligeiramente alcalinas devido à presença de carbonatos e bicarbonatos. Naturalmente, nesses casos, o pH reflete o tipo de solo por onde a água percorre. Geralmente um pH muito ácido ou muito alcalino está associado à presença de despejos industriais.

O pH pode ser resultado de fatores naturais e antrópicos. Valores altos de pH (alcalino) de sistemas hídricos pode estar associado a proliferação de vegetais em

geral, pois com o aumento da fotossíntese há consumo de gás carbônico e portanto, diminuição do ácido carbônico da água, a principal fonte natural de acidez da água, e conseqüente aumento do pH (VON SPERLING, 1995). Por isto, em lagoas com grande população de algas, nos dias ensolarados, o pH pode subir muito, chegando a 9 ou até mais. A acidez no meio aquático (pH baixo) é causada principalmente pela presença de CO₂, ácidos minerais e sais hidrolizados. Quando um ácido reage com a água, o íon hidrogênio é liberado, acidificando o meio. As variações do pH no meio aquáticas estão relacionadas ainda com a dissolução de rochas, absorção de gases da atmosfera, oxidação da matéria orgânica e fotossíntese.

4.7 OXIGÊNIO DISSOLVIDO (OD)

O nível de oxigênio dissolvido em águas naturais é, com freqüência, uma indicação direta de qualidade, uma vez que as plantas aquáticas produzem oxigênio enquanto microorganismos geralmente o consomem ao alimentarem-se de poluentes. A solubilidade de oxigênio aumenta a baixas temperaturas a tal ponto em que, no inverno, em regiões frias, concentrações de 20 ppm podem ser encontradas em águas naturais cujos pontos de saturação, no verão, não ultrapassam 5 ppm. O oxigênio dissolvido é essencial para a subsistência de peixes e outras vidas aquáticas e auxilia na decomposição natural da matéria orgânica. Estações de tratamento que usam digestão aeróbia devem manter um nível de pelo menos 2 ppm de oxigênio dissolvido, que é usualmente atingido por algum método de aeração mecânica.

O oxigênio é um elemento de essencial importância para organismos aeróbicos. É o gás mais abundante na água, depois do nitrogênio, e também o mais importante (VINATEA ARANA, 1997). Durante a estabilização aeróbica da matéria orgânica, as bactérias decompositoras fazem uso do oxigênio em seus processos respiratórios, podendo diminuir sua presença no meio. Dependendo da intensidade com que esse oxigênio é consumido e da taxa de aeração do ambiente, podem vir a morrer diversos seres aquáticos devido a ausência do gás. Caso o oxigênio seja realmente totalmente consumido, têm-se condições anaeróbicas do ambiente e a geração de condições redutoras, aumentando a toxicidade de muitos elementos químicos, que assim tornam-se mais solúveis, como por exemplo, os metais (BALLS *et al.*, 1996).

As principais fontes de oxigênio na água são: a) troca com a atmosfera (aeração); b) produção pelos organismos produtores primários via fotossíntese e; c) a própria água. O CO_2 e o O_2 são os únicos gases que desempenham papel relevante em processos biológicos, tais como a fotossíntese, a respiração e a decomposição da matéria orgânica. O oxigênio dissolvido é um dos principais parâmetros para controle dos níveis de poluição das águas. Ele é fundamental para manter e verificar as condições aeróbicas num curso d'água que recebe material poluidor.

Altas concentrações de oxigênio dissolvido são indicadores da presença de vegetais fotossintéticos e baixos valores indicam a presença de matéria orgânica (provavelmente originada de esgotos), ou seja, alta quantidade de biomassa de bactérias aeróbicas decompositoras (O'CONNOR, 1967).

Do ponto de vista ecológico, o oxigênio dissolvido é uma variável extremamente importante, pois é necessário para a respiração da maioria dos

organismos que habitam o meio aquático. Geralmente o oxigênio dissolvido se reduz ou desaparece, quando a água recebe grandes quantidades de substâncias orgânicas biodegradáveis encontradas, por exemplo, no esgoto doméstico, em certos resíduos industriais, no vinhoto, e outros. Os resíduos orgânicos despejados nos corpos d'água são decompostos por microorganismos que se utilizam do oxigênio na respiração. Assim, quanto maior a carga de matéria orgânica, maior o número de microorganismos decompositores e, conseqüentemente, maior o consumo de oxigênio. A morte de peixes em rios poluídos se deve, portanto, à ausência de oxigênio e não à presença de substâncias tóxicas.

4.8 COMPOSTOS NITROGENADOS

Antes do desenvolvimento das análises bacteriológicas, as evidências e da contaminação das águas eram determinadas pelas concentrações de nitrogênio nas suas diferentes formas (nitrato, nitrito e nitrogênio amoniacal). Segundo VON SPERLING (1995) as principais características dos compostos nitrogenados são: a) é indispensável para o crescimento de vegetais e organismos em geral, pois é utilizado para síntese de aminoácidos; b) os processos bioquímicos de oxidação do amônio ao nitrito e deste para nitrato implicam o consumo de oxigênio dissolvido do meio, o que pode afetar a vida aquática quando a oxigenação do ambiente é menor que o consumo de oxigênio por esses processos; c) a identificação da forma predominante do nitrogênio pode fornecer informações sobre o estágio de poluição. Assim quando a poluição for recente, o perigo para a saúde será maior, pois nesse caso o nitrogênio se apresenta na forma orgânica e amoniacal, forma mais tóxica.

As águas naturais, em geral, contêm nitratos em solução e, além disso, principalmente tratando-se de águas que recebem esgotos, podem conter quantidades variáveis de compostos mais complexos, ou menos oxidados, tais como: compostos orgânicos quaternários, amônia e nitritos. Em geral, a presença destes denuncia a existência de poluição recente, uma vez que essas substâncias são oxidadas rapidamente na água, graças principalmente à presença de bactérias nitrificantes. Por essa razão, constituem um importante índice da presença de despejos orgânicos recentes.

4.8.1 NITRITO

É uma forma química do nitrogênio normalmente encontrada em quantidades diminutas nas águas superficiais, pois o nitrito é instável na presença do oxigênio, ocorrendo como uma forma intermediária. O íon nitrito pode ser utilizado pelas plantas como uma fonte de nitrogênio. A presença de nitritos em água indica processos biológicos ativos influenciados por poluição orgânica.

O nitrogênio na forma de nitrito é o estado intermediário entre amônio e o nitrato, sendo também considerado um nutriente. Em baixas concentrações de oxigênio, pode haver redução do nitrato (denitrificação) parcial, elevando as concentrações de nitrito. Altas concentrações de nitrito podem significar uma grande atividade bacteriana e carência de oxigênio. (BAUMGARTEN e NIENCHESKI, 1995).

O Nitrito, um estado intermediário do ciclo do nitrogênio, é formado durante a decomposição da matéria orgânica e prontamente oxidada a nitrato. Esses processos ocorrem em instalações de tratamento de água, sistemas de distribuição de água e águas naturais. Em águas superficiais a presença de nitritos pode indicar

a decomposição parcial de matéria orgânica, descarga excessiva oriunda de estação de tratamento de água ou poluição industrial. Em águas poluídas a presença de nitrito pode indicar a presença de bactérias redutoras de nitrato quando as condições presentes são anaeróbias. Concentrações até 0,1 mg/l são inofensivas, já em concentrações entre 0,1 e 0,5 podem provocar danos a certas espécies de peixes. Existe perigo elevado em caso de concentrações superiores a 1 mg/L, pior ainda, se combinado com teores baixos de cloretos e de oxigênio dissolvido, podendo causar metaemoglobinemia, também conhecida como doença do sangue marrom.

4.8.2 NITRATO

Nitrato é a forma mais completamente oxidada do nitrogênio. Ele é formado durante os estágios finais da decomposição biológica, tanto em estações de tratamento de água como em mananciais de água natural. Sua presença não é estranha, principalmente em águas armazenadas em cisternas em comunidades rurais. Nitratos inorgânicos, assim como o nitrato de amônia, são largamente utilizados como fertilizantes.

É a forma mais estável do nitrogênio, sendo um dos principais nutrientes dos produtores primários. É regenerado por via bacteriana a partir do nitrogênio orgânico, que pela decomposição da matéria orgânica se transforma em nitrogênio amoniacal. Portanto, a produção do nitrato resulta da oxidação bacteriana do amônio, tendo o nitrito como intermediário (BAUMGARTEN e POZZA, 2001).

O nitrato é um dos íons mais encontrados em águas naturais, geralmente ocorrendo em baixos teores nas águas superficiais, mas podendo atingir altas concentrações em águas profundas (APHA, 1992). O seu consumo através das águas de abastecimento está associado a dois efeitos adversos à saúde: a indução à metaemoglobinemia, especialmente em crianças, e a formação potencial de nitrosaminas e nitrosamidas carcinogênicas (BOUCHARD *et al.*, 1992; AWWA, 1990).

É a principal forma de nitrogênio configurado encontrado nas águas. Concentrações de nitratos superiores a 5 mg/L demonstram condições sanitárias inadequadas, pois a principal fonte de Nitrogênio Nitrato são dejetos humanos e animais. Porém a legislação permite o teor de nitrato de até 10 mg/L, para corpos d'água de classe 1, 2 e 3. Os nitratos estimulam o desenvolvimento de plantas, sendo que organismos aquáticos, como algas, florescem na presença destes.

5 MATERIAIS E MÉTODOS

As análises das amostras foram realizadas no Laboratório de Química Analítica do Departamento de Química e no Laboratório de Ecologia Aquática do Departamento de Biologia, ambos da Universidade Federal de Juiz de Fora.

5.1 CONDUTIVIDADE

A medida da condutividade foi realizada através da utilização de condutivímetro.

Os procedimentos para a determinação da condutividade foram:

- ligou-se o aparelho e esperou-se que o mesmo se estabiliza-se;
- lavou-se os eletrodos com água destilada e enxaguou-os com papel absorvente;
- padronizou-se o aparelho;
- tornou-se a lavar os eletrodos com água destilada. Enxaguou-os e introduziu-os na amostra em estudo;
- leu-se o valor digital da condutividade;
- retirou-se os eletrodos da solução, enxaguou-os com água destilada e introduziu-os num becker contendo água destilada;

5.2 TEMPERATURA DA ÁGUA E DO AR

A medida da temperatura foi realizada através do uso de um termistor/termômetro digital, DigiSense 8525-00, sendo medida na água e no ar.

Para a medida da temperatura da água, foram realizados os seguintes procedimentos:

- Introduziu-se o sensor do aparelho no corpo d'água, na parte superficial;
- Anotou-se o valor digital em graus Celcius. Repetiu-se a medida da temperatura por três vezes, obtendo posteriormente sua média.
- Determinou-se então a temperatura superficial da água do córrego por meio da seguinte equação:

$$\text{Temperatura da água na superfície} = \sum_{x=1}^3 \frac{(temp_1 + temp_2 + temp_3)}{3}$$

Para a medida da temperatura do ar, foram realizados os seguintes procedimentos:

- Anotou-se o valor digital em graus Celcius. Repetiu-se a medida da temperatura por três vezes, obtendo posteriormente sua média.
- Determinou-se então a temperatura do ar por meio da seguinte equação:

$$\text{Temperatura do ar} = \sum_{x=1}^3 \frac{(temp_1 + temp_2 + temp_3)}{3}$$

5.3 VELOCIDADE DA ÁGUA

A medida da velocidade da água foi realizada através do método do flutuador (MATOS *et al.*, 2000), através da medida do tempo gasto (em segundos) de um objeto flutuante para percorrer uma certa distância (em metros), através dos seguintes procedimentos:

- marcou-se, a uma distância fixada, dois pontos, A e B.
- Soltou-se, a partir da referência A, e na linha média da corrente, um flutuador (recipiente plástico com água até à metade) e anotou-se o tempo gasto para que ele atingisse a referência B.
- Repetiu-se a cronometragem do tempo por três vezes, obtendo posteriormente sua média. A distância entre os pontos A e B foi de 10 m.
- Determinou-se então a velocidade superficial da água por meio da seguinte equação:

$$\text{Velocidade da água na superfície} = \frac{\text{distância}}{\sum_{x=1}^3 \frac{(\text{tempo}_1 + \text{tempo}_2 + \text{tempo}_3)}{3}}$$

5.4 CLOROFILA-a

A quantificação de clorofila foi realizada conforme metodologia descrita no Standard Methods (APHA, 1998). Consiste na filtração a vácuo de 100mL da amostra, em membrana filtrante de 0,45µm de porosidade e 47mm de diâmetro. A

filtragem é feita com o ambiente escurecido a fim de não alterar a concentração de clorofila-a da amostra. Os filtros são guardados em frascos pequenos de vidro (vials) com 10ml de solvente acetona (90%), para extração do pigmento, embrulhados com papel alumínio e estocados na geladeira (-12°C) para ser medido no dia seguinte (após 24h). A leitura é feita no fluorímetro Turner modelo TD-700, com comprimento de onda de 663 nanômetros. A calibração é feita com acetona 90% (branco da amostra), já que as amostras estão conservadas com essa solução. Coloca-se, então, 10ml da amostra no frasco e faz-se a leitura. Se necessário diluir, o resultado é dado pela equação:

$$\text{Concentração de clorofila } (\mu\text{g/L}) = \frac{L \times v}{V}$$

onde L é a leitura, v o volume de acetona usado na diluição e V o volume da amostra.

5.5 BACTERIOPLANCTON

As densidades bacterianas foram estimadas a partir de amostras fixadas com formalina (concentração final de 2%), filtradas (2 mL) em filtro de membrana Nucleopore preto (0,2 um) e corados com o fluorocromo acridina laranja 1%. A contagem dos microorganismos foi realizada por microscopia de epifluorescência (Microscópio Olympus modelo IX71-II) utilizando, para bactérias, filtro azul (BP 450-490; FT 510; LP 520).

5.6 POTENCIAL HIDROGENIÔNICO

O método utilizado para a determinação do potencial hidrogeniônico (pH) foi o eletrométrico. Este método é considerado mais eficiente que o método colorimétrico pelo fato de não sofrer interferência de cor e turbidez e de uma extensiva variedade de íons.

Em linhas gerais, os procedimentos para a determinação do pH pelo método eletrométrico foram:

- ligou-se o aparelho (pHmetro Micronal B474) e esperou-se que o mesmo se estabiliza-se;
- lavou-se os eletrodos com água destilada e enxaguou-os com papel absorvente;
- padronizou-se o aparelho com soluções tampão;
- tornou-se a lavar os eletrodos com água destilada. Enxaguou-os e introduziu-os na amostra em estudo;
- leu-se o valor digital do pH;
- retirou-se os eletrodos da solução, enxaguou-os com água destilada e introduziu-os num becker contendo água destilada;

5.7 OXIGÊNIO DISSOLVIDO (OD)

A análise do Oxigênio Dissolvido (OD) foi feito conforme método de Winkler modificado por Roland. O princípio geral do método, segundo APHA (1995), está baseado na adição à amostra de uma solução de manganês divalente, seguida de concentrações de forte alcalinidade. O oxigênio dissolvido presente na amostra

oxidará rapidamente o manganês em solução, formando hidróxidos de maior valência que se precipitam. Com a adição de um sal de iodo e, após a acidificação da amostra, o manganês oxidado é novamente reduzido à condição de divalente, liberando, como consequência, iodo na solução. Através do Espectrofotômetro Micronal B542, ou Espectrofotômetro Beckman DU Series 600/7000 UV-VIS, quantifica-se indiretamente a concentração de oxigênio da amostra, aplicando a seguinte fórmula:

$$OD \text{ (mgL}^{-1}\text{)} = (0,0081 \times \text{ABS} \times 1000) - 0,410$$

Onde ABS = absorvância

Os procedimentos realizados para a determinação da concentração de oxigênio dissolvido na água foram:

- coleta das amostras de 150 mL em frasco com tampa esmerilhada. As amostras foram coletadas a cerca de 20 cm de profundidade e de modo a que não ocorresse borbulhamento no líquido;
- após a coleta das amostras, adicionou-se 0,5 mL de solução de sulfato manganoso e 0,5 mL de solução de iodeto-azida sódica. Teve-se o cuidado de mergulhar a ponta da pipeta ao frasco, para evitar o borbulhamento;
- os frascos foram bem fechados para impedir a entrada de ar no seu interior. Agitou-se o frasco por inversões sucessivas;
- após a decantação do precipitado das amostras (concentrado abaixo da metade do frasco), o que ocorreu após 30 minutos, adicionou-se 0,5 mL de H₂SO₄ concentrado. Misturou-se até que a dissolução do precipitado fosse completa;

- retirou uma alíquota da amostra para leitura em espectrofotômetro a 430 nm.

5.8 NITRITO E NITRATO

5.8.1 EQUIPAMENTO UTILIZADO

Equipamento comercial de CE modelo Agilent CE, equipado com fonte de alta tensão (± 30 kV), detector DAD (diode array), com controle de temperatura no interior do cartucho por passagem de ar forçado e programada para controle, aquisição e tratamento de dados ChemStation relase 6.0. A injeção e o condicionamento do capilar foram realizados hidrodinamicamente sob pressão (mbar) pelo tempo necessário.

5.8.2 COLUNAS DE SEPARAÇÃO

Utilizou-se capilar de sílica fundida com revestimento externo de polimida, obtido da Polymicro Technologies (Phoenix, AZ, EUA), com dimensões do capilar de 75 de diâmetro interno (d.i.) e 375 μm de diâmetro externo (d.e.). A janela de detecção foi feita por remoção da polimida, a 8,5 cm do início do capilar, sendo 48,5 cm de comprimento total e 40 cm de comprimento efetivo.

5.8.3 REAGENTES E SOLUÇÕES

Para condicionamento inicial utilizou-se solução aquosa de NaOH 1,00 mol L⁻¹ e solução tampão.

Preparou-se solução estoque aquosa de tampão Tris/HCl (pH 8,20) na concentração de 100,00 mmol L⁻¹ através da mistura de 100,00 mmol L⁻¹ de TRIS (2-amino-2-(hydroxymethyl)-1,3-propanodiol) e 50,00 mmol L⁻¹ de ácido clorídrico, obtidos respectivamente da Pharmacia Biotech (Uppsala, Sweden) e da Quimex . A solução estoque foi armazenada em frasco de polietileno e mantida sob refrigeração em geladeira.

Preparou-se solução aquosa estoque do tensoativo aniônico CTAB (brometo de cetil-trimetil-amônio) na concentração de 15,00 mmol L⁻¹, com pH 8, obtido da Sigma-Aldrich (Steinheim, Germany). A solução estoque foi armazenada em frasco de polietileno a temperatura ambiente.

Todas as soluções foram preparadas com água deionizada por um sistema da Millipore (São Paulo, Brasil).

5.8.4 PREPARO DE AMOSTRA

A amostra foi coletada em frascos de vidro e nela foi adicionada solução formol 40%. Não foi necessário qualquer tipo de pré-tratamento da amostra como filtração, centrifugação etc.

As amostras coletadas no ponto 3 e 4 foram diluídas em água destilada na proporção 1:1.



Figura 25: Amostras de água do Córrego São Pedro.

5.8.5 CONDIÇÕES ELETROFORÉTICAS

Tempo de injeção 10 segundos x 50 mbar, temperatura de 30°C, voltagem - 20kV, detecção direta por UV em 210 nm.

Foi realizado flush de 5 min de NaOH 1,00 mol L⁻¹, 5 min de água deionizada e 15 min de eletrólito condutor. Entre corridas, realizou-se pré-condicionamento de 2 min de eletrólito condutor [SUN e WU, 1999].

5.9 MEDIDAS CLIMATOLÓGICAS

Os dados referentes à precipitação pluviométrica e de médias das temperaturas máximas e mínimas do ar, medido na Estação Climatológica Principal (ECP) da prefeitura da UFJF (próxima ao ponto 4 de coleta), representada no mapa

a seguir, serão obtidos junto ao Laboratório de Climatologia e Análise Ambiental do Departamento de Geociências da UFJF.



Figura 26: Localização da Estação Climatológica Principal (ECP)

5.10 ANÁLISE ESTATÍSTICA DOS DADOS

A análise estatística dos dados foi realizada através do programa SPSS 8.0.

5.11 COLETAS

As coletas tiveram início no mês de maio de 2005 e fim no mês de abril de 2006. As amostras de água foram coletadas em cinco pontos diferentes do córrego, sendo realizada uma coleta em cada ponto a cada 30 dias, aproximadamente.

1ª COLETA → 25 de maio de 2005

2ª COLETA → 28 de junho de 2005

3ª COLETA → 2 de agosto de 2005

4ª COLETA → 2 de setembro de 2005

5ª COLETA → 4 de outubro de 2005

6ª COLETA → 28 de novembro de 2005

7ª COLETA → 2 de dezembro de 2005

8ª COLETA → 10 de janeiro de 2006

9ª COLETA → 03 de fevereiro de 2006

10ª COLETA → 9 de março de 2006

11ª COLETA → 10 de abril de 2006

6 RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.1 QUANTIFICAÇÃO DE NITRITO E NITRATO

As análises de nitrato e nitrito foram realizadas através da Eletroforese Capilar. Os eletroferogramas da Figura 26 mostram o perfil eletroforético para os cinco pontos estudados. Pode-se constatar a presença de nitrato em todos os pontos e de nitrito apenas no ponto 5. Os picos assinalados com asterisco representam os interferentes presentes na matriz. Cabe salientar, que as amostras apenas foram diluídas em água deionizada, antes da injeção.

Outro fato relevante é o tempo de análise que não ultrapassa 3,5 minutos para todos os pontos. O deslocamento do tempo de migração já era esperado, pois trata-se de matrizes complexas e independentes. No entanto, a quantificação não foi comprometida pelo fato de ser sido adotado o método de adição de padrão.

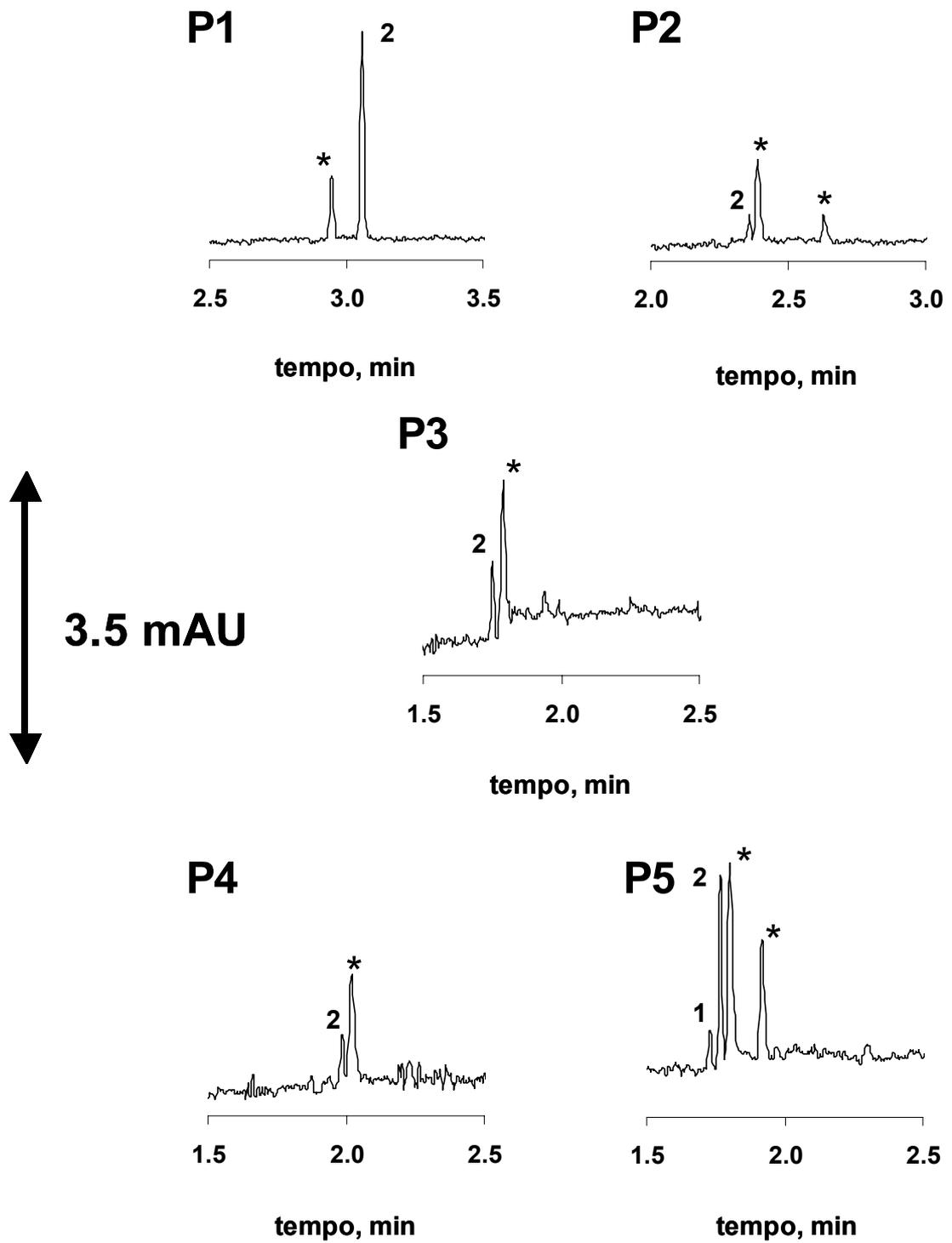


Figura 26: Eletroferogramas de amostras coletadas nos Pontos 1 (P1) 2 (P2), 3 (P3), 4 (P4) e 5 (P5), onde 1 nitrito, 2 nitrato, * interferente. Eletrólito: 100mM tampão Tris/HCl, pH8,2; 0,15 mM CTAB. Condições de análise: temperatura 30°C, 10 segundos X 50mbar, $\lambda=210\text{nm}$, voltagem -20kV .

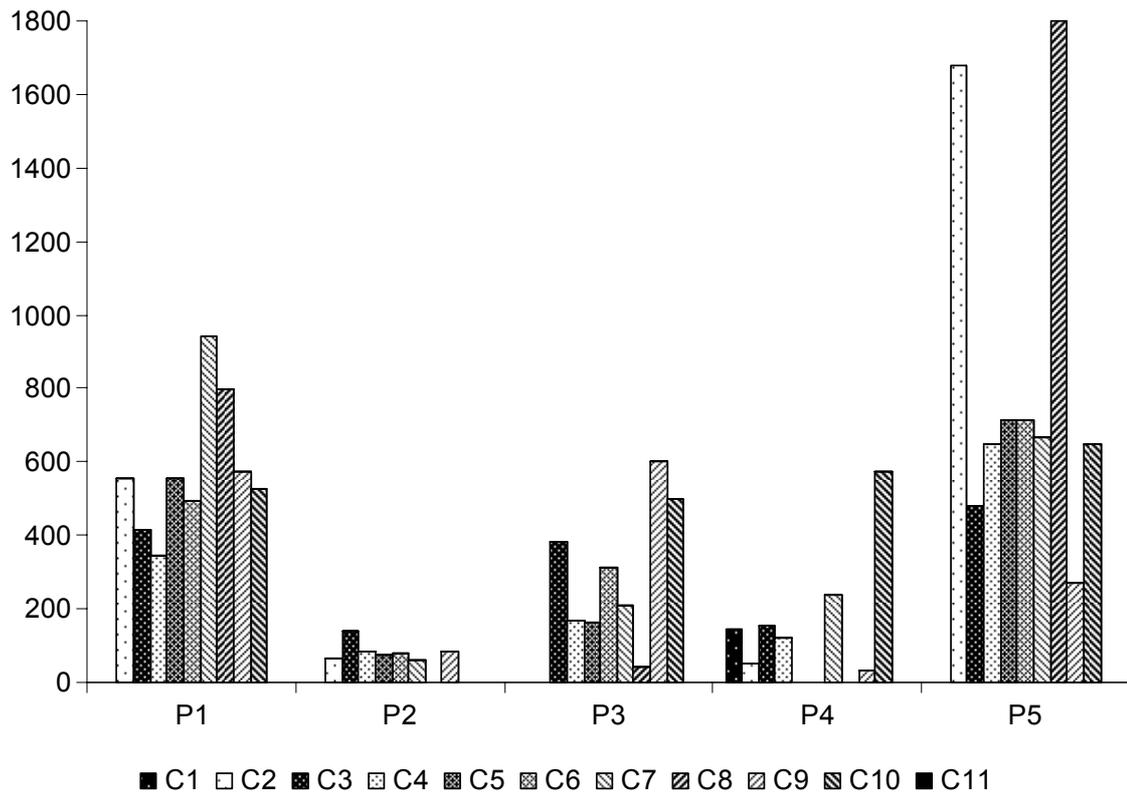


Figura 27: Gráfico de barras para variação da concentração de nitrato em μgL^{-1} , durante onze coletas, por ponto amostrado.

Conforme mostrado na figura 27, o teor de nitrato não pôde ser detectado no ponto 3, coletas 1 e 2; no ponto 4, coletas 6 e 8, no ponto 5, coleta 1 e na coleta 11, para todos os pontos, devido a presença de um interferente. Nas amostras do ponto 1, coleta 1; ponto 2, coletas 1 e 10 e ponto 4, coleta 5, não foi possível quantificar o nitrato, possivelmente porque as concentrações são inferiores ao limite de detecção do método ($20\mu\text{gL}^{-1}$) ou devido a ausência do íon.

Segundo a RESOLUÇÃO CONAMA Nº 357, 2005, o valor máximo de nitrato presente nos corpos d'água de classe 1, 2 e 3 deve ser de 10mgL^{-1} . Os valores encontrados variaram de $0,034$ a $1,84\text{mgL}^{-1}$, ou seja, para este parâmetro, o córrego pode ser classificado como de classe 1 para todos os pontos amostrados.

O ponto que se apresentou com a menor média de teor de nitrato foi o ponto 2 e o com maior média o ponto 5. Esta maior média no ponto 5, pode estar

relacionada ao lançamento de esgoto *in natura*, o que favorece o aumento de nitrato, em função da oxidação de amônia a nitrito e nitrito a nitrato, visto que a disponibilidade de oxigênio na água também aumentou neste ponto.

A tabela 3 apresentada a seguir, resume alguns parâmetros estatísticos obtidos para nitrato nos cinco pontos de coleta e o limite de quantificação das amostras em μL^{-1} .

TABELA 3: Concentração e % recuperação de nitrito do ponto 1 ao 5.

PONTO	COLETA	CONCENTRAÇÃO (μgL^{-1})	RECUPERAÇÃO (%)
1	1	ND	ND
	2	556	91.2
	3	413	106.4
	4	347	121.6
	5	556	91.2
	6	492	106.4
	7	944	60.8
	8	796	91.2
	9	574	91.2
	10	528	121.6
	11	interferente	interferente
2	1	ND	ND
	2	64	55.9
	3	137.8	53.8
	4	83.3	34.4
	5	72.5	49.5
	6	79.9	68.8
	7	60.9	66.7
	8	ND	ND
	9	83.3	51.6
	10	ND	ND
	11	interferente	interferente
3	1	interferente	interferente
	2	interferente	interferente
	3	383.3	118.1
	4	169.2	64
	5	163.6	75.8
	6	314.3	68.9
	7	211	71.9
	8	42.6	60
	9	600	74.3
	10	500	89.2
	11	interferente	interferente
4	1	146.3	101.2
	2	50	83.2
	3	155.2	110.8
	4	120	100
	5	ND	ND
	6	interferente	interferente
	7	238.5	87.2
	8	interferente	interferente
	9	34	104.4
	10	571.4	112
	11	interferente	interferente
5	1	interferente	interferente
	2	1680	59.5
	3	480	119
	4	650	95.2
	5	714.3	83.3
	6	714.3	83.3
	7	667.7	71.4
	8	1840	74.3
	9	272.2	65.5
	10	650	95.2
	11	interferente	interferente

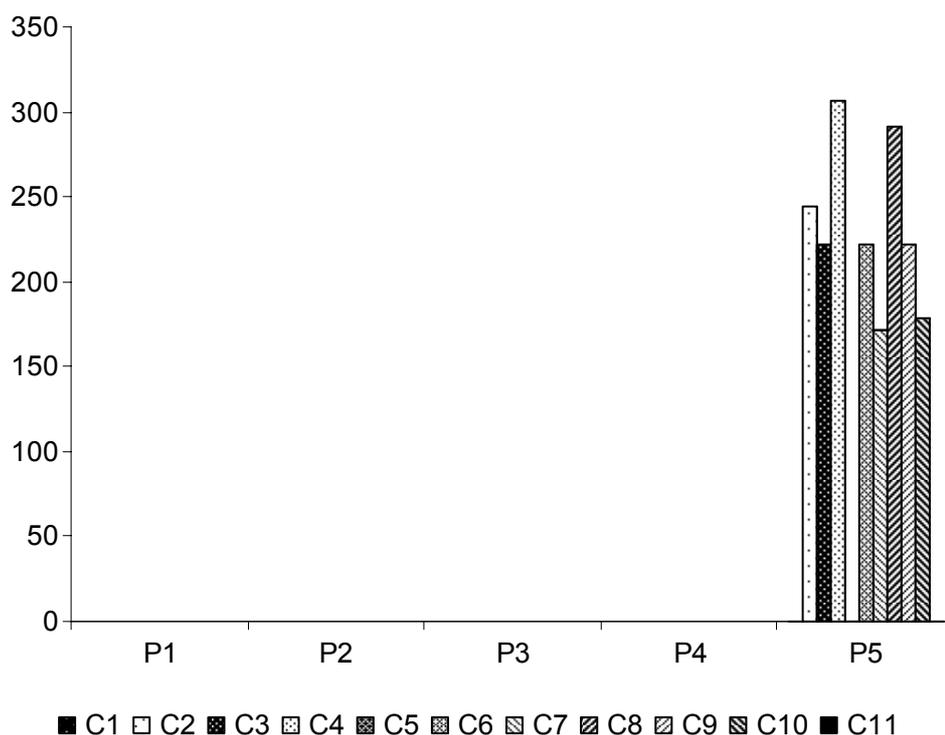


Figura 28: Gráfico de barras para variação da concentração de nitrito em μgL^{-1} , durante onze coletas, por ponto amostrado.

Só foi possível a detecção e quantificação de nitrito no ponto 5, o que indica contaminação recente do corpo d'água. Possivelmente, deve-se também ao fato de maior disponibilidade de oxigênio dissolvido na água, o que acelera a nitrificação da amônia. As amostras das coletas 1 e 11 apresentaram interferentes que, mesmo com a diluição, não foi possível separar o íon de interesse. Na amostra da coleta 5 não foi possível detectar nitrito, devido a sua baixa concentração, inferior ao limite de detecção de $20 \mu\text{gL}^{-1}$, ou a sua inexistência.

Segundo a RESOLUÇÃO CONAMA Nº 357, 2005, o valor máximo de nitrito presente nos corpos d'água de classe 1, 2 e 3 deve ser de 1mgL^{-1} . Os valores encontrados variaram de 0,172 a $0,306 \text{mgL}^{-1}$, para o ponto 5, ou seja, muito inferiores ao índice da resolução, permitindo seu enquadramento como classe 1.

A tabela 4 apresentada a seguir, resume alguns parâmetros estatísticos obtidos para nitrito no ponto 5 de coleta.

TABELA 4: Concentração e % recuperação para análise de nitrito no ponto 5.

PONTO	COLETA	CONCENTRAÇÃO	RECUPERAÇÃO (%)
5	1	interferente	interferente
	2	244	75.2
	3	222	90.2
	4	306	60.2
	5	ND	ND
	6	222	90.2
	7	172	76.7
	8	291.2	85.1
	9	222	90.2
	10	178	75.2
	11	interferente	interferente

Valores sugeridos pelo manual da Association of Official Analytical Chemists (AOAC) para os valores aceitos de recuperação do analito, em função sua da concentração, são apresentados na Tabela 5.

TABELA 5: RECUPERAÇÃO DO ANALITO EM FUNÇÃO DA CONCENTRAÇÃO

Concentração do analito (%)	Intervalo de recuperação aceito (%)
≥ 10	98-102
≥ 1	97-103
$\geq 0,1$	95-105
≥ 0.01	90-107
$\geq 0,001 - \geq 0,00001$	80-110
$\geq 0,000001$	60-115
$\geq 0,0000001$	40-120

Fonte: BRITO, 2001.

A tabela 6 apresenta os Limites de Detecção e Quantificação para algumas amostras. Como pode ser observado, para coletas realizadas em diferentes pontos, obteve-se diferentes limites de detecção e conseqüentemente de quantificação. Este fato não é surpreendente, uma vez que cada coleta realizada em distintos pontos, apresenta diferente matriz. Portanto, os valores de LOQ e LOD obtidos para as amostras estarão diretamente relacionados à complexidade da matriz, a qual apresenta comportamento dinâmico.

TABELA 6: Limites de detecção (LOD) e de quantificação (LOQ)

PONTOS	LOD NO²⁻	LOQ NO²⁻	LOD NO³⁻	LOQ NO³⁻
P1C7	_____	_____	41.14	137.1333
P2C3	_____	_____	50.30189	167.673
P3C6	_____	_____	80.59178	268.6393
P4C7	_____	_____	119.075	396.9165
P5C10	48.61693	162.0564	35.0233	116.7443

6.2 OXIGÊNIO DISSOLVIDO (OD)

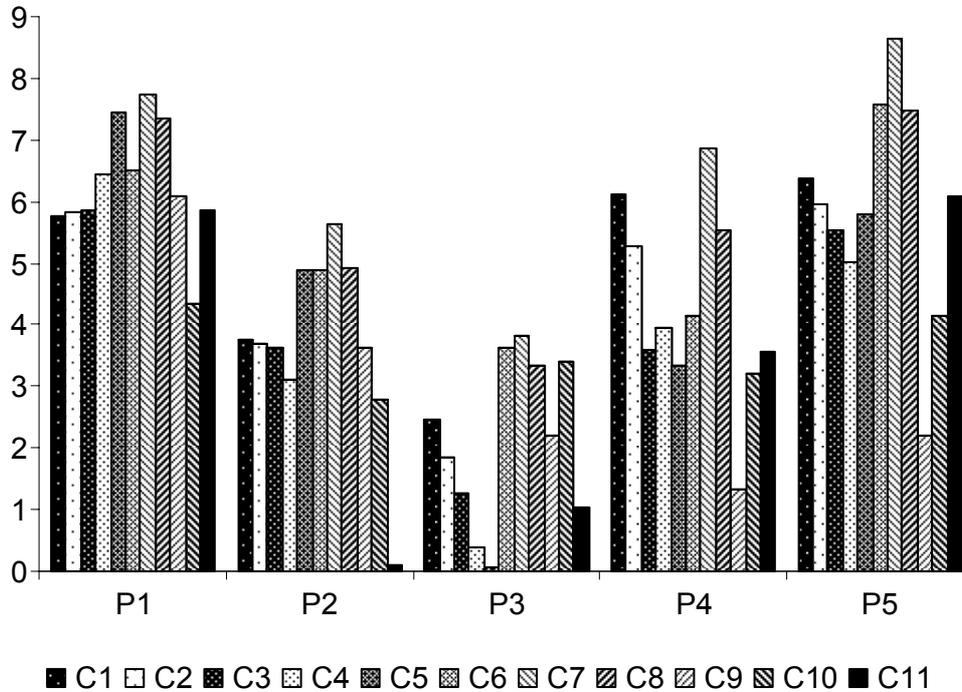


Figura 29: Gráfico de barras para variação da concentração de Oxigênio Dissolvido em mgL⁻¹, durante onze coletas, por ponto amostrado.

Conforme apresentado na figura 29, o ponto 1 apresentou-se com os melhores índices de oxigênio dissolvido. A média das coletas foi de 6,3 miligramas de oxigênio por litro. Isto se explica pela localização do ponto, próximo à nascente e a baixa alteração antrópica que este apresenta.

Este ponto está localizado antes do ponto de captação de água para tratamento e abastecimento do município, a Represa São Pedro, sendo portanto classificado como de Classe 1, segundo a Deliberação Normativa COPAM 16/96. Nesta classe, o mínimo de oxigênio dissolvido na água deveria ser 6 mg/L, o que não acontece em todos os períodos do ano. O mesmo acontece com o ponto 2, que se localiza a montante da represa e também deveria ter este índice de OD, o que

não acontece. Portanto, segundo o parâmetro OD, a classificação do córrego descrita na legislação está incorreta.

O ponto 5 apresentou-se com a segunda melhor média de Oxigênio dissolvido, não diferente estatisticamente da média de OD do ponto 1, cerca de 6 miligramas de oxigênio por litro de água, o que se explica pela presença de uma queda d'água de cerca de 2 Km de extensão e trinta metros de altura. Esta cachoeira é responsável pela reoxigenação natural da água do córrego, aumentando os níveis de oxigênio.

O ponto que se apresentou com o menor índice de OD foi o ponto 3, seguido do ponto 2 e 4, respectivamente. As médias de OD entre estes pontos foram estatisticamente iguais. Esta baixa concentração de oxigênio nos pontos 3 e 4 se explica pela proximidade dos pontos de lançamento de esgoto *in natura*, provenientes dos bairros Santos Dumont, São Pedro e Recanto dos Brugger. No ponto 2, a baixa concentração de OD pode estar relacionada a deposição de matéria orgânica proveniente do solo e fezes de animais. Segundo VON SPERLING (1996), a oxidação da matéria orgânica corresponde ao principal fator de consumo de oxigênio. O consumo de OD se deve à respiração dos microrganismos decompositores, principalmente as bactérias heterotróficas aeróbias.

Segundo a RESOLUÇÃO CONAMA Nº 357, 2005, o valor mínimo de OD presente nos corpos d'água de classe 1 deve ser de 6 mgL^{-1} . Isto ocorre nos pontos 1 e 5, porém nos pontos 2, 3 e 4, o valores de OD foram inferiores ao mínimo permitido pela resolução para Classe 2, que é 5 mgL^{-1} . Além disso, o Ponto 2, classificado como Classe 1 pela Deliberação Normativa COPAM 16/96, apresentou média 3,72; contrariando a classificação da deliberação.

6.3 POTENCIAL HIDROGENIÔNICO (pH)

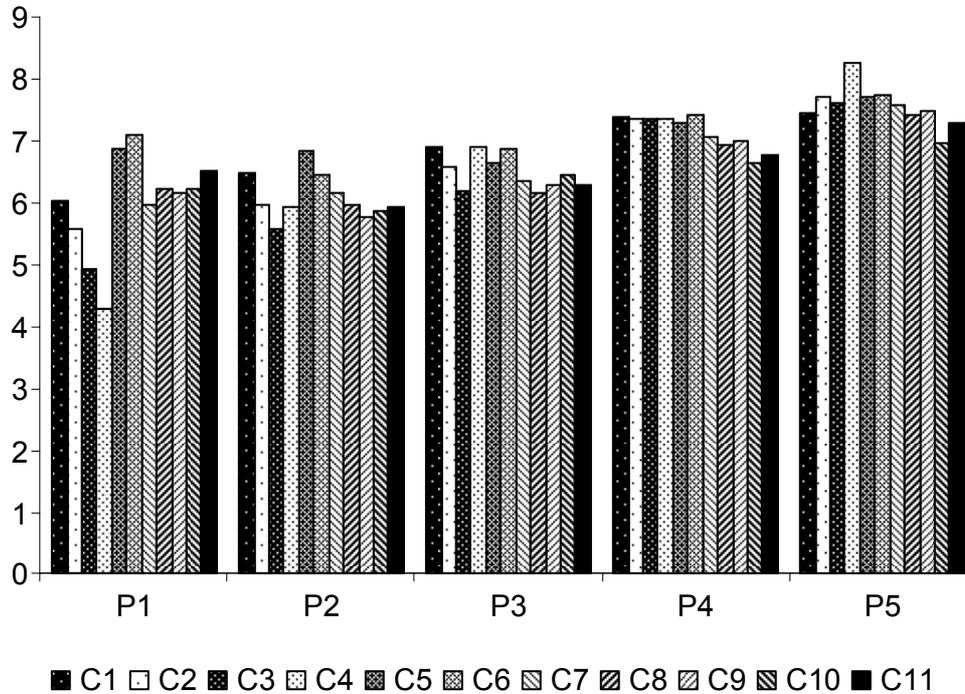


Figura 30: Gráfico de barras para variação de pH, durante onze coletas, por ponto amostrado.

A figura 29 apresenta valores de pH inferiores a 6, encontrados no ponto 1, que podem estar refletindo o tipo de solo por onde a água percorre, adjacente ao ponto, visto que não há lançamento de efluentes industriais nas nascentes.

A elevação do pH após a coleta 4, neste mesmo ponto, pode ser explicada pela modificação ocorrida no ambiente causada pela supressão da mata ciliar, mudança do curso do córrego, canalização de parte de seu leito e drenagem de terrenos adjacentes. Pode ser explicada, também, pelo aumento de fitoplâncton, que através da fotossíntese libera gás carbônico na água, aumentando conseqüentemente o pH. O aumento do fitoplâncton pode ser explicado pelo aumento de incidência de luz no corpo d'água, visto que a mata ciliar que antes existia, gerava sombra sobre o mesmo.

As médias de pH para os pontos 4 e 5 foram significativamente superiores às médias registradas nos pontos 1, 2 e 3.

6.4 VELOCIDADE DA ÁGUA (ms^{-1})

Média das velocidades medidas

Ponto 1 → $0,46 \text{ ms}^{-1}$

Ponto 2 → $0,23 \text{ ms}^{-1}$

Ponto 3 → não foram realizadas medidas de velocidade neste ponto

Ponto 4 → $0,21 \text{ ms}^{-1}$

Ponto 5 → $0,67 \text{ ms}^{-1}$

No ponto 1, a velocidade da água foi alterada após a terceira coleta, aumentada possivelmente devido ao acréscimo de água provenientes dos canais de drenagem construídos e aumento da precipitação.

No ponto 3 não foi possível a medida da velocidade, pois apresentava plantas na superfície da água, impedindo o fluxo do objeto flutuante.

6.5 TEMPERATURA DA ÁGUA (°C)

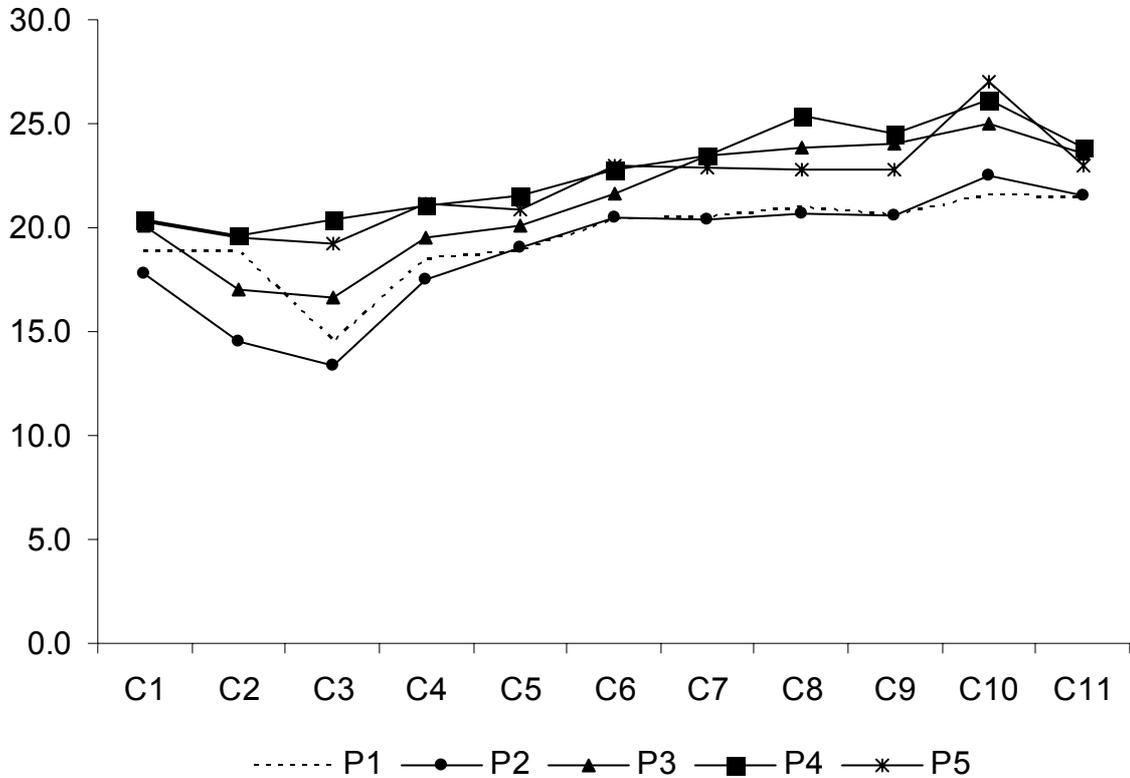


Figura 31: Gráfico de linhas para variação da temperatura da água em °C, durante onze coletas, por ponto amostrado.

Os pontos 1 e 2 apresentaram as menores médias de temperatura da água, não diferentes entre si. Os pontos 3, 4 e 5 não diferiram estatisticamente quanto às médias de temperatura da água. Este resultado pode ser explicado pela seqüência de coleta, que se iniciava próximo as oito hora da manhã, no ponto 1 prosseguindo em seqüência até o ponto 5, por volta das treze horas. Portanto, as coletas 1 e 2 foram realizadas nos períodos mais frios do dia, quando o corpo d'água ainda não foi totalmente atingido pela luz solar.

A maior temperatura medida foi 27 °C no ponto 5, décima coleta, e a mínima foi 13,4 °C no ponto 2, coleta 3.

6.6 TEMPERATURA DO AR (°C)

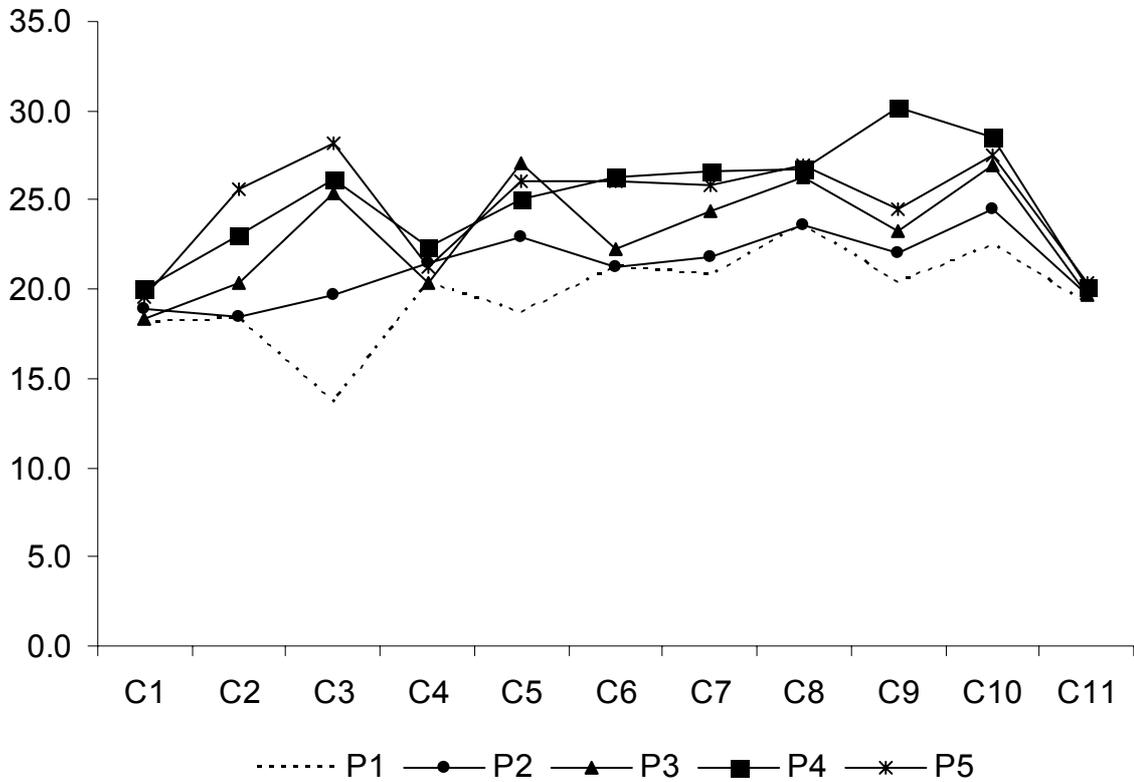


Figura 32: Gráfico de linhas para variação da temperatura do ar em °C, durante onze coletas, por ponto amostrado.

A variação da temperatura do ar foi estatisticamente igual para os pontos 2, 3, 4 e 5, diferindo apenas do ponto 1, que apresentou médias inferiores às dos outros pontos. Este resultado pode estar relacionado ao horário de coleta, que foi realizado mais cedo no ponto 1, cerca de oito horas da manhã, antes do nascer do sol. A menor temperatura medida foi 13,6°C, durante a terceira coleta e a máxima 30,2°C, durante a nona coleta.

6.7 CONDUTIVIDADE

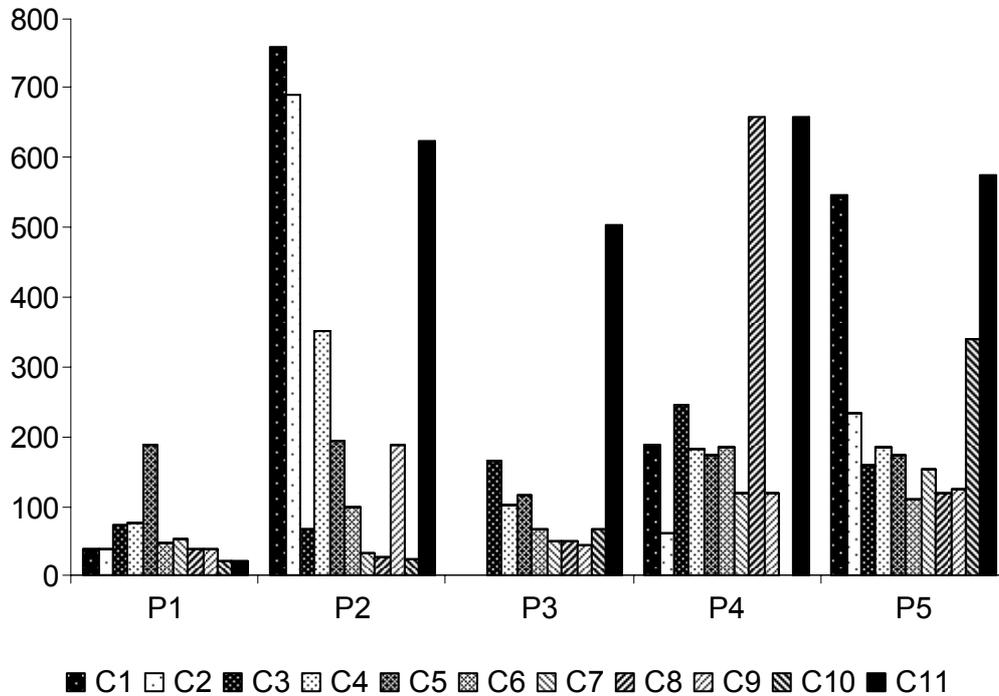


Figura 33: Gráfico de barras para variação de Condutividade em μScm^{-1} , durante onze coletas, por ponto amostrado.

Segundo o parâmetro condutividade, os pontos não são estatisticamente diferentes entre si, e as médias entre os períodos chuvoso e de seca não são diferentes para nenhum dos pontos amostrados.

Este parâmetro representou bem o impacto antrópico causado ao ponto 1, após a terceira coleta, como demonstrado na figura 33. A condutividade aumentou na coleta 5 (OUTLIER) exprimindo a maior concentração de íons na água, devido ao reviramento do fundo do córrego, aumento de partículas vindas através dos canais de drenagem construídos e introdução de partículas provenientes do solo e da mata ciliares.

6.8 CLOROFILA-a

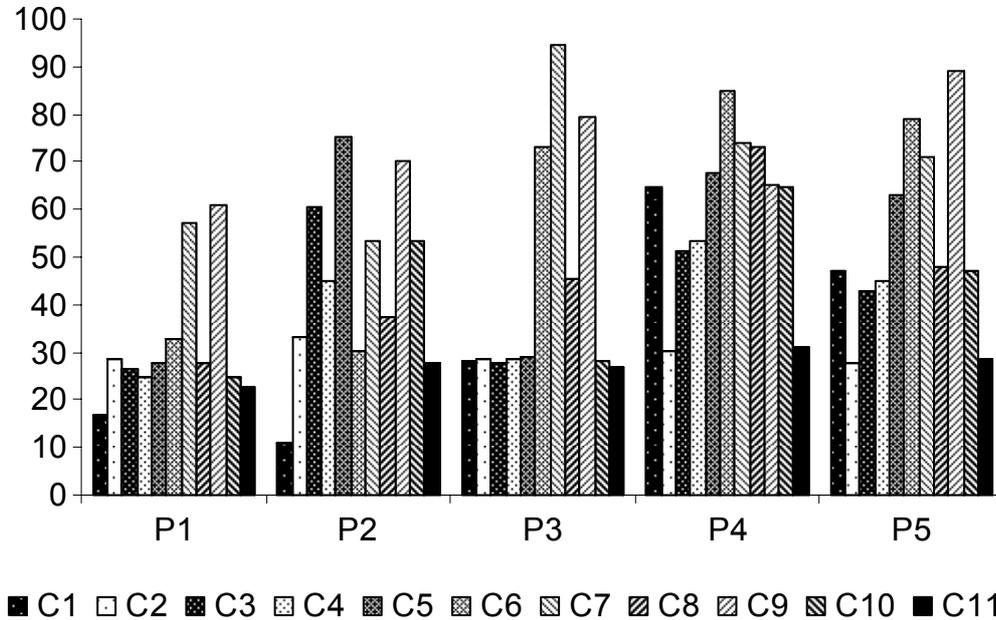


Figura 34: Gráfico de barras para variação da concentração de Clorofila-a, em $\mu\text{g/L}^{-1}$, durante onze coletas, por ponto amostrado.

Como demonstrado na figura 34, a concentração da clorofila aumentou durante o período chuvoso, principalmente no ponto 3 de coleta.

O ponto que se apresentou com a menor média, $31,84 \mu\text{g/L}^{-1}$ de clorofila-a, foi o Ponto 1. Esta média classifica o ponto como de Classe 3, diferente do que explicita a Deliberação Normativa COPAM 16/96, que classifica o ponto como de Classe 1, o qual deveria apresentar no máximo $10 \mu\text{g/L}^{-1}$ de clorofila-a

De acordo com as medidas realizadas de clorofila-a, o córrego São Pedro seria classificado como de Classe 3, ou seja, águas que podem ser destinadas ao abastecimento para consumo humano, após tratamento convencional ou avançado; à irrigação de culturas arbóreas, cerealíferas e forrageiras; à pesca amadora; à recreação de contato secundário e à dessedentação de animais. A água do córrego não pode, portanto, ser utilizada para a proteção das comunidades aquáticas, para o

contato primário e para a irrigação de hortaliças que são consumidas cruas e de frutas que se desenvolvam rentes ao solo e que sejam ingeridas cruas sem remoção da casca.

O alto índice de clorofila-a que o corpo d'água apresenta pode ser causado pela baixa concentração de seres vivos que se alimentam do fitoplâncton.

6.9 DENSIDADE BACTERIANA

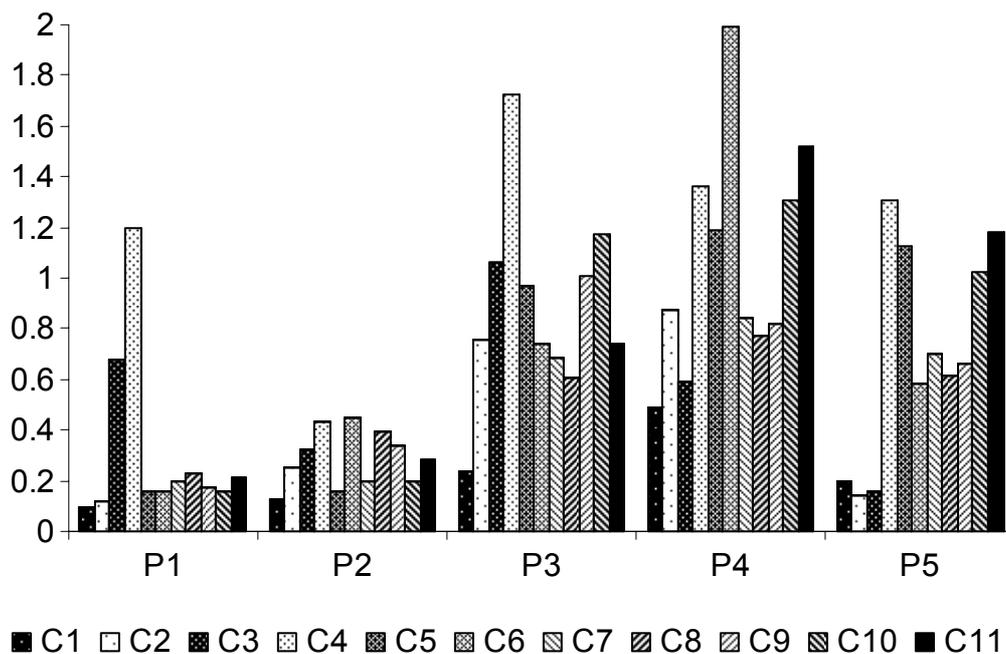


Figura 35: Gráfico de barras para variação da densidade bacteriana, em célula $10^9 L^{-1}$, durante onze coletas, por ponto amostrado.

Os pontos 3, 4 e 5 não diferem estatisticamente entre si, considerando-se as médias da concentração de bacterioplâncton amostradas. Apresentam médias superiores aos pontos 1 e 2, que também não são diferentes entre si, segundo teste Tukey.

O aumento considerável de bacterioplâncton apresentado no ponto 1, na coleta 4, revela a alteração antrópica ocorrida neste ponto antes desta coleta. Pode estar relacionado ao aumento de nutrientes provenientes da drenagem dos solos adjacentes, o que pode acarretar em crescimento bacteriano, ou eliminação de predadores destas bactérias, que não resistiram às alterações ocorridas no corpo d'água, sendo eliminados deste. Na coleta 5, ocorreu uma grande queda na densidade bacteriana neste ponto, o que sugere a estruturação de um novo equilíbrio biológico.

6.10 PRECIPITAÇÃO (mm) E TEMPERATURA MÉDIA (°C)

O gráfico apresentado a seguir foi gerado com os dados medidos na Estação Climatológica Principal (ECP) da prefeitura da UFJF, obtidos junto ao Laboratório de Climatologia e Análise Ambiental do Departamento de Geociências da UFJF.

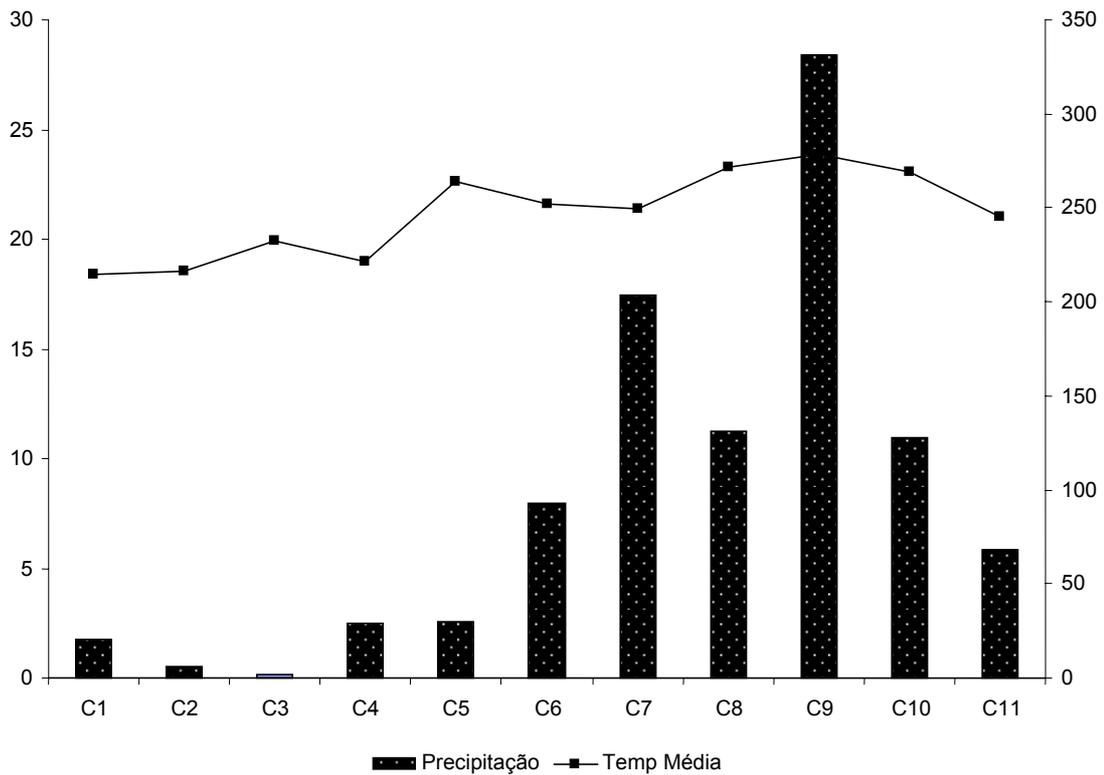


Figura 36: Gráfico de barras para temperatura média do ar e precipitação média para cada mês de coleta.

Como já se esperava, Juiz de Fora apresentou duas estações bem definidas para o período estudado: uma que vai de outubro a abril, aqui representadas pelas coletas 6 a 11 (outubro de 2005 a março de 2006), com temperaturas mais elevadas e maiores precipitações pluviométricas, e outra de maio a setembro, aqui representadas pelas coletas 1 a 5 (maio de 2005 a setembro de 2005), mais fria e com menor presença de chuvas.

Um dos objetivos deste trabalho foi inferir sobre a correlação dos parâmetros e suas variações ao longo dos períodos chuvosos e de seca. Para isto, utilizaram-se as coletas 1 a 5 para o período de seca e as coletas 6 a 11 para o período chuvoso. Os resultados estão representados nos gráficos a seguir (Figura 37):

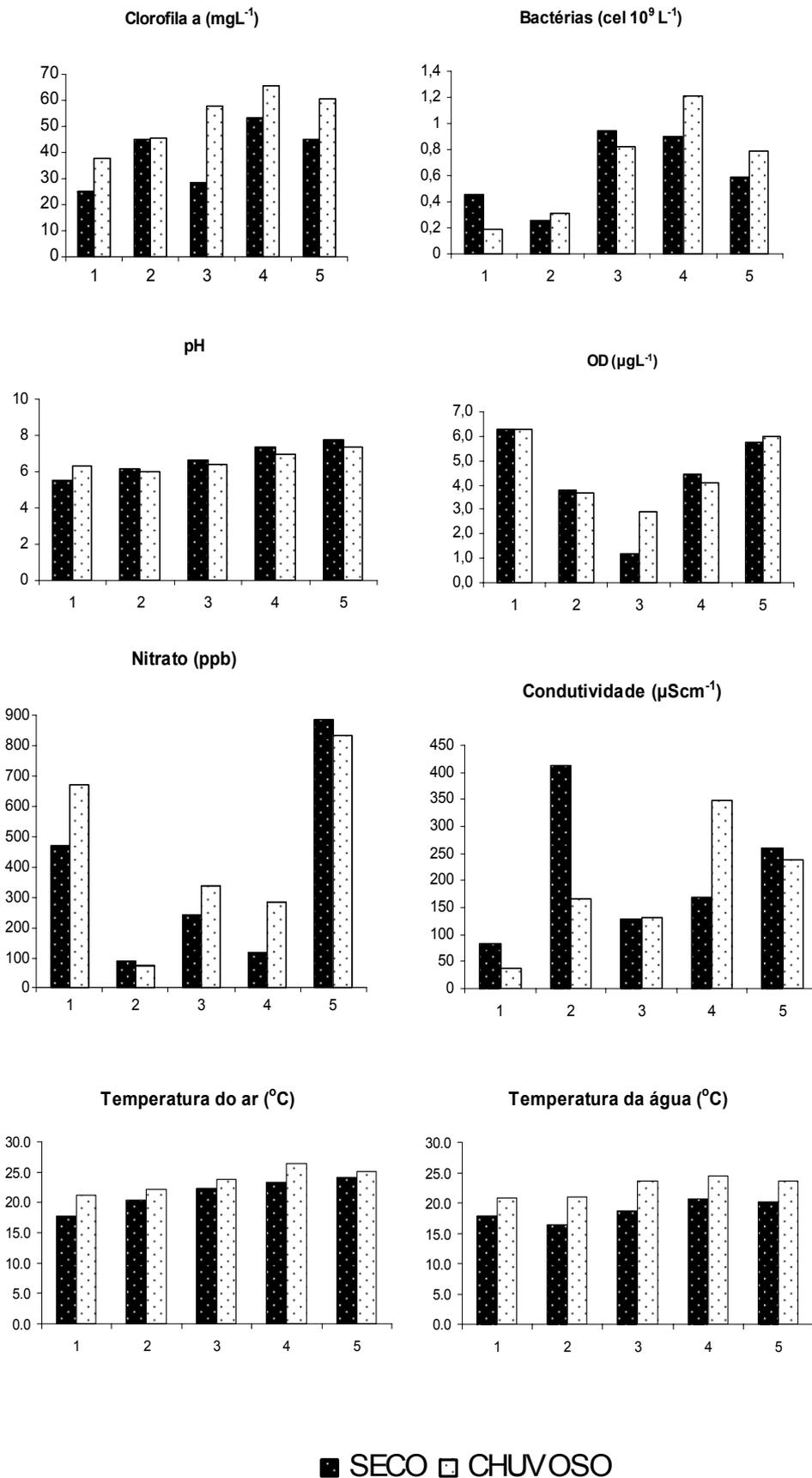


Figura 37: Gráfico de barras para comparação das médias medidas no período chuvoso e de seca, para todas as variáveis.

A concentração de oxigênio dissolvido apresentou diferença significativa entre os meses chuvosos e secos apenas para o ponto 3 de coleta. Nos meses chuvosos, o teor de oxigênio dissolvido se elevou. Este resultado pode ser explicado pelo também aumento significativo de fitoplâncton neste ponto no mesmo período, seres que através da fotossíntese produzem oxigênio, aumentando sua concentração. O aumento significativo do fitoplâncton, representado pelas concentrações de clorofila-a medidas, se explica pelo aumento do processo fotossintético durante o período chuvoso, que coincide com o período de elevadas temperaturas e maior disponibilidade de luz, acarretando em maior produção.

O aumento da concentração de OD pode ser explicado também pelo acréscimo, através das chuvas, de águas com valores elevados do gás e pelo turbilhamento das águas devido ao impacto das chuvas, o que também ocasiona oxigenação. A reaeração atmosférica é freqüentemente o principal fator responsável pela introdução de oxigênio no meio líquido. A transferência de gases é um fenômeno físico, por meio do qual, moléculas de gases são intercambiadas entre o líquido e o gás pela sua interface. Este intercâmbio resulta num aumento da concentração do gás na fase líquida, caso esta fase não esteja saturada com gás (VON SPERLING, 1996).

A variação de pH entre os períodos de chuva e seca só foi significativa para o ponto 4, apresentando médias maiores durante o período seco. As médias das temperaturas medidas na água durante o período chuvoso foi significativamente maior do que as médias medidas no período seco. A variação da temperatura do ar foi significativa apenas para o ponto 1, mostrando que a média das temperaturas se elevou no período chuvoso.

As variáveis nitrato, bacterioplâncton e condutividade não apresentaram diferenças significativas entre os períodos chuvoso e de seca, para nenhum dos pontos amostrados.

6.11 ANÁLISE ESTATÍSTICA DOS DADOS

A tabela 7 apresenta a estatística descritiva obtida para cada variável estudada.

TABELA 7: Estatística descritiva das variáveis estudadas

VARIÁVEL	MINIMO	MAXIMO	MÉDIA	DESVIO PADRÃO	COEFICIENTE DE VARIAÇÃO	VARIANCIA
PH	4.3	8.2	6.6	0.8	11.39	0.6
CONDUTIVIDADE	22.2	1755.0	225.1	293.4	130.35	86059.6
OD	0.1	8.6	4.5	2.1	46.23	4.3
TEMP-AGUA	13.4	27.0	20.9	2.8	13.31	7.7
TEMP-AR	13.6	30.2	22.8	3.4	14.98	11.6
TEMP-MENS	18.4	23.9	21.2	1.9	8.92	3.6
PRECIPTAÇÃO	1.8	331.2	94.7	96.9	102.26	9381.4
BACTERIA	0.1	2.0	0.6	0.5	71.94	0.2
CLOROFILA-A	11.1	94.4	47.0	21.1	44.83	444.4
NITRITO	172.0	306.0	232.2	47.7	20.56	2277.2
NITRATO	34.0	1840.0	428.9	398.9	93.02	159151.2

Na Tabela 8, apresentada a seguir, estão relacionados os valores de significância para os testes de normalidade e homogeneidade das variâncias, pressupostos do teste de Análise de Variância. Estão relacionados também os valores de significância da ANOVA realizada para comparação entre os pontos de coleta, para cada variável estudada.

TABELA 8: Resultados dos testes de normalidade, homogeneidade de análise de variância, para variáveis estudadas

VARIÁVEL	NORMALIDADE	HOMOGENEIDADE	ANOVA
PH	0.56766	0.026697	0.000
CONDUTIVIDADE	0.08311	0.012718	0.331
OD	0.90255	0.685346	0.000
TEMP-AGUA	0.29437	0.410138	0.003
TEMP-AR	0.33207	0.35964	0.000
TEMP-MENS	0.46938	1	1.000
PRECIPTAÇÃO	0.37239	1	1.000
BACTERIA	0.49946	0.030491	0.000
CLOROFILA-A	0.42730	0.213982	0.019
NITRITO	0.41607	-	
NITRATO	0.03057	0.001596	

O parâmetro nitrato foi o único que não apresentou teste de normalidade positivo, portanto não foi utilizado na Análise de Variância e sim o teste de KRUSKAL-WALLIS (Análise de variância não paramétrica). O resultado encontra-se nas tabelas 9 e 10.

O parâmetro nitrito também não foi utilizado no teste de homogeneidade e na ANOVA, por não apresentar número de dados adequados para realização da função estatística.

As variáveis: temperatura mensal e precipitação apresentaram significância igual a um, pois são médias mensais independentes do ponto amostrado. A variável condutividade não apresentou diferença significativa entre os pontos amostrados, sendo que as outras variáveis (pH, OD, T-ar, T-água, bactéria e corofila-a) apresentaram diferença significativa entre os pontos amostrados. Esta variação nos leva a inferir que os pontos selecionados são diferentes entre si e, se forem realizados novos trabalhos para caracterização e monitoramento da qualidade da água do córrego São Pedro, estes devem ser mantidos.

De acordo com o teste de KRUSKAL-WALLIS (Tabela 9), os pontos apresentam diferença significativa entre si. Posteriormente, realizou-se o teste de

Dunn, resultados apresentados na tabela 10, onde constatou-se que o ponto 1 difere do ponto 2, o ponto 2 difere do ponto 5 e o ponto 4 difere do ponto 5.

TABELA 9: Teste de KRUSKAL-WALLIS para nitrato, comparada entre os pontos de coleta.

PONTOS	N	MÉDIA DOS POSTOS
1.00	9	28.00
2.00	7	7.14
3.00	8	17.88
4.00	7	12.14
5.00	9	32.22
Total	40	

$$H_{\text{CALCULADO}} = 25,88182$$

$$H_{\text{CRÍTICO}} = 9,49$$

TABELA 10: Resultados do Teste de Dunn para comparação entre as médias medidas de nitrato, comparada entre os pontos de coleta.

COMPARAÇÃO	Q _{cal}
PONTO1 X PONTO2	3.545724
PONTO1 X PONTO3	1.762884
PONTO1 X PONTO4	2.672765
PONTO1 X PONTO5	1.138661
PONTO2 X PONTO3	1.797451
PONTO2 X PONTO4	1.256225
PONTO2 X PONTO5	4.243553
PONTO3 X PONTO4	0.947425
PONTO3 X PONTO5	1.009109
PONTO4 X PONTO5	5.499864
Q_{critico} (0,05.5)= 2.807	

Na Tabela 11 estão os resultados do teste de TUKEY para a comparação das médias medidas de cada variável, comparada entre os pontos de coleta. Na coluna dos pontos, a ordem apresentada vai da maior para a menor média medida. Os

pontos que apresentam pelo menos uma mesma letra apresentam médias que não diferem entre si a 95% de significância, pelo teste de TUKEY.

TABELA 11: Resultados do Teste de TUKEY para comparação entre as médias medidas de cada variável, comparada entre os pontos de coleta.

VARIÁVEL	PONTOS	TUKEY
PH	5	a
	4	a
	3	b
	2	b
	1	b
TEMP – AR	5	a
	4	a
	3	a
	2	a
	1	b
OD	1	a
	5	a
	4	b
	2	b c
	3	c
BACTERIA	4	a
	3	a
	5	a
	1	b
	2	b
CLOROFILA	4	a
	5	a
	2	a
	3	a
	1	b
TEMP - ÁGUA	4	a
	5	a
	3	a
	1	b
	2	b

A Tabela 12 apresenta os resultados obtidos para as correlações entre as variáveis estudadas.

TABELA 12: Resultados da correlação entre as variáveis

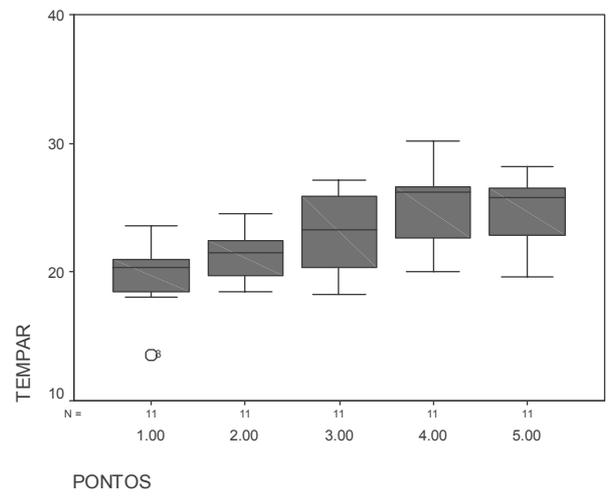
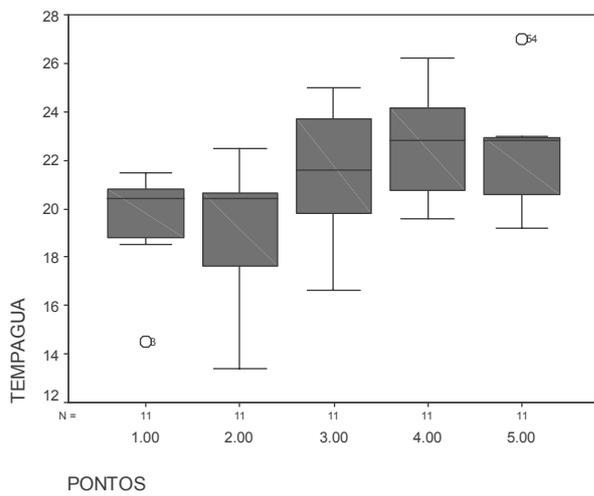
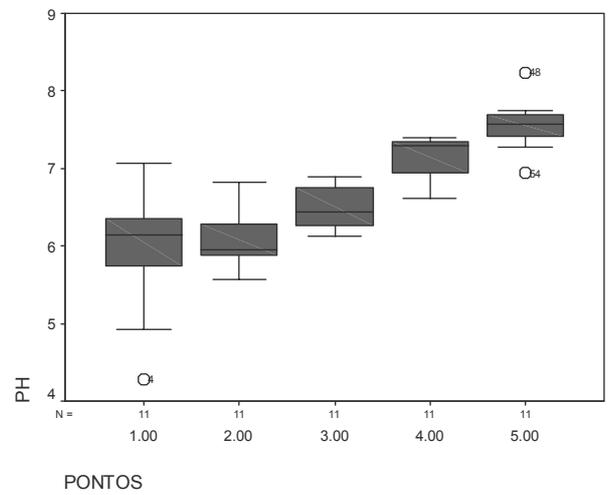
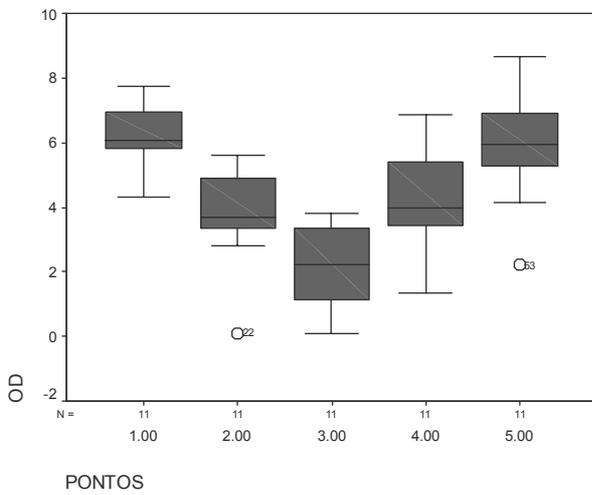
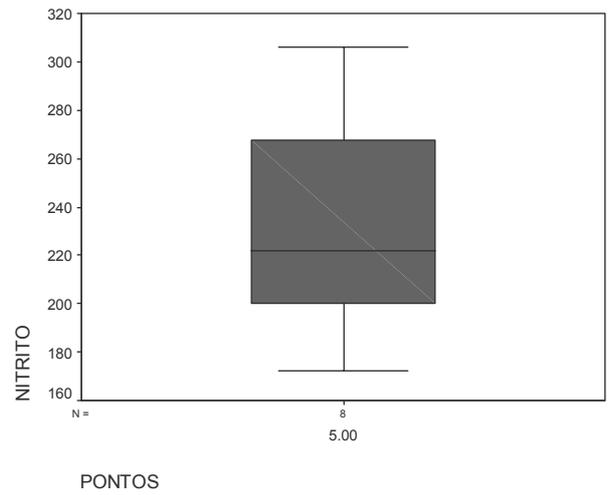
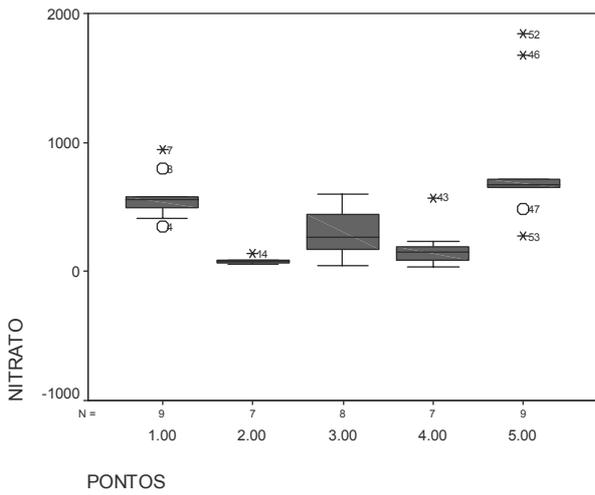
	PH	COND	OD	TAGUA	TAR	TMENS	PRECI	BACT	CLOR	NITRI	NITRA
PH	1.000										
COND	0.079	1.000									
OD	0.149	-0.259	1.000								
TAGUA	0.366(**)	-0.127	-0.022	1.000							
TAR	0.442(**)	-0.197	-0.086	0.601(**)	1.000						
TMENS	-0.003	-0.320(*)	-0.027	0.593(**)	0.523(**)	1.000					
PRECI	-0.057	-0.267	0.005	0.531(**)	0.329(*)	0.710(**)	1.000				
BACT	0.254	0.071	-0.302(*)	0.362(**)	0.317(*)	0.060	-0.025	1.000			
CLOR	0.307(*)	-0.216	0.072	0.395(**)	0.469(**)	0.443(**)	0.551(**)	0.205	1.000		
NITRI	0.598	-0.317	-0.025	-0.435	-0.529	-0.308	-0.361	0.174	-0.349	1.000	
NITRA	0.279	-0.105	0.509(**)	0.242	0.130	0.167	0.126	-0.034	-0.096	0.295	1.000

* Correlação 95% significativa.

** Correlação 99% significativa.

Para Nitrato foi utilizada correlação não paramétrica. As variáveis temperatura mensal, precipitação, temperatura do ar, temperatura da água, clorofila-a e pH, apresentaram maiores coeficientes de correlações com maior número de variáveis.

Os gráficos BOXPLOTS apresentados na Figura 38 foram gerados para que pudessem ser detectadas OUTLIERS.



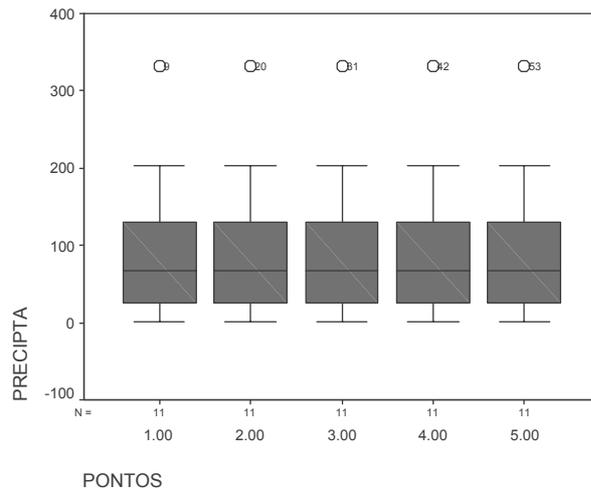
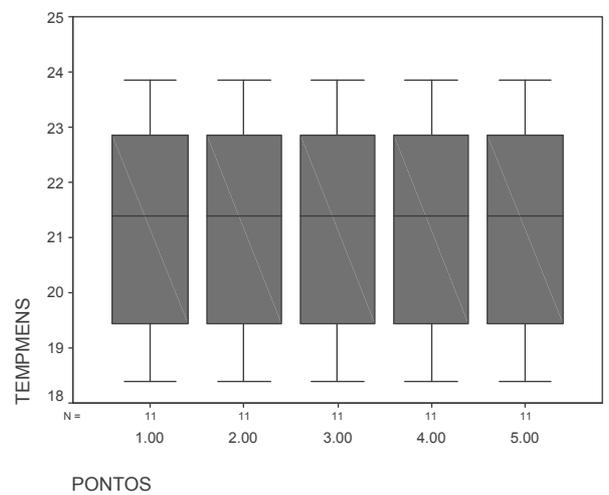
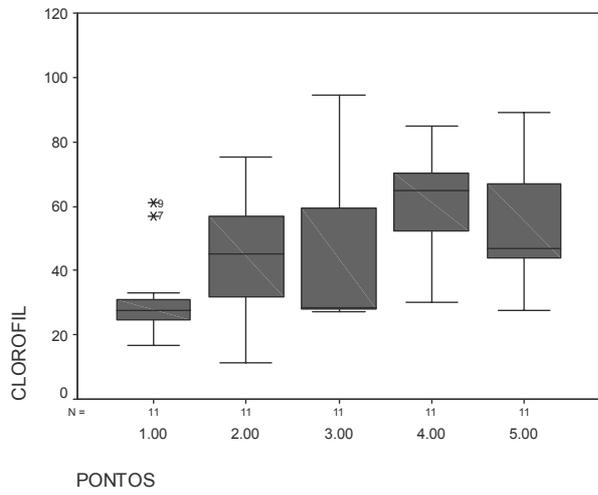
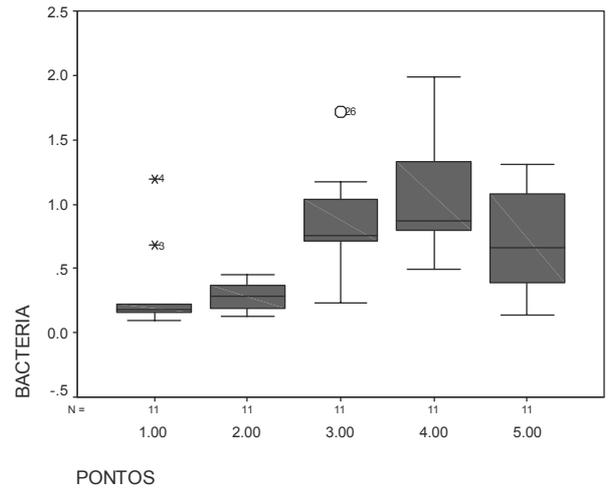
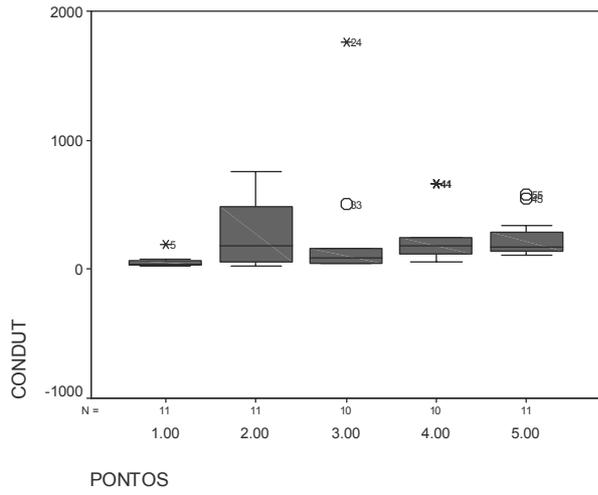


Figura 38: Gráfico Boxplots para cada variável estudada.

TABELA 13: Relação dos OUTLIERS encontrados para as coletas.

VARIÁVEL	PONTO 1	PONTO 2	PONTO 3	PONTO 4	PONTO 5
PH	4				4/10
CONDUTIVIDADE	5		2/11	11	2/11
OD		11			9
TEMP-AGUA	3				10
TEMP-AR	3				
TEMP-MENS					
PRECIPITAÇÃO	9	9	9	9	9
BACTERIA	3/4		4		
CLOROFILA-A	7/9				
NITRITO					
NITRATO	4/7/8	3		10	2/3/8/9

A princípio, os outliers constatados através dos gráficos BOXPLOT para as variáveis estudadas, nos permitiu correlacionar a alguma característica do sistema limnológico em investigação. Por exemplo, para o ponto 1, na coleta 4, foram detectados 3 outliers (Tabela 13), para as variáveis pH, bactéria e nitrato. Este comportamento pode estar relacionado à alteração antrópica ocorrida neste ponto antes desta coleta, que ocasionou o aumento de nutrientes provenientes da drenagem dos solos adjacentes, alterando a concentração de nitrato e a densidade bacteriana. O pH pode ter aumentado devido à introdução de solução de cal (hidróxido de sódio), material utilizado nas obras de drenagem.

No Ponto 5, observaram-se 3 outliers na coleta 9 (Tabela 13), para as variáveis OD, Precipitação e Nitrato. O aumento da precipitação é comum no mês em que foi realizada a coleta. Esta alteração pode levar ao aumento da concentração de OD, pois através do impacto das chuvas no corpo d'água, ocorre oxigenação. A maior disponibilidade de oxigênio pode ocasionar o aumento de nitrato, devido à oxigenação das outras formas de nitrogênio presentes na água.

7 CONCLUSÕES

Os pontos escolhidos são representativos e diferentes entre si e devem ser utilizados para avaliação da qualidade da água do córrego em trabalhos futuros.

Resultados comprovam uma alta degradação da qualidade das águas superficiais do córrego São Pedro. O diagnóstico mostra também o não cumprimento aos padrões estabelecidos pela RESOLUÇÃO CONAMA Nº 357, DE 17 DE MARÇO DE 2005 para a Classe 1 no qual a bacia do Córrego São Pedro foi enquadrada.

A Tabela a seguir resume o possível enquadramento dos Pontos de coleta do Córrego São Pedro, para os parâmetros OD e Clorofila-a, diante do resultado das análises realizadas neste trabalho.

TABELA 14: Enquadramento dos 5 pontos de coleta para os parâmetros OD e Clorofila -a.

	PONTO 1	PONTO 2	PONTO 3	PONTO 4	PONTO 5
OD	Classe 1	Classe 4	Classe 4	Classe 3	Classe 1
CLOROFILA-a	Classe 2	Classe 3	Classe 3	Classe 3	Classe 3
CLASSIFICAÇÃO FINAL	Classe 2	Classe 4	Classe 4	Classe 3	Classe 3

Conforme se verificou nas análises das amostras coletadas para presente pesquisa, os valores obtidos de Oxigênio Dissolvido e Clorofila-a nos leva a considerar que a área que vem sofrendo maior impacto quanto à qualidade da água, seria a área urbana, onde os valores de OD caíram e os valores de Clorofila -a aumentaram consideravelmente após atravessar esta área.

Como apresentado na Tabela 14, o ponto 1 seria enquadrado como Classe 2, os pontos 2 e 3 como Classe 4 e os pontos 4 e 5, como Classe 3. O enquadramento do Córrego São Pedro como Classe 1, só se justificaria se a meta ou previsão de uso futuro para o córrego fosse esse, o que acarretaria em diversas restrições de lançamentos de efluentes.

As condições atuais da bacia do córrego São Pedro está relacionada em primeiro lugar com a ocupação desordenada e a precária infra-estrutura urbana que não atende à pressão demográfica da área. Estes dois fatores podem ser considerados a causa mais direta de degradação de microbacias com características urbanas e também associadas à ausência de um programa de saneamento ambiental eficiente.

A antropização na bacia, através do uso do solo como pavimentação e o desmatamento das margens, podem também ser atribuído as alterações das condições naturais dos cursos d'águas. O surgimento de conjuntos habitacionais aumenta a população e ampliam a área ocupada, causando mudanças diretas no meio ambiente, no que diz respeito às alterações dos fluxos de matéria e energia deste sistema hidrográfico.

O uso da Eletroforese Capilar para analisar Nitrato e Nitrito oferece vantagens como: mínima manipulação da amostra, curto tempo de análise (em torno de 3,5 minutos), simplicidade do método e alta taxa de análise (5 amostras por hora, com % de recuperação inclusa).

8 BIBLIOGRAFIA

ANDERSON, K.A.; CASE, T.E. Evaluation of plant nitrate extraction techniques and effect on commonly used analytical methods of detection. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, v.30, p.1479-1495, 1999.

AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION (APHA). **Standard methods for the examination of water and wastewater**. 17^a ed. Washington, 1992.

AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION (APHA). **Standards Methods for the Examination of Water and Wastewater**. 20. ed. Washington: American Public Health Association (APHA), 1998.

AMERICAN WATER WORKS ASSOCIATION (AWWA). **Water quality and treatment: a handbook of community water supplies**. 4^a ed. New York, McGraw Hill, 1990.

ARAÚJO, M. F. F. **Ecologia de protozooplancton, bacterioplancton e virioplancton em um sistema fluvial lagunar do nordeste brasileiro**. São Carlos: UFSCAR, 2004.

BAIRD, C. **Química Ambiental**. Porto Alegre: Bookman, 2002.

BALECH, E. **El plâncton como indicador oceanográfico**. In *Introducción al fitoplancton marino*. Buenos Aires: Universitaria, 1977.

BALLS, P. W.; BROCKIE, N.; DOBSON, J.; JONHSTON, W. (1996). Dissolved oxygen and nitrification in the upper forth estuary during summer (1982-92): patterns and trends. **Estuarine, coastal and shelf science**. V.42, p. 117-136.

BAKER, D.R. *Capillary Electrophoresis*, John Willey & Sons. Inc, New York, 1995.

BARBOSA, S. E. S. et al. Geração de modelos de regionalização de vazões máximas, médias de longo período e mínimas de sete dias para a bacia do rio do Carmo, Minas Gerais **Eng. Sanit. Ambiental** vol.10 no.1 Rio de Janeiro Jan./Mar. 2005

BATALHA, B.H.L. & PARLATORE, A.C. **Controle da qualidade da água para consumo humano: bases conceituais e operacionais**. São Paulo, CETESB, 1993.

BAUMGARTEN, M. G. Z.; NIENCHESKI, L. F. (1995). **Qualidade das águas que margeiam a cidade do rio grande: nutrientes e detergentes dissolvidos**. Atlântica. V.17.

BAUMGARTEN, M. G. Z.; ROCHA, J. M. B.; NIENCHESKI, L. F. H. (1996). **Manual de análises de oceanografia química**. Rio grande: editora da FURG.

BAUMGARTEN, M. G. Z.; POZZA, S. A. (2001). **Qualidade de águas**. Descrição de parâmetros químicos referidos na legislação ambiental. Rio grande: editora da FURG.

BIER, M. **Electrophoresis - Theory, Methods and Applications**. New York: Academic Press Inc., 1959.

BJERGEGAARD, C.; MOILER, P.; SØRENSEN, H. Determination of thiocyanate, iodide, nitrate and nitrite in biological samples by micellar electrokinetic capillary chromatography **Journal of Chromatography**, 1995.

BORIES, P. N., SCHERMAN, E., DZIEDZIC, L. Analysis of Nitrite and Nitrate in Biological Fluids by Capillary Electrophoresis. **Clinical Biochemistry**, Vol. 32, N° 1, 1999.

BORSOI, Z. et al. Tratamento de esgoto: tecnologias acessíveis. **Informe Infra-Estrutura: Área de Projetos de Infra-Estrutura Novembro/97 N° 16**

BOUCHARD, D.C.; WILLIAMS, M.K.; SURAMPALLI, R.Y. Nitrate contamination of ground water: sources and potencial health effects. **J. Am. Water Works Ass.**, **84**: 85-90,1992.

BRANCO, S.M. **Hidrobiologia aplicada à engenharia sanitária**. São Paulo, CETESB/ASCETESB, 1986.

BRASIL – Ministério da Saúde. **PORTARIA 1.469/2000 Controle e Vigilância da Qualidade da Água para Consumo Humano e seu Padrão de Controle e Vigilância da Qualidade da Água para Consumo Humano e seu Padrão de Potabilidade**, DOU, 2001.

_____ Ministério da Agricultura e do Abastecimento. Secretaria de Defesa Agropecuária. Oficializa os métodos analíticos físico-químicos para controle de produtos cárneos e seus ingredientes. Instrução Normativa n. 20, de 21 de julho de 1999. **Diário Oficial da República Federativa do Brasil**, Poder Executivo, Brasília, 09 set. 1999. Seção 1, p.30.

BREMNER, J.M.; KEENEY, D.R. Exchangeable ammonium, nitrate and nitrite by steam-distillation methods. In: BLACK, C.A. (Ed.). **Methods of soil analysis: chemical and microbiological properties**. Madison: American Society of Agronomy; Soil Science Society of America, 1965. p.1191-1206.

BRITO, N. M. **Resíduos de pesticidas organoclorados (OC) e organofosforados (OF) em matriz de coco: metodologia e aplicação**. São Paulo, 2001. Dissertação (Mestrado em Química Analítica), Universidade Estadual Paulista.

CAMPBELL, J. (1973). Nitrogen excretion. In: PROSSER, C. L. Comparative animal physiology. Philadelphia: W.B.Saunders. P. 279 - 316.

CATALDO, D.A.; HAROON, M.; SCHRADER, L.E.; YOUNGS, V.L. Rapid colorimetric determination of nitrate in plant tissue by nitration of salicylic acid. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, v.6, p.71-80, 1975.

CHAPMAN, D. V.. **Concepts and strategies for biological monitoring**. London, GEMS / Monitoring and assessment Research Center, 1989.

CHRISTOFOLETTI, A.. **Geomorfologia Fluvial**. São Paulo: Edgard Blucher, 1981.

COLOMBARA, R, MASSARO, S., TAVARES, M.F.M., Simultaneous determination of anions by capillary electrophoresis: characteristics and applications. **Química Nova**, 20(5), 512-518, 1997.

CONAMA (Conselho Nacional do Meio Ambiente). **Resolução CONAMA nº 001, de 23 de janeiro de 1986**. Publicado no D.O.U. de 17 de fevereiro de 1986.

_____ **Resolução nº 357, de 17 de março de 2005**. Publicado no D.O.U. 18 de março de 2005.

DAUGHERTY, R.L. **Fluid mechanics** : with engineering applications, New York : McGraw-Hill, 1965.

DEYL, A. Electrophoresis, **J. Chromatogr. Lib.**, Vol. 18, Amsterdam: Elsevier, 1970.

ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (EPA) **Water quality criteria for water** Washington D.C. (1976). 501p.

ESPÍNDOLA, E. L. *et al.*, **A Bacia Hidrográfica do Rio Monjolinho**. São Carlos: Editora Rima, 2000.

ESTEVES, F. de A. (1998) **Fundamentos de Limnologia**. Rio de Janeiro: Interciência, FINEP, 575 p.

FELDMANN, Fabio. **Guia da Ecologia**: para entender e viver melhor a relação homem natureza. São Paulo, Editora Abril, 1992.

FERNÍCOLA, N.G.J. Metaemoglobinemia infantil causada por nitratos. **Bol. Sanit. Panamer.**, 106, 1985.

FOLLETT, M.J.; RATCLIFF, P.W. Determination of nitrite and nitrate in meat products. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v.14, p.138-144, 1963.

GAO, L., BARVER-SINGH J., KOTTEGODA, S., WIRTSHAFTER D., Determination of nitrate and nitrite in rat brain perfusates by capillary electrophoresis. **Electrophoresis**, 25(9), 1264-1269, 2006.

GUOZHEN, P.; QINGI, X.; MEI, F.; **Microchem. J.** 1998.

HYNES, H. B. N. **The ecology of running waters**. University Press, Liverpool, 1970.

JOHNSON, C.M.; ULRICH, A. Determination of nitrate in plant material. **Analytical Chemistry**, v.22, p.1526-1529, 1950.

JUIZ DE FORA. Prefeitura de Juiz de Fora. **Plano diretor de desenvolvimento urbano de Juiz de Fora**. Juiz de Fora: IPPLAN/JF, vol. II, 1999.

_____ **Lei nº 9811 de 27 de junho de 2000**. Institui o Plano Diretor de Desenvolvimento Urbano de Juiz de Fora. Juiz de Fora: Tribuna de Minas, 2000.

_____ **Lei nº 9896 de 16 de novembro de 2000**. Juiz de Fora: Tribuna de Minas, 2000.

_____ **LEI N.º 6910 - 31 de maio de 1986**. Juiz de Fora: Tribuna de Minas, 1986.

LARA, W.H.; TAKAHASHI, M.Y.; SILVEIRA, N. Determinação de nitritos e nitratos em conservas de carne. **Revista do Instituto Adolfo Lutz**, v.38, p.161-166, 1978.

LATUF, M.O. Diagnóstico das águas superficiais do Córrego São Pedro. **Geografia** – vol.13. Londrina, 2004.

MARGALFF, R.. **Limnologia**. Editora Omega, Barcelona, 1983.

MARSHALL, P. A.; TRENERRY, V. C. The determination of nitrite and nitrate in foods by capillary ion electrophoresis **Food Chemistry**, Vol. 51, No. 2, Elsevier, 1996.

MATOS, A. T. *et al.* **Barragens de terra de pequeno porte**. Viçosa: UFV, 2000.

MIKUSKA, P.; VECERA, Z.; **Anal. Chim. Acta**, 2003.

MINAS GERAIS, Conselho Estadual de Política Ambiental – COPAM. **Deliberação Normativa COPAM nº016, de 24 de setembro de 1996**. Diário Executivo “Minas Gerais”, 1996.

MONSER, L.; SADOK, S.; GREENWAY, G. M.; SHAH, I.; UGLOW, R. F., **Talanta**, 2002.

MOORCROFT, M. J.; DAVIS, J.; COMPTON, R. G.; **Talanta**, 2001.

MORAES, M.F.; CANTARELLA, H. **Determinação de nitrato em plantas**. Campinas: Instituto Agrônômico, 2003. 2p. Protocolo analítico.

MORREL, J. M.; CORREDOR, J. E. Sediment nitrogen trapping in a mangrove lagoon. **Estuarine, coastal and shelf science**. V.37, n.203-212, 1993.

NETO, M. S. S. *et al.* Caracterização hidrogeoquímica da bacia do rio Manso-Cuiabá, Mato Grosso. **Acta limnológica Brasiliensia**. v. 14, p. 14-36.

NIXON, S.W., 1995. Coastal marine eutrofication: a definition, social causes, and

future concerns. **Ophelia** 41.

O'CONNOR, D. J. The temporal and spatial distribution of dissolved oxygen in streams. **Water resources**. V.3, n.65-79, 1967.

ODUM, E. P., **Ecologia**. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan S.A., 1983.

OEHRLE, S. A. Analysis of anions in drinking water by capillary ion electrophoresis. **Journal of Chromatography** , 733, 1996.

PAGGI, J.C.; JOSÉ DE PAGGI, S. Zooplâncton de ambientes lóticos e lênticos do rio Paraná Médio. **Acta Limnológica Brasileira** - v. 3, 1990.

Poli, C.R., Vinatéia, L., 2004. Qualidade de água em aquicultura. Pp 45 – 72 em Poli, C.R., Poli, A.T.B., Andreatta, E., Beltrame, E. organizadores. Aquicultura, Experiências Brasileiras. Multitarefa Editora Ltda. Florianópolis, SC.

POSTEL, S. L.; DAILY, G. C.; EHRLICH, P. R. Human appropriation of renewable fresh water. *Science*, v. 271, p. 785-788, 1996.

RIOS, L. **Estudo Limnológico e fatores ecológicos em ribeirões e córregos da bacia hidrográfica do Ribeirão do Feijão (Estado de São Paulo)**. Dissertação - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo. São Carlos. 1993.

SADER, E. De olho na crise da água. **Eco** 21, ano XV, Nº 101, março/2005.

SAH, R.N. Nitrate-nitrogen determination - a critical review. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, v.25, p.2841-2869, 1994.

SALOMEZ, J.; HOFMAN, G. Nitrate extraction from fresh plant material by means of a methanol:water extraction solution. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, v.33, p.3397-3404, 2002.

SILVA, D. D.; PRUSKI, F. F. **Gestão de recursos hídricos**. Aspectos legais, econômicos, administrativos e sociais. Porto alegre: associação brasileira de recursos hídricos. 659p, 2000.

SOCIETY FOR WATER TREATMENT AND EXAMINATION. **Water treatment and examination**. 4^a ed. J & A Churchill, London 1970. p. 133-5.

SUN, S. W.; WU, A. C., **J. Liq. Chrom. & Rel. Technol.** 22, 1999.

SWANN, P.F. The toxicology of nitrate, nitrite and N-nitrous compounds. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v.26, p.1761-1770, 1975.

STRICKLAND, J.D.H., PARSONS, T.R., 1972. A practical handbook of seawater analysis. **Bull. Fish. Res. Bd. Can.**

TAVARES, M.F.M., Eletroforese Capilar: conceitos básicos. **Química Nova** 19, 1996.

ULRICH, A. Plant analysis - methods and interpretation of results. In: KITCHEN, H.B. (Ed.). **Diagnostic techniques for soils and crops**. Washington: The American Potash Institute, 1948. p.157-198.

VINATEA ARANA, L. (1997). **Princípios químicos da qualidade da água em aquicultura**. Florianópolis: ed. Da UFSC,.166p.

VON SPERLING, M. V. (1995). **Princípio do tratamento biológico de águas residuárias**. In: introdução a qualidade das águas e ao tratamento de esgotos.

WILDMAN, B.J., JACKSON, P.E., JONES, W.R., ALDEN, P.G., Analysis of anion constituents of urine by inorganic capillary electrophoresis. **Journal of Chromatography**, 546(1-2), 459, 1991.

WOLFF, I.A.; WASSERMAN, A.E. Nitrates, nitrites, and nitrosamines. **Science**, v.177, p.15-19, 1972

WOOD, R. How to validate analytical methods. **Trends Anal. Chem.**, v. 18, 1999.