

**INFLUÊNCIA DE CIDADES NA EUTROFIZAÇÃO E CONTAMINAÇÃO
FECAL DE ÁGUAS FLUVIAIS DO BAIXO PARAÍBA DO SUL, RJ**

JULIANA SOBREIRA DE SOUZA

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DO NORTE FLUMINENSE
DARCY RIBEIRO - UENF
CAMPOS DOS GOYTACAZES
JUNHO – 2014**

**INFLUÊNCIA DE CIDADES NA EUTROFIZAÇÃO E CONTAMINAÇÃO
FECAL DE ÁGUAS FLUVIAIS DO BAIXO PARAÍBA DO SUL, RJ**

JULIANA SOBREIRA DE SOUZA

Tese apresentada ao Programa de Ecologia e Recursos Naturais da Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, como parte das exigências para a obtenção do título de Doutor em Ecologia e Recursos Naturais.

Orientador: Paulo Pedrosa

Campos dos Goytacazes

Junho – 2014

INFLUÊNCIA DE CIDADES NA EUTROFIZAÇÃO E CONTAMINAÇÃO FECAL DE ÁGUAS FLUVIAIS DO BAIXO PARAÍBA DO SUL, RJ

Tese apresentada ao Centro de
Biociências e Biotecnologia da
Universidade Estadual do Norte
Fluminense Darcy Ribeiro, como parte das
exigências para a obtenção do título de
Doutor em Ecologia e Recursos Naturais.

Aprovada em 24 junho de 2014.

Comissão examinadora:

Prof. Dr. Carlos Eduardo Veiga de Carvalho - UENF

Prof. Dr. Cláudio Henrique Reis - UFF

Prof. Dr. Marcos Sarmet Salomão - UENF

Prof. Dr. Paulo Pedrosa (orientador) – UENF

AGRADECIMENTOS

Durante a nossa vida muitas são as pessoas que estão presentes e deixam marcas que jamais serão esquecidas. Nessa nova etapa que completo outras pessoas também se tornaram importantes, mas nunca esqueço daquelas que sempre me acompanharam durante a minha trajetória. Mesmo assim todas são muito importantes, pois de alguma forma permitiram que subisse mais um degrau na escada da vida.

A Deus que sempre está ao meu lado.

Ao meu orientador Paulo Pedrosa pela oportunidade, paciência, confiança, orientação, conselhos, conhecimentos, respeito e credibilidade.

Aos meus pais, Manoel e Rosiane, que acreditaram e depositaram toda confiança em mim e que sempre estiveram prontos a me ajudar nas dificuldades.

A meu irmão Marcelo pela amizade, companherismo e por solucionar meus problemas.

Ao Samuel pelo companherismo e paciência.

Aos professores Carlos Rezende, Marcos Sarmet Salomão, Marina Suzuki, Cristal e pelo uso dos equipamentos do laboratório e pelo auxílio.

Aos membros do meu CA: Cláudio (UFF) e Marcos Sarmet Salomão pelo auxílio.

Ao professor Geraldo Gravina pelo auxílio nas análises estatísticas.

Ao professor Giovanni Garcia (UFES) pela revisão da tese.

Aos membros da banca pelas sugestões e conselhos.

Aos técnicos do LCA, Cristiano, Marcelo, Alcemir, Ana Paula e Arizoli, pela orientação durante a realização das minhas análises estando

sempre prontos para solucionar os problemas que surgiram, me ajudando nas minhas dificuldades.

Ao técnico Gerson, pelo auxílio nas coletas e pelos vários momentos de descontração proporcionados, tornando o nosso trabalho mais produtivo.

A secretária Bete pelos conselhos, apoio e paciência.

Aos amigos de laboratório com quem compartilhei muitas alegrias.

A Anna, Marianna e ao Thiago Benevides pelos ensinamentos e paciência no laboratório e pelos momentos de descontração no laboratório.

A Camila pela ajuda nas análises do laboratório.

Ao Thiago Rangel pela confecção dos mapas.

As minhas amigas Késsia, Kelly, Simone e Marissol que me acompanharam durante o todo o meu doutorado e que deixarão muita saudade. As minhas amigas de república por terem me proporcionando momentos de alegria e descontração durante os anos de convivência. Também aos amigos, os quais eu não me lembrei de citar, mas que sempre me acompanharam nesta trajetória.

Ao amigo Diego e a Valquíria pela ajuda.

Ao Laboratório de Ciências Ambientais pelo apoio logístico e disponibilidade de todos os recursos necessários para que este trabalho fosse desenvolvido.

Ao CNPq pelo custeio do projeto e a Capes pela bolsa de doutorado.

A todos que de alguma forma contribuíram para a conclusão do meu trabalho. Obrigado Senhor!!!

ÍNDICE

LISTA DE FIGURAS.....	VIII
LISTA DE TABELAS.....	IX
RESUMO.....	XII
ABSTRACT.....	XIII
1. Introdução	1
1.1. Cidades: adensamentos humanos.....	1
1.2. Cidades: principais impactos urbanos.....	2
1.2.1. Resíduos sólidos urbanos.....	2
1.2.2. Resíduos industriais.....	3
1.2.3. Esgotamento sanitário.....	4
1.3. Bacia Hidrográfica do rio Paraíba do Sul.....	5
1.4. Relação urbano-fluvial.....	6
2. Objetivos	8
3. Materiais e Métodos	9
3.1. Área de estudo.....	9
3.2. Operacional (<i>in situ</i>).....	10
3.2.1. Estratégia de amostragem e processamentos iniciais das amostras.....	10
3.3. Bioensaios.....	14
3.3.1. Procedimento Experimental.....	15
3.4. Análises.....	18
3.4.1. Análise Microbiológica: Coliformes totais e <i>Escherichia coli</i> (<i>E. coli</i>).....	18
3.4.2. Fração Dissolvida.....	19
3.4.2.1. Nitrogênio e Fósforo.....	19
3.4.2.2. Carbono Orgânico Dissolvido (COD).....	20
3.4.3. Fração Particulada.....	20
3.4.3.1. Clorofila-a.....	20
3.4.3.2. Material Particulado em Suspensão (MPS).....	20
3.4.3.3. Fósforo.....	20
3.4.3.4. Carbono e Nitrogênio.....	21
3.4.4. Cálculo da Vazão.....	21
3.5. Tratamento dos Dados.....	21
4. Resultados	23
4.1. Caracterização dos Períodos de Amostragem.....	23
4.2. Físico-química.....	23
4.2.1. Condutividade Elétrica (CE).....	24
4.2.2. Oxigênio Dissolvido (OD).....	26
4.2.3. Totais de Sólidos Dissolvidos (TDS).....	27
4.3. Fração Dissolvida.....	28
4.3.1. Ortofosfato (PO_4^{3-}).....	28
4.3.2. Fósforo Total Dissolvido (PD).....	30
4.3.3. Nitrato (NO_3^-).....	30
4.3.4. Amônio (NH_4^+).....	31
4.3.5. Nitrogênio Total Dissolvido (ND).....	32

4.3.6. Carbono Orgânico Dissolvido (COD).....	33
4.4. Fração Particulada.....	33
4.4.1. Fósforo Particulado (PP).....	33
4.4.2. Nitrogênio Particulado (NP).....	34
4.5. Razões C:N:P.....	35
4.5.1. Fração Dissolvida.....	35
4.5.1.1. N:P.....	35
4.5.2. Fração Particulada.....	36
4.5.2.1. C:N.....	36
4.5.2.2. C:P.....	38
4.5.2.3. N:P.....	39
4.6. Variáveis Biológicas.....	40
4.6.1. Clorofila-a.....	40
4.6.2. <i>Escherichia coli</i>	41
4.7. Condições Experimentais – Crescimento biótico.....	44
4.7.1. Fração Dissolvida.....	44
4.7.1.1. Nitrato.....	44
4.7.1.2. Amônio.....	46
4.7.1.3. Ortofosfato.....	47
4.7.2. Fração Particulada.....	49
4.7.2.1. Carbono Orgânico Particulado (COP).....	49
4.7.2.2. Nitrogênio particulado (NP).....	51
4.7.3. Razões C:N:P.....	53
4.7.3.1. Razão N:P na fração dissolvida.....	53
4.7.3.2. Razão C:N na fração particulada.....	54
4.7.4. Clorofila-a.....	55
5. Discussão.....	58
5.1. Experimentos de adição de nutrientes em bioensaios.....	63
5.1.1. Respostas do fitoplâncton às adições de nutrientes.....	63
6. Conclusões.....	68
7. Referências Bibliográficas.....	69
8. Apêndice.....	81

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Localização das 17 cidades na região do Baixo Paraíba do Sul, RJ.....	10
Figura 2. Medições das características físico-químicas das amostras de água <i>in situ</i> , com auxílio da sonda multiparâmetros.....	13
Figura 3. Montagem dos bioensaios em casa de vegetação. Figura A representa o frasco utilizado no bioensaio e B organização dos frascos dispostos em bancada após o enriquecimento. Frascos foram mantidos em ambiente com entrada de luz e temperatura naturais, não controlados.....	16
Figura 4. Frascos após sete dias de incubação em casa de vegetação. A representa o ponto 1 (P1), B o ponto 2 (P2) e C o ponto 3 (P3) da cidade de Conceição de Macabu, incluídos a situação controle e os demais enriquecimentos nutricionais.....	17
Figura 5. Esquema indicando os principais procedimentos realizados desde a chegada da amostra fluvial ao laboratório até o seu processamento final para análise das variáveis.....	18
Figura 6. Fluxograma indicando as sequências das etapas de observação realizadas no laboratório para determinação de coliformes totais e fecais.....	19

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Grau de urbanização das regiões brasileiras.....	1
Tabela 2. População dos municípios inseridos no Baixo Paraíba do Sul, incluindo o município de Itaocara.....	9
Tabela 3. Georreferenciamento dos 51 pontos de amostragem no Baixo Paraíba do Sul, RJ.....	12
Tabela 4. Composição dos enriquecimentos nutricionais (N e P) utilizados nos bioensaios contendo 100 mL de amostras de água coletadas na área de estudo.....	16
Tabela 5. Valores médios de temperatura (referentes aos 51 pontos amostrados: P1, P2 e P3) e vazão (referentes a 17 pontos situados no centro das cidades amostradas) do Baixo Paraíba do Sul, RJ, no período seco e úmido.....	23
Tabela 6. Número de observações (n), valores médios e entre parênteses os valores mínimos, medianas e máximos das características físico-químicas, referentes aos 51 pontos amostrados (P1, P2 e P3) no Baixo Paraíba do Sul, RJ, no período seco e úmido.....	25
Tabela 7. Número de observações (n), valores médios e entre parênteses os valores mínimos, medianas e máximos da fração dissolvida (P, N e C) e particulada (P e N), referentes aos 51 pontos amostrados (P1, P2 e P3) no Baixo Paraíba do Sul, RJ, no período seco e úmido.....	29
Tabela 8. Número de observações (n), valores médios e entre parênteses os valores mínimos, medianas e máximos das razões $\text{NO}_3^-:\text{PO}_4^{3-}$ na fração dissolvida e C:N:P na fração particulada, referentes aos 51 pontos amostrados (P1, P2 e P3) no Baixo Paraíba do Sul, RJ, no período seco e úmido.....	37
Tabela 9. Número de observações (n), valores médios e entre parênteses os valores mínimos, medianas e máximos de clorofila-a, referentes aos 51 pontos amostrados (P1, P2 e P3) no Baixo Paraíba do Sul, RJ, no período seco e úmido.....	40
Tabela 10. Número de observações (n), valores mínimos (Mín.), máximos (Máx.), médias aritméticas (MA) e medianas dos números de <i>E. coli</i> (NMP/100mL) nos pontos 1, 2 e 3 e períodos de coleta (seco e úmido) nas águas fluviais na região do Baixo Paraíba do Sul no ano de 2011.....	41
Tabela 11. Padrões bacteriológicos de qualidade da água para diferentes usos	

de acordo com as legislações ambientais em vigor.....42

Tabela 12. Valores médios e intervalos de confiança das concentrações de nitrato referentes às condições experimentais (CT0, CT7, +P, +N, +NP) nos pontos antes (P1) e após (P2 e P3) as 17 cidades situadas na região do Baixo Paraíba do Sul, RJ, nos períodos seco (agosto/2011) e úmido (dezembro/2011).....44

Tabela 13. Valores médios e intervalos de confiança das concentrações de amônio referentes às condições experimentais (CT0, CT7, +P, +N, +NP) nos pontos antes (P1) e após (P2 e P3) as 17 cidades situadas na região do Baixo Paraíba do Sul, RJ, nos períodos seco (agosto/2011) e úmido (dezembro/2011).....46

Tabela 14. Valores médios e intervalos de confiança das concentrações de ortofosfato referentes às condições experimentais (CT0, CT7, +P, +N, +NP) nos pontos antes (P1) e após (P2 e P3) as 17 cidades situadas na região do Baixo Paraíba do sul, RJ, nos períodos seco (agosto/2011) e úmido (dezembro/2011).....48

Tabela 15. Valores médios e intervalos de confiança do carbono orgânico particulado ($\mu\text{mol.L}^{-1}$) referentes às condições experimentais (CT0, CT7, +P, +N, +NP) nos pontos antes (P1) e após (P2 e P3) as 17 cidades situadas na região do Baixo Paraíba do sul, RJ, nos períodos seco (agosto/2011) e úmido (dezembro/2011).....49

Tabela 16. Valores médios e intervalos de confiança do nitrogênio particulado ($\mu\text{mol.L}^{-1}$) referentes às condições experimentais (CT0, CT7, +P, +N, +NP) nos pontos antes (P1) e após (P2 e P3) as 17 cidades situadas na região do Baixo Paraíba do sul, RJ, nos períodos seco (agosto/2011) e úmido (dezembro/2011).....51

Tabela 17. Valores médios e intervalos de confiança da razão N:P na fração dissolvida referentes às condições experimentais (CT0, CT7, +P, +N, +NP) nos pontos antes (P1) e após (P2 e P3) as 17 cidades situadas na região do Baixo Paraíba do sul, RJ, nos períodos seco (agosto/2011) e úmido (dezembro/2011).....53

Tabela 18. Valores médios e intervalos de confiança da razão C:N na fração particulada referentes às condições experimentais (CT0, CT7, +P, +N, +NP) nos pontos antes (P1) e após (P2 e P3) as 17 cidades situadas na região do Baixo Paraíba do sul, RJ, nos períodos seco (agosto/2011) e úmido (dezembro/2011).....54

Tabela 19. Valores médios e intervalos de confiança de clorofila-a ($\mu\text{g.L}^{-1}$) referentes às condições experimentais (CT0, CT7, +P, +N, +NP) nos pontos antes (P1) e após (P2 e P3) as 17 cidades pertencentes ao Baixo Paraíba do sul, RJ, em ambos os períodos (seco e úmido).....55

Tabela 20. Valores de <i>Escherichia coli</i> (NMP/100 mL) referidos como máximos permitidos para a balneabilidade de águas doces em algumas unidades geopolíticas.....	61
Tabela 21. Variações das concentrações médias encontradas nas condições de bioensaios e as condições naturais relativos às diferenças (crescimento ou consumo de biomassa) das condições CT7, +N, +P e +NP com a condição controle CT0.....	64
Tabela 22. Resumo de alguns estudos mostrando o local, tipo de aporte, clima e tipo de ambiente de aquático sujeito ao enriquecimento de nutrientes.....	65

RESUMO

Objetivou-se, com a realização deste estudo avaliar possíveis influências de cidades sobre águas fluviais do Baixo Paraíba do Sul, considerando dois períodos sazonais naturais, seco e úmido. De modo complementar, procurou-se verificar via bioensaios, a limitação nutricional por N e/ou P, o crescimento de microorganismos nas águas fluviais do Baixo Paraíba do Sul antes e após as cidades, por meio do enriquecimento isolado e combinado de nitrogênio e fósforo na proporção 16:1. Foram trabalhados enriquecimentos individualizados e combinados em concentrações finais de $+0,5 \mu\text{M PO}_4^{3-}$ e $+80 \mu\text{M NO}_3^-$. As amostras foram coletadas antes (P1) e após as cidades (P2 e P3). Foram realizadas duas amostragens, uma em um período seco (agosto de 2011) e a outra em um período úmido (dezembro de 2011). Foi possível verificar um efeito urbano nas águas fluviais investigadas. Amônio e fósforo particulado foram as variáveis mais sensíveis ao objeto de pesquisa no período seco, enquanto no período úmido foram amônio e coliformes fecais (representada por *Escherichia coli*). Os resultados obtidos nos bioensaios indicaram que o nitrogênio foi o nutriente limitante ao crescimento fitoplanctônico nas águas fluviais do Baixo Paraíba do Sul. Assume-se que a estratégia de obtenção de informação urbano-fluvial adotada no presente estudo, se mostrou importante para a obtenção de um diagnóstico ambiental, devendo subsidiar informação útil ao manejo e à conservação dos sistemas fluviais.

ABSTRACT

The aim of this study to evaluate possible influences of cities on inland waters of the Lower Paraíba do Sul, considering two natural wet and dry seasonal periods. In a complementary manner, it was examined via bioassay, nutritional limitation by N and/or P, the growth of microorganisms in river waters of the Lower Paraíba do Sul before and after the cities through the enrichment isolated and combined nitrogen and phosphorus in the proportion 16:1. Enrichments were worked individually and combined at final concentrations of $+0,5 \mu\text{M PO}_4^{3-}$ and $+80 \mu\text{M NO}_3^-$. Samples were collected before (P1) and after cities (P2 and P3). Two samples, one in a dry period (August 2011) and the other in a wet period (December 2011) were performed. It was possible to verify an urban effect on river water investigated. Ammonium and particulate phosphorus were the most sensitive variables to the object of research in the dry season, while in the wet season were ammonium and fecal coliforms (represented by *Escherichia coli*). The results obtained in bioassays indicated that nitrogen was the limiting nutrient to phytoplankton crescimento in river waters of the Lower Paraíba do Sul is assumed that the strategy of obtaining urban-river information adopted in this study, proved important for obtaining an environmental diagnosis, should subsidize useful to management and conservation of river systems information.

1. Introdução

1.1. Cidades: adensamentos humanos

As cidades são consideradas polos atrativos em função do seu elevado desenvolvimento sócio-econômico. Nota-se nos últimos anos, o crescimento da população urbana em detrimento da população rural em todo o mundo. Entre 2004 e 2012, esse aumento foi de 4 pontos percentuais, de 48,6% para 52,6% (World Bank, 2014).

No Brasil, a diminuição da população rural concomitantemente ao incremento da população urbana indica a tendência de aumento da urbanização que, a partir de 1950, deixa de ser um País de características rurais para se tornar um País mais urbanizado, quando a expansão do Parque industrial da região Sudeste, passou a atrair uma grande massa de população migrante originária de áreas de estagnação econômica do Nordeste (IBGE, 2011a).

No País, a população urbana é predominante e o acréscimo de quase 23 milhões de habitantes urbanos resultou no aumento do grau de urbanização, que passou de 81,2% em 2000, para 84,4% em 2010 (IBGE, 2011a). Esse incremento foi causado pelo próprio crescimento vegetativo nas áreas urbanas, além das migrações com destino urbano. A Região Sudeste é a mais urbanizada do Brasil, apresentando um grau de urbanização de 92,9% (Tabela 1).

Tabela 1. Grau de urbanização das regiões brasileiras

Regiões	Grau de urbanização (%)		
	1991	2000	2010
Brasil	75,6	81,2	84,4
Centro-Oeste	81,3	86,7	88,8
Norte	59,0	69,9	73,5
Nordeste	60,7	69,1	73,1
Sudeste	88,0	90,5	92,9
Sul	74,1	80,9	84,9

Fonte: IBGE, 2011a.

O Censo Demográfico de 2010 (IBGE, 2011a) constatou a continuidade do processo de redução da população rural, na ordem de 2 milhões de pessoas entre 2000 e 2010. Essa redução se deu majoritariamente em função das perdas populacionais rurais para áreas urbanas. A Região Sudeste foi a que mais perdeu população rural, tendo visto diminuir esse contingente de 6,9 milhões para 5,7 milhões.

Atualmente na Região Sudeste, cerca de 87% da população da bacia do rio Paraíba do Sul se concentra em áreas urbanas (AGEVAP, 2012). A tendência de concentração populacional nas áreas urbanas da bacia do rio Paraíba do Sul segue o mesmo padrão de outras regiões brasileiras. No Estado do Rio de Janeiro, cerca de 96,7% da população se encontra em áreas urbanas (IBGE, 2010a). Essa aglomeração em áreas urbanas tem sido apontada como responsável pelo aumento da poluição na bacia (AGEVAP, 2006).

1.2. Cidades: principais impactos ambientais

A expansão das cidades atrelada a ocupação humana nas últimas décadas tem sido associada a fatores que comprometem qualidade das águas naturais (Biggs *et al.*, 2002), tais como a disposição inadequada de resíduos sólidos urbanos (lixos) (CEIVAP, 2014a) e industriais e esgotos domésticos (Krusche *et al.*, 2002), entre outros.

1.2.1. Resíduos sólidos urbanos

No Brasil um dos grandes problemas resultantes do crescimento populacional é a disposição e tratamento dos resíduos sólidos. Este problema é especialmente crítico nas áreas urbanas.

Considerando as porcentagens relativas ao número de municípios brasileiros, a maioria deles ainda tem lixões. O lixão é considerado uma forma inadequada de disposição final de resíduos sólidos sem medidas de proteção ao meio ambiente ou à saúde pública. Os resíduos lançados nos lixões acarretam problemas à saúde humana, como proliferação de vetores de

doenças, geração de maus odores, e, principalmente, poluição do solo e das águas subterrânea e superficial (SPRH, 2007).

No país, em 2010, foram produzidos, diariamente, aproximadamente 162 mil toneladas de lixo urbano. Com relação a coleta de lixo nas áreas rural e urbana, os índices de domicílios particulares permanentes com coleta, no ano de 2010, foram, respectivamente, de 26,9% e 97,4%, enquanto na região sudeste estes índices foram maiores que a média nacional, sendo igual a 40,5% e 98,8%, respectivamente (IBGE, 2011b). No Estado do Rio de Janeiro, a coleta de lixo nos domicílios particulares permanentes correspondeu a 97,9% (PNAD, 2012).

No que se refere a destinação dos resíduos sólidos gerados nos municípios do País, observa-se que apenas 33% deles adotaram uma destinação adequada (aterros sanitários) (IBGE, 2011c), enquanto no Estado do Rio de Janeiro, 87% dos municípios fluminense da Bacia do rio Paraíba do Sul adotaram uma destinação inadequada do lixo (CEIVAP, 2014a).

1.2.2. Resíduos industriais

Um levantamento realizado pelo Ministério da Saúde revela que, no País, existem cerca de 15.000 áreas com contaminação em solo e/ou água e que aproximadamente 1,3 milhões de habitantes estão expostos diretamente aos contaminantes. As atividades petroquímicas, de extração mineral, siderúrgicas, fábricas e galpões de agrotóxicos estão listadas como principais causadoras de contaminação (SPRH, 2007).

O parque industrial instalado na bacia do rio Paraíba do Sul é expressivo no contexto nacional e está estabelecido, principalmente, ao longo do eixo Rio de Janeiro-São Paulo, no médio Paraíba, e ainda na área de influência do município de Juiz de Fora, no trecho mineiro, representando, potencialmente, significativa fonte de poluição hídrica.

São anualmente gerados na bacia do rio Paraíba do Sul cerca de 6.721 mil toneladas de resíduos sólidos industriais. No trecho fluminense o parque industrial reúne mais de 700 indústrias, várias delas de grande porte (siderúrgicas, metalúrgicas, químicas, etc.). A maior parte dos resíduos sólidos

é produzida pela Companhia Siderúrgica Nacional (CSN) e pela Companhia Siderúrgica Barra Mansa. Na baixada campista, destacam-se as indústrias sucro alcooleiras como importantes contribuintes de carga orgânica para o rio Paraíba do Sul (AGEVAP, 2006).

1.2.3. Esgotamento sanitário

O sistema de esgotamento sanitário só é completo quando há coleta, transporte, tratamento e disposição final adequada dos esgotos produzidos (AGEVAP, 2006), como forma de promover a saúde pública e de prevenir a poluição das águas superficiais e subterrâneas.

No Brasil, à insuficiência, inadequação ou mesmo a falta de serviço de esgotamento sanitário é considerado um importante problema ambiental. Segundo o IBGE, pouco mais da metade dos municípios brasileiros possuem serviço de coleta de esgoto. Tomando por base os censos realizados por aquele Instituto em 2000 e 2008, verificam-se, respectivamente, valores iguais a 52,2% e 55,1%. Em outras palavras, 2495 municípios brasileiros ou 44,9% do seu total não possuem rede coletora de esgoto (IBGE 2011c).

Na região sudeste, 69,1% da população urbana da bacia do rio Paraíba do Sul é atendida por rede coletora de esgotos. No Estado do Rio de Janeiro, cerca de 77,9% dos domicílios particulares permanentes apresentam rede coletora de esgoto (PNAD, 2012).

Se a coleta de esgoto é um serviço ainda pouco disseminado na maior parte do território brasileiro, o tratamento é ainda mais incomum. Na Região Sudeste, este é realizado em 48% dos municípios coletores. E, vale mencionar, que este quantitativo representa o quadro mais positivo no território brasileiro, pois está acima da média nacional de municípios que realizam coleta e tratamento de esgotos (IBGE, 2011c). Na bacia do rio Paraíba do Sul, cerca de 90% da população urbana não apresenta tratamento de seus esgotos (CEIVAP, 2014b).

Ainda mais grave e preocupante é o fato de que essa situação vem acompanhada de sérios problemas relacionados a doenças de veiculação hídrica em função da presença de microorganismos prejudiciais à saúde

pública. Este quadro é especialmente crítico nas cidades em que existe uma elevada densidade populacional e, portanto, alta taxa de produção de esgotos (SPRH, 2007).

O impacto do lançamento de esgotos sobre a qualidade microbiológica das águas pode ser detectado por meio de bactérias pertencentes ao grupo dos coliformes. A espécie *Escherichia coli* é considerada indicadora de contaminação fecal.

1.3. Bacia Hidrográfica do rio Paraíba do Sul

A bacia do rio Paraíba do Sul (RPS) se localiza em uma das mais importantes áreas urbanizadas e industrializadas do país, incluindo parte dos estados de São Paulo, Minas Gerais e Rio de Janeiro (CEIVAP, 2009). A calha principal do rio se forma ainda no estado de São Paulo e percorre todo o estado do Rio de Janeiro, delimitando a divisa deste com o estado de Minas Gerais ao longo da região serrana.

A população urbana total da Bacia do rio Paraíba do Sul, segundo a estimativa do IBGE em 2010, é de cerca de 6,7 milhões de habitantes, sendo que desses 3,1 milhões vivem no Estado do Rio de Janeiro, 1,6 milhão em Minas Gerais e 2 milhões em São Paulo. Conhecida nacionalmente por sua elevada concentração populacional e pela importância econômica de sua indústria, este intenso desenvolvimento regional, no entanto, é também um dos marcantes fatores que contribuem para rápida degradação da qualidade das águas fluviais.

As águas do rio Paraíba do Sul são utilizadas principalmente para o abastecimento doméstico, diluição de esgotos, irrigação, geração de energia hidroelétrica e, em menor escala, para a pesca, aquicultura, recreação, navegação, entre outros (CEIVAP, 2014c). No entanto, o RPS é considerado um corpo hídrico receptor de efluentes industriais e domésticos oriundos das cidades de médio e grande porte localizadas às margens do rio (Fernandes *et al.*, 2005).

Em toda a bacia do rio Paraíba do Sul é lançado diariamente cerca de um bilhão de litros de esgotos domésticos não tratados (CEIVAP, 2014a).

Outro agravante da situação de degradação, é que o Estado do Rio de Janeiro situa-se na região mais a jusante da bacia do RPS e sofre os danos à qualidade das águas causados pelas atividades desenvolvidas nos estados vizinhos a montante (São Paulo e Minas Gerais). Além de receber as águas servidas dos outros estados, o trecho fluminense da bacia recebe os esgotos sanitários *in natura* de grande parte das concentrações urbanas e os despejos industriais de mais de 700 indústrias potencialmente poluidoras existentes neste trecho (Fernandes *et al.*, 2005; CEIVAP, 2009). Esta situação pode comprometer a qualidade da água e contribuir para que o RPS ocupe a 9ª posição no ranking dos dez rios mais poluídos do país (ANEAM, 2014).

O Baixo Paraíba do Sul, objeto deste estudo, situa-se no Estado do Rio de Janeiro, ao longo do trecho final do rio Paraíba do Sul, abrange municípios do norte e noroeste fluminense, é constituído pelas bacias dos rios Muriaé, Pomba, Pirapitinga e pelo curso baixo do rio Paraíba do Sul (AGEVAP, 2012).

1.4. Relação urbano-fluvial

Os processos de urbanização, industrialização e de crescimento populacional se concentram em grande parte nas cidades. Estes processos demandam uma série de serviços reparadores e de manutenção diária (ex. coleta e tratamento de lixos, de água e esgoto, de rejeitos industriais), os quais são, muitas vezes, insuficientes, inadequados ou mesmo inexistentes. A falência de qualquer um desses serviços, ainda que parcial, constitui em um potencial agravamento à qualidade das águas que abastecem as mesmas cidades (poluidoras) e as localizadas a jusante.

O presente estudo se refere à importância relacional existente entre cidades e rios, especialmente no caso de bacias hidrográficas altamente urbanizadas. Na bacia do rio Paraíba do Sul, um dos principais problemas ambientais se relaciona à falta de tratamento de esgotos domésticos. A população do Baixo Paraíba do Sul, de forma semelhante ao encontrado para o país, se concentra em áreas urbanas (86% da população total) (IBGE, 2010b).

As cidades associadas às várias atividades antropogênicas, incluindo indústria, comércio, turismo etc, podem constituir importantes vetores de C, N,

e P. Essa situação representa uma oportunidade para se avaliar a composição e as transformações químicas sofridas pelas águas fluviais em resposta aos adensamentos populacionais notadamente configurados pelas cidades e constitui uma estratégia efetiva para diagnosticar problemas ambientais no Baixo Paraíba do Sul.

Estudos acerca da relação urbano-fluvial no Baixo Paraíba do Sul, incluindo avaliação estequiométrica C:N:P e qualidade microbiológica são ainda escassos.

2. Objetivos

Objetivou-se com a realização do presente estudo, avaliar em dois períodos sazonais, a influência de cidades na eutrofização e contaminação fecal de águas fluviais do Baixo Paraíba do Sul, RJ.

De modo complementar, procurou-se verificar a limitação nutricional de N e/ou P ao crescimento de microorganismos nas águas fluviais do Baixo Paraíba do Sul antes e após as 17 cidades, por meio da realização de bioensaios com enriquecimento isolado e combinado de nitrogênio e fósforo na proporção 16:1.

3. Materiais e Métodos

3.1. Área de estudo

Este estudo foi realizado na porção inferior do rio Paraíba do Sul, região também conhecida como Baixo Paraíba do Sul, considerando 17 cidades cujos municípios somados integralizam, aproximadamente, uma área total de 11.918 km² (Tabela 2; Figura 1). Dos 55.000 km² que abrangem toda a bacia do rio Paraíba do Sul, essa região se destaca do Médio e Alto Paraíba do Sul por apresentar o menor índice de desenvolvimento humano municipal IDHM, sendo igual 0,692 (PNUD, 2010).

Os municípios mais representativos do Baixo Paraíba do Sul do ponto de vista populacional, ou seja, aqueles com população superior a 30 mil habitantes, em ordem, são: Campos dos Goytacazes, Itaperuna, Santo Antônio de Pádua e São Fidélis. Vale também dizer que 86% da população total – que varia entre unidades e centenas de milhares de habitantes – se concentram em áreas urbanas (Tabela 2).

Tabela 2. População dos municípios inseridos no Baixo Paraíba do Sul, incluindo o município de Itaocara. Fonte: IBGE, 2010b.

Cidades	População			Área total Km ²
	Total	urbana	rural	
Aperibé	10.213	8.878	1.335	94.6
Cambuci	14.827	11.292	3.535	561.7
Campos dos Goytacazes	463.731	418.725	45.006	4026.7
Cardoso Moreira	12.600	8.757	3.843	524.6
Conceição de Macabu	21.211	18.337	2.874	347.3
Italva	14.063	10.242	3.821	293.8
Itaocara	22.899	17.326	5.573	431.3
Itaperuna	95.841	88.368	7.473	1105.3
Laje do Muriaé	7.487	5.637	1.850	250.0
Miracema	26.843	24.741	2.102	304.5
Natividade	15.082	12.046	3.036	386.7
Porciúncula	17.76	13.890	3.870	302.0
Santa Maria Madalena	10.321	5.932	4.389	814.8
Santo Antônio de Pádua	40.589	31.100	9.489	603.4
São Fidélis	37.543	29.679	7.864	1031.6
São José de Ubá	7.003	3.098	3.905	250.3
Trajano de Moraes	10.289	4.780	5.509	589.8

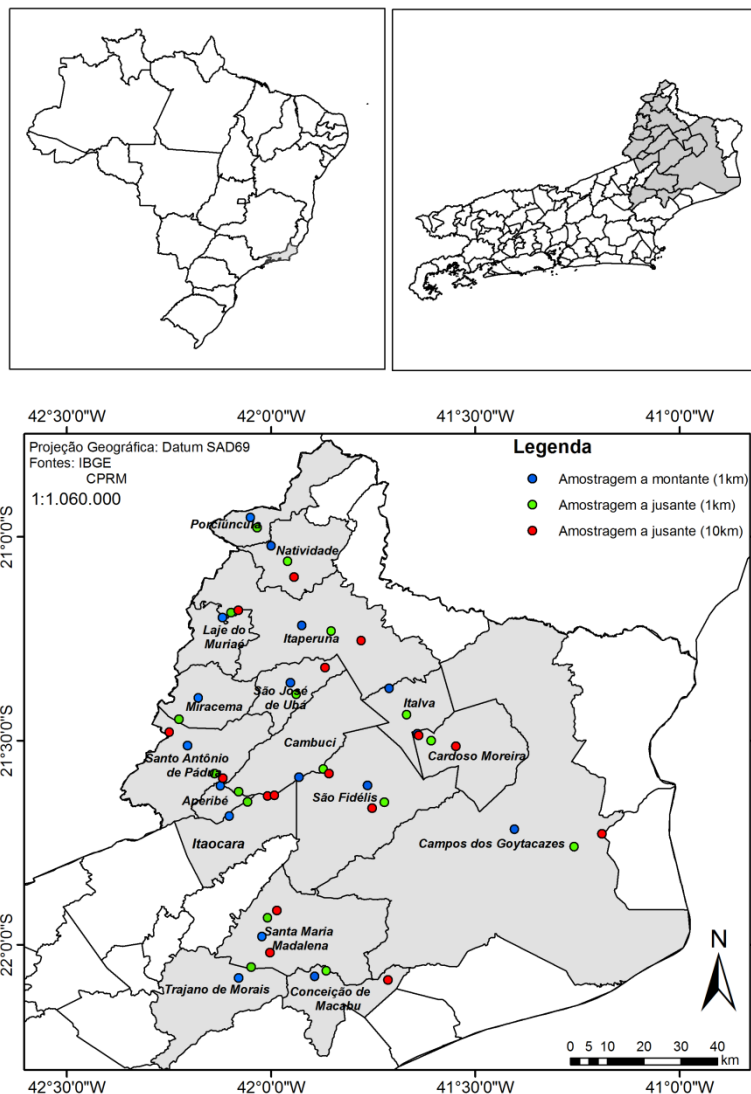


Figura 1. Localização das 17 cidades na região do Baixo Paraíba do Sul, RJ.

No que se refere às áreas rurais, a área em estudo apresenta como característica predominante, uma cobertura vegetal composta por campos e pastagens, tendo como principais atividades econômicas a agroindústria sucroalcooleira e a agropecuária (IBGE, 2010c; AGEVAP, 2012).

3.2. Operacional (*in situ*)

3.2.1. Estratégia de amostragem e processamentos iniciais das amostras

Foram estabelecidos três pontos de amostragem em cada cidade, sendo um à montante (~1 Km) e dois à jusante (~1 Km, ~5-10 Km). As localizações dos pontos de amostragem, ao todo 51, foram inicialmente

determinadas usando imagens de satélite em maio/2011, após definição e delimitação de cada mancha urbana referente às 17 cidades estudadas.

Este procedimento foi feito com o auxílio de um programa computacional ArcGIS, sendo posteriormente validado *in situ* em uma visita piloto. Além da validação dos pontos na visita piloto, foi realizada a batimetria da seção transversal dos canais fluviais para estimativa das vazões instantâneas, usando uma ponte como referencial, em cada cidade selecionada. Para esse fim foi utilizada uma corda graduada e peso para traçar o perfil topográfico dos canais fluviais. A seção de cada rio foi dividida em sub-seções conforme a extensão e profundidade do rio e em cada uma delas foram determinadas a profundidade e a velocidade da corrente em profundidades distintas (fluxômetro digital General Oceanics) em pontos fixados durante a batimetria. Utilizando os resultados da profundidade no ponto da sub-seção, relacionados com os dados batimétricos, foi possível calcular a área das sub-seções de cada rio. Dispondo da velocidade média das medições fluxométricas realizadas em cada sub-seção e da área de cada sub-seção foi possível estimar a vazão instantânea em cada sistema fluvial.

Foram realizadas duas campanhas de amostragem para obtenção de cada conjunto de amostras de água fluvial superficial: uma campanha realizada em agosto de 2011, representando um período seco no inverno, e outra campanha realizada em dezembro de 2011, representando um período úmido no verão.

Cada campanha de amostragem foi realizada em um período de nove dias. As amostras de água foram obtidas às margens do rio usando um recipiente de plástico (balde). *In situ* os pontos de amostragem foram georeferenciados com o uso de um sistema de posicionamento global (GPSmap 60CSx, Garmin) (Tabela 3). Características físico-químicas (pH, condutividade elétrica, Eh, turbidez, concentração de oxigênio dissolvido, temperatura, totais de sólidos dissolvidos (TDS)) foram determinadas por meio de uma sonda multiparâmetros (Horiba, modelo U-53) (Figura 2).

Tabela 3. Georreferenciamento dos 51 pontos de amostragem no Baixo Paraíba do Sul, RJ.

Cidades	Rio	Pontos	Latitude	Longitude
Aperibé	Pomba	P1	21°61'03" S	42°12'43" W
		P2	21°62'50" S	42°07'96" W
		P3	21°63'55" S	42°00'86" W
Cambuci	RPS	P1	21°58'96" S	41°93'20" W
		P2	21°56'96" S	41°87'25" W
		P3	21°58'04" S	41°85'84" W
Campos dos Goytacazes	RPS	P1	21°71'72" S	41°40'37" W
		P2	21°76'03" S	41°25'78" W
		P3	21°72'85" S	41°19'02" W
Cardoso Moreira	Muriaé	P1	21°48'27" S	41°64'25" W
		P2	21°50'02" S	41°60'83" W
		P3	21°51'39" S	41°54'82" W
Conceição de Macabu	Macabu	P1	22°07'78" S	41°89'33" W
		P2	22°06'46" S	41°86'54" W
		P3	22°08'65" S	41°71'39" W
Italva	Muriaé	P1	21°37'14" S	41°71'13" W
		P2	21°43'60" S	41°66'84" W
		P3	21°48'69" S	41°63'87" W
Itaocara	RPS	P1	21°68'48" S	42°10'27" W
		P2	21°64'98" S	42°05'77" W
		P3	21°63'41" S	41°99'18" W
Itaperuna	Muriaé	P1	21°21'70" S	41°92'48" W
		P2	21°23'13" S	41°85'32" W
		P3	21°25'47" S	41°77'95" W
Laje do Muriaé	Muriaé	P1	21°19'82" S	42°11'98" W
		P2	21°18'60" S	42°09'82" W
		P3	21°18'00" S	42°08'07" W
Miracema	Pomba	P1	21°39'47" S	42°17'81" W
		P2	21°44'71" S	42°22'62" W
		P3	21°47'89" S	42°24'94" W
Natividade	Carangola	P1	21°02'21" S	42°00'01" W
		P2	21°05'96" S	41°95'98" W
		P3	21°09'83" S	41°94'41" W
Porciúncula	Carangola	P1	20°95'28" S	42°05'09" W
		P2	20°97'78" S	42°03'47" W
		P3	21°02'21" S	42°00'01" W

Tabela 3. (continuação)

Cidades	Rio	Pontos	Latitude	Longitude
Santa Maria Madalena	Grande	P1	21°98'03" S	42°02'28" W
		P2	21°93'46" S	42°00'89" W
		P3	21°91'64" S	41°98'64" W
Santo Antônio de Pádua	Pomba	P1	21°51'16" S	42°20'51" W
		P2	21°58'08" S	42°13'88" W
		P3	21°59'22" S	42°11'87" W
São Fidélis	RPS	P1	21°60'95" S	41°76'42" W
		P2	21°65'07" S	41°72'27" W
		P3	21°66'54" S	41°75'31" W
São José de Úbá	Muriaé	P1	21°35'77" S	41°95'32" W
		P2	21°38'58" S	41°93'88" W
		P3	21°32'07" S	41°86'85" W
Trajano de Moraes	Grande	P1	22°08'22" S	42°07'95" W
		P2	22°05'52" S	42°04'91" W
		P3	22°02'00" S	42°00'32" W

Legenda: RPS = rio Paraíba do Sul.



Figura 2. Medições das características físico-químicas das amostras de água *in situ*, com auxílio da sonda multiparâmetros.

As amostras de água bruta (não filtradas) foram transferidas para garrafas de polietileno (ca. 2L), armazenadas em caixas térmicas contendo bolsas plásticas com gelo. Cinco mL de cada amostra foi adicionado em frascos de vidro (ca. 100mL) autoclavados contendo previamente 95 mL de água MILLI-Q para determinação do Número Mais Provável (NMP) por 100 mL de coliformes fecais (representado por *Escherichia coli*).

Uma alíquota de cada amostra foi filtrada em filtros de fibra de vidro GF/F (retenção nominal $>0,7\mu\text{m}$, 25 mm) para determinação de clorofila-a, carbono orgânico particulado (COP), e nitrogênio e fósforo particulados (NP e PP). Na fração dissolvida foram determinados o carbono orgânico dissolvido (COD), nitrogênio e fósforo total dissolvidos (ND, PD). Além de ND e PD, amostras não digeridas foram analisadas para a determinação de nutrientes inorgânicos: [nitrato, nitrito, ortofosfato], amônio.

Duas alíquotas de uma mesma amostra foram filtradas em filtros de membrana ($0,22\mu\text{m}$ 47 mm) e destinadas à medição da alcalinidade. As amostras foram filtradas ao final de cada dia de coleta, a fração dissolvida foi alocada em frascos pet (ca. 60mL), os filtros destinados a análise de clorofila e COP, NP e PP foram acondicionados em papel alumínio e em placa de petri, respectivamente, sendo preservados em caixa térmica com gelo até a chegada ao laboratório.

No laboratório, as amostras da fração particulada e dissolvida foram mantidas em freezer, até a análise. O restante das alíquotas das amostras foi destinado à consecução de bioensaios de enriquecimento nutricional (próximo item).

3.3. Bioensaios

A fim de se testar suficiência-deficiência nutricional no crescimento planctônico e fitoplanctônico em resposta a adição N e/ou P, foram realizados bioensaios padronizados.

3.3.1. Procedimento experimental

No laboratório, o processamento das amostras (filtração e iniciação dos bioensaios) seguiu o ordenamento dos dias em que foram coletadas (ex: amostras coletadas no 1º dia foram as primeiras a serem processadas/filtradas). O objetivo deste procedimento foi uniformizar os intervalos de tempo entre o período de coleta (nove dias) e o processamento das amostras, referentes à filtração e montagem dos bioensaios.

No laboratório uma alíquota de cada amostra foi imediatamente filtrada (200mL de cada amostra de água) para referenciamento das concentrações iniciais de nutrientes no meio hídrico (controle, ou tempo zero - CT0). Na fração particulada, foram analisados COP e NP (2 filtros GF/F, 50 mL cada) e clorofila-a (2 filtros GF/F, 50mL cada). A fração dissolvida foi acondicionada em frascos pet (ca. 60mL) para posterior análise de nutrientes nitrogenados (nitrato e amônio) e ortofosfato.

Para a consecução dos bioensaios, outras subamostras foram aliqüotadas em volumes fixos de 100 mL em frascos de plástico pet transparente (ca. 200mL). Para o enriquecimento nutricional das amostras foram preparadas soluções estoques utilizando os reagentes fosfato de potássio monobásico (KH_2PO_4) e nitrato de sódio (NaNO_3) (ver Apêndice). Sequencialmente, os nutrientes N e P foram adicionados às amostras de água de forma isolada e combinada. Os enriquecimentos individualizados e combinados renderam enriquecimentos finais no meio hídrico dos bioensaios de +5 μM -P, +80 μM -N e +5 μM -P, +80 μM -N. As situações controle foram codificadas como CT0 (controle no tempo zero) e CT7 (controle no tempo sete) (Tabela 4).

As concentrações de nutrientes adicionadas foram consideradas próximas ao encontrado em e/ou esperado para muitos sistemas fluviais, mais precisamente às faixas de grandeza observadas para o rio Paraíba do Sul em sua porção inferior (Souza, 2007; Ovalle *et al.*, 2013). Nos enriquecimentos combinados, as adições N e P representaram proporções N:P molares iguais a 16:1, referente ao ótimo de Redfield e similar ao aplicado em outros estudos

(Louro, 2011; Silva, 2012). Foi realizado dois bioensaios, um referente ao período seco e outro no período úmido.

Tabela 4. Composição dos enriquecimentos nutricionais (N e P) utilizados nos bioensaios contendo 100 mL de amostras de água coletadas na área de estudo.

Reagente	Soluções Estoque (SE) M	Adição (SE) µL	Enriquecimento Final (µM)	Código	n Total
Controles					
Nenhum	--	--	--	t0 e t7	102
NaNO ₃	80 [NO ₃]	100	+80 [NO ₃]	+N	51
KH ₂ PO ₄	5 [PO ₄ ³⁻]	100	+5 [PO ₄ ³⁻]	+P	51
NaNO ₃ /KH ₂ PO ₄	80[NO ₃], 5 [PO ₄ ³⁻]	100	+80[NO ₃] +5 [PO ₄ ³⁻]	+NP	51

Os bioensaios foram incubados durante sete dias em casa de vegetação (LCA/UENF), submetidos a condições de luz e temperatura naturais, não controladas. Cada frasco foi aleatoriamente organizado e reorganizado nas bancadas e durante o período incubado foram abertos e homogeneizados diariamente para aeração do meio (Figura 3 e 4).

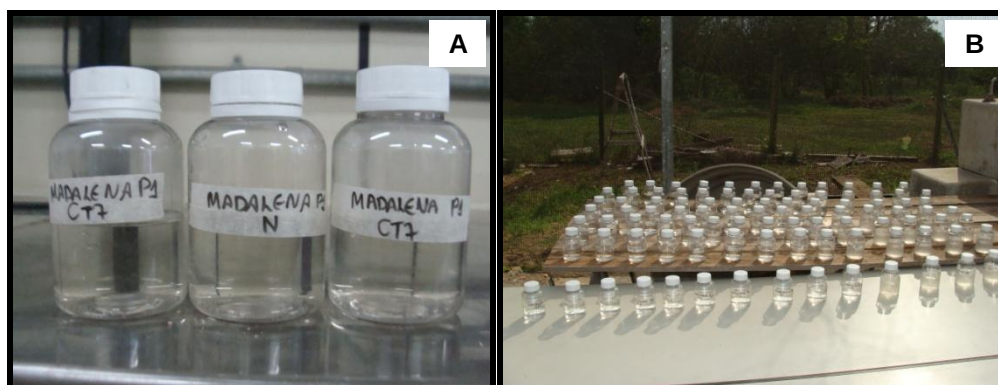


Figura 3. Montagem dos bioensaios em casa de vegetação. Figura A representa o frasco utilizado no bioensaio e B organização dos frascos dispostos em bancada após o enriquecimento. Frascos foram mantidos em ambiente com entrada de luz e temperatura naturais, não controlados.



Figura 4. Frascos após sete dias de incubação em casa de vegetação. A representa o ponto 1 (P1), B o ponto 2 (P2) e C o ponto 3 (P3) da cidade de Conceição de Macabu, incluídos a situação controle e os demais enriquecimentos nutricionais.

Decorrido os sete dias do início dos bioensaios, as amostras das condições controle e de enriquecimento foram filtradas em laboratório em um sistema múltiplo de filtração com filtros de fibra de vidro ($\varnothing$ 25mm, $\sim 0,7 \mu\text{m}$) (Figura 5). Ao final de cada filtração, os filtros foram dobrados e envolvidos em papel alumínio e mantidos em freezer para posterior análise de C, N e clorofila-a que servirão como indexadores de biomassa em geral e de crescimento fitoplanctônico, respectivamente. A fração dissolvida foi transferida para frascos de polietileno (ca. 60 mL) para posterior análises de N (nitrato, nitrito e amônia) e P (fosfato).

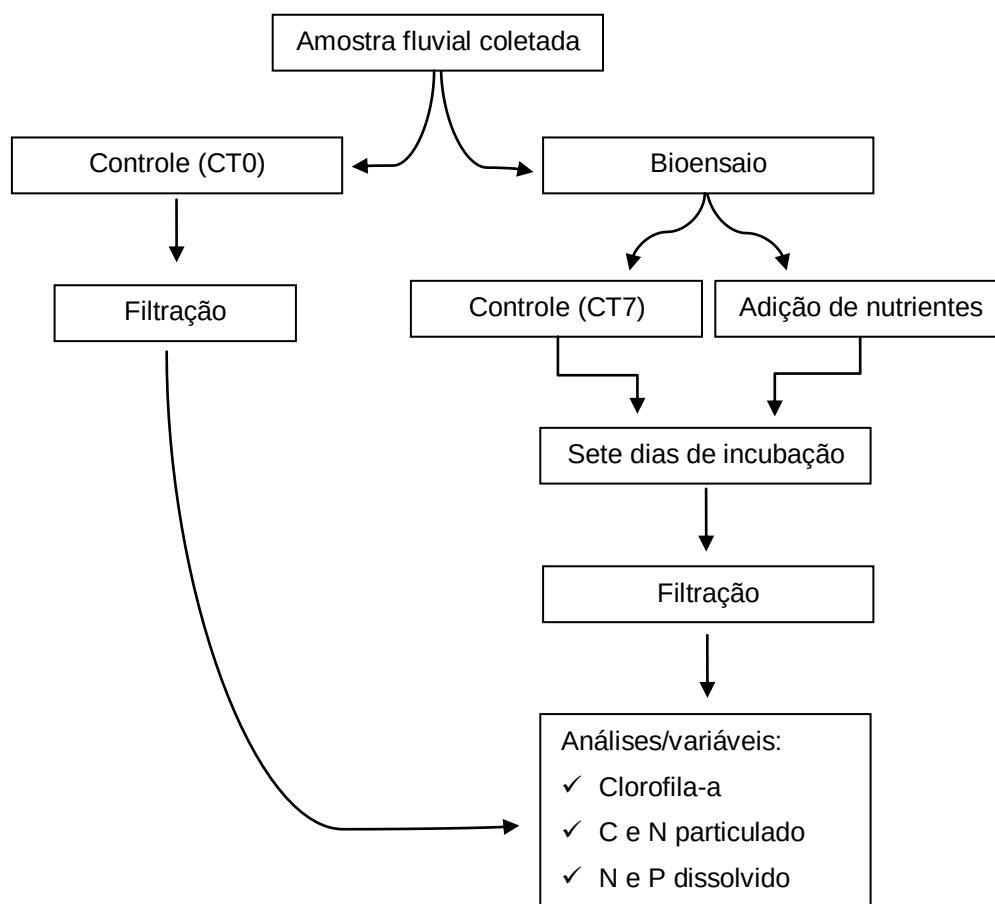


Figura 5. Esquema indicando os principais procedimentos realizados desde a chegada da amostra fluvial ao laboratório até o seu processamento final para análise das variáveis.

3.4. Análises

3.4.1. Análise microbiológica: Coliformes totais e *Escherichia coli* (*E. coli*)

Foi utilizado o método colilert (APHA, 1995) para determinar a presença/ausência e quantificar o Número Mais Provável (NMP) de coliformes totais e *E. coli* em 100mL⁻¹ de amostra.

O processamento das amostras (armazenamento em estufa e leitura) no laboratório, seguiu o ordenamento dos dias em que foram coletadas (ex: amostras coletadas no 1º dia foram as primeiras a serem processadas/armazenadas). O objetivo deste procedimento foi uniformizar os intervalos de tempo entre o período de coleta e o processamento das amostras, referentes ao armazenamento em estufa e leitura.

No laboratório, foi adicionado em cada frasco um meio de cultura Colilert-24horas e o volume transferido para cartelas específicas a esta análise

contendo 49 cavidades grandes e 48 cavidades pequenas. A cartela foi fechada por meio de uma seladora e armazenada em estufa 35° durante 24h. Decorrido esse período, foi realizada a contagem do número de cavidades (grandes e pequenas) com presença de coliformes totais e *E. coli*. A contagem das cavidades para coliformes totais foi realizada a olho nu, enquanto para *E. coli* foi realizada em câmara com lâmpada UV com comprimento de onda de 365nm. Os resultados observados foram interpretados como mostrado abaixo (Figura 6):

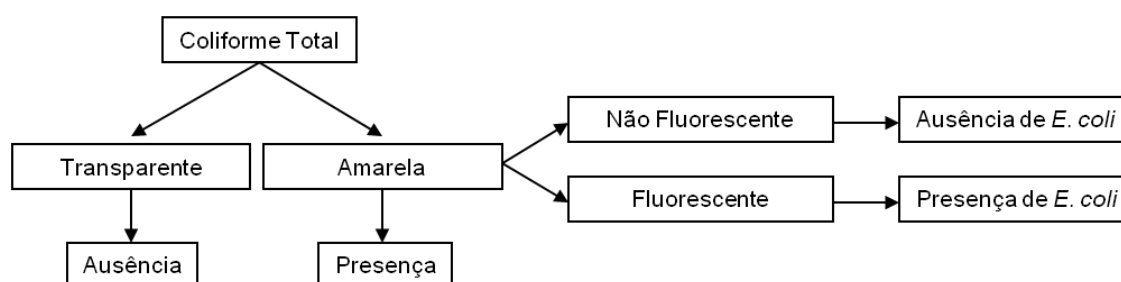


Figura 6. Fluxograma indicando as sequências das etapas de observação realizadas no laboratório para determinação de coliformes totais e fecais. Fonte: IDEXX, 2013.

Por meio dos números de cavidades (grandes e pequenas) com presença de coliformes totais/*E. coli*, foi possível quantificar o NMP de coliformes totais e fecais em 100mL de amostra através da tabela de NMP, que fornece uma estimativa com 95% de confiança do NMP de coliformes em 100 mL de amostra. Os resultados finais foram corrigidos pelo fator de diluição utilizado neste estudo, 20-vezes.

3.4.2. Fração dissolvida

3.4.2.1. Nitrogênio e Fósforo

Para análises de nitrato, nitrito (sem digestão) e nitrogênio total dissolvido (após digestão com persulfato de potássio) foi utilizado o cromatógrafo de íons. O N-amoniacal, ortofosfato e o PTD foram determinados pelo método colorimétrico e leitura em espectrofotômetro (UV-Vis 160-A Shimadzu) (Solorzano, 1969; Carmouze, 1994).

3.4.2.2. Carbono Orgânico Dissolvido (COD)

As análises de carbono orgânico dissolvido (COD) foram realizadas por meio do uso de um analisador de carbono total (TOC-5000; Shimadzu) utilizando 20 mL de cada amostra.

3.4.3. Fração Particulada

3.4.3.1. Clorofila-a

A determinação da concentração de clorofila-a foi realizada por meio do método tricromático de Jeffrey e Humphrey (1975) que consiste na extração sob penumbra do material retido nos filtros a partir de maceração em acetona 90% com um volume final de 7 mL em tubos plásticos (ca. 15mL). Após esse processo, as amostras foram acondicionadas em geladeira, durante um período de 24h. Decorrido esse período, os tubos foram centrifugados por 15 minutos a 4000 rpm e foram realizadas leituras do sobrenadante em um espectrofotômetro de duplo feixe (UV-Vis 160-A, Shimadzu) nos comprimentos de onda de 750, 665, 664, 647 e 630 nm, referenciado com acetona.

3.4.3.2. Material Particulado em Suspensão (MPS)

Os filtros de fibra de vidro GF/F (retenção nominal $>0,7\mu\text{m}$, 25 mm) destinados à análise de C, N e P particulado foram previamente secos e pesados em uma balança analítica com precisão de 10^{-6}g , para a determinação de material particulado em suspensão (MPS). Após a filtração, os filtros foram acondicionados em estufa para serem secos e posteriormente pesados. A diferença entre os pesos secos dos filtros antes e após a filtração, relacionados com o volume filtrado (L) determinou o valor do MPS (mg.L^{-1}).

3.4.3.3. Fósforo

O fósforo foi determinado sob a forma de ortofosfato, passando pelo processo de digestão, associado ao persulfato de potássio ($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$), sendo autoclavados por 30 minutos a pressão de 1atm e temperatura $\sim 120^\circ\text{C}$. Posteriormente os tubos foram centrifugados e os sobrenadantes submetidos a uma reação colorimétrica. A leitura foi realizada a 885 nm por

espectrofotometria (UV-Vis 160-A Shimadzu) (Valderrama, 1981; Hongve, 1994).

3.4.3.4. Carbono e Nitrogênio

Os elementos C e N particulados foram determinados por meio de um analisador elementar CHNS/O (Perkin Elmer).

3.4.4. Cálculo da Vazão

A vazão de cada segmento de rio foi determinada a partir da velocidade da corrente e da área calculada da seção do rio (m^2):

Vazão: $Q (m^3/s) = v (m/s) \cdot A (m^2)$, onde

Q= vazão, V= velocidade medida e A= área calculada.

3.5. Tratamento dos Dados

Em função da ausência de normalidade na distribuição dos dados obtidos, foram realizadas análises não-paramétricas.

Foi utilizado o *Teste dos Sinais* para contabilizar diferenças positivas e negativas entre dados de uma mesma variável – não importando a diferença entre valores absolutos – considerando dois referentes, antes e após às cidades, para avaliar a influência de um fator, cidade, sobre uma determinada variável medida (Freund & Simon, 2000). Os sinais positivos referentes às diferenças para P2 menos P1, P3 menos P1, e P3 menos P2 foram interpretados como indicadores da influência urbana proximal e distal e, no terceiro caso, não observação de resiliência fluvial.

Embora o *Teste dos Sinais* não seja afetado nas situações onde a diferença entre valores é igual a zero, neutra, optou-se por não computar os pares de amostras contendo valores saturados de *E. coli* ($>2419,6$) no período seco, pelo fato de não se conhecer os valores absolutos e, conseqüentemente, as diferenças reais. Além disso, o *Teste dos Sinais* foi aplicado para verificar a diferença resultante dos valores absolutos do P2 e P3 ($n=17$) com a mediana do P1 ($n=17$) e com os valores absolutos do P3 ($n=17$) com a mediana do P2

(n=17). Considerando a limitação do n amostral e também as várias possibilidades de ruído e interferentes ambientais não controlados experimentalmente, nessa situação de amostragem, adotamos $p < 0,10$ como estatisticamente significativo. Complementarmente, adotamos $p < 0,01$ após utilizarmos a técnica de simulação do *Aumento do Tamanho Amostral* em 5 vezes, de n=17 para n=85.

Foi realizado o teste de Wilcoxon para avaliar a diferença entre os pontos (P1, P2 e P3). As análises estatísticas foram realizadas pelo programa *BioEstat*.

Nos bioensaios, os dados foram transformados a fim de atenderem as pressuposições dos testes paramétricos (distribuição normal e homogeneidade de variâncias). Após a transformação dos dados (raiz ^(x), log ^(x)), foi verificado por meio de testes de Lilliefors e Bartlett, a normalidade e a homocedasticidade.

Atendendo as pressuposições, foram realizadas as análises com os dados transformados, mas a apresentação e a discussão foram feitas com os dados originais. As condições experimentais (Ct0, Ct10, +N, +P e +NP) foram comparadas por intervalos de confiança (IC) da média ao nível de 5% de probabilidade. Assim, a ausência de sobreposição dos ICs, indicou diferença significativa entre as condições experimentais.

4. Resultados

Embora todas as variáveis medidas neste estudo tenham sido investigadas quanto a possíveis influências das cidades sobre os seus comportamentos, nesta seção, apresentamos apenas aquelas que mostraram alguma variação estatística significativa. Os resultados referentes às demais variáveis, isto é, que não apresentaram qualquer indicação relacional com as cidades foram reunidos na seção Apêndice.

4.1. Caracterização dos Períodos de Amostragem

A sazonalidade dos períodos foi demonstrada pelas variáveis temperatura e vazão (Tabela 5). Os valores de temperatura das águas fluviais foram significativamente maiores ($p < 0.01$) no período úmido. Essa variável seguiu um padrão semelhante à vazão, com os maiores picos obtidos no período úmido ($p < 0.01$) coincidindo com o período de cheia do rio, enquanto os menores valores foram observados no inverno (período seco).

Tabela 5. Valores médios de temperatura (referentes aos 51 pontos amostrados: P1, P2 e P3) e vazão (referentes a 17 pontos situados no centro das cidades amostradas) do Baixo Paraíba do Sul, RJ, no período seco e úmido. Letra minúscula diferente na mesma linha indica diferença estatística significativa entre os períodos ($p < 0.01$).

Variáveis	Período Seco	Período Úmido
Temperatura (°C)	23,1b	25,0a
Vazão (m ³ /s)	103b	394a

4.2. Físico-química

Na tabela 6 estão listados os valores médios, mínimos, medianas e máximos das variáveis físico-químicas medidas nos pontos fixados antes (P1) e após (P2 e P3) as 17 cidades investigadas, considerando os dois períodos amostrados.

4.2.1. Condutividade elétrica (CE)

No período seco a CE variou entre 34 e 190 $\mu\text{S}/\text{cm}$ e no período úmido entre 32 e 194 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Nos dois períodos amostrados, houve diferença estatística entre P1 e os pontos P2 e P3, com maiores valores de CE observados nestes últimos (Tabela 6). Considerando os valores medianos de CE, foi possível observar um aumento médio de P1 para P2 e P3 igual a 14,5% no período seco e igual a 10% no período úmido.

No *Teste dos Sinais* não foi verificada diferença estatística no cômputo de sinais positivos e negativos entre P2-P1 para ambos os períodos estudados (Apêndice 8.3a). Entretanto, foi verificada diferença no cômputo de sinais positivos e negativos quando comparada a mediana de P1 com os valores de P2 nos dois períodos estudados, reforçando a observação de um aumento de CE após às cidades investigadas (Apêndice 8.3b). Resultado semelhante foi observado no período seco quando se utilizou a técnica do *Aumento do Tamanho Amostral* (Apêndice 8.3c). Os sinais resultantes da diferença entre P3-P1, mostraram valores mais elevados em P3 para ambos os períodos estudados. Essa mesma situação foi confirmada para o período seco, após o uso da técnica do *Aumento do Tamanho Amostral*. Finalmente, não foi observada diferença estatística em relação aos sinais derivados de P3-P2 nos períodos amostrados. Esta última observação reforça certa influência urbana no aumento de condutividade elétrica nas águas fluviais.

Tabela 6. Número de observações (n), valores médios e entre parênteses os valores mínimos, medianas e máximos das características físico-químicas, referentes aos 51 pontos amostrados (P1, P2 e P3) no Baixo Paraíba do Sul, RJ, no período seco e úmido. Letra minúscula diferente na mesma linha indica diferença estatística significativa entre os pontos do mesmo período ($p < 0.1$).

Variáveis	Período Seco			Período Úmido		
	Ponto 1 (n=17)	Ponto 2 (n=17)	Ponto 3 (n=17)	Ponto 1 (n=17)	Ponto 2 (n=17)	Ponto 3 (n=17)
Condutividade Elétrica ($\mu\text{S/cm}$)	68b (34-62-177)	82a (46-72-170)	81a (47-70-190)	70b (32-64-149)	75ab (38-73-141)	79a (40-68-194)
Oxigênio Dissolvido (mg/L)	7,5b (4,7-7,3-10,2)	7,0b (3,5-6,8-11,3)	7,9a (5,4-7,7-10,5)	7,2a (5,5-6,6-10,0)	6,5b (4,2-6,0-10,7)	8,1a (5,2-9,4-10,2)
TDS (g/L)	0,04b (0,02-0,04-0,12)	0,05a (0,03-0,05-0,11)	0,05a (0,03-0,05-0,12)	0,05a (0,02-0,04-0,10)	0,05a (0,02-0,05-0,09)	0,05a (0,03-0,04-0,13)

Legenda: TDS = Totais de sólidos dissolvidos.

4.2.2. Oxigênio Dissolvido (OD)

O oxigênio dissolvido apresentou valores que variaram entre um mínimo de 3,5 e um máximo de 11,3 mg/L no período seco. Já no período úmido os valores de OD variaram entre 4,2 e 10,7 mg/L (Tabela 6).

No período seco, foi observado uma diferença significativa entre P3 e os pontos P1 e P2, que, comparativamente ao verificado em P3, apresentaram valores mais baixos de OD. Já no período úmido, foi observado uma inflexão de valor mínimo em P2, comparativamente aos pontos P1 e P3 (Tabela 6). Blume *et al.* (2010) observaram que a concentração de OD diminuiu no rio Sinos/RS em função da descarga de esgoto sem tratamento de origem urbana e industrial. Apesar das medianas e médias apresentarem valores em níveis de OD adequados pela resolução CONAMA 357 (não inferior a 5 mg/l), os valores mínimos observados em P1 (período seco) e em P2 (ambos os períodos), apresentaram valores inferiores ao limite (5 mg/l) estabelecido pela Resolução CONAMA 357 para as águas doces de Classe 2.

No *Teste dos Sinais*, o cômputo de sinais negativos foi significativamente maior que o cômputo de sinais positivos verificado pela diferença entre P2-P1 no período úmido, indicando um decréscimo de OD de P1 em direção a P2 (Apêndice 8.4a). Na comparação da mediana de P1 com os valores de P2, essa situação foi observada para ambos os períodos estudados (Apêndice 8.4b). Quando realizado o *Aumento do Tamanho Amostral* não foi observada diferença estatística nos dois períodos amostrados (Apêndice 8.4c). Contrariando pelo menos em parte as expectativas de variação, os sinais positivos resultantes da diferença entre P3-P1 foram significativamente maiores que os sinais negativos no período seco, indicando aumento de OD em P3 em relação a P1. Entretanto, a comparação realizada entre os valores de P3 com a mediana de P1 e o tratamento referente ao *Aumento do Tamanho Amostral* para os dois períodos estudados não apresentaram diferença estatística. Foi observada diferença estatística entre os pontos a jusante (P3-P2) no período úmido, isto é, os sinais positivos foram significativamente maiores que os sinais negativos, mostrando que os valores de OD aumentaram de P2 em direção a P3 neste período. Quando se

comparou a mediana de P2 com os valores de P3 (P3-P2), foi observado valores crescentes de OD de P2 para P3 nos dois períodos amostrados. Essas situações podem indicar certa resiliência espacial após o efeito sugerido das cidades na diminuição de OD em P2. Quando se aplicou a técnica do *Aumento do Tamanho Amostral*, essa observação, no entanto, pôde ser confirmada apenas para o período úmido.

4.2.3. Totais de Sólidos Dissolvidos (TDS)

Os valores de TDS variaram entre um mínimo de 0,02 e um máximo de 0,12 g/L no período seco e variando entre 0,02 e 0,13 g/L no período úmido. Considerando os valores médios dos TDS, estes indicaram um aumento de montante (P1) para jusante (P2 e P3), sendo em média, igual 25% no período seco. Os pontos a jusante (P2 e P3) não apresentaram diferença estatística no período seco (Tabela 6). No período úmido, não foi verificada diferença estatística entre os pontos. Todos os valores de TDS (mínimos, médios, medianos e máximos) apresentados na Tabela 6 estão abaixo do valor máximo (0,5 g/L) permitido pela resolução CONAMA 357 para águas doces de classe 2.

Pelo *Teste dos Sinais*, foi possível verificar que o cômputo de sinais positivos foi significativamente maior que o cômputo de sinais negativos resultantes da diferença entre P2-P1 no período seco (Apêndice 8.5a), indicando um aumento de TDS de montante (P1) a jusante (P2). Esse resultado foi confirmado para os dois períodos estudados, quando se observou a diferença dos valores de P2 com a mediana de P1 (Apêndice 8.5b) e quando utilizou a técnica do *Aumento do tamanho Amostral* (Apêndice 8.5c). Os sinais positivos resultantes da diferença entre P3-P1 foram significativamente maiores que os sinais negativos nos dois períodos amostrados, indicando um aumento de TDS de montante (P1) para jusante (P3). Este resultado foi confirmado apenas para o período seco quando se observou a diferença dos valores de P3 com a mediana do P1, embora não foi confirmado pela técnica do *Aumento do tamanho Amostral* para ambos os períodos amostrados. Os sinais resultantes da diferença P3-P2 não apresentaram diferença estatística para os dois períodos estudados. Esse resultado foi confirmado quando se observou a

diferença dos valores de P3 com a mediana do P2. Entretanto, com a técnica do *Aumento do tamanho Amostral* foi possível observar que os valores de TDS decresceram de P2 em direção ao P3 no período úmido.

4.3. Fração Dissolvida

4.3.1. Ortofosfato (PO_4^{3-})

O ortofosfato apresentou valores de 0,6 em P1 e P2 a $20,0 \mu\text{mol.L}^{-1}$ em P2 durante o período seco e de 0,1 em P1 a $1,9 \mu\text{mol.L}^{-1}$ em P2 e P3 durante o período úmido (Tabela 7). Considerando os valores médios de ortofosfato, estes indicaram um aumento de P1 para P2 e P3 sendo em média igual a 59% no período seco e 29% no período úmido. Os valores de ortofosfato em P2 e P3 (a jusante) foram significativamente superiores em comparação a P1 (a montante) em ambos os períodos. Isto sugere um efeito de eutrofização por fósforo pelas cidades nas águas fluviais. Reforçando essa indicação de efeito, os valores de ortofosfato não apresentaram diferença significativa entre os pontos a jusante (P2 e P3) nos dois períodos amostrados.

No *Teste dos Sinais* a diferença resultante de P2-P1 mostrou um aumento do ortofosfato do P1 em direção a P2 no período úmido (Apêndice 8.6 a). Esse resultado não foi confirmado quando se observou a diferença dos valores de P2 com a mediana do P1 (Apêndice 8.6b), mas foi confirmado pela técnica do *Aumento do tamanho Amostral* (Apêndice 8.6c). Em função da diferença resultante de P3-P1, foi possível observar um aumento de ortofosfato de P1 para P3 em ambos os períodos amostrados. Esse resultado não foi confirmado quando se observou a diferença dos valores de P3 com a mediana do P1. Quando se utilizou a técnica do *Aumento do tamanho Amostral* foi possível notar um aumento do ortofosfato de P1 para P3 no período úmido. Coerentemente ao descrito acima, não foi verificada significância resultante da diferença entre P3-P2.

Tabela 7. Número de observações (n), valores médios e entre parênteses os valores mínimos, medianas e máximos da fração dissolvida (P, N e C) e particulada (P e N), referentes aos 51 pontos amostrados (P1, P2 e P3) no Baixo Paraíba do Sul, RJ, no período seco e úmido. Letra minúscula diferente na mesma linha indica diferença estatística significativa entre os pontos do mesmo período ($p < 0,1$).

Variáveis	Período Seco			Período Úmido		
	Ponto 1 (n=17)	Ponto 2 (n=17)	Ponto 3 (n=17)	Ponto 1 (n=17)	Ponto 2 (n=17)	Ponto 3 (n=17)
PO_4^{3-} ($\mu\text{mol.L}^{-1}$)	1,7b (0,6-1,8-2,5)	3,2a (0,6-1,7-20,0)	2,2a (0,9-2,1-3,8)	0,7b (0,1-0,7-1,6)	0,9a (0,3-0,8-1,9)	0,9a (0,3-0,8-1,9)
PD ($\mu\text{mol.L}^{-1}$)	1,4b (0,4-1,4-3,3)	2,4a (0,8-1,6-6,8)	2,0a (0,9-1,9-3,4)	0,9b (0,2-0,7-1,9)	1,1a (0,6-1,1-2,2)	1,1a (0,4-1,1-2,1)
NO_3^- ($\mu\text{mol.L}^{-1}$)	27,2c (1,6-27,7-55,2)	32,8b (5,5-33,5-58,3)	39,8a (7,3-38,9-59,4)	18,2b (0,4-18,1-42,2)	21,4a (4,5-19,8-42,5)	24,3a (5,3-18,7-59,9)
NH_4^+ ($\mu\text{mol.L}^{-1}$)	1,8c (0,3-1,1-7,1)	21,4a (0,2-2,2-112,2)	3,1b (0,5-1,5-16,9)	2,0b (0,3-1,5-6,3)	8,4a (1,1-2,9-56,9)	2,6b (0,5-1,7-9,9)
ND ($\mu\text{mol.L}^{-1}$)	88,2b (23,8-98,8-128,4)	153,9a (68,2-126,8-398,9)	131,7a (77,8-123,5-244,8)	82,0b (33,3-79,0-124,4)	109,6a (76,0-91,9-258,7)	104,0a (63,8-97,2-188,8)
COD (mg.L^{-1})	1,04b (0,46-0,95-2,31)	1,26a (0,74-1,09-2,41)	1,19a (0,69-0,96-2,32)	4,09a (0,80-3,74-8,76)	4,26a (1,64-3,73-8,62)	4,25a (1,64-3,72-9,02)
PP ($\mu\text{mol.L}^{-1}$)	1,1c (0,6-1,0-1,7)	2,2a (0,7-1,4-7,6)	1,6b (0,8-1,4-4,6)	3,2c (1,2-2,9-6,3)	4,2a (1,5-4,0-8,4)	3,6b (1,7-3,4-6,5)
NP ($\mu\text{mol.L}^{-1}$)	9,4b (3,4-9,4-15,5)	11,6a (7,5-10,3-18,8)	11,0a (7,3-11,0-15,3)	37,2a (3,6-37,2-97,9)	38,0a (4,3-33,0-79,5)	34,9a (9,0-35,7-59,6)

Legenda: PD = fósforo total dissolvido; ND = nitrogênio total dissolvido; COD = carbono orgânico dissolvido; PP = fósforo particulado; NP = nitrogênio particulado.

4.3.2. Fósforo Total Dissolvido (PD)

Os valores de PD variaram de 0,4 em P1 a 6,8 $\mu\text{mol.L}^{-1}$ em P2 durante o período seco e de 0,2 em P1 a 2,2 $\mu\text{mol.L}^{-1}$ em P2 durante o período úmido (Tabela 7). Assim como verificado para ortofosfato, os valores de PD de P2 e P3 foram significativamente maiores em comparação aos valores do P1, indicando de que as cidades influenciaram na composição química das águas fluviais. Considerando os valores médios de PD, foi verificado um aumento do P1 para P2 e P3 em média igual a 57% no período seco e 22% no período úmido. Não foi observada diferença significativa entre os pontos a jusante (P2 e P3) em ambos os períodos.

A diferença espacial também foi avaliada pelo *Teste dos Sinais*. A diferença resultante de P2-P1 não apresentou diferença significativa nos dois períodos amostrados (Apêndice 8.7a). Entretanto, quando se observa a diferença resultante dos valores de P2 com a mediana de P1, verifica-se que o PD aumentou em P2 em comparação ao observado em P1 no período úmido (Apêndice 8.7b). Diferentemente, quando se aplicou a técnica do Aumento do tamanho Amostral (Apêndice 8.7c) foi possível notar um aumento do PD em P2 em relação a P1 no período seco. No comparativo realizado entre P1 e P3, observa-se um aumento de PD de P1 para P3 nos dois períodos estudados. Esse aumento de PD em P3 também foi verificado quando se comparou a diferença dos valores de P3 com a mediana de P1, assim como quando aplicada a técnica do Aumento do Tamanho Amostral no período seco. No comparativo entre P2 e P3 foi verificado aumento de PD de P2 para P3 apenas no período seco. Quando comparado os valores de P3 com a mediana verificada em P2 não foi observado diferença significativa nos dois períodos estudados. Esse resultado foi reafirmado, quando realizado o tratamento referente ao *Aumento do Tamanho Amostral*.

4.3.3. Nitrato (NO_3^-)

O nitrato variou entre 1,6 em P1 e 59,4 $\mu\text{mol.L}^{-1}$ em P3 durante o período seco e entre 0,4 em P1 e 59,9 $\mu\text{mol.L}^{-1}$ em P3 durante o período úmido (Tabela 7). Ao considerar os valores médios de nitrato, estes indicaram um

aumento de P1 para P2 e P3, sendo em média igual a 33% no período seco e igual a 26% no período úmido, o que sugere, assim como observado para ortofosfato, um efeito pontual de enriquecimento nutricional (eutrofização) causado pelas cidades; desta vez, por nitrato. Entre os pontos a jusante, foi verificado um aumento de nitrato de P2 para P3 no período seco, enquanto no período úmido não foi encontrada diferença estatística.

No *Teste dos Sinais*, a diferença resultante de P2-P1, mostrou um aumento de nitrato de P1 para P2 em ambos os períodos (Apêndice 8.8a). Esse resultado, não foi reforçado pela diferença resultante dos valores de P2 com a mediana de P1 (Apêndice 8.8b), mas foi reafirmado quando se utilizou a técnica do Aumento do Tamanho Amostral (Apêndice 8.8c). No comparativo realizado entre P1 e P3, nota-se um aumento de nitrato de P1 para P3 nos dois períodos. Esse resultado foi reafirmado apenas para o período seco quando verificada a diferença resultante entre os valores do P3 com a mediana de P1, sendo também confirmado quando realizado o tratamento referente ao Aumento do Tamanho Amostral. No comparativo entre os pontos a jusante (P3-P2), foi observado um aumento de nitrato de P2 para P3 no período úmido. Diferentemente, quando se comparou os valores de P3 com a mediana de P2, foi verificado uma diminuição de nitrato de P2 para P3 no período seco. Esse resultado foi reafirmado quando utilizado a técnica do *Aumento do Tamanho Amostral*. As oscilações observadas entre P2 e P3 podem, além do sugestivo efeito das cidades no enriquecimento de nitrato, derivar também ou serem influenciadas pela oxidação de N-amoniacoal à nitrato, ao longo desses trechos fluviais.

4.3.4. Amônio (NH_4^+)

O amônio apresentou valores que variaram no período seco entre 0,2 em P1 e 112,2 $\mu\text{mol.L}^{-1}$ em P2 enquanto no período úmido variaram entre 0,3 em P1 e 56,9 $\mu\text{mol.L}^{-1}$ em P2 (Tabela 7). Tomando como referência os valores médios de amônio, foi observado um aumento significativo de P1 para P2 e P3, sendo em média igual a 580% no período seco e 175% no período úmido. Esses resultados suportam novo exemplo acerca da influência das cidades nas

águas fluviais. Foi verificado um decréscimo dos valores de amônio de P2 para P3, o que pode como sugerido anteriormente, derivar de processos de nitrificação ao longo desses trechos fluviais. Em P3 foram observados valores intermediários em relação a P1 e P2 em ambos os períodos.

No *Teste dos Sinais*, o comparativo realizado entre P1 e P2 no período seco, apresentou um aumento de amônio de P1 para P2, enquanto no período úmido não foi observada diferença entre P1 e P2 (Apêndice 8.9a). No entanto, quando se observou a diferença resultante dos valores do P2 com a mediana do P1, foi possível notar um aumento de amônio de P1 para P2 em ambos os períodos (Apêndice 8.9b). Esse resultado foi confirmado quando aplicado o tratamento do *Aumento do Tamanho Amostral* (Apêndice 8.9c). Já o comparativo realizado entre P1 e P3 não apresentou significância nos dois períodos. Entretanto, no período seco quando se observa a diferença resultante dos valores de P3 com a mediana de P1, observa-se um aumento de amônio de P1 para P3, enquanto no período úmido não foi verificada diferença estatística entre esses pontos. Esse resultado foi reafirmado quando realizado o tratamento referente ao *Aumento do Tamanho Amostral*. Na comparação realizada entre P2 e P3, foi observado um decréscimo dos valores de amônio de P2 para P3 nos dois períodos. Esse resultado é confirmado quando observada a diferença resultante dos valores de P3 com a mediana de P2 e quando aplicado a técnica referente ao *Aumento do Tamanho Amostral* no período úmido.

4.3.5. Nitrogênio Total Dissolvido (ND)

No período seco os valores de ND oscilaram entre um mínimo de 23,8 em P1 e um máximo de 398,9 $\mu\text{mol.L}^{-1}$ em P2 e, no período úmido, variaram entre 33,3 em P1 e 258,7 $\mu\text{mol.L}^{-1}$ em P2 (Tabela 7).

Nos dois períodos amostrados foi verificado aumento significativo de ND de P1 para P2 e P3. Esse aumento foi em média igual a 62% no período seco e igual a 30% no período úmido. Entre pontos a jusante (P2 e P3), não foi observada diferença significativa em ambos os períodos.

O comparativo realizado entre P1 e P2 pelo *Teste dos Sinais*, apresentou um aumento de ND de P1 para P2 em ambos os períodos

(Apêndice 8.10a). Esse resultado foi reafirmado quando se observou a diferença resultante dos valores de P2 com a mediana de P1 (Apêndice 8.10b) e quando utilizado o tratamento do *Aumento do Tamanho Amostral* (Apêndice 8.10c). O comparativo realizado entre P1 e P3 apresentou o mesmo padrão do comparativo realizado entre P1 e P2, isto é, foi verificado um aumento de ND de P1 para P3. Por fim, o comparativo realizado entre os pontos a jusante (P2 e P3), não apresentaram diferença significativa.

4.3.6. Carbono Orgânico Dissolvido (COD)

Os valores de COD variaram entre 0,46, em P1, e 2,41 mg.L⁻¹, em P2, no período seco, e no período úmido entre 0,80, em P1, e 9,02 mg.L⁻¹, em P3 (Tabela 7).

No período seco, foi verificado um aumento dos valores de COD de P1 para P2 e P3, sendo em média igual a ~18%. Os pontos após as cidades (P2 e P3) não apresentaram diferença estatística.

No *Teste dos Sinais*, não foi verificado diferença significativa no comparativo entre P1 e P2 em ambos os períodos (Apêndice 8.11a; Apêndice 8.11b). No entanto, quando realizado o tratamento do *Aumento do Tamanho Amostral* foi observado um aumento dos valores do COD de P1 para P2 no período seco (Apêndice 8.11c), enquanto no período úmido não foi observada significância. O comparativo realizado entre P1 e P3 e entre P2 e P3 não apresentaram diferença estatística.

4.4. Fração Particulada

4.4.1. Fósforo Particulado (PP)

No período seco os valores de fósforo particulado variaram de 0,6 a 7,6 µmol.L⁻¹ em P1 e P2, respectivamente. No período úmido, os valores variaram de 1,2 a 8,4 µmol.L⁻¹ também em P1 e P2, respectivamente (Tabela 7).

Considerando os valores médios, foi verificado o aumento de PP de P1 para P2 e P3, sendo em média igual a 73% no período seco e 22% no período úmido. Entre os pontos a jusante, foi observado um decréscimo dos valores de PP de P2 para P3, de ~27% no período seco, e de ~14% no período úmido.

Além disso, P3 apresentou valores intermediários em relação a P1 e P2 em ambos os períodos (Tabela 7).

No comparativo realizado entre P1 e P2 consequente ao uso do *Teste dos Sinais*, foi verificado um aumento de PP de P1 para P2 nos dois períodos sazonais (Apêndice 8.12a). Esses resultados foram reafirmados quando observada a diferença entre os valores de P2 com a mediana de P1 e quando utilizada técnica do *Aumento do Tamanho Amostral* (Apêndice 8.12b; Apêndice 8.12c). Na comparação realizada entre P1 e P3 foi verificado aumento de PP de P1 para P3 no período seco. No período úmido não houve diferença significativa entre P1 e P3. O mesmo se deu para a diferença entre os valores de P3 com a mediana de P1 e quando utilizada a técnica do *Aumento do Tamanho Amostral*. Foi possível observar na comparação realizada entre P2 e P3 um decréscimo dos valores de PP de P2 para P3 no período seco, enquanto no período úmido não foi verificada diferença significativa. A comparação dos valores de P3 com a mediana de P2 e quando realizado o tratamento do *Aumento do Tamanho Amostral*, também não apresentaram diferença significativa em ambos os períodos.

4.4.2. Nitrogênio Particulado (NP)

Os valores de nitrogênio particulado variaram de 3,4 a 18,8 $\mu\text{mol.L}^{-1}$, respectivamente, em P1 e P2 durante o período seco. No período úmido, os valores do NP oscilaram de 3,6 em P1 a 97,9 $\mu\text{mol.L}^{-1}$ também em P1 (Tabela 7).

No período seco, foi observado um aumento do NP de P1 para P2 e P3, sendo esse aumento em média igual a ~20%. Os pontos a jusante (P2 e P3) não apresentaram diferença significativa. Embora não tenha apresentado diferença significativa os valores de NP entre os pontos no período úmido, foi possível observar um discreto aumento (2%) dos valores do NP de P1 para P2. Entre os pontos a jusante, foi verificado um decréscimo (8%) dos valores de NP de P2 para P3.

Pelo *Teste dos Sinais*, foi possível observar significância no período seco no comparativo realizado entre P1 e P2, isto é, foi verificado aumento

significativo de NP de P1 para P2 (Apêndice 8.13a; Apêndice 8.13b; Apêndice 8.13c). Também foi possível notar um aumento significativo de NP de P1 para P3 no período seco quando observada a diferença resultante dos valores de P3 com a mediana de P1. Por sua vez, no comparativo realizado entre P2 e P3, não foi observada diferença significativa entre estes pontos em ambos os períodos.

4.5. Razões C:N:P

4.5.1. Fração Dissolvida

4.5.1.1. N:P

No período seco, os valores da razão molar $\text{NO}_3^-:\text{PO}_4^{3-}$ na fração dissolvida variaram entre um mínimo de 0,5 e um máximo de 62,1, sendo ambos os valores obtidos em P2. No período úmido, os valores oscilaram entre 1,6 em P1 e 68,5 em P2.

Considerando os valores médios e medianos da razão $\text{NO}_3^-:\text{PO}_4^{3-}$, estes sugerem limitação por P nos pontos antes e após as cidades em ambos os períodos (Tabela 8). Foi verificado um aumento da razão $\text{NO}_3^-:\text{PO}_4^{3-}$ de P1 para P2 e P3 no período seco, sendo em média esse aumento de ~26%. Não foi observada diferença estatística entre os pontos a jusante (P2 e P3). No período úmido, não foi verificada diferença significativa entre os pontos amostrados.

No *Teste dos Sinais*, não foi verificado diferença significativa no comparativo entre P1 e P2 em ambos os períodos (Apêndice 8.14a). No entanto, quando observada a diferença resultante dos valores de P2 com a mediana de P1 (Apêndice 8.14b) e quando aplicado o tratamento do *Aumento do Tamanho Amostral* (Apêndice 8.14c) foi verificado um aumento da razão $\text{NO}_3^-:\text{PO}_4^{3-}$ de P1 para P2 no período seco. Por sua vez, no período úmido não foi observado diferença estatística. No comparativo realizado entre P1 e P3 nota-se o aumento da razão $\text{NO}_3^-:\text{PO}_4^{3-}$ de P1 para P3 no período seco, enquanto no período úmido não foi verificada diferença estatística. Quando observada a diferença resultante dos valores de P3 com a mediana de P1 e quando aplicado o tratamento do *Aumento do Tamanho Amostral*, não foi observado significância nos dois períodos. No que se refere ao comparativo

realizado entre P2 e P3, também não foi possível verificar diferença significativa em ambos os períodos.

4.5.2. Fração Particulada

4.5.2.1. C:N

A razão C:N na fração particulada apresentou valores que variaram entre 3,3 em P2 e 31,6 no P1 durante o período seco, enquanto no período úmido, apresentou valores que oscilaram entre 2,4 em P3 e 15,1 em P1 (Tabela 8). Esses resultados sugerem uma maior contribuição de N por fontes difusas do que por fontes pontuais (cidades). Consistente a essa indicação, no período úmido, vale ressaltar, apenas em P1 foram observadas razões C:N, médias e medianas, <106:16 (sensu Redfield). Entretanto, no período seco, certo enriquecimento pontual de N também pareceu haver como resultado do efeito das cidades nas águas fluviais. Isto é, neste período foi observado um decréscimo significativo de ~11% da razão C:N de P1 para P2. Não foi observada diferença significativa entre P1 e P3 e entre os pontos a jusante (P2 e P3). No período úmido, contrariamente ao observado no período seco, foi possível notar um aumento da razão C:N de P1 para P2 e P3, sendo, em média, de ~11%. Não foi verificada diferença significativa entre os pontos a jusante (P2 e P3).

Tabela 8. Número de observações (n), valores médios e entre parênteses os valores mínimos, medianas e máximos das razões $\text{NO}_3^-:\text{PO}_4^{3-}$ na fração dissolvida e C:N:P na fração particulada, referentes aos 51 pontos amostrados (P1, P2 e P3) no Baixo Paraíba do Sul, RJ, no período seco e úmido. Letra minúscula diferente na mesma linha indica diferença estatística significativa entre os pontos do mesmo período ($p < 0,1$).

Variáveis	Período Seco			Período Úmido		
	Ponto 1 (n=17)	Ponto 2 (n=17)	Ponto 3 (n=17)	Ponto 1 (n=17)	Ponto 2 (n=17)	Ponto 3 (n=17)
N:P Dissolvido	16,7b (1,6-17,8-31,2)	20,7a (0,5-23,4-62,1)	21,3a (2,8-19,7-41,3)	31,0a (1,6-29,4-60,8)	30,4a (2,4-22,2-68,5)	34,1a (2,7-35,0-65,4)
C:N particulado	9,5a (4,9-8,1-31,6)	8,5b (3,3-8,0-30,2)	8,0ab (3,7-8,5-12,1)	6,5b (2,6-6,2-15,1)	7,2a (2,7-7,6-15,0)	7,2a (2,4-7,5-11,8)
C:P particulado	81,4a (42,6-75,0-164,9)	61,6b (23,0-49,2-251,2)	58,5b (34,6-56,9-80,5)	66,8a (26,6-58,1-154,5)	59,7a (13,2-58,8-135,0)	63,5a (27,8-64,8-97,3)
N:P particulado	9,6a (5,1-8,7-18,3)	8,2ab (2,4-7,3-26,9)	7,8b (2,9-7,5-11,3)	13,0a (1,8-11,1-31,3)	10,2b (0,9-8,9-23,1)	11,2b (2,4-9,0-26,4)

No *Teste dos Sinais* não foi verificada diferença significativa entre P1 e P2 em ambos os períodos (Apêndice 8.15a). Esse resultado foi confirmado quando se observou a diferença resultante dos valores de P2 com a mediana de P1 (Apêndice 8.15b). Diferentemente, quando utilizado o tratamento referente ao *Aumento do tamanho Amostral* foi observado um decréscimo da razão C:N de P1 para P2 no período seco, enquanto no período úmido foi possível notar um aumento da razão C:N de P1 para P2 (Apêndice 8.15c). No comparativo realizado entre P1 e P3, foi observado um aumento da razão C:N de P1 para P3 no período úmido, enquanto no período seco não foi verificada significância. Esse aumento relativo de C em relação ao N, pode resultar de certo empobrecimento deste elemento na composição da matéria orgânica lançada aos rios, proveniente das áreas urbanas. A diferença resultante dos valores de P3 com a mediana de P1, não apresentou diferença significativa em ambos os períodos. O comparativo realizado entre P2 e P3 não apresentou diferença significativa em ambos os períodos.

4.5.2.2. C:P

Os valores da razão C:P na fração particulada variaram entre um mínimo de 23 em P2 e um máximo de 251,2, também em P2, durante o período seco. No período úmido os valores oscilaram entre 13,2 em P2 e 154,5 em P1. Por esses dados sazonais, parece haver um importante enriquecimento de P, relativamente ao C, por fontes difusas (Tabela 8).

Considerando os valores médios e medianos, foi possível observar que todos os pontos nos dois períodos estudados apresentaram razão C:P < 106:1 (Tabela 8), sugerindo consistente eutrofização de P ao longo do Baixo Paraíba do Sul. No período seco, foi observado uma significativa diminuição da razão C:P de P1 para P2 e P3, sendo, em média, ~26%. Esses resultados indicam uma importante contribuição de P, relativamente ao C, pelas cidades no período seco. Os pontos a jusante não apresentaram diferença estatística. Apesar dos valores médios da razão C:P não apresentarem diferença significativa entre os pontos amostrados no período úmido, foi possível observar um decréscimo de P1 para P2 e P3, de ~8%.

No *Teste dos Sinais*, não foi observada diferença significativa no comparativo entre P1 e P2 nos dois períodos (Apêndice 8.16a). No entanto, quando observada a diferença resultante dos valores do P2 com a mediana do P1 (Apêndice 8.16b) e quando realizado o tratamento referente ao *Aumento do Tamanho Amostral* (Apêndice 8.16c), nota-se um significativo decréscimo da razão C:P de P1 para P2 no período seco, enquanto no período úmido não foi verificada diferença significativa. No comparativo realizado entre P1 e P3, foi possível observar uma diminuição dos valores da razão C:P de P1 para P3, já no período úmido não foi verificada diferença estatística. O comparativo realizado entre P2 e P3 não apresentou diferença significativa, mas quando se observou a diferença resultante dos valores de P3 com a mediana de P2, foi possível notar no período seco um aumento da razão C:P à jusante de P2, reforçando certo enriquecimento pontual ou localizado de P como um efeito das cidades.

4.5.2.3. N:P

Os valores da razão N:P na fração particulada variaram entre um mínimo de 2,4 em P2 e um máximo de 26,9 em P2 durante o período seco. No período úmido, os valores oscilaram entre 0,9 em P2 e 31,3 em P1 (Tabela 8).

No período seco, foi verificado a redução da razão N:P na fração particulada de P1 para P3, de ~19%. Não houve diferença significativa entre P1 e P2 e entre P2 e P3. No período úmido, nota-se o decréscimo da razão N:P na fração particulada do P1 para o P2 e P3, sendo esse decréscimo, em média, igual ~18%. Não foi observada diferença estatística entre os pontos após às cidades (P2 e P3).

Pelo *Teste dos Sinais*, não foi observada diferença significativa no comparativo realizado entre P1 e P2 (Apêndice 8.17a; Apêndice 8.17b). No entanto, quando aplicado o tratamento referente ao *Aumento do Tamanho Amostral*, nota-se uma significativa diminuição da razão N:P na fração particulada de P1 para P2 no período úmido (Apêndice 8.17c). Não foi observada diferença significativa no comparativo realizado entre P1 e P3 e entre P2 e P3. De um modo geral, analisando o conjunto de testes aplicados

aos valores N:P, verifica-se que os resultados obtidos após o *Aumento do Tamanho Amostral* sugerem uma consistente e importante eutrofização de fósforo pontual, por efeito das cidades, na região do Baixo Paraíba do Sul.

4.6. Variáveis Biológicas

4.6.1. Clorofila-a

Os valores de clorofila-a variaram de 2,4 em P1 a 62,2 $\mu\text{g.L}^{-1}$ também em P1 no período seco, enquanto no período úmido oscilou de 1,0 em P1 a 13,2 $\mu\text{g.L}^{-1}$ também em P1 (Tabela 9).

Tabela 9. Número de observações (n), valores médios e entre parênteses os valores mínimos, medianas e máximos de clorofila-a, referentes aos 51 pontos amostrados (P1, P2 e P3) no Baixo Paraíba do Sul, RJ, no período seco e úmido. Letra minúscula diferente na mesma linha indica diferença estatística significativa entre os pontos do mesmo período ($p < 0,1$).

Variável	Período Seco		
	Ponto 1 (n=17)	Ponto 2 (n=17)	Ponto 3 (n=17)
Chl-a ($\mu\text{g.L}^{-1}$)	11,5a (2,4-9,8-62,0)	8,6a (3,2-7,4-14,2)	8,5a (3,7-7,7-17,8)
	Período Úmido		
	3,6b (1,0-3,0-13,2)	4,9a (1,8-4,2-13,0)	4,1b (1,2-3,9-9,2)

Legenda: Chl-a = clorofila-a.

No período seco, não foi observada diferença significativa entre os pontos. Diferentemente, no período úmido foi observado um aumento dos valores de clorofila de P1 para P2, sendo igual a 36%, e um decréscimo de P2 para P3 igual a 16%. Não foi verificada diferença significativa entre P1 e P3.

No comparativo realizado entre P1 e P2 pelo *Teste dos Sinais*, não foi verificada diferença significativa entre os pontos nos períodos amostrados (Apêndice 8.18a). Entretanto, quando se observa a diferença resultante dos valores de P2 com a mediana de P1 e quando aplicada a técnica referente ao

Aumento do tamanho Amostral, nota-se um aumento dos valores de clorofila de P1 para P2 no período úmido (Apêndice 8.18b; Apêndice 8.18c). Esses resultados foram semelhantes aos observados no comparativo entre P1 e P3, onde não foi constatado diferença entre o P1 e o P3, mas foi verificado o aumento dos valores de clorofila do P1 para o P3 quando observada a diferença resultante dos valores do P3 com a mediana do P1 e quando aplicada a técnica referente ao *Aumento do tamanho Amostral* no período úmido. No comparativo entre P2 e P3, não foi verificado diferença significativa nos dois períodos.

4.6.2. *Escherichia coli*

De um modo geral, foi constatada a presença de *E. coli* (NMP/100mL) em todos os pontos coletados. No período seco, os valores se estenderam entre um mínimo de 178,9 e máximos >2419,6 (que é a saturação do método). No período úmido, o problema da saturação foi contornado diluindo-se as amostras com água ultrapura Milli-Q, e os resultados obtidos variaram entre 246,0 e 48392,0 (Tabela 10).

Tabela 10. Número de observações (n), valores mínimos (Mín.), máximos (Máx.), médias aritméticas (MA) e medianas dos números de *E. coli* (NMP/100mL) nos pontos 1, 2 e 3 e períodos de coleta (seco e úmido) nas águas fluviais na região do Baixo Paraíba do Sul no ano de 2011.

Período	Ponto	N	Mín.	Máx.	MA	Mediana
Seco	1	17	178,9	>2419,6	1155,4	870,4
Seco	2	17	601,5	>2419,6	1858,15	2419,6
Seco	3	17	658,6	>2419,6	1672,0	2419,6
Úmido	1	17	246,0	48392,0	11364,1	8826,0
Úmido	2	17	3872,0	48384,0	26688,0	15402,0
Úmido	3	17	5832,0	48384,0	18178,5	14189,0

Quantitativamente, se tomarmos como referentes os valores mínimos de *E. coli*, estes indicaram um aumento de P1 para P2 e P3, sendo, em média, igual a 252% no período seco e 1872% no período úmido. No período seco o

número de valores saturados variou entre um mínimo de quatro no P1, um máximo de 11 no P2, caindo para nove no P3. Isto sugere um efeito pontual, aditivo ou estimulante das cidades na contaminação fecal das águas fluviais em âmbito proximal (P2) e distal (P3), como estabelecido neste estudo.

Se tomarmos por referência os valores de *E. coli* estabelecidos nas Resoluções CONAMA n° 274/2000 e n° 357/2005; e na Portaria n° 518/2004, os valores médios de *E. coli* nas águas fluviais no período seco poderiam ser classificados como apropriados para consumo humano após tratamento convencional ou avançado, contato secundário e irrigação de culturas arbóreas. Por sua vez, no período úmido os valores médios de *E. coli* suplantaram o limite máximo determinado pela legislação para aquelas destinações (Tabela 10; Tabela 11).

Tabela 11. Padrões bacteriológicos de qualidade da água para diferentes usos de acordo com as legislações ambientais em vigor.

Resolução CONAMA n° 274/2000		
Destinação	Organismos	Padrão Exigido (NMP/100mL)
Balneabilidade	<i>E. coli</i>	Até 200 – Excelente Até 400 - Muito boa Até 800 – Satisfatória >2000 - Imprópria
Resolução CONAMA n° 357/2005		
Destinação	Organismos	Padrão Exigido (NMP/100mL)
• Consumo humano, após tratamento simplificado; • Contato primário; • Proteção das Comunidades Aquáticas • Irrigação;	<i>E. coli</i>	Até 200
• Consumo humano, após tratamento convencional • Contato Primário • Proteção das Comunidades Aquáticas • Balneabilidade;	<i>E. coli</i>	Até 1000
• Consumo humano, após tratamento convencional ou avançado • Contato Secundário • Irrigação de Culturas Arbóreas;	<i>E. coli</i>	Até 2500

Tabela 11. (continuação)

<i>Destinação</i>	<i>Organismos</i>	<i>Padrão Exigido (NMP/100mL)</i>
• Consumo Humano – Potabilidade	Coliformes totais	Ausência
	<i>E. coli</i>	Ausência

Os resultados indicam que 100% das águas fluviais amostradas apresentaram algum grau de contaminação fecal, cujas origens podem derivar de fontes urbanas e rurais. Isto é, teoricamente, processos de contaminação fecal podem integrar influências de esgotos urbanos, rurais e também dejetos derivados de produção animal ao longo das bacias de drenagem. Nesse sentido, é possível que essas influências reflitam a variação de *E. coli* na espacialização dos pontos. Por exemplo, ao se comparar os valores absolutos registrados em P1, P2 e P3 no período seco e úmido, verifica-se que a maioria dos resultados – onde não se verifica um par de valores saturados – indica um efeito de contaminação fecal de origem urbana nas águas fluviais. Essa indicação pôde ser avaliada através do *Teste dos Sinais*. Isto é, o cômputo de sinais positivos foi significativamente maior, considerando um nível de $p < 0,10$, que o cômputo de sinais negativos para as diferenças de *E. coli* derivadas de P2 menos P1 nos dois períodos amostrados (Apêndice 8.19a), sugerindo um aumento de *E. coli* após (P2) as cidades. Esse resultado foi reafirmado a $p < 0,01$, quando realizado o tratamento referente ao *Aumento do Tamanho Amostral* para os dois períodos estudados (Apêndice 8.19b).

No comparativo realizado entre P1 e P3, o valor de p foi significativo apenas no período úmido, indicando um aumento de *E. coli* de P1 em direção a P3 no período úmido. Na situação onde foi efetivada a comparação das amostras emparelhadas (P3-P1) utilizando a técnica do *Aumento do Tamanho Amostral* foi verificada aumento de *E. coli* de montante (P1) a jusante (P3) das cidades em ambos os períodos. Por fim, os comparativos entre P2 e P3, que resultaram em valores de p não significativos, reafirmam certo destaque entre as condições de contaminação fecal fluvial antes e após as cidades. Dessa forma, a partir dessas variações qualitativas e quantitativas de *E. coli*, foi possível diagnosticar um efeito relacional urbano-fluvial de contaminação fecal nas águas investigadas, sendo provavelmente consequente à falta ou

insuficiência de tratamento de esgotos nas cidades associadas à região do Baixo Paraíba do Sul.

4.7. Condições Experimentais – Crescimento biótico

4.7.1. Fração Dissolvida

4.7.1.1. Nitrato

As menores concentrações médias de nitrato no período seco foram encontradas na condição CT7 em P1 (5,7 μM) e as maiores na adição de +N (80,2 μM) em P2. No período úmido os valores médios oscilaram entre 0,5 μM na condição +P e 47,1 μM na condição +N em P3 e P2, respectivamente (Tabela 12).

Tabela 12. Valores médios e intervalos de confiança das concentrações de nitrato referentes às condições experimentais (CT0, CT7, +P, +N, +NP) nos pontos antes (P1) e após (P2 e P3) as 17 cidades situadas na região do Baixo Paraíba do Sul, RJ, nos períodos seco (agosto/2011) e úmido (dezembro/2011).

Nitrato	Período Seco			Período úmido		
Condições	P1	P2	P3	P1	P2	P3
CT0	29,3±9,1	33,1±8,7	40,4±7,5	23,4±7,6	41,6±18,9	35,3±9,4
CT7	5,7±3,0	8,4±3,4	9,0±5,6	1,7±0,8	8,9±11,9	3,2±3,3
+P	9,7±20,0	8,7±11,1	8,8±10,7	0,2±0,1	6,8±13,9	0,5±0,6
+N	76,1±14,0	80,2±12,6	67,9±17,5	37,8±9,7	47,1±19,3	39,6±13,4
+NP	23,6±12,5	44,1±21,2	29,2±14,2	21,2±8,7	34,8±19,2	27,2±11,8

Legenda: CT0 = controle no tempo zero; CT7 = controle no tempo sete; +P = adição isolada de fósforo; +N = adição isolada de nitrogênio; +NP = adição combinada de nitrogênio e fósforo.

A concentração residual de nitrato na condição CT7 foi consistentemente menor que a concentração presente originalmente na água fluvial (CT0) nos três pontos amostrados em ambos os períodos ($p < 0,05$). Esta observação sugere assimilação deste nutriente pelo fitoplâncton e outros microrganismos.

Numericamente, nota-se no período seco que a condição +P em relação ao CT7 promoveu um aumento de nitrato em P1 e P2 neste último caso de apenas 0,3 μM . Já a adição isolada de +N e combinada de +NP mostrou, como esperado, um consistente acréscimo de nitrato nos três pontos

amostrados em comparação ao encontrado em CT7 ($p < 0,05$). Em comparação ao enriquecimento por +N, a adição combinada de +NP mostrou um decréscimo das concentrações de nitrato nos três pontos ($p < 0,05$). Dessa forma, o consumo de nitrogênio, pareceu ser positivamente estimulado pela diminuição da proporção N:P do meio, sugerindo certa limitação por P na condição isolada +N.

No período úmido as concentrações de nitrato não diferiram significativamente entre as condições CT7 e +P (exceto em P1, sendo $p < 0,05$). Entretanto, numericamente nota-se uma redução das concentrações de nitrato na condição +P em referência ao CT7. A condição +N e combinada de +NP mostrou um aumento de nitrato ($p < 0,05$) em comparação ao verificado em CT7 (mas $p > 0,05$ para a condição +NP em P2). Em relação à condição +N, a adição combinada de +NP apresentou um decréscimo dos valores de nitrato nos três pontos, confirmando o observado no ensaio associado ao período seco.

As concentrações médias de nitrato em todas as condições experimentais (CT0, CT7, +P, +N, +NP) não apresentaram diferença estatística ($p > 0,05$) entre os pontos em ambos os períodos.

No entanto, numericamente nota-se no período seco, um aumento de nitrato em P2 em relação ao observado em P1 nas condições CT0, CT7, +N e +NP. Esse aumento foi intensificado em P3, quando comparado ao verificado em P2 nas condições CT0, CT7, +P. Vale destacar que as concentrações de nitrato em P2, na condição +P, diminuíram em relação ao verificado em P1.

No período úmido, foi observado um aumento de nitrato em P2 em comparação ao verificado em P1 e um decréscimo dos valores de nitrato em P3 em comparação ao verificado em P2 em todas as condições experimentais. Nota-se que na condição em que foi adicionado +N em comparação ao CT7 no período seco, foi observado um aumento de nitrato igual a 1235%, ~855% e ~654% em P1, P2 e P3, respectivamente, enquanto no período úmido, esse aumento foi de ~2124% em P1, ~429% em P2 e ~1138% em P3.

4.7.1.2. Amônio

As concentrações médias de amônio no período seco variaram entre um mínimo de 0,5 μM em P3 na condição +P e um máximo de 23,6 μM em P2 na condição controle (CT0). No período úmido, os valores médios variaram entre 0,5 μM na condição CT7 e +P em P3 e 2,1 μM na condição +NP em P2 (Tabela 13).

Tabela 13. Valores médios e intervalos de confiança das concentrações de amônio referentes às condições experimentais (CT0, CT7, +P, +N, +NP) nos pontos antes (P1) e após (P2 e P3) as 17 cidades situadas na região do Baixo Paraíba do Sul, RJ, nos períodos seco (agosto/2011) e úmido (dezembro/2011).

Amônio	Período Seco			Período úmido		
Condições	P1	P2	P3	P1	P2	P3
CT0	5,6±1,7	23,6±18,3	6,0±2,4	1,5±0,3	1,5±0,4	1,4±0,4
CT7	1,6±0,9	2,1±2,5	0,8±0,7	1,3±1,3	0,8±0,5	0,5±0,1
+P	0,6±0,2	2,6±3,8	0,5±0,2	0,6±0,1	0,8±0,5	0,5±0,1
+N	0,9±0,2	2,7±2,3	0,9±0,5	0,7±0,2	1,4±1,1	0,8±0,2
+NP	1,1±0,6	4,6±4,6	1,6±0,9	1,3±0,5	2,1±0,9	1,5±0,6

Legenda: CT0 = controle no tempo zero; CT7 = controle no tempo sete; +P = adição isolada de fósforo; +N = adição isolada de nitrogênio; +NP = adição combinada de nitrogênio e fósforo.

A concentração remanescente de amônio na condição CT7 apresentou um decréscimo em relação à concentração encontrada em CT0 nos três pontos amostrados no período seco ($p < 0,05$) e úmido ($p < 0,05$ apenas em P3). Este resultado, provavelmente, deriva do consumo de amônio pelo plâncton e microrganismos.

Numericamente no período seco, a concentração de amônio na condição isolada de +N e combinada de +NP apresentaram um aumento em P2 e P3, enquanto em P1 a concentração de amônio decresceu em ~44% (+N) e ~31% (+NP) quando comparado a concentração presente em CT7. Esse decréscimo foi ainda maior (~63%) na condição +P em P1, enquanto em P2 os valores de amônio aumentaram, voltando a diminuir (~38%) em P3.

Em referência ao controle (CT7), no período úmido foi possível observar numericamente na condição +P, uma redução igual a ~54% dos valores de amônio no P1, enquanto nos demais pontos (P2 e P3) as

concentrações de amônio não sofreram alteração. Na condição +N, as concentrações de amônio apresentaram uma diminuição de ~46% em P1 e um aumento em P2 e P3 em relação ao CT7. A adição combinada de +NP proporcionou um aumento de amônio em P2 ($p>0,05$) e P3 ($p<0,05$), enquanto em P1 as concentrações de amônio foram iguais à condição CT7.

Espacialmente no período seco não foi observada diferença estatística em P2 em relação ao observado em P1 em todas as condições experimentais ($p>0,05$). Entretanto, no período úmido foi observada uma tendência espacializada de aumento apenas nas condições enriquecidas por +P, +N e +NP. Além disso, numericamente nota-se um decréscimo das concentrações de amônio em P3 quando comparado ao observado em P2 nos dois períodos amostrados. Em relação à condição CT7, a adição de +N no período seco promoveu uma redução de amônio de ~44% em P1 e um aumento igual a ~29% em P2 e de ~13% em P3. No período úmido, foi observado um padrão semelhante ao verificado no período seco, com decréscimo de amônio, de ~46%, em P1, e aumentos deste nutriente, de 75% e 60%, em P2 e P3, respectivamente.

4.7.1.3. Ortofosfato

As concentrações médias de ortofosfato para o período seco variaram entre 0,8 μM (P1) e 2,2 μM (P2), referentes às condições +N e CT0, respectivamente. No período úmido, os valores médios de ortofosfato oscilaram de 0,4 μM na condição CT7 (P1 e P2) e +N (P1, P2 e P3) a 2,3 μM (P3) na condição +P (Tabela 14).

A concentração de ortofosfato obtida na condição CT7 foi menor que a concentração presente na condição CT0 nos três pontos amostrados no período seco e em P2 e P3 no período úmido ($p<0,05$). Essa situação sugere um consumo de P na condição CT7 em relação ao verificado em CT0.

No período seco, a adição de +P, +N e +NP em relação à concentração observada em CT7 não estimulou o consumo de P nos três pontos estudados.

Tabela 14. Valores médios e intervalos de confiança das concentrações de ortofosfato referentes às condições experimentais (CT0, CT7, +P, +N, +NP) nos pontos antes (P1) e após (P2 e P3) as 17 cidades situadas na região do Baixo Paraíba do sul, RJ, nos períodos seco (agosto/2011) e úmido (dezembro/2011).

Ortofosfato	Período Seco			Período úmido		
Condições	P1	P2	P3	P1	P2	P3
CT0	1,6±0,2	2,2±0,7	2,0±0,4	0,7±0,2	1,0±0,2	1,0±0,2
CT7	0,9±0,2	0,9±0,2	0,9±0,1	0,4±0,2	0,4±0,1	0,5±0,1
+P	1,3±0,4	1,0±0,3	1,1±0,2	2,0±0,5	1,8±0,5	2,3±0,6
+N	0,8±0,2	0,9±0,4	0,9±0,1	0,4±0,1	0,4±0,1	0,4±0,1
+NP	1,0±0,3	1,0±0,1	0,9±0,1	1,0±0,3	1,3±0,6	1,3±0,5

Legenda: CT0 = controle no tempo zero; CT7 = controle no tempo sete; +P = adição isolada de fósforo; +N = adição isolada de nitrogênio; +NP = adição combinada de nitrogênio e fósforo.

Semelhantemente, no período úmido em comparação ao CT7 nota-se que a adição de +N, +P e +NP também não estimularam o consumo de P. A adição isolada de +P repercutiu em maiores concentrações de ortofosfato que a condição +N e +NP no período úmido. Isto é, o nitrogênio parece ter estimulado o consumo de P na condição +NP em relação à condição +P. Além disso, o P foi menos requerido no período úmido, talvez, em função da lavagem da bacia pelas chuvas que pareceram levar ao enriquecimento das águas fluviais por aquele nutriente. Como efeito, enquanto no período seco a condição +P apresentou um aumento de ortofosfato igual a ~44% em P1, ~11% em P2 e ~22% em P3 em relação ao controle (CT7), no período úmido esse aumento foi igual a 400%, 350% e 360% em P1, P2 e P3, respectivamente.

Foi constatado no período seco, um aumento de ortofosfato em P2 em comparação ao observado em P1 nas condições CT0 e +N. Contrariamente, nota-se uma redução dos valores de ortofosfato em P2 em relação ao observado em P1 na adição isolada de +P. As demais condições experimentais (CT7 e +NP) não apresentaram variação nas concentrações de ortofosfato entre P1 e P2 ($p>0,05$). Em referência ao observado em P2, em P3 houve um decréscimo dos valores de ortofosfato na condição CT0 e +NP. Entretanto, esse decréscimo não foi observado nas condições CT7, +P e +N ($p>0,05$). No

período úmido, foi observado um aumento de ortofosfato em P2 em relação ao verificado em P1 na condição CT0 e +NP. Opostamente verifica-se uma diminuição de ortofosfato em P2 na adição individualizada de +P. No entanto, nas condições CT7 e +N as concentrações de ortofosfato não apresentaram variação entre P1 e P2 ($p>0,05$). Em P3 apresentou as maiores concentrações de ortofosfato em comparação ao observado em P2 na condição CT7 e +P. Diferentemente, a concentração de ortofosfato permaneceu inalterada entre P2 e P3 nas condições CT0, +N e +NP ($p>0,05$).

4.7.2. Fração Particulada

4.7.2.1. Carbono Orgânico Particulado (COP)

As concentrações médias de COP no período seco variaram de 55,9 na condição CT0 em P1 a 484,0 μM na condição +NP em P2. No período úmido, os valores médios situaram entre um mínimo de 242,4 na condição CT0 em P1 e um máximo de 527,5 μM na condição +NP em P3 (Tabela 15).

Tabela 15. Valores médios e intervalos de confiança do carbono orgânico particulado ($\mu\text{mol.L}^{-1}$) referentes às condições experimentais (CT0, CT7, +P, +N, +NP) nos pontos antes (P1) e após (P2 e P3) as 17 cidades situadas na região do Baixo Paraíba do sul, RJ, nos períodos seco (agosto/2011) e úmido (dezembro/2011).

COP	Período Seco			Período úmido		
Condições	P1	P2	P3	P1	P2	P3
CT0	55,9±14,3	67,0±21,5	64,5±21,6	242,4±99,6	276,3±103,1	266,3±79,2
CT7	288,8±64,6	358,1±66,3	314,7±55,2	425,7±117,2	486,9±81,3	472,9±89,9
+P	306,2±63,7	431,3±55,7	358,3±44,5	423,3±108,8	471,7±93,3	449,5±67,5
+N	286,2±84,9	356,1±67,3	325,2±58,3	432,6±103,2	494,0±68,9	527,3±100,9
+NP	406.6±78,0	484,0±93.2	446,2±75.6	512,3±107.6	495.0±62.8	527,5±79.4

Legenda: CT0 = controle no tempo zero; CT7 = controle no tempo sete; +P = adição isolada de fósforo; +N = adição isolada de nitrogênio; +NP = adição combinada de nitrogênio e fósforo.

Com relação às condições controle, CT7 apresentou uma concentração média de COP significativamente maior que a condição CT0 em ambos os períodos amostrados, exceto em P1 no período úmido ($p>0,05$). Esse resultado indica a presença de um estoque de nutrientes na água fluvial na condição CT0, o que, certamente, permitiu o crescimento biótico observado.

As adições isoladas (+P e +N) e combinadas (+NP) nos três pontos amostrados no período seco não pareceram promover uma variação no crescimento microbiano em relação à condição CT7 ($p>0,05$). A adição combinada de +NP, quando comparada a condição CT7, propiciou algum crescimento microbiano nos três pontos amostrados, sendo, no entanto, apenas significativo em P3 no período seco. Comparativamente às condições +P e +N, a adição combinada de +NP promoveu um aumento das concentrações de COP, sendo estes aumentos maiores no comparativo relacionado à condição +N. Essa observação, embora não suportada por critério de significância estatística, sugere uma maior deficiência de fósforo, do que de nitrogênio, ao crescimento biótico.

De forma semelhante ao descrito para o período seco, a adição isolada de +P e +N e combinada de +NP nos três pontos estudados no período úmido, não apresentaram variação ao crescimento microbiano em comparação a condição CT7 ($p>0,05$). Entretanto, numericamente, nota-se que a adição isolada de +N comparada ao CT7 promoveu um maior crescimento microbiano nos três pontos amostrados, sugerindo, desta vez, alguma limitação de N ao crescimento biótico, planctônico/microbiano. Já as adições individualizadas de +P, contrariamente ao observado para as adições individualizadas de N, não repercutiram em crescimento microbiano, sugerindo nenhuma limitação ao crescimento biótico por este nutriente. Ao contrário, as concentrações médias de COP foram menores que a média observada na condição CT7. A adição combinada de +NP em comparação à condição CT7 promoveu algum crescimento microbiano nos três pontos estudados. Comparativamente às condições +N e +P, a adição de +NP propiciou um crescimento microbiano, embora não significativamente maior ($p>0,05$), consistentemente maior nas situações +P versus +NP. Qualitativamente, estes resultados reforçam certo excedente de P em relação ao N, reforçando ser este último o elemento limitante neste comparativo.

4.7.2.2. Nitrogênio Particulado (NP)

No período seco, as concentrações médias de NP variaram entre um mínimo de 8,6 na condição CT0 em P1 e um máximo de 95,4 μM na condição +N em P3. No período úmido, os valores médios oscilaram entre 30,1 na condição +P em P1 e 69,9 μM na condição +P em P2 (Tabela 16).

Tabela 16. Valores médios e intervalos de confiança do nitrogênio particulado ($\mu\text{mol.L}^{-1}$) referentes às condições experimentais (CT0, CT7, +P, +N, +NP) nos pontos antes (P1) e após (P2 e P3) as 17 cidades situadas na região do Baixo Paraíba do sul, RJ, nos períodos seco (agosto/2011) e úmido (dezembro/2011).

NP	Período Seco			Período úmido		
Condições	P1	P2	P3	P1	P2	P3
CT0	8,6±3,1	10,9±3,6	11,0±5,0	35,1±20,4	43,0±19,1	61,3±46,3
CT7	31,4±4,2	42,3±8,0	51,3±26,3	33,9±12,2	48,0±15,9	39,6±8,0
+P	35,1±5,5	45,7±6,7	81,1±65,7	30,1±10,1	69,9±54,8	36,7±7,0
+N	36,1±8,2	46,1±9,3	95,4±120,1	43,0±12,5	54,1±7,8	57,6±9,9
+NP	53,0±7,9	67,8±11,7	59,5±7,6	60,1±12,9	60,0±7,1	63,0±7,2

Legenda: CT0 = controle no tempo zero; CT7 = controle no tempo sete; +P = adição isolada de fósforo; +N = adição isolada de nitrogênio; +NP = adição combinada de nitrogênio e fósforo.

Ao comparar às condições controle, em CT7 foram observadas as maiores concentrações médias de NP em relação à condição CT0 em ambos os períodos (exceto em P1 e P3 no período úmido).

No período seco, a adição isolada de +P e +N nos três pontos amostrados não contribuíram para o aumento da concentração do NP em relação à condição CT7 ($p>0,05$). Numericamente, em comparação a condição CT7, nota-se que a adição isolada de +P estimulou o aumento de NP nos três pontos amostrados. Já a adição isolada de +N repercutiu em aumentos de NP ainda mais pronunciados do que o observado na condição CT7. Esse aumento de NP foi intensificado na condição combinada de +NP quando comparado à condição CT7 ($p<0,05$) nos pontos amostrados ($p>0,05$ para o P3). Comparativamente a condição +N, a adição de +NP propiciou um aumento das concentrações de NP em ~47% no P1 e ~47 no P2 ($p<0,05$) e uma redução de ~38% no P3. Em relação à condição +P, na adição combinada de +NP foi

constatado um aumento ainda maior de ~51% e ~48% no P1 e P2, respectivamente ($p < 0,05$) e um decréscimo igual a ~27% no P3 ($p > 0,05$).

Assim como verificado para o período seco, a adição isolada de +P e +N nos três pontos estudados não repercutiu no aumento da concentração do NP em comparação a condição CT7 ($p > 0,05$), exceto no P3 em que foi possível notar o aumento do NP na condição +N em relação ao CT7 ($p < 0,05$). Numericamente, em resposta a adição de +P nota-se o decréscimo das concentrações do NP no P1 e P3 e um aumento do NP no P2 em relação à condição CT7, enquanto em resposta a adição do +N foi verificada o aumento do NP nos três pontos amostrados. Já a adição combinada de +NP estimulou de forma intensificada a concentração de NP nos três pontos em comparação ao CT7. Entretanto, a variação entre o CT7 e a condição +NP no P2 não foi, contudo, significativa ($p > 0,05$). Comparativamente a condição +N, numericamente a adição de +NP promoveu o aumento das concentrações de NP em ~40%, ~11% e ~9% no P1, P2 e P3, respectivamente. Em relação à condição +P, a adição de +NP contribuiu para um aumento mais pronunciado de NP ($p < 0,05$), sendo esse aumento igual a ~100% no P1 e ~72% no P3 e um decréscimo igual a ~14% no P2.

As concentrações médias de NP nas condições experimentais (CT0, CT7, +P, +N, +NP) não apresentaram diferença estatística ($p > 0,05$) entre os pontos em ambos os períodos. Numericamente, foi possível observar no período seco em resposta a adição de +N o aumento da concentração do NP em relação ao CT7, sendo esse aumento igual a ~15%, ~9%, ~86% no P1, P2 e P3, respectivamente. O P3 apresentou o maior aumento em relação aos demais pontos em resposta ao enriquecimento por +N. Semelhantemente, no período úmido nota-se o aumento do NP em resposta ao enriquecimento por +N quando comparado ao CT7, sendo esse aumento igual a ~27% no P1, ~13% no P2 e ~45% no P3. Assim como verificado para o período seco, esse aumento foi mais pronunciado no P3.

4.7.3. Razões C:N:P

4.7.3.1. Razão N:P na fração dissolvida

Em relação às condições controle, numericamente o CT7 apresentou a menor razão N:P na fração dissolvida que a condição CT0 nos três pontos no período seco ($p < 0,05$ apenas em P1). A queda da razão N:P foi ainda mais expressiva no período úmido ($p < 0,05$ em P1 e P3), sugerindo um excedente de P (na forma de ortofosfato) ainda mais pronunciado, comparativamente ao N (nitrato+amônio), para o crescimento biótico neste período (Tabela 17).

Tabela 17. Valores médios e intervalos de confiança da razão N:P na fração dissolvida referentes às condições experimentais (CT0, CT7, +P, +N, +NP) nos pontos antes (P1) e após (P2 e P3) as 17 cidades situadas na região do Baixo Paraíba do sul, RJ, nos períodos seco (agosto/2011) e úmido (dezembro/2011).

N:P	Período Seco			Período úmido		
Condições	P1	P2	P3	P1	P2	P3
CT0	19,6±6,0	20,9±6,8	22,7±6,0	35,5±12,8	42,4±12,5	40,5±12,5
CT7	8,1±4,8	11,8±4,4	11,4±8,0	5,8±2,8	21,5±25,7	7,1±4,9
+P	16,1±34,4	12,0±18,6	13,4±17,1	0,2±0,1	3,7±7,6	0,3±0,2
+N	135,1±37,7	123,2±30,0	96,1±36,1	126,6±43,4	124,6±39,0	115,9±48,5
+NP	30,2±17,8	45,9±21,8	30,5±14,0	29,8±15,1	31,4±12,5	26,9±14,2

Legenda: CT0 = controle no tempo zero; CT7 = controle no tempo sete; +P = adição isolada de fósforo; +N = adição isolada de nitrogênio; +NP = adição combinada de nitrogênio e fósforo.

No período seco, a adição isolada de +P não resultou, no entanto, em diminuição da razão N:P em comparação à condição CT7. Por outro lado, como esperado, houve um decréscimo dessa razão na condição +P para o período úmido, sendo igual a ~97%, ~83% e ~96% em P1, P2 e P3, respectivamente, quando comparado ao observado em CT7 ($p < 0,05$ para o P1 e P3). Essa queda pareceu decorrer não somente do próprio acréscimo de fósforo no meio, mas também como consequência de um maior consumo de nitrogênio em relação ao fósforo (Tabela 12). De forma oposta, a adição individualizada de +N em ambos os períodos e pontos amostrados apresentou uma razão N:P dissolvida maior que a condição CT7 ($p < 0,05$). Isto é, a adição de +N resultou no aumento de nitrato (Tabela 12) e não repercutiu no consumo

de fósforo (Tabela 14) em ambos os períodos. Em relação à condição CT7, a adição de +NP mostrou uma mais alta razão N:P, sugerindo uma maior disponibilidade relativa de nitrogênio em relação ao fósforo em ambos os períodos. Os valores da razão situaram-se coerentemente entre a adição de +P e +N isoladas.

Espacialmente os resultados não foram estatisticamente significativos em ambos os períodos amostrados.

4.7.3.2. Razão C:N na fração particulada

A razão C:N na condição CT7 foi maior que a encontrada em CT0 para os três pontos amostrados em ambos os períodos. Esse aumento sugere um empobrecimento de N no meio aquoso. Em referência a condição CT7, nota-se numericamente que a razão C:N na fração particulada, coerentemente, diminuiu em resposta ao enriquecimento de +N nos três pontos em ambos os períodos ($p < 0,05$ apenas para o P3 no período úmido). Esse decréscimo na razão C:N particulado foi ainda mais intensificado na adição de +NP nos períodos seco e úmido (ambos, $p < 0,05$) em comparação ao observado em CT7 (Tabela 18).

Tabela 18. Valores médios e intervalos de confiança da razão C:N na fração particulada referentes às condições experimentais (CT0, CT7, +P, +N, +NP) nos pontos antes (P1) e após (P2 e P3) as 17 cidades situadas na região do Baixo Paraíba do sul, RJ, nos períodos seco (agosto/2011) e úmido (dezembro/2011).

C:N Condições	Período Seco			Período úmido		
	P1	P2	P3	P1	P2	P3
CT0	8,0±1,6	6,6±1,1	7,1±1,5	15,5±6,9	10,9±3,9	13,8±5,7
CT7	8,8±1,0	8,6±0,8	7,9±1,5	15,7±5,2	12,3±2,5	12,4±1,8
+P	8,7±1,3	9,8±1,2	7,9±1,4	15,4±2,1	11,3±2,4	13,1±1,9
+N	7,6±1,0	7,9±0,7	7,7±1,3	10,8±1,1	9,3±0,7	9,2±0,8
+NP	7,6±0,7	7,2±1,0	7,4±0,6	8,6±0,7	8,4±1,0	8,4±0,8

Legenda: CT0 = controle no tempo zero; CT7 = controle no tempo sete; +P = adição isolada de fósforo; +N = adição isolada de nitrogênio; +NP = adição combinada de nitrogênio e fósforo.

Especialmente, assim como observado para a razão N:P na fração dissolvida, os resultados não foram estatisticamente significativos em ambos os períodos amostrados.

4.7.4. Clorofila-a

As concentrações médias de clorofila-a obtidas nos bioensaios realizados durante o período seco variaram entre 4,3 em P2 (CT0) e 280,9 $\mu\text{g L}^{-1}$ em P2 (+NP), enquanto no período úmido variaram entre 3,9 em P1 (CT0) e 171,7 $\mu\text{g L}^{-1}$ em P2 (+NP) (Tabela 19).

Com relação às condições controle no período seco, em CT7 foi possível notar uma concentração média de clorofila-a maior que a condição CT0, com valores iguais a 934%, 2749% e 1947% em P1, P2 e P3, respectivamente. No período úmido, em comparação a condição CT0, CT7 apresentou um aumento de biomassa fitoplanctônica de 862%, 903% e 1167% em P1, P2 e P3, respectivamente. Esses aumentos de clorofila parecem refletir a disponibilidade de certo estoque nutricional nas águas fluviais.

Tabela 19. Valores médios e intervalos de confiança de clorofila-a ($\mu\text{g.L}^{-1}$) referentes às condições experimentais (CT0, CT7, +P, +N, +NP) nos pontos antes (P1) e após (P2 e P3) as 17 cidades pertencentes ao Baixo Paraíba do sul, RJ, em ambos os períodos (seco e úmido).

Clorofila-a	Período Seco			Período úmido		
Condições	P1	P2	P3	P1	P2	P3
CT0	5,0±2,9	4,3±1,9	4,5±1,7	3,9±1,8	6,6±2,7	4,3±1,5
CT7	51,7±17,4	122,5±59,4	92,1±34,0	37,5±14,6	66,2±16,4	54,5±18,9
+P	50,8±16,8	128,8±64,4	95,2±27,3	46,4±20,9	65,0±18,6	53,8±25,3
+N	65,3±25,9	131,6±62,1	108,2±32,5	108,0±38,4	120,9±35,5	127,2±41,5
+NP	242,5±38,3	280,9±49,0	256,9±47,0	154,5±42,2	171,7±39,6	162,2±45,4

Legenda: CT0 = controle no tempo zero; CT7 = controle no tempo sete; +P = adição isolada de fósforo; +N = adição isolada de nitrogênio; +NP = adição combinada de nitrogênio e fósforo.

As adições individualizadas de +P (5 $\mu\text{M PO}_4^{3-}$) e +N (80 $\mu\text{M NO}_3^-$) nos três pontos amostrados no período seco não propiciaram uma variação consistente de biomassa em relação à condição CT7 ($p>0,05$), sugerindo nenhuma clara limitação individualizada, nem por N nem por P. Entretanto,

embora a variação entre CT7 e +N nos três pontos estudados não tenha sido significativa, nota-se um pequeno estímulo ao crescimento de biomassa fitoplanctônica nos três pontos amostrados no período seco na adição de +N, em comparação ao observado em CT7 na condição +P. Nesse mesmo período, a adição combinada de +NP repercutiu em aumentos de biomassa fitoplanctônica em P1, P2 e P3 sendo respectivamente 369%, 129% e 179% maiores do que encontrado na condição CT7 ($p<0,05$). Comparativamente ao +N, a adição de +NP propiciou um aumento das concentrações de clorofila-a em ~271%, ~113% e ~137% em P1, P2 e P3, respectivamente ($p<0,05$). Consistentemente, a adição de +NP comparada à condição +P, propiciou um aumento de biomassa ainda mais claro de ~377% no P1, ~118% no P2 e ~170% no P3 ($p<0,05$). Essas observações sugerem algum excedente de P em relação ao N na disponibilidade destes nutrientes ao requerido para o crescimento fitoplanctônico.

O mesmo padrão de aumento e diminuição de biomassa fitoplanctônica encontrado para o período seco foi observado para o período úmido, reforçando haver, comparativamente ao P, uma menor disponibilidade nutricional de N ao crescimento fitoplanctônico nas águas fluviais nos dois períodos estudados.

No período úmido, a adição isolada de +P nos três pontos estudados não repercutiu em aumento de biomassa fitoplanctônica em comparação a condição CT7, o que mostra que essas águas fluviais não são limitadas por este elemento. Já a adição isolada de +N comparada ao observado em CT7 promoveu um aumento de biomassa fitoplanctônica nos três pontos amostrados ($p<0,05$). Esse resultado reforça a indicação de que o N, e não o P, atua como elemento limitante ao crescimento fitoplanctônico. A situação de estímulo foi intensificada quando utilizado o uso combinado de +NP ($p<0,05$). O aumento de clorofila-a no tratamento referente à adição combinada de +NP foi igual 312%, ~159% e ~198% em P1, P2 e P3, respectivamente em relação ao observado em CT7 (Tabela 19). Além disso, numericamente a condição combinada (+NP) em comparação a condição +N ($p>0,05$) apresentou um

aumento na biomassa fitoplanctônica igual a ~43%, ~42% e ~28% em P1, P2 e P3, respectivamente.

Quando comparada com a condição +P ($p < 0,05$), a adição de +NP apresentou uma resposta de aumento de biomassa fitoplanctônica ainda mais clara com acréscimos de ~233%, ~164% e ~201% em P1, P2 e P3, respectivamente. Elser *et al.* (2007) observaram que nos enriquecimentos combinados de +N e + P, o crescimento fitoplanctônico foi maior do que em adições isoladas destes nutrientes, sugerindo certa reciprocidade e estímulo fisiológico por dessa interação estequiométrica.

5. Discussão

Variações físico-químicas e biológicas observadas em águas naturais, assim como em sistemas ambientais em geral, estão associadas a variações espaciais e temporais (Lubos & Japos, 2010). Muitas vezes, essas variações refletem não somente causas naturais, mas também causas antropogênicas, com efeito sobre as condições e os recursos ecossistêmicos. Essa concepção relacional foi considerada no presente estudo. Isto é, aqui objetivou analisar possíveis influências de cidades sobre águas fluviais, considerando dois períodos sazonais naturais, seco e úmido. Inicialmente, se apresenta um enfoque estratégico que compara variações ambientais pontuais, antes e após 17 cidades. Entretanto, por uma análise mais ampla e complementar, pareceu ser também possível sugerir certa influência de fontes alóctones difusas na área de estudo. Por exemplo, comparando-se os conjuntos de valores sazonalmente agrupados, úmido e seco, foi possível verificar variações no aporte de nutrientes às águas fluviais. Dessa forma, enriquecimentos absolutos de P e N e enriquecimentos relativamente mais altos de P em relação ao observado para N foram evidenciados no período úmido.

A influência de cidades nas águas fluviais foi percebida em função dos comparativos entre os valores registrados em P2 e P3 relativamente ao referenciado em P1. Para uma maior consistência numérica, estatística, os dados foram agrupados e, dessa forma, certos padrões de variação foram diagnosticados. Por essa abordagem, se constituiu um foco mais regionalizado, associado ao comportamento médio ou geral das 17 cidades investigadas na região do Baixo Paraíba do Sul, em detrimento de uma precisão geográfica individualmente municipalizada. Isto é, foi dada uma menor ênfase local e uma maior ênfase regional às variações observadas. Também em um sentido regionalizado, outros estudos reportam alterações nas características físico-químicas e biológicas de águas fluviais associadas a trechos ou bacias mais urbanizadas (Karn & Harada, 2001; Silva & Sacomani, 2001; Carvalho et al., 2004; Bollmann & Edwiges, 2008; Blume et al., 2010; Razmkhah et al., 2010; Upadhyay et al., 2011; Alves et al., 2012). Essas observações reforçam a importância relacional entre áreas urbanas e a hidroquímica fluvial. Neste

estudo, esse tipo de avaliação foi circunstanciado, em sua grande maioria, a cidades de pequeno porte. Essa situação de amostragem pode afetar a detecção de efeitos relacionais urbanos-fluviais e, portanto, os resultados integrados. Por exemplo, diversos estudos (Morgan *et al.*, 2007; Bollmann & Edwiges, 2008; Blume *et al.*, 2010; Alves *et al.*, 2012; Del Arco *et al.*, 2012) mostram que o aumento da densidade populacional corresponde a queda da qualidade das águas fluviais. Embora não observada essa relação em nosso estudo, foi possível diagnosticar certa influência urbana no sistema fluvial.

Dentre as variáveis avaliadas no período seco, amônio e fósforo particulado (Tabela 7) foram as mais sensíveis ao objeto de pesquisa, enquanto no período úmido se pode destacar amônio (Tabela 7) e coliformes fecais (representada por *Escherichia coli*) (Tabela 10). Considerando os valores das variáveis destacadas em associação aos períodos citados, observam-se maiores valores em P2 do que em P1. Variações relacionadas a efeitos de influência urbana na hidroquímica fluvial foi também verificada por Silva & Sacomani (2001) na cidade de Pardinho, no rio Pardo, em São Paulo e por Carvalho *et al.* (2004) no rio Ubá, na cidade Homônima em Minas Gerais. No Brasil essa situação, muito provavelmente, está relacionada ao lançamento de esgotos das cidades diretamente nos rios, indicando níveis relativamente altos de contaminação. Entre os pontos a jusante (P2 e P3) foi possível observar uma sensível melhoria da qualidade das águas de P2 em direção a P3 (ponto mais distante da mancha urbana), que pode estar associado a processos naturais de autodepuração das águas e a um maior distanciamento das áreas urbanizadas. Situação semelhante foi reportada no trabalho realizado por Machado *et al.*, 2005. Segundo os autores, essa sensível melhoria foi observada também no rio Paraibuna em Juiz de Fora (MG) em função da menor densidade de ocupação, com redução do lançamento de esgotos urbanos e aumento natural do volume do rio a jusante, o que aumenta sua capacidade de diluição e ainda, o trecho era muito encachoeirado, o que favorece a reoxigenação e a autodepuração de suas águas.

Temporalmente, nota-se que as concentrações de amônio (Tabela 7) foram maiores no período seco, indicando uma provável fonte associada à

entrada de rejeitos sanitários que sofreram pouco efeito da diluição devido às baixas vazões. Esse resultado difere do apontado por Ovalle *et al.* (2013), que observaram concentrações consistentemente elevadas de amônio no rio Paraíba do Sul durante o período úmido. Com relação a *E. coli* (Tabela 10), os maiores valores foram obtidos no período úmido. Essa alta contaminação na estação chuvosa pode estar associada ao escoamento superficial que carrega excretas de origem animal para as águas fluviais (Amaral *et al.*, 2003; Blume *et al.*, 2010).

No que se refere às principais fontes antrópicas de contaminação fecal e de nutrientes na área de estudo, é possível destacar a falta ou inadequação de saneamento urbano, também os subprodutos excretados e derivados da produção de gado leiteiro e de corte, e os subprodutos decorrentes da indústria sucroalcooleira e da agricultura.

Em termos de valores absolutos, as concentrações de *E. coli* reportadas neste estudo (frequentemente superiores ao máximo de detecção do método utilizado), sugerem um grau de contaminação fecal relativamente elevado, como frequentemente observado em países menos desenvolvidos (Pathak *et al.*, 1993; Karn & Harada, 2001; Silva & Sacomani, 2001; Carvalho *et al.*, 2004; Vasconcellos *et al.*, 2006; Djuikom *et al.*, 2006; Wutor *et al.*, 2007; Massoud, 2012). Situações de contaminação fecal fluvial são também reportadas em países desenvolvidos (Gannon & Busse, 1989; George *et al.*, 2001; Kirschner *et al.*, 2009; Farnleitner *et al.*, 2010; Amirat *et al.*, 2012; Daly *et al.*, 2013). Entretanto, em função dos maiores investimentos em soluções de saneamento, quando presente, as concentrações *E. coli* tendem a ser relativamente, ou comparativamente, mais baixas. Essa situação parece se refletir nos critérios adotados e referidos para classificar a baneabilidade de águas doces.

No Brasil, comparativamente a outras unidades geopolíticas mais desenvolvidas como Europa, Austrália e Estados Unidos, a referência de valor máximo de *E. coli* (NMP/100 mL) apropriada ao banho de águas doces é de quatro a oito vezes maior (Tabela 20). Apesar dessa menor rigidez, os

resultados sugerem que as águas fluviais na sub-bacia do Paraíba do Sul sejam, ainda assim, frequentemente classificadas como impróprias ao banho.

Tabela 20: Valores de *Escherichia coli* (NMP/100 mL) referidos como máximos permitidos para a balneabilidade de águas doces em algumas unidades geopolíticas.

Unidade geopolítica	<i>E. coli</i> (NMP/100mL)	Referências
Europa	100	ECE, 2011
Austrália	150	ANZEEC, 2000
EUA	200	USEPA, 1986
Brasil	800	CONAMA 274, 2000

Com relação à contaminação fecal de origem rural, vale dizer que o número integrado de cabeças de gado nos 17 municípios estudados, cerca de 890.000 (IBGE, 2010c), é semelhante ao número de habitantes somados nas 17 cidades. Se linearmente projetarmos a produção fecal destes animais (50 kg de esterco semisólido/dia) como sendo em média ~220-vezes a produzida por um ser humano adulto (0,227 kg/dia) (<http://large.stanford.edu/courses/2010/ph240/cook2/>), o montante resultante equivaleria ao produzido por 195 milhões de indivíduos adultos! Embora essa estimativa possa ser muito variável tanto para os seres humanos como para os diversos tipos de gado, em função de aspectos genéticos, volume e qualidade dos alimentos ingeridos e condições ambientais (e.g., temperatura, período seco/úmido), mesmo uma quarta parte dessa projeção já seria relevante em termos de potencial de contaminação fecal (Weiss & St-Pierre, 2010). O lançamento de esgotos urbanos nas águas dos rios, como ocorrente nas cidades investigadas, constitui outro tipo de fonte, neste caso, pontual, de nutrientes e de contaminação fecal.

Nesse sentido, a presença de *E. coli* e de nutrientes (fração particulada e dissolvida) em todas as amostras de água fluvial, certamente, resulta e integra esses dois tipos de fontes, difusa (rural) e pontual (urbana), não sendo possível estabelecer com precisão a contribuição individual de cada tipo de fonte ao longo da bacia. Isto é, considerando o *continuum* e os fluxos fluviais de montante para jusante, é certo que ambas as fontes, rural e urbana, se

misturem ao longo da bacia. Apesar de haver certa sobreposição das contribuições relativas dessas fontes para as águas fluviais investigadas, tem termos médios, os resultados permitiram destacar um efeito pontual das cidades sobre as águas fluviais.

O desenvolvimento de projetos e programas de pesquisa e de monitoramento ambiental, considerando diferentes trechos de bacias, mais ou menos urbanizadas, numa escala ou resolução geopolítica de municípios representa um base métrica relativamente precisa para se criar um mapeamento responsivo e reflexivo à gestão de cada município, com efeito regional e nacional. Complementarmente, a implementação de programas de gerenciamento nos parece também importante para reverter a situação de degradação das águas naturais, pois constituem mecanismos orientadores, que trazem em seus princípios básicos, normas e diretrizes para o desenvolvimento sustentável, tendo como premissa à utilização racional, conservação dos recursos naturais e a melhoria da qualidade da água para captação e tratamento.

Embora exista tecnologia suficiente para o estabelecimento de uma ampla e acessível rede de informação hidrográfica-ambiental, aparentemente, ainda há carência de dados sistematizados e uniformizados para avaliação de possíveis impactos do sistema urbano-municipal em águas naturais ao longo das bacias de drenagem no território nacional. Desta forma, a estratégia de obtenção de informação urbano-fluvial adotada no presente estudo, embora aqui utilizada de forma agrupada, se mostrou importante para a consecução de um diagnóstico ambiental, devendo subsidiar informação útil ao manejo e à conservação dos sistemas fluviais. Em perspectiva, acreditamos que este tipo de estudo poderá ser ampliado e desenvolvido em toda a bacia do rio Paraíba do Sul, a fim mapear numa escala municipal a situação de degradação atual, abrangendo desde a nascente do RPS (São Paulo) até sua foz (Rio de Janeiro).

5.1. Experimentos de adição de nutrientes em bioensaios

Na literatura, existem muitos estudos abordando a limitação de nutrientes ao crescimento fitoplanctônico via bioensaios (Cain *et al.*, 1979; Ram & Plotkin, 1983; Hecky & Kilham, 1988; Elser *et al.*, 1990; Beardall *et al.*, 2001; Lagus *et al.* 2004; Louro, 2011). Estes por sua vez, constituem uma ferramenta muito valiosa no monitoramento das águas naturais, pois é considerada uma metodologia sensível, apresenta resultados rápidos, fácil de trabalhar e não é custosa (Beardall *et al.*, 2001).

Os bioensaios podem ser experimentos de enriquecimento de nutrientes (Elser *et al.*, 1990); onde um ou mais nutrientes são adicionados em um volume pré-determinado de água, havendo um acompanhamento do crescimento de organismos em geral (Hecky & Kilham, 1988; Beardall *et al.*, 2001). Caso haja um estímulo ao crescimento após a adição do(s) nutriente(s), é um indicativo de que o nutriente está sendo limitante ao crescimento fitoplanctônico.

5.1.1. Respostas do fitoplâncton às adições de nutrientes

A perturbação dos ciclos biogeoquímicos do N e P afeta a estrutura e o funcionamento dos sistemas ecológicos. Globalmente, estima-se que as perturbações antropogênicas tenham amplificado a disponibilidade de nutrientes nitrogenados e fosfatados em cerca de 100 e 400% após a revolução industrial (Falkowski, 2000).

As alterações antropogênicas nos fluxos de N e P têm refletido em mudanças de paradigma em relação à norma de limitação de N em ambientes marinhos e de P em águas continentais (Hecky & Kilham, 1988; Philips *et al.*, 2002; Rabalais, 2002; Elser *et al.*, 2007; Paerl, 2009).

No presente estudo, os resultados obtidos nos bioensaios em ambos os períodos amostrados (seco e úmido) indicaram que o N, comparativamente ao P, é o nutriente mais limitante ao crescimento fitoplanctônico, como sugerido pelo aumento de clorofila-a quando adicionado individualmente o nitrato em comparação as adições isoladas de fósforo (Tabela 21), provavelmente em decorrência do enriquecimento de P, que possivelmente está relacionado aos

usos da terra (ex. ligados à pecuária e agricultura), à inundação das áreas marginais que promovem a entrada de material em decomposição depositados nestas áreas, bem como a lixiviação dos solos. Porém, as melhores respostas em relação à adição dos nutrientes foram observadas na condição +NP, evidenciando um efeito sinérgico proporcionando maior crescimento fitoplanctônico. Elser *et al.* (2007) relataram que o enriquecimento simultâneo por N e P, produz respostas positivas fortemente sinérgicas, isto é, os enriquecimentos combinados de +N e + P apresentaram crescimento fitoplanctônico maiores comparados às adições isoladas de N e P.

Tabela 21. Variações das concentrações médias encontradas nas condições de bioensaios e as condições naturais relativos às diferenças (crescimento ou consumo de biomassa) das condições CT7, +N, +P e +NP com a condição controle CT0.

Variáveis	CT7-CT0	P-CT0	N-CT0	NP-CT0
Clorofila-a ($\mu\text{g.L}^{-1}$)	65,99	68,57	105,42	206,68
C particulado ($\mu\text{mol.L}^{-1}$)	229,14	244,64	241,5	316,54
N particulado ($\mu\text{mol.L}^{-1}$)	12,78	21,26	27,07	32,27
NO_3^- ($\mu\text{mol.L}^{-1}$)	-27,88	-27,95	22,24	-4,13
NO_2^- ($\mu\text{mol.L}^{-1}$)	0,21	-0,01	0,88	0,72
NH_4^+ ($\mu\text{mol.L}^{-1}$)	-5,42	-5,65	-5,39	-4,55
PO_4^- ($\mu\text{mol.L}^{-1}$)	-0,77	0,16	-0,81	-0,35

Numerosos estudos demonstraram que os ambientes aquáticos estão sujeitos ao enriquecimento de nutrientes em função da urbanização (Turner *et al.*, 2006; Yasuhara *et al.*, 2007; Savage *et al.*, 2010). Por exemplo, o estuário Delaware, localizado nos Estados Unidos é fortemente urbanizado, com elevadas concentrações de fósforo a partir de entradas industriais e municipais (Lebo & Sharp, 1993). O rio Chao Phraya situado na Tailândia é muito contaminado com altíssima concentração de nutrientes originadas de atividades industriais, agrícolas e domésticas em Bangkok (Dulaiova *et al.*, 2006). Segundo Matzinger *et al.* (2007) o lago Ohrid localizado na Europa está claramente em processo de eutrofização, sendo a razão mais provável para a tal situação, o aumento das fontes domésticas devido à crescente população.

De forma semelhante, no tributário Patuxent situado nos Estados Unidos, o esgoto é apontado como uma das principais causas do aumento de nutrientes (Fisher *et al.*, 2006). Já Mallin *et al.* (2006), observaram que a urbanização atrelada ao uso da terra (uso de fertilizantes na agricultura) contribuiu para o aumento da concentrações de nutrientes (N e P) em rios, lagos e corpos d'água da Carolina do Norte, resultando em hipoxia desses corpos hídricos. Isto corrobora com os resultados encontrados por Turner *et al.* (2006) no estuário de Porto Charlotte na Flórida (Tabela 22).

Tabela 22. Resumo de alguns estudos mostrando o local, tipo de aporte, clima e tipo de ambiente de aquático sujeito ao enriquecimento de nutrientes.

Local	Tipo de aporte	Clima	Tipo de ambiente	Autores
EUA	esgoto	temperado	estuário	Lebo & Sharp (1993)
Tailândia	agrícola e esgoto	tropical	rio	Dulaiova <i>et al.</i> (2006)
EUA	agrícola e esgoto	temperado	rios e lagos	Mallin <i>et al.</i> (2006)
EUA	esgoto	temperado	estuário	Fisher <i>et al.</i> (2006)
EUA	agrícola	temperado	estuário	Turner <i>et al.</i> (2006)
Europa	esgoto	temperado	lago	Matzinger <i>et al.</i> (2007)

Além da urbanização e o uso da terra (pecuária e pastagem), a ausência de chuvas em uma determinada região pode contribuir para emergir os efeitos da eutrofização. Por exemplo, em 2002, no rio Paraíba do Sul, o efeito cumulativo de uma sequência de anos com precipitação negativa (abaixo da média), induziu uma situação crítica durante o período de baixa vazão, ocorrendo o surgimento de grandes áreas de sedimentação que resultou na fragmentação do canal fluvial em um mosaico de lagos eutróficos interligados com características lênticas, condição ideal que deu origem a floração de cianobactérias (*Anabaena*), que comprometeu o fornecimento de água para quase 200.000 habitantes do município de Campos dos Goytacazes-RJ por vários dias (Ovalle *et al.*, 2013).

Desta forma, enriquecimento das águas naturais pelos nutrientes, especialmente nitrogênio e fósforo, é razão de preocupação, sendo associado a algumas possíveis deteriorações ambientais, como o aumento da biomassa

fitoplanctônica e mudança na composição de espécies, com predomínio de espécies tóxicas, como por exemplo, as cianobactérias (Smith *et al.*, 1999; Marques *et al.*, 2003; Howarth & Marino, 2006; Caraco *et al.*, 2006; Turner *et al.*, 2006), dentre outras.

O aumento desproporcional das concentrações de N e P em relação a ótimos fisiológicos resulta na alteração do balanço estequiométrico entre estes nutrientes (Rabalais, 2002). Deste modo, as respostas do crescimento fitoplanctônico dependem, além da disponibilidade destes nutrientes no meio, da proporção entre estes (Redfield, 1958).

A razão N:P de 16:1 proposta por Redfield (1958) tem sido sugerida como razão ótima para o crescimento fitoplanctônico. É um termo médio, no entanto, não abrangendo diferenças que ocorrem entre as espécies em relação aos nutrientes, como por exemplo, as estratégias de captação, assimilação e capacidade de estocar, e também diferentes requerimentos de nutrientes (Hecky & Kilham, 1988; Lagus *et al.*, 2004). Contudo, desvios na razão de Redfield têm sido utilizados como indicação de limitação nutricional, ou seja, o nutriente fornecido em menor concentração torna-se limitante ao crescimento fitoplanctônico (Turner *et al.*, 2003). Em outras palavras, quando um sistema possui uma razão N:P acima ($>16:1$) e abaixo ($<16:1$) da proposta por Redfield, assume-se que o crescimento fitoplanctônico seja limitado por P e N, respectivamente (Bothwell, 1985; Stelzer & Lamberti, 2001; Vidal *et al.*, 2003).

Vale ressaltar que nas águas fluviais do Baixo Paraíba do Sul (condição CT0) em ambos os períodos estudados, foi observada uma razão $N:P > 16$ (Tabela 17), sugerindo limitação por P. Entretanto, neste estudo foi verificada limitação nutricional mais acentuada por N e minimamente por P. Alguns estudos (Fisher *et al.*, 2006; Schaefer & Alber, 2007) apontam que o aumento das populações urbanas têm sido correlacionados com o aumento de fósforo nas bacias hidrográficas, resultando em menores razões N:P. No rio Altamaha, a razão N:P foi menor que a razão de Redfield 16:1, sugerindo limitação por N (Schaefer & Alber, 2007).

Entretanto, estudos indicam que ecossistemas aquáticos localizados próximos a culturas agrícolas tendem a apresentar alta razão N:P devido a

utilização de fertilizantes com altas concentrações de nitrogênio e baixas concentrações de fósforo. Souza (2007), encontrou uma alta razão N:P (N:P=58), no rio Paraíba do Sul localizado na cidade de Campos dos Goytacazes-RJ, com predomínio da agricultura extensiva, principalmente o cultivo de cana-de-açúcar (AGEVAP, 2012). Enquanto, corpos d'água localizados próximos a pastos utilizados principalmente para pecuária, tendem a apresentar baixa razão N:P (Downing & McCauley, 1992; Kosten *et al.*, 2009), devido ao estrume do gado ser relativamente rico em fósforo. Esse resultado corrobora com o encontrado por Silva (2012). No citado estudo a autora observou uma baixa razão N:P (N:P=11) próximo a áreas de pastagens na bacia do rio Imbé-RJ.

6. Conclusões

A estratégia adotada neste estudo, a qual comparou variações ambientais pontuais, antes e após 17 cidades foi sensível para verificar a existência da relação urbano-fluvial. Entretanto, por uma análise mais ampla e complementar, pareceu ser também possível sugerir certa influência de fontes alóctones difusas na área de estudo. Comparando-se os conjuntos de valores sazonalmente agrupados, úmido e seco, foi possível verificar variações no aporte de nutrientes às águas fluviais. Dessa forma, enriquecimentos absolutos de P e N e enriquecimentos relativamente mais altos de P em relação ao observado para N foram evidenciados no período úmido.

No presente estudo, as águas fluviais do Baixo Paraíba do Sul, RJ mostraram a indicação de que o N, e não o P, atua como elemento limitante ao crescimento fitoplanctônico nos dois períodos estudados. Desta forma, a redução da entrada de fósforo nas águas fluviais do Baixo Paraíba do Sul pode ser considerada uma importante medida de manejo para a conservação deste sistema.

7. Referências Bibliográficas

AGEVAP - Associação Pró-Gestão das Águas da Bacia Hidrográfica do Rio Paraíba do Sul. (2006) Plano de Recursos Hídricos da Bacia do Rio Paraíba do Sul – Resumo Diagnóstico dos Recursos Hídricos, Relatório Final. Novembro, 201p.

AGEVAP - Associação Pró-Gestão das Águas da Bacia Hidrográfica do Rio Paraíba do Sul. (2012) Relatório de situação da região hidrográfica do Baixo Paraíba do Sul 2011. Campos dos Goytacazes, 49p.

Alves, I. A. C.; El-Robrini, M.; Santos, M. L. S.; Monteiro, S. M.; Barbosa, L. P. F. & Guimarães, J. T. F. (2012) Qualidade das águas superficiais e avaliação do estado trófico do Rio Arari (Ilha de Marajó, norte do Brasil). *Revista Acta Amazônica*, 42(1): 115-124.

Amaral, S. B.; Filho, A. N.; Rossi Junior, O. D.; Ferreira, F. L. A. & Barros, L. S. S. (2003) Água de consumo humano como fator de risco à saúde em propriedades rurais. *Revista de Saúde Pública*, 37(4): 510-514.

Amirat, L.; Dirk, W.; Abuknesha, R. A. & Price, R. G. (2012) *Escherichia coli* contamination of the river Thames in different seasons and weather conditions. *Water and Environment Journal*, 26: 482-489.

ANEAM - Associação Nacional dos Engenheiros Ambientais. Disponível em:< <http://aneam.org.br/noticias/destaque/648-ibge-apresenta-ranking-dos-10-rios-mais-poluidos-do-brasil>>. Acesso em: março de 2014.

ANZECC. Australia and New Zealand Environment and Conservation Council 2000. Australian and New Zealand Guidelines for Fresh and Marine Water Quality. National Water Quality Management Strategy. Canberra, 215p.

Beardall, J.; Young, E. & Roberts, S. (2001) Approaches for determining phytoplankton nutrient limitation. *Aquatic Sciences*, 63: 44-69.

Biggs, T. W.; Dunne, T.; Domingues, T. F. & Martinelli, L. A. (2002) Relative influence of natural watershed properties and human disturbance on stream solute concentrations in the southwestern Brazilian Amazon basin. *Water Resources Research*, 38(8), p.16.

Blume, K. K.; Macedo, J. C.; Meneguzzi, A.; Silva, L. B.; Quevedo, D. M. & Rodrigues, M. A. S. (2010) Water quality assessment of the Sinos River, Southern Brazil. *Braz. J. Biol.*, 70(4): 1185-1193.

Bollmann, H. A. & Edwiges, T. (2008) Avaliação da qualidade das águas do Rio Belém, Curitiba-PR, com o emprego de indicadores quantitativos e perceptivos. *Eng. sanit. ambient.*, 13(4): 443-452.

Bothwell, M. L. (1985) Phosphorus limitation of lotic periphyton growth rates: An intersite comparison using continuous-flow troughs (Thompson River system, British Columbia). *Limnol. Oceanogr.*, 30: 527-542.

Cain, J. R.; Klotz, R. L.; Trainor, F. R. & Costello, R. (1979) Algal assay and chemical analysis: a comparative study of water quality assessment techniques in a polluted river. *Environmental Pollution*, 19(3): 215-224.

Caraco, N. F.; Cole, J. J. & Strayer, D. L. (2006) Top-down control from the bottom: Regulation of eutrophication in a large river by benthic grazing. *Limnol. Oceanogr.*, 51: 664-670.

Carvalho, C. F.; Ferreira, A. L. & Stapelfeldt, F. (2004) Qualidade das águas do ribeirão Ubá-MG. *Revista da Escola de Minas*, 57(3): 165-172.

CEIVAP - Comitê de Integração da Bacia Hidrográfica do Rio Paraíba do Sul. (2014a) Disponível em: <<http://www.ceivap.org.br/geoambientais.php>> lido Acesso em: abril de 2014.

CEIVAP - Comitê de Integração da Bacia Hidrográfica do Rio Paraíba do Sul (2014b) Disponível em: <<http://www.ceivap.org.br/socioambientais.php>> Acesso em: abril de 2014.

CEIVAP - Comitê de Integração da Bacia Hidrográfica do Rio Paraíba do Sul (2014c) Disponível em: <<http://www.ceivap.org.br/usoagua.php>> Acesso em: abril de 2014.

CEIVAP - Comitê de Integração da Bacia Hidrográfica do Rio Paraíba do Sul. (2009) Plano de revitalização da bacia hidrográfica do rio Barra Mansa. Rio de Janeiro, 24p.

CONAMA - Conselho Nacional de Meio Ambiente Resolução n. 357, de 17 de março de 2005. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. Diário Oficial da República Federativa do Brasil. Brasília, 2005.

CONAMA. Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução n. 274, de 29 de novembro 2000. Dispõe sobre a balneabilidade. Diário Oficial da República Federativa do Brasil. Brasília, 2000.

Daly, E.; Kolotelo, P.; Schang, C.; Osborne, C. A.; Coleman, R.; Deletic, A. & McCarthy, D.T. (2013) *Escherichia coli* concentrations and loads in an urbanised catchment: The Yarra River, Australia. *Journal of Hydrology*, 497: 51-61.

Del Arco, A. I.; Ferreira, V. & Graça, M. A. S. (2012) The performance of biological indicators in assessing the ecological state of streams with varying catchment urbanisation levels in Coimbra, Portugal. *Limnetica*, 31(1): 141-154.

Djuikom, E.; Njine, T.; Nola, M.; Sikati, V. & Jugnia, L. B. (2006) Microbiological Water Quality of the Mfoundi River Watershed at Yaounde, Cameroon, as Inferred from Indicator Bacteria of Fecal Contamination. *Environ. Monit. Assess.*, 122: 171-183.

Downing, J. A. & McCauley, E. (1992) The nitrogen:phosphorus relationship in lakes. *Limnol. Oceanogr.*, 37: 936-945.

Dulaiova, H.; Burnett, W. C.; Wattayakorn, G. & Sojisuporn, P. (2006) Are groundwater inputs into river-dominated areas important? The Chao Phraya River-Gulf of Thailand. *Limnol. Oceanogr.*, 51(5): 2232-2247.

ECE - European Commission Environment. (2011) Bathing water quality. Disponível em: <<http://ec.europa.eu/environment/water/water-bathing/>> Acesso em: 02 de maio de 2013.

Elser, J. J.; Bracken, M. E. S.; Cleland, E. E.; Gruner, D. S.; Harpole, W. S.; Hillebrand, H.; Ngai, J. T.; Seabloom, E. W.; Shurin, J. B. & Smith, J. E. (2007) Global analysis of nitrogen and phosphorus limitation of primary producers in freshwater, marine and terrestrial ecosystems. *Ecology Letters*, 10: 1135-1142.

Elser, J. J., Marzolf, E. R. & Goldman, C. R. (1990) Phosphorus and nitrogen limitation of phytoplankton growth in the freshwaters of North America: a review and critique of experimental enrichment. *Can. J. Fish. Aquat. Sci.*, 47: 1468-77.

Falkowski, P. G. (2000) Rationalizing elemental ratios in unicellular algae. *J. Phycol.*, 36: 3-6.

Farnleitner, A. H.; Ryzinska-Paier, G.; Reischer, G. H.; Burtscher, M. M.; Knetsch, S.; Kirschner, A. K.; Dirnbock, T.; Kuschnig, G.; Mach, R. L. & Sommer, R. (2010) *Escherichia coli* and *Enterococci* Are Sensitive and Reliable Indicators for Human, Livestock and Wildlife Faecal Pollution in Alpine Mountainous water Resources. *J. Appl. Microbiol.*, 109(5): 1599-1608.

Fernandes, A. T.; Sampaio, C. M. F. G. & Carvalho, F. (2005) Avaliação dos impactos ambientais, sofridos pelos pescadores, em virtude do acidente provocado pela Cataguazes de Papel na Bacia do Rio Paraíba do Sul. Monografia de Pós-Graduação. Campos dos Goytacazes: CEFET Campos.

Fisher, T. R.; Hagy III, J. D.; Boynton, W. R. & Williams, M. R. (2006) Cultural eutrophication in the Choptank and Patuxent estuaries of Chesapeake Bay *Limnol. Oceanogr.*, 51(1): 435-447.

Freund, J. E. & Simon, G. A. (2000) Estatística aplicada: economia, administração e contabilidade. 9. ed. Porto Alegre: Bookman, 2000. 404p.

Gannon, J. J. & Busse, M. K. (1989) *E. Coli* and enterococci levels in urban stormwater, river water and chlorinated treatment plant effluent. *Wat. Res.*, 23(9): 1167-1176.

George, I.; Petit, M.; Theate, C. & Servais, P. (2001) Distribution of Coliforms in the Seine River and Estuary (France) Studied by Rapid Enzymatic Methods and Plate Counts. *Estuaries*, 24(6): 994-1002.

Hecky, R. E. & Kilham, P. (1988) Nutrient limitation of phytoplankton in freshwater and marine environments: a review of recent evidence on the effects of enrichment. *Limnol. Oceanogr.*, 33: 796-822.

Howarth, R. W. & Marino, R. (2006) Nitrogen as the limiting nutrient for eutrophication in coastal marine ecosystems: Evolving views over three decades. *Limnol. Oceanogr.*, 51: 364-376.

IBGE - Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. (2010a) Disponível em: <http://www.ibge.gov.br/estadosat/temas.php?sigla=rj&tema=sinopse_censodemog2010> Acesso em: março de 2014.

IBGE - Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. (2010b) Disponível em: <<http://www.ibge.gov.br/cidadesat/xtras/uf.php?coduf=33>> Acesso em: março de 2014.

IBGE - Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. (2010c) Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. Cidades: Censo, 2010. Disponível em: <<http://cidades.ibge.gov.br/comparamun/compara.php?lang=&coduf=33&idtema=3&codv=v101&search=rio-de-janeiro|campos-dos-goytacazes|censo-agropecuário-2006>> Acesso em: dezembro de 2013.

IBGE - Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. (2011a) Sinopse do Censo Demográfico 2010. Rio de Janeiro, 261p.

IBGE - Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. (2011b) Censo Demográfico. Características da População e dos Domicílios, Resultados do Universo. Rio de Janeiro. 270p.

IBGE - Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. (2011c) Atlas de Saneamento 2011. Rio de Janeiro. 268p.

IDEXX LABORATORIES. Disponível em: <http://al.idexx.com/html/es_es/water/colilert.html> Acesso em: julho de 2013.

Karn, S. K. & Harada, H. (2001) Surface Water Pollution in Three Urban Territories of Nepal, India, and Bangladesh. *Environmental Management*, 28(4): 483-496.

Kirschner, A. K. T.; Kavka, G. G.; Velimirov, B.; Mach, R. L.; Sommer, R. & Farnleitner, A. H. (2009) Microbiological Water Quality along the Danube River: Integrating Data from Two Whole-River Surveys and A Transnational Monitoring Network. *Water Res.*, 43(15): 3673-3684.

Kosten, S.; Huszar, V.L.M.; Mazzeo, N.; Scheffer, M.; Sternberg, L.S.L. & Jeppesen, E. (2009) Lake and watershed characteristics rather than climate influence nutrient limitation in shallow lakes. *Ecological Applications*, 19(7): 1791-1804.

Krusche, A. V.; Martinelli, L. A.; Victoria, R. L.; Bernardes, M.; Camargo, P. B.; Ballester, M. V. & Trumbore, S. E. (2002) Composition of particulate and dissolved organic matter in a disturbed watershed of southeast Brazil (Piracicaba River basin). *Water Research* 36: 2743-2752.

Lagus, A.; Suomela, J.; Weithoff, G.; Heikkila, K.; Helminen, H. & Sipura, J. (2004) Species-specific differences in phytoplankton responses to N and P enrichments and the N:P ratio in the Archipelago Sea, northern Baltic Sea. *Journal of Plankton Research*, 26(7): 79-798.

Lebo, M. E. & Sharp, J. H. (1993) Phosphorus distributions along the Delaware. An urbanized coastal plain estuary. *Estuaries*, 16: 291-302.

Louro, M. Q. (2011) Respostas relacionais entre nitrato, ortofosfato e biomassa fitoplanctônica da Lagoa de Cima (RJ): Uma abordagem experimental. Dissertação (Mestrado em Ecologia e Recursos Naturais) - Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro. Rio de Janeiro, 76p.

Lubos, L. C. & Japos, G. V. (2010) Extent of *Escherichia coli* contamination of Cagayan de Oro River and factors causing contamination: a translational research in Southern Philippines.(Report). *Liceo Journal of Higher Education Research*, 6(2): 44(16).

Machado, P. J. O.; Valle, G. M.; Rinco, L.; Carmo, L. F. Z. & Latuf, M.O. (2005) Qualidade das águas do Rio Paraibuna no trecho urbano de Juiz de Fora/MG. *Revista Virtú*, 1: 43-57.

Mallin, M. A.; Johnson, V. L.; Ensign, S. H. & Macpherson, T. A. (2006) Factors contributing to hypoxia in rivers, lakes, and streams. *Limnol. Oceanogr.*, 51(1): 690-701.

Marques, J. C.; Nielsen, S. N.; Pardal, M. A. & Jorgensen, S. E. (2003) Impact of eutrophication and river management within a framework of ecosystem theories. *Ecological Modelling*, 166: 147-168.

Massoud, M. A. (2012) Assessment of water quality along a recreational section of the Damour River in Lebanon using the water quality index. *Environ Monit Assess*, 184: 4151-4160.

Matzinger, A.; Schmid, M.; Veljanoska-Sarafiloska, E.; Patceva, S.; Guseska, D.; Wagner, B.; Müller, B.; Sturm, M. & Wüest, A. (2007) Eutrophication of ancient Lake Ohrid: Global warming amplifies detrimental effects of increased nutrient inputs. *Limnol. Oceanogr.*, 52(1): 338-353.

Morgan, I. R. P.; Kline, K. M. & Cushman, S. F. (2007) Relationships among nutrients, chloride and biological indices in urban Maryland streams. *Urban Ecosyst.*, 10: 153-166.

Ovalle, A. R. C.; Silva, C. F.; Rezende, C. E.; Gatts, C.E.N; Suzuki, M. S.; Figueiredo, R.O. (2013) Long-term trends in hydrochemistry in the Paraíba do Sul River, southeastern Brazil. *Journal of Hydrology*, 481: 191-203.

Paerl, H. W. (2009) Controlling eutrophication along the estuarine-marine continuum: Dual nutrient (N and P) reductions are essential. *Estuar. Coast.*, 32: 593-601.

Pathak, S. P.; Bhattacharjee, J. W. & Ray, P. K. (1993) Seasonal Variation in Survival and Antibiotic Resistance among Various Bacterial Populations in a Tropical River. *J. Gen. Appl. Microbiol.*, 39(1): 47-56.

Phlips, E.J.; Badylak, S. & Grosskopf, T. (2002) Factors affecting the abundance of phytoplankton in a restricted subtropical lagoon, the Indian River Lagoon, Florida, USA. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 55: 385-402.

PNAD - Pesquisa Nacional por Amostra de Domicílios (2012). Disponível em: <http://www.ibge.gov.br/estadosat/temas.php?sigla=rj&tema=pnad_2012> Acesso em: março de 2014.

PNUD. (2010) Programa das Nações Unidas para o Desenvolvimento. IDH Municípios 2010. Disponível em: <<http://www.pnud.org.br/atlas/ranking/Ranking-IDHMMunicipios-2010.aspx>> Acesso em: dezembro de 2013.

Rabalais, N. N. (2002) Nitrogen in Aquatic Ecosystems. *Ambio*, 31(2): 102-112.

Ram, N. M. & Plotkin, S. (1983) Assessing aquatic productivity in the housatonic river using the algal assay:bottle test. *Water res.*, 17(9): 1095-1106.

Razmkhah, H.; Abrishamchi, A. & Torkian, A. (2010) Evaluation of spatial and temporal variation in water quality by pattern recognition techniques: A case

study on Jajrood River (Tehran, Iran). *Journal of Environmental Management*, 91: 852-860.

Redfield, A. C. (1958) The biological control of chemical factors in the environment. *Am. Sci.*, 46: 205-222.

Savage, C.; Leavitt, P. R. & Elmgrenb, R. (2010) Effects of land use, urbanization, and climate variability on coastal eutrophication in the Baltic Sea. *Limnol. Oceanogr.*, 55(3): 1033-1046.

Schaefer, S. C. & Alber, M. (2007) Temporal and spatial trends in nitrogen and phosphorus inputs to the watershed of the Altamaha River, Georgia, USA. *Biogeochemistry*, 86: 231-249.

Silva, A. M. G. (2012) Relações entre paisagens ambientais (mata atlântica e pastagens) e a biogeoquímica de C, N e P em águas superficiais na bacia do rio Imbé-Lagoa de Cima, RJ. Dissertação (Ecologia e Recursos Naturais) - Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro. Rio de Janeiro, 80p.

Silva, A. M. M. & Sacomani, L. B. (2001) Using chemical and physical parameters to define the quality of Pardo river water (Botucatu-SP-Brazil). *Water Research*, 35(6): 1609-1616.

Smith, V. H.; Tilman, G. D. & Nekola, J. C. (1999) Eutrophication: impacts of excess nutrient inputs on freshwater, marine, and terrestrial ecosystems. *Environmental Pollution*, 100: 179-196.

Souza, J. S. (2007) Variação sazonal da hidroquímica na saída da bacia do rio Paraíba do Sul, Campos dos Goytacazes, RJ ao longo de 2005. Monografia - Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro. Rio de Janeiro, 49p.

SPRH - Superintendência de Planejamento de Recursos Hídricos (2007). Panorama do Enquadramento dos Corpos d'água do Brasil. Cadernos de Recursos Hídricos. Brasília-DF, maio. 126p.

Stelzer, R.S. & Lamberti, G.A. (2001) Effects of N: P ratio and total nutrient concentration on stream periphyton community structure, biomass, and elemental composition. *Limnol. Oceanogr.*, 46(2): 356-367.

Turner, R. E.; Rabalais, N. N.; Fry, B.; Atilla, N.; Miln, C. S.; Lee, J. M.; Normandeau, C.; Oswald, T. A.; Swenson, E. M. & Tomasko, D. A. (2006) Paleo-indicators and water quality change in the Charlotte Harbor estuary (Florida) *Limnol. Oceanogr.*, 51(1): 518-533.

Turner, R. E.; Rabalais, N. N.; Justic, D. & Dortch, Q. (2003) Future aquatic nutrient limitations. *Marine Pollution Bulletin*, 46: 1032-1034.

Upadhyay, R.; Dasgupta, N.; Hasan, A. & Upadhyay, S. K. (2011) Managing water quality of River Yamuna in NCR Delhi. *Physics and Chemistry of the Earth*, 36: 372-378.

USEPA - United States Environmental Protection Agency. (1986) Bacteriological Ambient Water Quality Criteria for Marine and Fresh Recreational Waters. EPA440/5-84-002, 24p.

Vasconcellos, F. C. S.; Iganci, J. R. V. & Ribeiro, G. A. (2006) Qualidade microbiológica da água do rio São Lourenço, São Lourenço do Sul, Rio Grande do Sul. *Arquivo do Instituto Biológico*, 73(2): 177-181.

Vidal, M.; Duarte, C. M.; Agustí, S.; Gasol, J. M. & Vaquer, D. (2003) Alkaline phosphatase activities in the central Atlantic Ocean indicate large areas with phosphorus deficiency. *Mar. Ecol. Prog. Ser.*, 262: 43-53.

Weiss W. P. & St-Pierre N. (2010) Feeding Strategies to Decrease Manure Output of Dairy Cows WCDS Advances in Dairy Technology, 22: 229-237.

World Bank. Disponível em: <<http://data.worldbank.org/about/country-classifications/country-and-lending-groups>> Acesso em: março de 2014.

Wutor, V. C.; Togo, C. A. & Pletschke, B. I. (2007) Comparison of the direct enzyme Assay method with the membrane filtration technique in the quantification and monitoring of microbial indicator organisms – seasonal variations in the activities of coliforms and *E. coli*, temperature and pH. Water SA, 33(1): 107-110.

Yasuhara, M.; Yamazaki, H.; Tsujimoto, A. & Hirose, K. (2007) The effect of long-term spatiotemporal variations in urbanization-induced eutrophication on a benthic ecosystem, Osaka Bay, Japan. *Limnol. Oceanogr.*, 52(4): 1633-1644.

8. Apêndice

8.1. Preparação das soluções para enriquecimento nutricional

- **Fósforo**

O enriquecimento por fósforo foi realizado a partir do reagente de Fosfato de Potássio Monobásico (Merk).

Fórmula molecular: KH_2PO_4

Peso molecular: 136

Para a obtenção de uma solução estoque com concentração de $5\mu\text{M}$ de P foram pesados 0,17g de KH_2PO_4 e dissolvidos em 250mL de água ultra pura, Milli-Q.

Foram adicionados 100 μL desta solução para um volume de 100mL de cada bioensaio das amostras de águas naturais coletadas.

- **Nitrogênio**

O enriquecimento por nitrogênio foi realizado a partir do reagente de Nitrato de Sódio (Merk).

Fórmula molecular: NaNO_3

Peso molecular: 85

Para a obtenção da solução estoque com concentração de $80\mu\text{M}$ de N foram pesados 1,7g de NaNO_3 e dissolvidos em 250mL de água ultra pura, Milli-Q.

Foram adicionados então 100 μL desta solução para um volume final de 100mL para cada bioensaio das amostras de águas naturais coletadas.

- **Nitrogênio e Fósforo**

Para enriquecimentos combinados com N e P, foram adicionados nos bioensaios específicos, 100 μL de cada solução estoque para um volume de 100 mL.

- **Cálculo das concentrações finais**

$\text{KH}_2\text{PO}_4 = 136\text{g} - 1\text{M}$

$0,136\text{ g/L} = 1\mu\text{M}$

$0,068\text{ g/L} = 0,5\mu\text{M}$

0,017 g – 0,25 L (0,5 μ M)

0,17 = 0,25L (5 μ M) → Concentração proposta

$\text{NaNO}_3 = 85\text{g} = 1\text{M}$

68 g/L = 0,8 M

0,068 g/L = 0,8 μ M

0,017 g em 0,25L (0,8 μ M)

1,7g em 0,25L (80 μ M) → Concentração proposta

8.2. Resultados não significativos

Na tabela 23 são mostrados os valores médios, mínimos, medianas e máximos das variáveis que não 'responderam' aos efeitos das cidades.

8.2.1. Temperatura

Os valores mínimos e máximos no período seco, se estenderam entre 18,6 e 26,2 °C, respectivamente e no período úmido entre 22,9 e 27,1 °C (Tabela 23). Ao comparar os valores de P1, P2 e P3 nos dois períodos amostrados, verifica-se que não houve diferença significativa entre os pontos, ou seja, não houve um efeito urbano nos valores de temperatura das águas fluviais. Esse resultado foi confirmado parcialmente através do *Teste dos Sinais*. O cômputo de sinais (positivos e negativos) resultantes da diferença entre P2-P1 não foram significativos (Apêndice 8.20a; Apêndice 8.20b; Apêndice 8.20c). Entretanto, no comparativo realizado entre P3-P1 e P3-P2, o valor de p foi significativo apenas no período seco na situação onde foi comparado a mediana do P1 e P2 com os valores do P3, indicando que os valores de temperatura no P3 foram superiores a mediana do P1 e P2.

8.2.2. Alcalinidade

O valor mínimo observado para alcalinidade foi de 0,17 e o valor máximo foi de 1,38 meq L⁻¹ no período seco, enquanto no período úmido o valor mínimo foi 0,23 e o valor máximo encontrado foi de 1,39 meq L⁻¹. Apesar dos valores de alcalinidade não apresentarem diferença estatística entre os

pontos nos dois períodos estudados, foi possível observar valores medianos crescentes no sentido montante-jusante (P1 e P2) e decrescentes entre P2 e P3 nos dois períodos amostrados (Tabela 23). Através do *Teste dos Sinais*, foi possível notar que o cômputo de sinais positivos e negativos resultante de P2-P1 nos dois períodos amostrados não apresentaram diferença estatística (Apêndice 8.21a). Entretanto, foi possível notar diferença estatística, quando comparado a mediana do P1 com os valores do P2 e quando aplicada a técnica do *Aumento do Tamanho Amostral*, ou seja, o cômputo de sinais positivos foi significativamente maior que o cômputo de sinais negativos para as diferenças de alcalinidade resultantes de P2 menos P1 no período seco, sugerindo um aumento dos valores de alcalinidade no P2 em relação ao P1 (Apêndice 8.21b; Apêndice 8.21c). O comparativo entre P1 e P3 resultaram em valores de p não significativos. No comparativo realizado entre P2 e P3 o valor de p foi significativo apenas quando se utilizou a técnica do *Aumento do Tamanho Amostral* no período seco, isto é, o cômputo de sinais negativos foi significativamente maior que o cômputo de sinais positivos resultantes da diferença de P3-P2, indicando que os valores do P2 foram superiores aos valores do P3.

Tabela 23. Número de observações (n), valores médios e entre parênteses os valores mínimos, medianas e máximos das variáveis limnológicas avaliadas na fração dissolvida e particulada e o IET referentes aos 51 pontos amostrados (P1, P2 e P3) no Baixo Paraíba do Sul, RJ, no período seco e úmido. Letra minúscula diferente na mesma linha indica diferença estatística significativa entre os pontos do mesmo período ($p < 0,1$).

Variáveis	Período Seco			Período Úmido		
	Ponto 1 (n=17)	Ponto 2 (n=17)	Ponto 3 (n=17)	Ponto 1 (n=17)	Ponto 2 (n=17)	Ponto 3 (n=17)
Temperatura (°C)	22,9a (18,6-22,7-25,7)	23,1a (19,4-22,8-26,2)	23,4a (20,6-23,5-25,9)	24,8a (22,9-24,9-26,7)	25,1a (23,0-25,0-27,0)	25,0a (23,7-24,9-27,1)
Alcalinidade (meq L⁻¹)	0,44a (0,17-0,40-1,38)	0,49a (0,25-0,43-0,97)	0,44a (0,23-0,40-0,88)	0,48a (0,23-0,42-1,11)	0,46a (0,29-0,43-1,02)	0,52a (0,30-0,42-1,39)
pH	6,2a (3,5-6,4-8,7)	6,6a (5,0-6,9-7,7)	6,5a (2,1-6,9-8,2)	7,0a (4,7-7,1-8,4)	7,2a (6,4-7,1-8,5)	7,2a (6,6-7,0-8,4)
Turbidez (NTU)	11,4a (6,1-10,5-18,4)	12,7a (6,0-12,2-32,4)	14,3a (5,7-11,9-32,5)	92,7a (10,7-70,7-487,0)	77,7a (16,5-63,1-244,0)	82,8a (18,5-64,0-238,0)
Eh (mV)	196,4a (72,0-202,0-453,0)	179,5a (92,0-173,0-322,0)	198,9a (111,0-181,0-388,0)	108,2ab (21,0-104,0-300,0)	95,6b (-15,0-94,0-171,0)	118,2a (65,0-107,0-185,0)
NO₂⁻ (μmol.L⁻¹)	0,7a (0,3-0,6-1,2)	1,0a (0,2-0,5-3,5)	0,9a (0,2-0,6-5,8)	0,5a (0,3-0,5-1,1)	0,9a (0,2-0,3-6,6)	0,5a (0,2-0,3-1,5)
MPS (mg.L⁻¹)	6,5b (2,4-5,8-16,6)	7,7b (2,3-5,6-24,3)	10,0a (3,0-7,4-28,7)	80,4a (8,3-51,9-415,2)	78,9a (9,9-59,1-347,6)	76,6a (16,8-60,7-203,7)
COP (μmol.L⁻¹)	78,1a (56,9-73,0-107,4)	94,1a (52,8-72,9-292,5)	86,2a (52,5-77,7-161,6)	218,7a (53,7-173,5-844,2)	249,3a (65,3-208,9-767,6)	229,5a (106,4-194,3-482,0)
IET	61a (48-63-81)	60a (51-60-66)	60a (53-60-68)	50b (40-51-66)	54a (45-54-65)	53b (41-53-62)

Legenda: pH = potencial hidrogeniônico; Eh = potencial de óxido-redução; MPS = Material Particulado em Suspensão; COP = Carbono Orgânico Particulado; IET = Índice de Estado Trófico.

8.2.3. pH

Os dados de pH nos pontos estudados apresentaram grande amplitude de valores medidos no período seco (pH entre 2,1 e 8,7) e no período úmido (pH entre 4,7 e 8,5). Embora os valores de pH não apresentaram diferença estatística entre os pontos nos dois períodos estudados, se tomarmos como referentes os valores médios, os dados apresentaram uma tendência de aumento de pH de montante (P1) para jusante (P2 e P3), sendo em média igual a ~ 6% no período seco e um aumento de montante (P1) para jusante (P2 e P3), sendo em média igual a ~ 3% no período úmido (Tabela 23). No período seco, apenas os valores mínimos dos três pontos amostrados apresentaram valores abaixo do limite permitido para águas doces de Classe 2 da Resolução CONAMA 357 (6,0 a 9,0) enquanto no período úmido apenas o P1 apresentou valor mínimo abaixo do limite permitido para águas doces de classe 2 (Tabela 23). Não foi verificada diferença significativa entre P2-P1 pelo *Teste dos Sinais* em ambos os períodos amostrados (Apêndice 8.22a). Resultado semelhante foi observado ao comparar a mediana do P1 com os valores do P2 (Apêndice 8.22b). Entretanto, foi verificado no período seco, pela técnica do *Aumento do Tamanho Amostral* (Apêndice 8.22c) que o cômputo de sinais positivos foi significativamente maior ($p < 0,01$) que o cômputo de sinais negativos para as diferenças de pH oriundas de P2 menos P1, ou seja, houve um aumento do pH de montante (P1) a jusante (P2). Ao comparar P3-P1, nota-se que, apenas no período seco, o cômputo de sinais positivos foram significativamente maiores que o cômputo de sinais negativos, sugerindo aumento de pH do P1 em direção ao P3. Esse Resultado foi confirmado quando comparou a mediana do P1 com os valores do P3 e quando utilizou a técnica do *Aumento do Tamanho Amostral*. A comparação entre P2 e P3, resultaram em valores de p não significativos em ambos os períodos estudados.

8.2.4. Turbidez

A turbidez apresentou valores que variaram entre 5,7 e 32,5 NTU no período seco e valores que variaram entre 10,7 e 487 NTU no período úmido. Apesar de não apresentar diferença estatística entre os pontos (P1, P2 e P3) em ambos os períodos estudados, os valores medianos de turbidez no período seco, apresentaram um aumento do P1 para o P2 igual a 16% e um

decréscimo do P2 para o P3. No período úmido, ocorreu o padrão inverso, os valores de turbidez decresceram do P1 para o P2 e apresentaram um aumento do P2 para o P3 igual a 1,4% (Tabela 23). Apenas os valores máximos de turbidez observados nos três pontos (P1, P2 e P3) no período úmido ultrapassaram os limites estabelecidos pela Resolução CONAMA 357 (até 100 UNT). Não foi possível observar diferença entre P2-P1 nos períodos estudados utilizando o *Teste dos Sinais* (Apêndice 8.23a). Entretanto, na comparação da mediana do P1 com os valores do P2 (Apêndice 8.23b) e pela técnica do *Aumento do Tamanho Amostral* (Apêndice 8.23c) foi possível notar que o cômputo de sinais positivos foi significativamente maior que o cômputo de sinais negativos no período seco, o que confirma o aumento da turbidez no P2 em relação ao P1. Resultado idêntico foi observado para a diferença entre P3-P1 em relação ao relatado acima para P2-P1. Já para P3-P2, não foi observada diferença estatística nos períodos amostrados.

8.2.5. Eh

O valor de Eh observado no período seco variou entre 72 e 453 mV e no período úmido variou entre -15 e 300 mV. Foi possível observar diferença significativa apenas entre os pontos a jusante (P2 e P3) no período úmido, com os maiores valores de Eh observados no P3 (Tabela 23). Apesar da ausência de significância no período seco, se considerarmos como referência os valores médios de Eh, nota-se um decréscimo do P1 para o P2 e um aumento do P2 em direção ao P3 em ambos os períodos amostrados (Tabela 23). A comparação do P2-P1 pelo *Teste dos Sinais*, resultaram em valores de *p* não significativos nos dois períodos amostrados (Apêndice 8.24a). Entretanto, quando se comparou a mediana do P1 com os valores do P2 no período seco, o cômputo de sinais positivos foi significativamente menor que o cômputo de sinais negativos oriundos da diferença entre P2-P1 (Apêndice 8.24b), indicando que os valores de Eh decresceram do P1 para o P2. Quando foi utilizada a técnica do *Aumento do Tamanho Amostral*, não foi verificada diferença estatística entre P2-P1 em ambos os períodos amostrados. De forma semelhante, não foi observada diferença entre P3-P1 em ambos os períodos amostrados (Apêndice 8.24a; Apêndice 8.24b; Apêndice 8.24c). A diferença entre P3-P2 resultou no cômputo de sinais positivos estatisticamente

superiores ao cômputo de sinais negativos, sugerindo um aumento nos valores de Eh do P2 em direção ao P3 no período úmido.

8.2.6. Nitrito (NO_2^-)

O nitrito apresentou valores mínimos e máximos, variando de 0,2 no P2 e P3 a 5,8 $\mu\text{mol.L}^{-1}$ no P3 durante o período seco e variando de 0,2 no P2 e P3 a 6,6 $\mu\text{mol.L}^{-1}$ no P2 durante o período úmido (Tabela 23). Embora não significativo os valores de nitrito entre os pontos nos dois períodos, foi possível observar considerando os valores médios de nitrito, um aumento do P1 para o P2 e P3 sendo em média igual a 36%. Enquanto no período úmido, foi possível notar um aumento do P1 para P2 igual a 80%. Entre os pontos a jusante, nota-se um decréscimo dos valores de nitrito do P2 para o P3 em ambos os períodos. Pelo *Teste dos Sinais*, foi possível observar significância, isto é, a diferença resultante do P2-P1, mostrou um decréscimo dos valores de nitrito do P1 para o P2 nos dois períodos (Apêndice 8.25a). Esse resultado foi reafirmado apenas para o período úmido, quando se observou a diferença resultante dos valores do P2 com a mediana do P1 (Apêndice 8.25b) e quando realizado o tratamento do *Aumento do Tamanho Amostral* (Apêndice 8.25c), enquanto no período seco não houve diferença significativa entre P2-P1. O comparativo realizado entre P1 e P3, não apresentou diferença estatística nos dois períodos. Esse resultado corrobora com o encontrado quando verificada a diferença resultante dos valores do P3 com a mediana do P1. Quando utilizada a técnica do *Aumento do Tamanho Amostral* foi verificado um decréscimo dos valores de P1 para P3 no período úmido. A comparação realizada entre P2 e P3 não apresentou diferença significativa em ambos os períodos amostrados.

8.2.7. Material Particulado em Suspensão (MPS)

Os valores do MPS oscilaram entre o mínimo de 2,3 no P2 e o máximo de 28,7 mg.L^{-1} no P3 durante o período seco. No período úmido, os valores variaram entre 8,3 no P1 e 415,2 mg.L^{-1} no P1 (Tabela 23). Considerando os valores médios no período seco, foi verificado o aumento do MPS do P1 e P2 para o P3, sendo em média igual a ~42%, enquanto do P1 para o P2, não foi observado diferença estatística. Embora não observada diferença significativa entre os pontos no período úmido, ao considerar como referência os valores

médios, foi possível notar um decréscimo do MPS do P1 para o P2 e P3, em média igual a ~3%. Entre os pontos a jusante, foi observado um decréscimo dos valores do MPS do P2 para o P3 igual a ~3%. Pelo *Teste dos Sinais*, não foi observada diferença significativa entre o P1 e P2 em ambos o períodos (Apêndice 8.26a). Esse resultado foi confirmado quando verificada a diferença resultante dos valores do P2 com a mediana do P1 e quando realizado o tratamento referente ao *Aumento do Tamanho Amostral* (Apêndice 8.26b; Apêndice 8.26c). No comparativo realizado entre P1 e P3, foi verificado o aumento do MPS do P1 para o P3 no período seco, enquanto no período úmido não foi observada diferença significativa entre P1 e P3. No entanto, quando observada a diferença resultante dos valores do P3 com a mediana do P1 e aplicada a técnica do *Aumento do tamanho Amostral*, não foi verificada diferença entre P1 e P3 nos dois períodos amostrados. Semelhantemente ao comparativo realizado entre P1 e P3, no comparativo realizado entre os pontos a jusante (P2 e P3), foi observado o aumento do MPS do P2 para o P3 apenas no período seco. Já a diferença resultante dos valores do P3 com a mediana do P2 e quando aplicada a técnica do *Aumento do Tamanho Amostral*, não foi verificada diferença entre P2 e P3 nos dois períodos amostrados.

8.2.8. Carbono Particulado (COP)

O carbono orgânico particulado apresentou valores mínimos e máximos variando de 52,5 no P3 a 292,5 $\mu\text{mol.L}^{-1}$ no P2 durante o período seco e variando de 53,7 no P1 a 844,2 no P1 durante o período úmido (Tabela 23). Embora não verificada diferença significativa entre os pontos em ambos os períodos, foi observado o aumento dos valores de COP do P1 para o P2 e P3, sendo em média esse aumento igual a ~15% no período seco e ~9% no período úmido. Entre os pontos a jusante, foi observado um decréscimo nos valores de COP do P2 para P3 nos dois períodos. Além disso, o P3 apresentou valores intermediários em comparação ao P1 e P2. O comparativo realizado entre o P1 e o P2 pelo *Teste dos Sinais*, não apresentou diferença estatística nos dois períodos (Apêndice 8.27a). Esse resultado foi reafirmado apenas para o período seco, quando observado as diferenças resultantes dos valores do P2 com a mediana do P1, enquanto no período úmido foi observado o aumento de COP do P1 para o P2 (Apêndice 8.27b). Quando aplicado o tratamento

referente ao *Aumento do tamanho Amostral* não foi verificada diferença significativa entre P2-P1 nos dois períodos (Apêndice 8.27c). Já no comparativo realizado entre P1 e P3, não foi observada diferença significativa nos dois períodos. Esse resultado foi confirmado apenas para o período úmido, quando verificada a diferença resultante dos valores do P3 com a mediana do P1 e quando utilizada a técnica do *Aumento do tamanho Amostral*, enquanto no período seco foi observado o aumento de COP do P1 para o P3. O comparativo realizado entre os pontos a jusante (P2 e P3) mostrou um aumento de COP do P2 para o P3 no período seco, enquanto no período úmido não foi verificada diferença entre P1 e P3. Esse resultado foi reafirmado quando observada a diferença resultante dos valores do P3 com a mediana do P2. Quando realizado o tratamento referente ao *Aumento do tamanho Amostral* não foi verificada diferença significativa entre P1 e P3 nos dois períodos.

8.2.9. Índice de Estado Trófico (IET)

Foi avaliado o estado de enriquecimento nutricional através do Índice de Estado Trófico de Carlson (IET) (1977) a partir das concentrações de clorofila-a. No período seco, o IET apresentou valores entre 48 e 81, ambos no P1, enquanto no período úmido, os valores de IET variaram entre 40 e 66, ambos no P1 (Tabela 23). Não foi observada diferença estatística entre os pontos no período seco. Considerando os valores médios e medianos do IET, foi possível notar uma condição eutrófica (54-74) nos três pontos amostrados no período seco. No período úmido, foi verificado o aumento do IET do P1 para o P2 de 8% e o decréscimo do P2 para o P3 de ~2%. Não foi observada diferença significativa entre o P1 e o P3. Considerando os valores médios e medianos do IET no período úmido, foi possível verificar nos três pontos uma condição mesotrófica (44-54). No *Teste dos Sinais*, não foi observada diferença estatística entre o P1 e P2 e entre P1 e P3 (Apêndice 8.28a). No entanto quando observada a diferença resultante dos valores do P2 e P3 com a mediana do P1 e quando utilizado a técnica referente ao *Aumento do Tamanho Amostral*, nota-se o aumento do IET do P1 para o P2 e P3 no período úmido, enquanto no período seco, os valores do IET não apresentaram significância (Apêndice 8.28b; Apêndice 8.28c). A diferença resultante de P3-P2, não apresentou significância em ambos os períodos.

8.3a. *Teste dos Sinais* aplicado às diferenças de condutividade elétrica ($\mu\text{S/cm}$) em amostras de águas fluviais situadas antes (P1) e após (P2 e P3) 17 cidades na região do Baixo Paraíba do Sul em um período seco (agosto de 2011) e úmido (dezembro de 2011). O teste foi aplicado para amostra de tamanho original ($n=17$).

Sinal	Período Seco			Período Úmido		
	Pontos			Pontos		
	P2-P1 ($n=17$)	P3-P1 ($n=17$)	P3-P2 ($n=17$)	P2-P1 ($n=17$)	P3-P1 ($n=17$)	P3-P2 ($n=17$)
Positivo	10	13	9	10	14	9
Negativo	6	2	5	7	3	7
Neutro	1	2	3	0	0	1
(p)*	0.23	0.004	0.21	0.31	0.006	0.40

*Diferença significativa ao nível de 10% de probabilidade ($p<0.1$).

8.3b. *Teste dos Sinais* aplicado às diferenças de condutividade elétrica ($\mu\text{S/cm}$) em amostras de águas fluviais situadas antes (P1) e após (P2 e P3) 17 cidades na região do Baixo Paraíba do Sul em um período seco (agosto de 2011) e úmido (dezembro de 2011). O teste foi aplicado para comparação da mediana do P1 ($n=17$) com valores do P2 e P3 ($n=17$) e a mediana do P2 ($n=17$) com os valores do P3 ($n=17$).

Sinal	Período Seco			Período Úmido		
	Pontos			Pontos		
	P2-P1 ($n=17$)	P3-P1 ($n=17$)	P3-P2 ($n=17$)	P2-P1 ($n=17$)	P3-P1 ($n=17$)	P3-P2 ($n=17$)
Positivo	12	11	6	13	10	5
Negativo	3	4	10	4	7	11
Neutro	2	2	1	0	0	1
(p)*	0.02	0.06	0.23	0.02	0.31	0.10

*Diferença significativa ao nível de 10% de probabilidade ($p<0.1$).

8.3c. *Teste dos Sinais* aplicado às diferenças de condutividade elétrica ($\mu\text{S/cm}$) em amostras de águas fluviais situadas antes (P1) e após (P2 e P3) 17 cidades na região do Baixo Paraíba do Sul em um período seco (agosto de 2011) e úmido (dezembro de 2011). O teste foi aplicado para amostra de tamanho aumentado ($n=85$).

Sinal	Período Seco			Período Úmido		
	Pontos			Pontos		
	P2-P1 ($n=85$)	P3-P1 ($n=85$)	P3-P2 ($n=85$)	P2-P1 ($n=85$)	P3-P1 ($n=85$)	P3-P2 ($n=85$)
Positivo	56	54	45	50	40	34
Negativo	27	30	37	34	44	51
Neutro	2	1	3	1	1	0
(p)*	0.001	0.006	0.22	0.05	0.37	0.04

*Diferença significativa ao nível de 1% de probabilidade ($p<0.01$).

8.4a. *Teste dos Sinais* aplicado às diferenças de oxigênio dissolvido (mg/L) em amostras de águas fluviais situadas antes (P1) e após (P2 e P3) 17 cidades na região do Baixo Paraíba do Sul em um período seco (agosto de 2011) e úmido (dezembro de 2011). O teste foi aplicado para amostra de tamanho original (n=17).

Sinal	Período Seco			Período Úmido		
	Pontos			Pontos		
	P2-P1 (n=17)	P3-P1 (n=17)	P3-P2 (n=17)	P2-P1 (n=17)	P3-P1 (n=17)	P3-P2 (n=17)
Positivo	6	14	11	4	10	11
Negativo	10	3	6	12	7	4
Neutro	1	0	0	1	0	2
(p)*	0.23	0.006	0.17	0.04	0.31	0.06

*Diferença significativa ao nível de 10% de probabilidade (p<0.1).

8.4b. *Teste dos Sinais* aplicado às diferenças de oxigênio dissolvido (mg/L) em amostras de águas fluviais situadas antes (P1) e após (P2 e P3) 17 cidades na região do Baixo Paraíba do Sul em um período seco (agosto de 2011) e úmido (dezembro de 2011). O teste foi aplicado para comparação da mediana do P1 (n=17) com valores do P2 e P3 (n=17) e a mediana do P2 (n=17) com os valores do P3 (n=17).

Sinal	Período Seco			Período Úmido		
	Pontos			Pontos		
	P2-P1 (n=17)	P3-P1 (n=17)	P3-P2 (n=17)	P2-P1 (n=17)	P3-P1 (n=17)	P3-P2 (n=17)
Positivo	5	10	12	5	11	12
Negativo	12	7	5	12	6	5
Neutro	0	0	0	0	0	0
(p)*	0.07	0.31	0.07	0.07	0.17	0.07

*Diferença significativa ao nível de 10% de probabilidade (p<0.1).

8.4c. *Teste dos Sinais* aplicado às diferenças de oxigênio dissolvido (mg/L) em amostras de águas fluviais situadas antes (P1) e após (P2 e P3) 17 cidades na região do Baixo Paraíba do Sul em um período seco (agosto de 2011) e úmido (dezembro de 2011). O teste foi aplicado para amostra de tamanho aumentado (n=85).

Sinal	Período Seco			Período Úmido		
	Pontos			Pontos		
	P2-P1 (n=85)	P3-P1 (n=85)	P3-P2 (n=85)	P2-P1 (n=85)	P3-P1 (n=85)	P3-P2 (n=85)
Positivo	32	50	54	32	39	56
Negativo	51	32	31	52	42	26
Neutro	2	3	0	1	4	3
(p)*	0.02	0.03	0.01	0.02	0.41	0.0007

*Diferença significativa ao nível de 1% de probabilidade (p<0.01).

8.5a. *Teste dos Sinais* aplicado às diferenças dos totais de sólidos dissolvidos (g/L) em amostras de águas fluviais situadas antes (P1) e após (P2 e P3) 17 cidades na região do Baixo Paraíba do Sul em um período seco (agosto de 2011) e úmido (dezembro de 2011). O teste foi aplicado para amostra de tamanho original (n=17).

Sinal	Período Seco			Período Úmido		
	Pontos			Pontos		
	P2-P1 (n=17)	P3-P1 (n=17)	P3-P2 (n=17)	P2-P1 (n=17)	P3-P1 (n=17)	P3-P2 (n=17)
Positivo	10	15	9	9	14	8
Negativo	4	2	6	6	3	7
Neutro	3	0	2	2	0	2
(p)*	0.09	0.001	0.30	0.30	0.01	0.50

*Diferença significativa ao nível de 10% de probabilidade (p<0.1).

8.5b. *Teste dos Sinais* aplicado às diferenças dos totais de sólidos dissolvidos (g/L) em amostras de águas fluviais situadas antes (P1) e após (P2 e P3) 17 cidades na região do Baixo Paraíba do Sul em um período seco (agosto de 2011) e úmido (dezembro de 2011). O teste foi aplicado para comparação da mediana do P1 (n=17) com valores do P2 e P3 (n=17) e a mediana do P2 (n=17) com os valores do P3 (n=17).

Sinal	Período Seco			Período Úmido		
	Pontos			Pontos		
	P2-P1 (n=17)	P3-P1 (n=17)	P3-P2 (n=17)	P2-P1 (n=17)	P3-P1 (n=17)	P3-P2 (n=17)
Positivo	12	12	6	13	10	5
Negativo	3	4	10	4	7	11
Neutro	2	1	1	0	0	1
(p)*	0.02	0.04	0.23	0.02	0.31	0.11

*Diferença significativa ao nível de 10% de probabilidade (p<0.1).

8.5c. *Teste dos Sinais* aplicado às diferenças dos totais de sólidos dissolvidos (g/L) em amostras de águas fluviais situadas antes (P1) e após (P2 e P3) 17 cidades na região do Baixo Paraíba do Sul em um período seco (agosto de 2011) e úmido (dezembro de 2011). O teste foi aplicado para amostra de tamanho aumentado (n=85).

Sinal	Período Seco			Período Úmido		
	Pontos			Pontos		
	P2-P1 (n=85)	P3-P1 (n=85)	P3-P2 (n=85)	P2-P1 (n=85)	P3-P1 (n=85)	P3-P2 (n=85)
Positivo	57	53	42	55	52	29
Negativo	27	30	41	28	33	54
Neutro	1	2	2	2	0	2
(p)*	0.00	0.01	0.50	0.00	0.03	0.00

*Diferença significativa ao nível de 1% de probabilidade (p<0.01).

8.6a. *Teste dos Sinais* aplicado às diferenças de ortofosfato ($\mu\text{mol.L}^{-1}$) em amostras de águas fluviais situadas antes (P1) e após (P2 e P3) 17 cidades na região do Baixo Paraíba do Sul em um período seco (agosto de 2011) e úmido (dezembro de 2011). O teste foi aplicado para amostra de tamanho original (n=17).

Sinal	Período Seco			Período Úmido		
	Pontos			Pontos		
	P2-P1 (n=17)	P3-P1 (n=17)	P3-P2 (n=17)	P2-P1 (n=17)	P3-P1 (n=17)	P3-P2 (n=17)
Positivo	10	10	9	11	13	5
Negativo	6	4	6	4	3	5
Neutro	1	3	2	2	1	7
(p)*	0.23	0.09	0.30	0.06	0.01	0.62

*Diferença significativa ao nível de 10% de probabilidade ($p < 0.1$).

8.6b. *Teste dos Sinais* aplicado às diferenças de ortofosfato ($\mu\text{mol.L}^{-1}$) em amostras de águas fluviais situadas antes (P1) e após (P2 e P3) 17 cidades na região do Baixo Paraíba do Sul em um período seco (agosto de 2011) e úmido (dezembro de 2011). O teste foi aplicado para comparação da mediana do P1 (n=17) com valores do P2 e P3 (n=17) e a mediana do P2 (n=17) com os valores do P3 (n=17).

Sinal	Período Seco			Período Úmido		
	Pontos			Pontos		
	P2-P1 (n=17)	P3-P1 (n=17)	P3-P2 (n=17)	P2-P1 (n=17)	P3-P1 (n=17)	P3-P2 (n=17)
Positivo	7	10	10	10	9	7
Negativo	9	7	5	5	6	8
Neutro	1	0	2	2	2	2
(p)*	0.40	0.31	0.15	0.15	0.30	0.50

*Diferença significativa ao nível de 10% de probabilidade ($p < 0.1$).

8.6c. *Teste dos Sinais* aplicado às diferenças de ortofosfato ($\mu\text{mol.L}^{-1}$) em amostras de águas fluviais situadas antes (P1) e após (P2 e P3) 17 cidades na região do Baixo Paraíba do Sul em um período seco (agosto de 2011) e úmido (dezembro de 2011). O teste foi aplicado para amostra de tamanho aumentado (n=85).

Sinal	Período Seco			Período Úmido		
	Pontos			Pontos		
	P2-P1 (n=85)	P3-P1 (n=85)	P3-P2 (n=85)	P2-P1 (n=85)	P3-P1 (n=85)	P3-P2 (n=85)
Positivo	38	52	46	52	54	44
Negativo	41	30	37	29	28	33
Neutro	6	3	2	4	3	8
(p)*	0.41	0.01	0.19	0.007	0.002	0.13

*Diferença significativa ao nível de 1% de probabilidade ($p < 0.01$).

8.7a. *Teste dos Sinais* aplicado às diferenças do fósforo total dissolvido ($\mu\text{mol.L}^{-1}$) em amostras de águas fluviais situadas antes (P1) e após (P2 e P3) 17 cidades na região do Baixo Paraíba do Sul em um período seco (agosto de 2011) e úmido (dezembro de 2011). O teste foi aplicado para amostra de tamanho original (n=17).

Sinal	Período Seco			Período Úmido		
	Pontos			Pontos		
	P2-P1 (n=17)	P3-P1 (n=17)	P3-P2 (n=17)	P2-P1 (n=17)	P3-P1 (n=17)	P3-P2 (n=17)
Positivo	10	13	11	10	12	8
Negativo	5	3	4	5	4	6
Neutro	2	1	2	2	1	3
(p)*	0.15	0.01	0.06	0.15	0.04	0.40

*Diferença significativa ao nível de 10% de probabilidade (p<0.1).

8.7b. *Teste dos Sinais* aplicado às diferenças do fósforo total dissolvido ($\mu\text{mol.L}^{-1}$) em amostras de águas fluviais situadas antes (P1) e após (P2 e P3) 17 cidades na região do Baixo Paraíba do Sul em um período seco (agosto de 2011) e úmido (dezembro de 2011). O teste foi aplicado para comparação da mediana do P1 (n=17) com valores do P2 e P3 (n=17) e a mediana do P2 (n=17) com os valores do P3 (n=17).

Sinal	Período Seco			Período Úmido		
	Pontos			Pontos		
	P2-P1 (n=17)	P3-P1 (n=17)	P3-P2 (n=17)	P2-P1 (n=17)	P3-P1 (n=17)	P3-P2 (n=17)
Positivo	11	11	9	13	12	6
Negativo	5	4	7	3	3	8
Neutro	1	2	1	1	2	3
(p)*	0.11	0.06	0.40	0.01	0.02	0.40

*Diferença significativa ao nível de 10% de probabilidade (p<0.1).

8.7c. *Teste dos Sinais* aplicado às diferenças do fósforo total dissolvido ($\mu\text{mol.L}^{-1}$) em amostras de águas fluviais situadas antes (P1) e após (P2 e P3) 17 cidades na região do Baixo Paraíba do Sul em um período seco (agosto de 2011) e úmido (dezembro de 2011). O teste foi aplicado para amostra de tamanho aumentado (n=85).

Sinal	Período Seco			Período Úmido		
	Pontos			Pontos		
	P2-P1 (n=85)	P3-P1 (n=85)	P3-P2 (n=85)	P2-P1 (n=85)	P3-P1 (n=85)	P3-P2 (n=85)
Positivo	54	60	47	52	49	41
Negativo	28	18	33	31	34	39
Neutro	3	7	5	2	2	5
(p)*	0.0029	<0.0001	0.07	0.01	0.06	0.50

*Diferença significativa ao nível de 1% de probabilidade (p<0.01).

8.8a. *Teste dos Sinais* aplicado às diferenças de nitrato ($\mu\text{mol.L}^{-1}$) em amostras de águas fluviais situadas antes (P1) e após (P2 e P3) 17 cidades na região do Baixo Paraíba do Sul em um período seco (agosto de 2011) e úmido (dezembro de 2011). O teste foi aplicado para amostra de tamanho original (n=17).

Sinal	Período Seco			Período Úmido		
	Pontos			Pontos		
	P2-P1 (n=17)	P3-P1 (n=17)	P3-P2 (n=17)	P2-P1 (n=17)	P3-P1 (n=17)	P3-P2 (n=17)
Positivo	15	14	10	14	13	12
Negativo	2	3	7	3	4	5
Neutro	0	0	0	0	0	0
(p)*	0.001	0.006	0.31	0.006	0.02	0.07

*Diferença significativa ao nível de 10% de probabilidade (p<0.1).

8.8b. *Teste dos Sinais* aplicado às diferenças de nitrato ($\mu\text{mol.L}^{-1}$) em amostras de águas fluviais situadas antes (P1) e após (P2 e P3) 17 cidades na região do Baixo Paraíba do Sul em um período seco (agosto de 2011) e úmido (dezembro de 2011). O teste foi aplicado para comparação da mediana do P1 (n=17) com valores do P2 e P3 (n=17) e a mediana do P2 (n=17) com os valores do P3 (n=17).

Sinal	Período Seco			Período Úmido		
	Pontos			Pontos		
	P2-P1 (n=17)	P3-P1 (n=17)	P3-P2 (n=17)	P2-P1 (n=17)	P3-P1 (n=17)	P3-P2 (n=17)
Positivo	11	16	13	11	10	8
Negativo	6	1	4	6	7	9
Neutro	0	0	0	0	0	0
(p)*	0.17	0.0001	0.02	0.17	0.31	0.50

*Diferença significativa ao nível de 10% de probabilidade (p<0.1).

8.8c. *Teste dos Sinais* aplicado às diferenças de nitrato ($\mu\text{mol.L}^{-1}$) em amostras de águas fluviais situadas antes (P1) e após (P2 e P3) 17 cidades na região do Baixo Paraíba do Sul em um período seco (agosto de 2011) e úmido (dezembro de 2011). O teste foi aplicado para amostra de tamanho aumentado (n=85).

Sinal	Período Seco			Período Úmido		
	Pontos			Pontos		
	P2-P1 (n=85)	P3-P1 (n=85)	P3-P2 (n=85)	P2-P1 (n=85)	P3-P1 (n=85)	P3-P2 (n=85)
Positivo	56	67	57	54	51	44
Negativo	29	18	28	31	34	41
Neutro	0	0	0	0	0	0
(p)*	0.0024	<0.0001	0.0012	0.0085	0.0413	0.4141

*Diferença significativa ao nível de 1% de probabilidade (p<0.01).

8.9a. *Teste dos Sinais* aplicado às diferenças de amônio ($\mu\text{mol.L}^{-1}$) em amostras de águas fluviais situadas antes (P1) e após (P2 e P3) 17 cidades na região do Baixo Paraíba do Sul em um período seco (agosto de 2011) e úmido (dezembro de 2011). O teste foi aplicado para amostra de tamanho original ($n=17$).

Sinal	Período Seco			Período Úmido		
	Pontos			Pontos		
	P2-P1 ($n=17$)	P3-P1 ($n=17$)	P3-P2 ($n=17$)	P2-P1 ($n=17$)	P3-P1 ($n=17$)	P3-P2 ($n=17$)
Positivo	14	11	3	11	11	5
Negativo	3	6	14	5	6	12
Neutro	0	0	0	1	0	0
(p)*	0.006	0.17	0.006	0.11	0.17	0.07

*Diferença significativa ao nível de 10% de probabilidade ($p<0.1$).

8.9b. *Teste dos Sinais* aplicado às diferenças de amônio ($\mu\text{mol.L}^{-1}$) em amostras de águas fluviais situadas antes (P1) e após (P2 e P3) 17 cidades na região do Baixo Paraíba do Sul em um período seco (agosto de 2011) e úmido (dezembro de 2011). O teste foi aplicado para comparação da mediana do P1 ($n=17$) com valores do P2 e P3 ($n=17$) e a mediana do P2 ($n=17$) com os valores do P3 ($n=17$).

Sinal	Período Seco			Período Úmido		
	Pontos			Pontos		
	P2-P1 ($n=17$)	P3-P1 ($n=17$)	P3-P2 ($n=17$)	P2-P1 ($n=17$)	P3-P1 ($n=17$)	P3-P2 ($n=17$)
Positivo	13	11	5	14	9	4
Negativo	4	4	12	1	7	13
Neutro	0	2	0	2	1	0
(p)*	0.02	0.06	0.07	0.0005	0.40	0.02

*Diferença significativa ao nível de 10% de probabilidade ($p<0.1$).

8.9c. *Teste dos Sinais* aplicado às diferenças de amônio ($\mu\text{mol.L}^{-1}$) em amostras de águas fluviais situadas antes (P1) e após (P2 e P3) 17 cidades na região do Baixo Paraíba do Sul em um período seco (agosto de 2011) e úmido (dezembro de 2011). O teste foi aplicado para amostra de tamanho aumentado ($n=85$).

Sinal	Período Seco			Período Úmido		
	Pontos			Pontos		
	P2-P1 ($n=85$)	P3-P1 ($n=85$)	P3-P2 ($n=85$)	P2-P1 ($n=85$)	P3-P1 ($n=85$)	P3-P2 ($n=85$)
Positivo	61	48	34	60	47	23
Negativo	24	33	50	24	37	62
Neutro	0	4	1	1	1	0
(p)*	0.0001	0.06	0.05	0.0001	0.16	0.0001

*Diferença significativa ao nível de 1% de probabilidade ($p<0.01$).

8.10a. *Teste dos Sinais* aplicado às diferenças de nitrogênio total dissolvido ($\mu\text{mol.L}^{-1}$) em amostras de águas fluviais situadas antes (P1) e após (P2 e P3) 17 cidades na região do Baixo Paraíba do Sul em um período seco (agosto de 2011) e úmido (dezembro de 2011). O teste foi aplicado para amostra de tamanho original (n=17).

Sinal	Período Seco			Período Úmido		
	Pontos			Pontos		
	P2-P1 (n=17)	P3-P1 (n=17)	P3-P2 (n=17)	P2-P1 (n=17)	P3-P1 (n=17)	P3-P2 (n=17)
Positivo	16	15	8	14	14	7
Negativo	1	2	9	3	3	10
Neutro	0	0	0	0	0	0
(p)*	0.0001	0.0012	0.50	0.0064	0.0064	0.31

*Diferença significativa ao nível de 10% de probabilidade (p<0.1).

8.10b. *Teste dos Sinais* aplicado às diferenças de nitrogênio total dissolvido ($\mu\text{mol.L}^{-1}$) em amostras de águas fluviais situadas antes (P1) e após (P2 e P3) 17 cidades na região do Baixo Paraíba do Sul em um período seco (agosto de 2011) e úmido (dezembro de 2011). O teste foi aplicado para comparação da mediana do P1 (n=17) com valores do P2 e P3 (n=17) e a mediana do P2 (n=17) com os valores do P3 (n=17).

Sinal	Período Seco			Período Úmido		
	Pontos			Pontos		
	P2-P1 (n=17)	P3-P1 (n=17)	P3-P2 (n=17)	P2-P1 (n=17)	P3-P1 (n=17)	P3-P2 (n=17)
Positivo	13	15	8	16	14	10
Negativo	4	2	9	1	3	7
Neutro	0	0	0	0	0	0
(p)*	0.02	0.0012	0.50	0.0001	0.0064	0.31

*Diferença significativa ao nível de 10% de probabilidade (p<0.1).

8.10c. *Teste dos Sinais* aplicado às diferenças de nitrogênio total dissolvido ($\mu\text{mol.L}^{-1}$) em amostras de águas fluviais situadas antes (P1) e após (P2 e P3) 17 cidades na região do Baixo Paraíba do Sul em um período seco (agosto de 2011) e úmido (dezembro de 2011). O teste foi aplicado para amostra de tamanho aumentado (n=85).

Sinal	Período Seco			Período Úmido		
	Pontos			Pontos		
	P2-P1 (n=85)	P3-P1 (n=85)	P3-P2 (n=85)	P2-P1 (n=85)	P3-P1 (n=85)	P3-P2 (n=85)
Positivo	64	61	39	64	63	36
Negativo	21	24	46	21	22	49
Neutro	0	0	0	0	0	0
(p)*	<0.0001	0.0001	0.26	<0.0001	<0.0001	0.09

*Diferença significativa ao nível de 1% de probabilidade (p<0.01).

8.11a. *Teste dos Sinais* aplicado às diferenças do COD (mg.L^{-1}) em amostras de águas fluviais situadas antes (P1) e após (P2 e P3) 17 cidades na região do Baixo Paraíba do Sul em um período seco (agosto de 2011) e úmido (dezembro de 2011). O teste foi aplicado para amostra de tamanho original ($n=17$).

Sinal	Período Seco			Período Úmido		
	Pontos			Pontos		
	P2-P1 ($n=17$)	P3-P1 ($n=17$)	P3-P2 ($n=17$)	P2-P1 ($n=17$)	P3-P1 ($n=17$)	P3-P2 ($n=17$)
Positivo	7	8	5	8	11	7
Negativo	5	4	5	8	6	6
Neutro	5	5	7	1	0	4
(p)*	0.39	0.19	0.62	0.60	0.17	0.50

*Diferença significativa ao nível de 10% de probabilidade ($p<0.1$).

8.11b. *Teste dos Sinais* aplicado às diferenças do COD (mg.L^{-1}) em amostras de águas fluviais situadas antes (P1) e após (P2 e P3) 17 cidades na região do Baixo Paraíba do Sul em um período seco (agosto de 2011) e úmido (dezembro de 2011). O teste foi aplicado para comparação da mediana do P1 ($n=17$) com valores do P2 e P3 ($n=17$) e a mediana do P2 ($n=17$) com os valores do P3 ($n=17$).

Sinal	Período Seco			Período Úmido		
	Pontos			Pontos		
	P2-P1 ($n=17$)	P3-P1 ($n=17$)	P3-P2 ($n=17$)	P2-P1 ($n=17$)	P3-P1 ($n=17$)	P3-P2 ($n=17$)
Positivo	9	8	7	8	8	8
Negativo	5	8	9	7	7	7
Neutro	3	1	1	2	2	2
(p)*	0.21	0.60	0.40	0.50	0.50	0.50

*Diferença significativa ao nível de 10% de probabilidade ($p<0.1$).

8.11c. *Teste dos Sinais* aplicado às diferenças do COD (mg.L^{-1}) em amostras de águas fluviais situadas antes (P1) e após (P2 e P3) 17 cidades na região do Baixo Paraíba do Sul em um período seco (agosto de 2011) e úmido (dezembro de 2011). O teste foi aplicado para amostra de tamanho aumentado ($n=85$).

Sinal	Período Seco			Período Úmido		
	Pontos			Pontos		
	P2-P1 ($n=85$)	P3-P1 ($n=85$)	P3-P2 ($n=85$)	P2-P1 ($n=85$)	P3-P1 ($n=85$)	P3-P2 ($n=85$)
Positivo	51	45	34	50	45	38
Negativo	26	34	37	35	39	47
Neutro	8	6	14	0	1	0
(p)*	0.00	0.13	0.41	0.06	0.29	0.19

*Diferença significativa ao nível de 1% de probabilidade ($p<0.01$).

8.12a. *Teste dos Sinais* aplicado às diferenças de fósforo particulado ($\mu\text{mol.L}^{-1}$) em amostras de águas fluviais situadas antes (P1) e após (P2 e P3) 17 cidades na região do Baixo Paraíba do Sul em um período seco (agosto de 2011) e úmido (dezembro de 2011). O teste foi aplicado para amostra de tamanho original (n=17).

Sinal	Período Seco			Período Úmido		
	Pontos			Pontos		
	P2-P1 (n=17)	P3-P1 (n=16)	P3-P2 (n=16)	P2-P1 (n=16)	P3-P1 (n=17)	P3-P2 (n=16)
Positivo	11	12	4	13	9	6
Negativo	4	4	11	3	7	10
Neutro	2	0	1	0	1	0
(p)*	0.06	0.04	0.06	0.01	0.40	0.23

*Diferença significativa ao nível de 10% de probabilidade ($p < 0.1$).

8.12b . *Teste dos Sinais* aplicado às diferenças de fósforo particulado ($\mu\text{mol.L}^{-1}$) em amostras de águas fluviais situadas antes (P1) e após (P2 e P3) 17 cidades na região do Baixo Paraíba do Sul em um período seco (agosto de 2011) e úmido (dezembro de 2011). O teste foi aplicado para comparação da mediana do P1 (n=17) com valores do P2 e P3 (n=17) e a mediana do P2 (n=17) com os valores do P3 (n=17).

Sinal	Período Seco			Período Úmido		
	Pontos			Pontos		
	P2-P1 (n=17)	P3-P1 (n=16)	P3-P2 (n=16)	P2-P1 (n=16)	P3-P1 (n=17)	P3-P2 (n=17)
Positivo	12	14	7	13	10	6
Negativo	3	2	7	3	6	11
Neutro	2	0	2	0	1	0
(p)*	0.02	0.002	0.60	0.01	0.23	0.17

*Diferença significativa ao nível de 10% de probabilidade ($p < 0.1$).

8.12c. *Teste dos Sinais* aplicado às diferenças de fósforo particulado ($\mu\text{mol.L}^{-1}$) em amostras de águas fluviais situadas antes (P1) e após (P2 e P3) 17 cidades na região do Baixo Paraíba do Sul em um período seco (agosto de 2011) e úmido (dezembro de 2011). O teste foi aplicado para amostra de tamanho aumentado (n=85).

Sinal	Período Seco			Período Úmido		
	Pontos			Pontos		
	P2-P1 (n=85)	P3-P1 (n=85)	P3-P2 (n=85)	P2-P1 (n=85)	P3-P1 (n=85)	P3-P2 (n=85)
Positivo	58	63	40	58	49	34
Negativo	20	21	40	26	36	51
Neutro	7	1	5	1	0	0
(p)*	<0.0001	<0.0001	0.50	0.0004	0.09	0.04

*Diferença significativa ao nível de 1% de probabilidade ($p < 0.01$).

8.13a. *Teste dos Sinais* aplicado às diferenças de nitrogênio particulado ($\mu\text{mol.L}^{-1}$) em amostras de águas fluviais situadas antes (P1) e após (P2 e P3) 17 cidades na região do Baixo Paraíba do Sul em um período seco (agosto de 2011) e úmido (dezembro de 2011). O teste foi aplicado para amostra de tamanho original (n=17).

Sinal	Período Seco			Período Úmido		
	Pontos			Pontos		
	P2-P1 (n=17)	P3-P1 (n=17)	P3-P2 (n=17)	P2-P1 (n=17)	P3-P1 (n=17)	P3-P2 (n=17)
Positivo	12	11	8	8	8	8
Negativo	5	6	9	9	9	9
Neutro	0	0	0	0	0	0
(p)*	0.07	0.17	0.50	0.50	0.50	0.50

*Diferença significativa ao nível de 10% de probabilidade ($p < 0.1$).

8.13b. *Teste dos Sinais* aplicado às diferenças de nitrogênio particulado ($\mu\text{mol.L}^{-1}$) em amostras de águas fluviais situadas antes (P1) e após (P2 e P3) 17 cidades na região do Baixo Paraíba do Sul em um período seco (agosto de 2011) e úmido (dezembro de 2011). O teste foi aplicado para comparação da mediana do P1 (n=17) com valores do P2 e P3 (n=17) e a mediana do P2 (n=17) com os valores do P3 (n=17).

Sinal	Período Seco			Período Úmido		
	Pontos			Pontos		
	P2-P1 (n=17)	P3-P1 (n=17)	P3-P2 (n=17)	P2-P1 (n=17)	P3-P1 (n=17)	P3-P2 (n=17)
Positivo	12	12	10	8	8	10
Negativo	5	5	6	9	9	7
Neutro	0	0	1	0	0	0
(p)*	0.07	0.07	0.23	0.50	0.50	0.31

*Diferença significativa ao nível de 10% de probabilidade ($p < 0.1$).

8.13c. *Teste dos Sinais* aplicado às diferenças de nitrogênio particulado ($\mu\text{mol.L}^{-1}$) em amostras de águas fluviais situadas antes (P1) e após (P2 e P3) 17 cidades na região do Baixo Paraíba do Sul em um período seco (agosto de 2011) e úmido (dezembro de 2011). O teste foi aplicado para amostra de tamanho aumentado (n=85).

Sinal	Período Seco			Período Úmido		
	Pontos			Pontos		
	P2-P1 (n=85)	P3-P1 (n=85)	P3-P2 (n=85)	P2-P1 (n=85)	P3-P1 (n=85)	P3-P2 (n=85)
Positivo	59	49	39	40	43	44
Negativo	26	33	45	45	42	41
Neutro	0	3	1	0	0	0
(p)*	0.00	0.05	0.29	0.33	0.50	0.41

*Diferença significativa ao nível de 1% de probabilidade ($p < 0.01$).

8.14a. *Teste dos Sinais* aplicado às diferenças da razão N:P na fração dissolvida em amostras de águas fluviais situadas antes (P1) e após (P2 e P3) 17 cidades na região do Baixo Paraíba do Sul em um período seco (agosto de 2011) e úmido (dezembro de 2011). O teste foi aplicado para amostra de tamanho original (n=17).

Sinal	Período Seco			Período Úmido		
	Pontos			Pontos		
	P2-P1 (n=17)	P3-P1 (n=17)	P3-P2 (n=17)	P2-P1 (n=17)	P3-P1 (n=17)	P3-P2 (n=17)
Positivo	11	12	10	9	8	10
Negativo	5	5	7	8	9	7
Neutro	1	0	0	0	0	0
(p)*	0.11	0.07	0.31	0.50	0.50	0.31

*Diferença significativa ao nível de 10% de probabilidade (p<0.1).

8.14b. *Teste dos Sinais* aplicado às diferenças da razão N:P na fração dissolvida em amostras de águas fluviais situadas antes (P1) e após (P2 e P3) 17 cidades na região do Baixo Paraíba do Sul em um período seco (agosto de 2011) e úmido (dezembro de 2011). O teste foi aplicado para comparação da mediana do P1 (n=17) com valores do P2 e P3 (n=17) e a mediana do P2 (n=17) com os valores do P3 (n=17).

Sinal	Período Seco			Período Úmido		
	Pontos			Pontos		
	P2-P1 (n=17)	P3-P1 (n=17)	P3-P2 (n=17)	P2-P1 (n=17)	P3-P1 (n=17)	P3-P2 (n=17)
Positivo	12	10	6	7	9	10
Negativo	5	7	11	10	8	7
Neutro	0	0	0	0	0	0
(p)*	0.07	0.31	0.17	0.31	0.50	0.31

*Diferença significativa ao nível de 10% de probabilidade (p<0.1).

8.14c. *Teste dos Sinais* aplicado às diferenças da razão N:P na fração dissolvida em amostras de águas fluviais situadas antes (P1) e após (P2 e P3) 17 cidades na região do Baixo Paraíba do Sul em um período seco (agosto de 2011) e úmido (dezembro de 2011). O teste foi aplicado para amostra de tamanho aumentado (n=85).

Sinal	Período Seco			Período Úmido		
	Pontos			Pontos		
	P2-P1 (n=85)	P3-P1 (n=85)	P3-P2 (n=85)	P2-P1 (n=85)	P3-P1 (n=85)	P3-P2 (n=85)
Positivo	60	46	40	42	46	48
Negativo	25	39	45	43	39	37
Neutro	0	0	0	0	0	0
(p)*	0.0001	0.26	0.33	0.50	0.26	0.14

*Diferença significativa ao nível de 1% de probabilidade (p<0.01).

8.15a. *Teste dos Sinais* aplicado às diferenças da razão C:N na fração particulada em amostras de águas fluviais situadas antes (P1) e após (P2 e P3) 17 cidades na região do Baixo Paraíba do Sul em um período seco (agosto de 2011) e úmido (dezembro de 2011). O teste foi aplicado para amostra de tamanho original (n=17).

Sinal	Período Seco			Período Úmido		
	Pontos			Pontos		
	P2-P1 (n=17)	P3-P1 (n=17)	P3-P2 (n=17)	P2-P1 (n=17)	P3-P1 (n=17)	P3-P2 (n=17)
Positivo	6	7	10	9	12	6
Negativo	10	10	7	6	5	10
Neutro	1	0	0	2	0	1
(p)*	0.23	0.31	0.31	0.30	0.07	0.23

*Diferença significativa ao nível de 10% de probabilidade (p<0.1).

8.15b. *Teste dos Sinais* aplicado às diferenças da razão C:N na fração particulada em amostras de águas fluviais situadas antes (P1) e após (P2 e P3) 17 cidades na região do Baixo Paraíba do Sul em um período seco (agosto de 2011) e úmido (dezembro de 2011). O teste foi aplicado para comparação da mediana do P1 (n=17) com valores do P2 e P3 (n=17) e a mediana do P2 (n=17) com os valores do P3 (n=17).

Sinal	Período Seco			Período Úmido		
	Pontos			Pontos		
	P2-P1 (n=17)	P3-P1 (n=17)	P3-P2 (n=17)	P2-P1 (n=17)	P3-P1 (n=17)	P3-P2 (n=17)
Positivo	8	9	9	10	11	8
Negativo	9	8	8	7	6	9
Neutro	0	0	0	0	0	0
(p)*	0.50	0.50	0.50	0.31	0.17	0.50

*Diferença significativa ao nível de 10% de probabilidade (p<0.1).

8.15c. *Teste dos Sinais* aplicado às diferenças da razão C:N na fração particulada em amostras de águas fluviais situadas antes (P1) e após (P2 e P3) 17 cidades na região do Baixo Paraíba do Sul em um período seco (agosto de 2011) e úmido (dezembro de 2011). O teste foi aplicado para amostra de tamanho aumentado (n=85).

Sinal	Período Seco			Período Úmido		
	Pontos			Pontos		
	P2-P1 (n=85)	P3-P1 (n=85)	P3-P2 (n=85)	P2-P1 (n=85)	P3-P1 (n=85)	P3-P2 (n=85)
Positivo	28	37	40	56	59	44
Negativo	54	48	45	27	26	39
Neutro	3	0	0	2	0	2
(p)*	0.002	0.14	0.33	0.001	0.00	0.33

*Diferença significativa ao nível de 1% de probabilidade (p<0.01).

8.16a. *Teste dos Sinais* aplicado às diferenças da razão C:P particulado em amostras de águas fluviais situadas antes (P1) e após (P2 e P3) 17 cidades na região do Baixo Paraíba do Sul em um período seco (agosto de 2011) e úmido (dezembro de 2011). O teste foi aplicado para amostra de tamanho original (n=17).

Sinal	Período Seco			Período Úmido		
	Pontos			Pontos		
	P2-P1 (n=17)	P3-P1 (n=16)	P3-P2 (n=16)	P2-P1 (n=16)	P3-P1 (n=17)	P3-P2 (n=16)
Positivo	6	4	10	7	9	10
Negativo	11	12	6	9	8	6
Neutro	0	0	0	0	0	0
(p)*	0.17	0.04	0.23	0.40	0.50	0.23

*Diferença significativa ao nível de 10% de probabilidade (p<0.1).

8.16b. *Teste dos Sinais* aplicado às diferenças da razão C:P particulado em amostras de águas fluviais situadas antes (P1) e após (P2 e P3) 17 cidades na região do Baixo Paraíba do Sul em um período seco (agosto de 2011) e úmido (dezembro de 2011). O teste foi aplicado para comparação da mediana do P1 (n=17) com valores do P2 e P3 (n=17) e a mediana do P2 (n=17) com os valores do P3 (n=17).

Sinal	Período Seco			Período Úmido		
	Pontos			Pontos		
	P2-P1 (n=17)	P3-P1 (n=16)	P3-P2 (n=16)	P2-P1 (n=16)	P3-P1 (n=17)	P3-P2 (n=17)
Positivo	4	3	13	8	10	10
Negativo	13	13	3	8	7	7
Neutro	0	0	0	0	0	0
(p)*	0.02	0.01	0.01	0.60	0.31	0.31

*Diferença significativa ao nível de 10% de probabilidade (p<0.1).

8.16c. *Teste dos Sinais* aplicado às diferenças da razão C:P particulado em amostras de águas fluviais situadas antes (P1) e após (P2 e P3) 17 cidades na região do Baixo Paraíba do Sul em um período seco (agosto de 2011) e úmido (dezembro de 2011). O teste foi aplicado para amostra de tamanho aumentado (n=85).

Sinal	Período Seco			Período Úmido		
	Pontos			Pontos		
	P2-P1 (n=85)	P3-P1 (n=85)	P3-P2 (n=85)	P2-P1 (n=85)	P3-P1 (n=85)	P3-P2 (n=85)
Positivo	18	26	52	36	38	52
Negativo	67	59	33	49	46	33
Neutro	0	0	0	0	1	0
(p)*	<0.0001	0.0003	0.02	0.09	0.22	0.03

*Diferença significativa ao nível de 1% de probabilidade (p<0.01).

8.17a. *Teste dos Sinais* aplicado às diferenças da razão N:P particulado em amostras de águas fluviais situadas antes (P1) e após (P2 e P3) 17 cidades na região do Baixo Paraíba do Sul em um período seco (agosto de 2011) e úmido (dezembro de 2011). O teste foi aplicado para amostra de tamanho original (n=17).

Sinal	Período Seco			Período Úmido		
	Pontos			Pontos		
	P2-P1 (n=17)	P3-P1 (n=16)	P3-P2 (n=16)	P2-P1 (n=16)	P3-P1 (n=17)	P3-P2 (n=16)
Positivo	8	6	11	8	6	10
Negativo	8	9	5	8	11	6
Neutro	1	1	0	0	0	0
(p)*	0.60	0.30	0.11	0.60	0.17	0.23

*Diferença significativa ao nível de 10% de probabilidade (p<0.1).

8.17b. *Teste dos Sinais* aplicado às diferenças da razão N:P particulado em amostras de águas fluviais situadas antes (P1) e após (P2 e P3) 17 cidades na região do Baixo Paraíba do Sul em um período seco (agosto de 2011) e úmido (dezembro de 2011). O teste foi aplicado para comparação da mediana do P1 (n=17) com valores do P2 e P3 (n=17) e a mediana do P2 (n=17) com os valores do P3 (n=17).

Sinal	Período Seco			Período Úmido		
	Pontos			Pontos		
	P2-P1 (n=17)	P3-P1 (n=16)	P3-P2 (n=16)	P2-P1 (n=16)	P3-P1 (n=17)	P3-P2 (n=17)
Positivo	5	7	8	6	7	10
Negativo	11	9	8	10	10	7
Neutro	1	0	0	0	0	0
(p)*	0.11	0.40	0.60	0.23	0.31	0.31

*Diferença significativa ao nível de 10% de probabilidade (p<0.1).

8.17c. *Teste dos Sinais* aplicado às diferenças da razão N:P particulado em amostras de águas fluviais situadas antes (P1) e após (P2 e P3) 17 cidades na região do Baixo Paraíba do Sul em um período seco (agosto de 2011) e úmido (dezembro de 2011). O teste foi aplicado para amostra de tamanho aumentado (n=85).

Sinal	Período Seco			Período Úmido		
	Pontos			Pontos		
	P2-P1 (n=85)	P3-P1 (n=85)	P3-P2 (n=85)	P2-P1 (n=85)	P3-P1 (n=85)	P3-P2 (n=85)
Positivo	32	34	48	30	34	46
Negativo	52	50	37	55	51	39
Neutro	1	1	0	0	0	0
(p)*	0.02	0.05	0.14	0.005	0.04	0.26

*Diferença significativa ao nível de 1% de probabilidade (p<0.01).

8.18a. *Teste dos Sinais* aplicado às diferenças de clorofila-a ($\mu\text{g.L}^{-1}$) em amostras de águas fluviais situadas antes (P1) e após (P2 e P3) 17 cidades na região do Baixo Paraíba do Sul em um período seco (agosto de 2011) e úmido (dezembro de 2011). O teste foi aplicado para amostra de tamanho original (n=17).

Sinal	Período Seco			Período Úmido		
	Pontos			Pontos		
	P2-P1 (n=17)	P3-P1 (n=17)	P3-P2 (n=17)	P2-P1 (n=17)	P3-P1 (n=17)	P3-P2 (n=17)
Positivo	7	10	10	11	10	6
Negativo	10	6	6	6	6	11
Neutro	0	1	1	0	1	0
(p)*	0.31	0.23	0.23	0.17	0.23	0.17

*Diferença significativa ao nível de 10% de probabilidade ($p < 0.1$).

8.18b. *Teste dos Sinais* aplicado às diferenças de clorofila-a ($\mu\text{g.L}^{-1}$) em amostras de águas fluviais situadas antes (P1) e após (P2 e P3) 17 cidades na região do Baixo Paraíba do Sul em um período seco (agosto de 2011) e úmido (dezembro de 2011). O teste foi aplicado para comparação da mediana do P1 (n=17) com valores do P2 e P3 (n=17) e a mediana do P2 (n=17) com os valores do P3 (n=17).

Sinal	Período Seco			Período Úmido		
	Pontos			Pontos		
	P2-P1 (n=17)	P3-P1 (n=17)	P3-P2 (n=17)	P2-P1 (n=17)	P3-P1 (n=17)	P3-P2 (n=17)
Positivo	6	7	10	14	13	6
Negativo	11	10	7	3	4	10
Neutro	0	0	0	0	0	1
(p)*	0.17	0.31	0.31	0.01	0.02	0.23

*Diferença significativa ao nível de 10% de probabilidade ($p < 0.1$).

8.18c. *Teste dos Sinais* aplicado às diferenças de clorofila-a ($\mu\text{g.L}^{-1}$) em amostras de águas fluviais situadas antes (P1) e após (P2 e P3) 17 cidades na região do Baixo Paraíba do Sul em um período seco (agosto de 2011) e úmido (dezembro de 2011). O teste foi aplicado para amostra de tamanho aumentado (n=85).

Sinal	Período Seco			Período Úmido		
	Pontos			Pontos		
	P2-P1 (n=85)	P3-P1 (n=85)	P3-P2 (n=85)	P2-P1 (n=85)	P3-P1 (n=85)	P3-P2 (n=85)
Positivo	41	37	41	69	62	30
Negativo	44	45	43	14	21	53
Neutro	0	3	1	2	2	2
(p)*	0.41	0.22	0.46	0.00	0.00	0.01

*Diferença significativa ao nível de 1% de probabilidade ($p < 0.01$).

8.19a. *Teste dos Sinais* aplicado às diferenças de *E. coli* (NMP/100 mL) em amostras de águas fluviais situadas antes (P1) e após (P2 e P3) 17 cidades na região do Baixo Paraíba do Sul em um período seco (agosto de 2011) e úmido (dezembro de 2011). O teste foi aplicado para amostra de tamanho original (n=17). Os pares de amostras saturadas não foram considerados na aplicação do teste.

Sinal	Período Seco			Período Úmido		
	Pontos			Pontos		
	P2-P1 (n=17)	P3-P1 (n=17)	P3-P2 (n=17)	P2-P1 (n=17)	P3-P1 (n=17)	P3-P2 (n=17)
Positivo	10	9	4	12	13	6
Negativo	4	5	5	5	4	10
Neutro	-	-	-	0	0	1
(p)*	0.09	0.21	0.50	0.07	0.02	0.23

*Diferença significativa ao nível de 10% de probabilidade (p<0.1).

8.19b. *Teste dos Sinais* aplicado às diferenças de *E. coli* (NMP/100 mL) em amostras de águas fluviais situadas antes (P1) e após (P2 e P3) 17 cidades na região do Baixo Paraíba do Sul em um período seco (agosto de 2011) e úmido (dezembro de 2011). O teste foi aplicado para amostra de tamanho aumentado (n=85). Os pares de amostras saturadas não foram considerados na aplicação do teste.

Sinal	Período Seco			Período Úmido		
	Pontos			Pontos		
	P2-P1 (n=85)	P3-P1 (n=85)	P3-P2 (n=85)	P2-P1 (n=85)	P3-P1 (n=85)	P3-P2 (n=85)
Positivo	59	55	26	56	57	34
Negativo	13	21	27	29	28	47
Neutro	-	-	-	0	0	4
(p)*	<0.00	0.00	0.50	0.00	0.00	0.09

*Diferença significativa ao nível de 1% de probabilidade (p<0.01).

8.20a. *Teste dos Sinais* aplicado às diferenças de temperatura (°C) em amostras de águas fluviais situadas antes (P1) e após (P2 e P3) 17 cidades na região do Baixo Paraíba do Sul em um período seco (agosto de 2011) e úmido (dezembro de 2011). O teste foi aplicado para amostra de tamanho original (n=17).

Sinal	Período Seco			Período Úmido		
	Pontos			Pontos		
	P2-P1 (n=17)	P3-P1 (n=17)	P3-P2 (n=17)	P2-P1 (n=17)	P3-P1 (n=17)	P3-P2 (n=17)
Positivo	10	10	9	10	11	10
Negativo	6	7	7	5	5	6
Neutro	1	0	1	2	1	1
(p)*	0.22	0.31	0.40	0.15	0.11	0.23

*Diferença significativa ao nível de 10% de probabilidade (p<0.1).

8.20b. *Teste dos Sinais* aplicado às diferenças de temperatura (°C) em amostras de águas fluviais situadas antes (P1) e após (P2 e P3) 17 cidades na região do Baixo Paraíba do Sul em um período seco (agosto de 2011) e úmido (dezembro de 2011). O teste foi aplicado para comparação da mediana do P1 (n=17) com valores do P2 e P3 (n=17) e a mediana do P2 (n=17) com os valores do P3 (n=17).

Sinal	Período Seco			Período Úmido		
	Pontos			Pontos		
	P2-P1 (n=17)	P3-P1 (n=17)	P3-P2 (n=17)	P2-P1 (n=17)	P3-P1 (n=17)	P3-P2 (n=17)
Positivo	9	12	12	9	8	8
Negativo	6	4	5	8	8	9
Neutro	2	1	0	0	1	0
(p)*	0.30	0.04	0.07	0.50	0.60	0.50

*Diferença significativa ao nível de 10% de probabilidade (p<0.1).

8.20c. *Teste dos Sinais* aplicado às diferenças de temperatura (°C) em amostras de águas fluviais situadas antes (P1) e após (P2 e P3) 17 cidades na região do Baixo Paraíba do Sul em um período seco (agosto de 2011) e úmido (dezembro de 2011). O teste foi aplicado para amostra de tamanho aumentado (n=85).

Sinal	Período Seco			Período Úmido		
	Pontos			Pontos		
	P2-P1 (n=85)	P3-P1 (n=85)	P3-P2 (n=85)	P2-P1 (n=85)	P3-P1 (n=85)	P3-P2 (n=85)
Positivo	39	54	47	37	41	42
Negativo	44	31	36	45	44	42
Neutro	2	0	2	3	0	1
(p)*	0.33	0.01	0.14	0.22	0.41	0.5

*Diferença significativa ao nível de 1% de probabilidade (p<0.01).

8.21a. *Teste dos Sinais* aplicado às diferenças de alcalinidade (meq L⁻¹) em amostras de águas fluviais situadas antes (P1) e após (P2 e P3) 17 cidades na região do Baixo Paraíba do Sul em um período seco (agosto de 2011) e úmido (dezembro de 2011). O teste foi aplicado para amostra de tamanho original (n=17).

Sinal	Período Seco			Período Úmido		
	Pontos			Pontos		
	P2-P1 (n=17)	P3-P1 (n=17)	P3-P2 (n=17)	P2-P1 (n=17)	P3-P1 (n=17)	P3-P2 (n=17)
Positivo	10	7	7	8	8	8
Negativo	6	8	9	8	5	6
Neutro	1	2	1	1	4	3
(p)*	0.23	0.50	0.40	0.60	0.29	0.40

*Diferença significativa ao nível de 10% de probabilidade (p<0.1).

8.21b. *Teste dos Sinais* aplicado às diferenças de alcalinidade (meq L^{-1}) em amostras de águas fluviais situadas antes (P1) e após (P2 e P3) 17 cidades na região do Baixo Paraíba do Sul em um período seco (agosto de 2011) e úmido (dezembro de 2011). O teste foi aplicado para comparação da mediana do P1 ($n=17$) com valores do P2 e P3 ($n=17$) e a mediana do P2 ($n=17$) com os valores do P3 ($n=17$).

Sinal	Período Seco			Período Úmido		
	Pontos			Pontos		
	P2-P1 ($n=17$)	P3-P1 ($n=17$)	P3-P2 ($n=17$)	P2-P1 ($n=17$)	P3-P1 ($n=17$)	P3-P2 ($n=17$)
Positivo	12	7	6	10	8	5
Negativo	5	6	10	6	8	9
Neutro	0	4	1	1	1	3
(p)*	0.07	0.50	0.23	0.23	0.60	0.21

*Diferença significativa ao nível de 10% de probabilidade ($p<0.1$).

8.21c. *Teste dos Sinais* aplicado às diferenças de alcalinidade (meq L^{-1}) em amostras de águas fluviais situadas antes (P1) e após (P2 e P3) 17 cidades na região do Baixo Paraíba do Sul em um período seco (agosto de 2011) e úmido (dezembro de 2011). O teste foi aplicado para amostra de tamanho aumentado ($n=85$).

Sinal	Período Seco			Período Úmido		
	Pontos			Pontos		
	P2-P1 ($n=85$)	P3-P1 ($n=85$)	P3-P2 ($n=85$)	P2-P1 ($n=85$)	P3-P1 ($n=85$)	P3-P2 ($n=85$)
Positivo	55	43	29	50	41	38
Negativo	29	41	55	34	41	45
Neutro	1	1	1	1	3	2
(p)*	0.003	0.46	0.003	0.05	0.50	0.26

*Diferença significativa ao nível de 1% de probabilidade ($p<0.01$).

8.22a. *Teste dos Sinais* aplicado às diferenças de pH em amostras de águas fluviais situadas antes (P1) e após (P2 e P3) 17 cidades na região do Baixo Paraíba do Sul em um período seco (agosto de 2011) e úmido (dezembro de 2011). O teste foi aplicado para amostra de tamanho original ($n=17$).

Sinal	Período Seco			Período Úmido		
	Pontos			Pontos		
	P2-P1 ($n=17$)	P3-P1 ($n=17$)	P3-P2 ($n=17$)	P2-P1 ($n=17$)	P3-P1 ($n=17$)	P3-P2 ($n=17$)
Positivo	11	12	11	11	8	6
Negativo	6	5	6	5	8	9
Neutro	0	0	0	1	1	2
(p)*	0.17	0.07	0.17	0.11	0.60	0.30

*Diferença significativa ao nível de 10% de probabilidade ($p<0.1$).

8.22b. *Teste dos Sinais* aplicado às diferenças de pH em amostras de águas fluviais situadas antes (P1) e após (P2 e P3) 17 cidades na região do Baixo Paraíba do Sul em um período seco (agosto de 2011) e úmido (dezembro de 2011). O teste foi aplicado para comparação da mediana do P1 (n=17) com valores do P2 e P3 (n=17) e a mediana do P2 (n=17) com os valores do P3 (n=17).

Sinal	Período Seco			Período Úmido		
	Pontos			Pontos		
	P2-P1 (n=17)	P3-P1 (n=17)	P3-P2 (n=17)	P2-P1 (n=17)	P3-P1 (n=17)	P3-P2 (n=17)
Positivo	10	12	7	6	8	8
Negativo	5	5	8	7	9	9
Neutro	2	0	2	4	0	0
(p)*	0.15	0.07	0.50	0.50	0.50	0.50

*Diferença significativa ao nível de 10% de probabilidade (p<0.1).

8.22c. *Teste dos Sinais* aplicado às diferenças de pH em amostras de águas fluviais situadas antes (P1) e após (P2 e P3) 17 cidades na região do Baixo Paraíba do Sul em um período seco (agosto de 2011) e úmido (dezembro de 2011). O teste foi aplicado para amostra de tamanho aumentado (n=85).

Sinal	Período Seco			Período Úmido		
	Pontos			Pontos		
	P2-P1 (n=85)	P3-P1 (n=85)	P3-P2 (n=85)	P2-P1 (n=85)	P3-P1 (n=85)	P3-P2 (n=85)
Positivo	53	57	42	41	44	40
Negativo	27	26	40	40	39	41
Neutro	5	2	3	4	2	4
(p)*	0.003	0.001	0.46	0.50	0.33	0.5

*Diferença significativa ao nível de 1% de probabilidade (p<0.01).

8.23a. *Teste dos Sinais* aplicado às diferenças da turbidez (NTU) em amostras de águas fluviais situadas antes (P1) e após (P2 e P3) 17 cidades na região do Baixo Paraíba do Sul em um período seco (agosto de 2011) e úmido (dezembro de 2011). O teste foi aplicado para amostra de tamanho original (n=17).

Sinal	Período Seco			Período Úmido		
	Pontos			Pontos		
	P2-P1 (n=17)	P3-P1 (n=17)	P3-P2 (n=17)	P2-P1 (n=17)	P3-P1 (n=17)	P3-P2 (n=17)
Positivo	7	7	11	10	10	9
Negativo	10	9	6	7	7	8
Neutro	0	1	0	0	0	0
(p)*	0.31	0.40	0.17	0.31	0.31	0.50

*Diferença significativa ao nível de 10% de probabilidade (p<0.1).

8.23b. *Teste dos Sinais* aplicado às diferenças da turbidez (NTU) em amostras de águas fluviais situadas antes (P1) e após (P2 e P3) 17 cidades na região do Baixo Paraíba do Sul em um período seco (agosto de 2011) e úmido (dezembro de 2011). O teste foi aplicado para comparação da mediana do P1 (n=17) com valores do P2 e P3 (n=17) e a mediana do P2 (n=17) com os valores do P3 (n=17).

Sinal	Período Seco			Período Úmido		
	Pontos			Pontos		
	P2-P1 (n=17)	P3-P1 (n=17)	P3-P2 (n=17)	P2-P1 (n=17)	P3-P1 (n=17)	P3-P2 (n=17)
Positivo	12	12	8	7	8	9
Negativo	5	4	9	10	9	8
Neutro	0	1	0	0	0	0
(p)*	0.07	0.04	0.50	0.31	0.50	0.50

*Diferença significativa ao nível de 10% de probabilidade ($p < 0.1$).

8.23c. *Teste dos Sinais* aplicado às diferenças da turbidez (NTU) em amostras de águas fluviais situadas antes (P1) e após (P2 e P3) 17 cidades na região do Baixo Paraíba do Sul em um período seco (agosto de 2011) e úmido (dezembro de 2011). O teste foi aplicado para amostra de tamanho aumentado (n=85).

Sinal	Período Seco			Período Úmido		
	Pontos			Pontos		
	P2-P1 (n=85)	P3-P1 (n=85)	P3-P2 (n=85)	P2-P1 (n=85)	P3-P1 (n=85)	P3-P2 (n=85)
Positivo	57	54	47	36	35	44
Negativo	28	31	38	49	50	41
Neutro	0	0	0	0	0	0
(p)*	0.001	0.009	0.19	0.09	0.06	0.41

*Diferença significativa ao nível de 1% de probabilidade ($p < 0.01$).

8.24a. *Teste dos Sinais* aplicado às diferenças de Eh (mV) em amostras de águas fluviais situadas antes (P1) e após (P2 e P3) 17 cidades na região do Baixo Paraíba do Sul em um período seco (agosto de 2011) e úmido (dezembro de 2011). O teste foi aplicado para amostra de tamanho original (n=17).

Sinal	Período Seco			Período Úmido		
	Pontos			Pontos		
	P2-P1 (n=17)	P3-P1 (n=17)	P3-P2 (n=17)	P2-P1 (n=17)	P3-P1 (n=17)	P3-P2 (n=17)
Positivo	6	8	9	7	8	12
Negativo	11	9	8	10	9	5
Neutro	0	0	0	0	0	0
(p)*	0.17	0.50	0.50	0.31	0.50	0.07

*Diferença significativa ao nível de 10% de probabilidade ($p < 0.1$).

8.24b. *Teste dos Sinais* aplicado às diferenças de Eh (mV) em amostras de águas fluviais situadas antes (P1) e após (P2 e P3) 17 cidades na região do Baixo Paraíba do Sul em um período seco (agosto de 2011) e úmido (dezembro de 2011). O teste foi aplicado para comparação da mediana do P1 (n=17) com valores do P2 e P3 (n=17) e a mediana do P2 (n=17) com os valores do P3 (n=17).

Sinal	Período Seco			Período Úmido		
	Pontos			Pontos		
	P2-P1 (n=17)	P3-P1 (n=17)	P3-P2 (n=17)	P2-P1 (n=17)	P3-P1 (n=17)	P3-P2 (n=17)
Positivo	4	6	10	8	9	13
Negativo	13	11	7	9	8	4
Neutro	0	0	0	0	0	0
(p)*	0.02	0.17	0.31	0.50	0.50	0.02

*Diferença significativa ao nível de 10% de probabilidade (p<0.1).

8.24c. *Teste dos Sinais* aplicado às diferenças de Eh (mV) em amostras de águas fluviais situadas antes (P1) e após (P2 e P3) 17 cidades na região do Baixo Paraíba do Sul em um período seco (agosto de 2011) e úmido (dezembro de 2011). O teste foi aplicado para amostra de tamanho aumentado (n=85).

Sinal	Período Seco			Período Úmido		
	Pontos			Pontos		
	P2-P1 (n=85)	P3-P1 (n=85)	P3-P2 (n=85)	P2-P1 (n=85)	P3-P1 (n=85)	P3-P2 (n=85)
Positivo	38	44	45	47	50	57
Negativo	47	40	40	38	35	28
Neutro	0	1	0	0	0	0
(p)*	0.19	0.37	0.33	0.19	0.06	0.001

*Diferença significativa ao nível de 1% de probabilidade (p<0.01).

8.25a. *Teste dos Sinais* aplicado às diferenças de nitrito ($\mu\text{mol.L}^{-1}$) em amostras de águas fluviais situadas antes (P1) e após (P2 e P3) 17 cidades na região do Baixo Paraíba do Sul em um período seco (agosto de 2011) e úmido (dezembro de 2011). O teste foi aplicado para amostra de tamanho original (n=17).

Sinal	Período Seco			Período Úmido		
	Pontos			Pontos		
	P2-P1 (n=11)	P3-P1 (n=12)	P3-P2 (n=13)	P2-P1 (n=13)	P3-P1 (n=12)	P3-P2 (n=11)
Positivo	2	4	6	3	3	2
Negativo	8	7	5	9	7	5
Neutro	1	1	2	1	2	4
(p)*	0.05	0.27	0.50	0.07	0.17	0.23

*Diferença significativa ao nível de 10% de probabilidade (p<0.1).

8.25b. *Teste dos Sinais* aplicado às diferenças de nitrito ($\mu\text{mol.L}^{-1}$) em amostras de águas fluviais situadas antes (P1) e após (P2 e P3) 17 cidades na região do Baixo Paraíba do Sul em um período seco (agosto de 2011) e úmido (dezembro de 2011). O teste foi aplicado para comparação da mediana do P1 (n=17) com valores do P2 e P3 (n=17) e a mediana do P2 (n=17) com os valores do P3 (n=17).

Sinal	Período Seco			Período Úmido		
	Pontos			Pontos		
	P2-P1 (n=14)	P3-P1 (n=16)	P3-P2 (n=16)	P2-P1 (n=14)	P3-P1 (n=13)	P3-P2 (n=13)
Positivo	6	7	10	4	5	5
Negativo	8	6	5	10	8	5
Neutro	0	3	1	0	0	3
(p)*	0.40	0.50	0.15	0.09	0.29	0.62

*Diferença significativa ao nível de 10% de probabilidade ($p < 0.1$).

8.25c. *Teste dos Sinais* aplicado às diferenças de nitrito ($\mu\text{mol.L}^{-1}$) em amostras de águas fluviais situadas antes (P1) e após (P2 e P3) 17 cidades na região do Baixo Paraíba do Sul em um período seco (agosto de 2011) e úmido (dezembro de 2011). O teste foi aplicado para amostra de tamanho aumentado (n=85).

Sinal	Período Seco			Período Úmido		
	Pontos			Pontos		
	P2-P1 (n=85)	P3-P1 (n=85)	P3-P2 (n=85)	P2-P1 (n=85)	P3-P1 (n=85)	P3-P2 (n=85)
Positivo	37	36	34	20	28	38
Negativo	41	41	44	54	50	33
Neutro	7	8	7	11	7	14
(p)*	0.37	0.32	0.15	0.0001	0.009	0.32

*Diferença significativa ao nível de 1% de probabilidade ($p < 0.01$).

8.26a. *Teste dos Sinais* aplicado às diferenças do material particulado em suspensão (mg.L^{-1}) em amostras de águas fluviais situadas antes (P1) e após (P2 e P3) 17 cidades na região do Baixo Paraíba do Sul em um período seco (agosto de 2011) e úmido (dezembro de 2011). O teste foi aplicado para amostra de tamanho original (n=17).

Sinal	Período Seco			Período Úmido		
	Pontos			Pontos		
	P2-P1 (n=17)	P3-P1 (n=17)	P3-P2 (n=17)	P2-P1 (n=17)	P3-P1 (n=17)	P3-P2 (n=17)
Positivo	8	12	11	10	10	9
Negativo	9	5	4	7	7	8
Neutro	0	0	2	0	0	0
(p)*	0.50	0.07	0.06	0.31	0.31	0.50

*Diferença significativa ao nível de 10% de probabilidade ($p < 0.1$).

8.26b. *Teste dos Sinais* aplicado às diferenças do material particulado em suspensão (mg.L^{-1}) em amostras de águas fluviais situadas antes (P1) e após (P2 e P3) 17 cidades na região do Baixo Paraíba do Sul em um período seco (agosto de 2011) e úmido (dezembro de 2011). O teste foi aplicado para comparação da mediana do P1 ($n=17$) com valores do P2 e P3 ($n=17$) e a mediana do P2 ($n=17$) com os valores do P3 ($n=17$).

Sinal	Período Seco			Período Úmido		
	Pontos			Pontos		
	P2-P1 ($n=17$)	P3-P1 ($n=17$)	P3-P2 ($n=17$)	P2-P1 ($n=17$)	P3-P1 ($n=17$)	P3-P2 ($n=17$)
Positivo	8	10	11	9	9	9
Negativo	9	6	6	8	8	8
Neutro	0	1	0	0	0	0
(p)*	0.50	0.23	0.17	0.50	0.50	0.50

*Diferença significativa ao nível de 10% de probabilidade ($p<0.1$).

8.26c. *Teste dos Sinais* aplicado às diferenças do material particulado em suspensão (mg.L^{-1}) em amostras de águas fluviais situadas antes (P1) e após (P2 e P3) 17 cidades na região do Baixo Paraíba do Sul em um período seco (agosto de 2011) e úmido (dezembro de 2011). O teste foi aplicado para amostra de tamanho aumentado ($n=85$).

Sinal	Período Seco			Período Úmido		
	Pontos			Pontos		
	P2-P1 ($n=85$)	P3-P1 ($n=85$)	P3-P2 ($n=85$)	P2-P1 ($n=85$)	P3-P1 ($n=85$)	P3-P2 ($n=85$)
Positivo	52	51	47	44	42	39
Negativo	33	33	37	41	43	46
Neutro	0	1	1	0	0	0
(p)*	0.03	0.03	0.16	0.41	0.50	0.26

*Diferença significativa ao nível de 1% de probabilidade ($p<0.01$).

8.27a. *Teste dos Sinais* aplicado às diferenças de carbono orgânico particulado ($\mu\text{mol.L}^{-1}$) em amostras de águas fluviais situadas antes (P1) e após (P2 e P3) 17 cidades na região do Baixo Paraíba do Sul em um período seco (agosto de 2011) e úmido (dezembro de 2011). O teste foi aplicado para amostra de tamanho original ($n=17$).

Sinal	Período Seco			Período Úmido		
	Pontos			Pontos		
	P2-P1 ($n=17$)	P3-P1 ($n=17$)	P3-P2 ($n=17$)	P2-P1 ($n=17$)	P3-P1 ($n=17$)	P3-P2 ($n=17$)
Positivo	8	8	12	11	11	6
Negativo	9	9	5	6	6	11
Neutro	0	0	0	0	0	0
(p)*	0.50	0.50	0.07	0.17	0.17	0.17

*Diferença significativa ao nível de 10% de probabilidade ($p<0.1$).

8.27b. *Teste dos Sinais* aplicado às diferenças de carbono orgânico particulado ($\mu\text{mol.L}^{-1}$) em amostras de águas fluviais situadas antes (P1) e após (P2 e P3) 17 cidades na região do Baixo Paraíba do Sul em um período seco (agosto de 2011) e úmido (dezembro de 2011). O teste foi aplicado para comparação da mediana do P1 (n=17) com valores do P2 e P3 (n=17) e a mediana do P2 (n=17) com os valores do P3 (n=17).

Sinal	Período Seco			Período Úmido		
	Pontos			Pontos		
	P2-P1 (n=17)	P3-P1 (n=17)	P3-P2 (n=17)	P2-P1 (n=17)	P3-P1 (n=17)	P3-P2 (n=17)
Positivo	8	13	13	12	9	8
Negativo	9	4	4	5	8	9
Neutro	0	0	0	0	0	0
(p)*	0.50	0.02	0.02	0.07	0.50	0.50

*Diferença significativa ao nível de 10% de probabilidade ($p < 0.1$).

8.27c. *Teste dos Sinais* aplicado às diferenças de carbono orgânico particulado ($\mu\text{mol.L}^{-1}$) em amostras de águas fluviais situadas antes (P1) e após (P2 e P3) 17 cidades na região do Baixo Paraíba do Sul em um período seco (agosto de 2011) e úmido (dezembro de 2011). O teste foi aplicado para amostra de tamanho aumentado (n=85).

Sinal	Período Seco			Período Úmido		
	Pontos			Pontos		
	P2-P1 (n=85)	P3-P1 (n=85)	P3-P2 (n=85)	P2-P1 (n=85)	P3-P1 (n=85)	P3-P2 (n=85)
Positivo	37	58	52	48	61	48
Negativo	48	27	33	37	24	37
Neutro	0	0	0	0	0	0
(p)*	0.14	0.00	0.02	0.14	0.01	0.14

*Diferença significativa ao nível de 1% de probabilidade ($p < 0.01$).

8.28a. *Teste dos Sinais* aplicado às diferenças do IET em amostras de águas fluviais situadas antes (P1) e após (P2 e P3) 17 cidades na região do Baixo Paraíba do Sul em um período seco (agosto de 2011) e úmido (dezembro de 2011). O teste foi aplicado para amostra de tamanho original (n=17).

Sinal	Período Seco			Período Úmido		
	Pontos			Pontos		
	P2-P1 (n=17)	P3-P1 (n=17)	P3-P2 (n=17)	P2-P1 (n=17)	P3-P1 (n=17)	P3-P2 (n=17)
Positivo	7	10	10	11	11	6
Negativo	10	6	6	6	6	11
Neutro	0	1	1	0	0	0
(p)*	0.31	0.23	0.23	0.17	0.17	0.17

*Diferença significativa ao nível de 10% de probabilidade ($p < 0.1$).

8.28b. *Teste dos Sinais* aplicado às diferenças do IET em amostras de águas fluviais situadas antes (P1) e após (P2 e P3) 17 cidades na região do Baixo Paraíba do Sul em um período seco (agosto de 2011) e úmido (dezembro de 2011). O teste foi aplicado para comparação da mediana do P1 (n=17) com valores do P2 e P3 (n=17) e a mediana do P2 (n=17) com os valores do P3 (n=17).

Sinal	Período Seco			Período Úmido		
	Pontos			Pontos		
	P2-P1 (n=17)	P3-P1 (n=17)	P3-P2 (n=17)	P2-P1 (n=17)	P3-P1 (n=17)	P3-P2 (n=17)
Positivo	6	7	10	14	13	6
Negativo	11	10	7	3	4	11
Neutro	0	0	0	0	0	0
(p)*	0.17	0.31	0.31	0.01	0.02	0.17

*Diferença significativa ao nível de 10% de probabilidade ($p < 0.1$).

8.28c. *Teste dos Sinais* aplicado às diferenças do IET em amostras de águas fluviais situadas antes (P1) e após (P2 e P3) 17 cidades na região do Baixo Paraíba do Sul em um período seco (agosto de 2011) e úmido (dezembro de 2011). O teste foi aplicado para amostra de tamanho aumentado (n=85).

Sinal	Período Seco			Período Úmido		
	Pontos			Pontos		
	P2-P1 (n=85)	P3-P1 (n=85)	P3-P2 (n=85)	P2-P1 (n=85)	P3-P1 (n=85)	P3-P2 (n=85)
Positivo	44	40	36	56	60	39
Negativo	41	44	48	28	25	46
Neutro	0	1	1	1	0	0
(p)*	0.41	0.37	0.12	0.002	0.0001	0.26

*Diferença significativa ao nível de 1% de probabilidade ($p < 0.01$).

8.29. Valores de temperatura (°C) em amostras de águas fluviais situadas antes (P1) e após (P2 e P3) 17 cidades na região do Baixo Paraíba do Sul em um período seco (agosto de 2011) e úmido (dezembro de 2011).

Cidades	Período Seco			Período Úmido		
	P1*	P2**	P3***	P1*	P2**	P3***
Cardoso Moreira	24,4	24,4	24,0	25,1	25,1	24,9
Italva	25,2	26,2	25,9	25,3	25,7	25,7
Itaperuna	24,7	23,4	23,5	24,9	24,4	23,9
Natividade	25,7	24,3	24,8	24,0	24,7	25,2
Porciúncula	22,3	22,0	25,7	24,5	24,7	24,8
São José de Úba	22,9	24,6	24,3	24,2	24,2	24,6
Aperibé	22,4	22,8	22,7	25,4	25,6	26,2
Itaocara	23,4	22,7	23,3	26,3	27,0	27,1
Cambuci	21,7	21,8	21,8	26,7	25,7	25,9
São Fidélis	21,7	21,5	21,6	25,7	24,7	24,5
Laje do Muriaé	22,7	23,8	24,7	24,6	24,3	24,4
Miracema	22,8	24,1	23,7	25,3	25,9	25,3
Santo Antônio de Pádua	22,6	24,7	23,7	24,3	25,0	25,4
Conceição de Macabu	24,3	21,6	23,0	22,9	26,7	23,8
Trajano de Moraes	21,0	22,1	20,6	23,5	23,6	23,8
Santa Maria Madalena	18,6	19,4	21,0	23,5	23,0	23,7
C. dos Goytacazes	22,2	22,7	23,3	25,7	26,8	26,4

*P1: ponto 1 (1Km a montante da cidade); **P2: ponto 2 (1Km a jusante da cidade); ***P3: ponto 3 (10Km a jusante da cidade).

8.30. Valores de pH em amostras de águas fluviais situadas antes (P1) e após (P2 e P3) 17 cidades na região do Baixo Paraíba do Sul em um período seco (agosto de 2011) e úmido (dezembro de 2011).

Cidades	Período Seco			Período Úmido		
	P1*	P2**	P3***	P1*	P2**	P3***
Cardoso Moreira	8,7	5,1	2,1	7,3	6,9	6,6
Italva	6,9	7,6	7,5	7,6	7,6	7,3
Itaperuna	7,7	5,5	6,7	6,8	6,9	7,2
Natividade	5,7	6,9	7,1	7,0	7,1	6,9
Porciúncula	5,4	6,4	5,7	7,1	6,8	7,0
São José de Úba	6,6	7,2	4,9	7,6	7,1	6,8
Aperibé	5,6	6,9	7,7	7,8	8,0	8,0
Itaocara	6,4	7,0	7,6	8,4	8,5	8,4
Cambuci	3,5	7,7	8,2	7,9	8,0	7,8
São Fidélis	6,6	7,4	5,7	7,7	7,5	6,9
Laje do Muriaé	4,8	6,7	6,8	6,2	6,9	6,7
Miracema	6,7	6,4	6,9	7,5	7,1	7,2
Santo Antônio de Pádua	6,2	7,4	6,9	7,1	7,5	7,6
Conceição de Macabu	6,4	5,0	6,7	6,5	7,1	7,0
Trajano de Moraes	6,1	6,0	7,0	6,6	6,8	7,5
Santa Maria Madalena	6,2	5,4	5,9	6,2	6,9	6,9
C. dos Goytacazes	6,6	7,2	7,3	4,7	6,4	6,7

*P1: ponto 1 (1Km a montante da cidade); **P2: ponto 2 (1Km a jusante da cidade); ***P3: ponto 3 (10Km a jusante da cidade).

8.31. Valores de alcalinidade (meq.L⁻¹) em amostras de águas fluviais situadas antes (P1) e após (P2 e P3) 17 cidades na região do Baixo Paraíba do Sul em um período seco (agosto de 2011) e úmido (dezembro de 2011).

Cidades	Período Seco			Período Úmido		
	P1*	P2**	P3***	P1*	P2**	P3***
Cardoso Moreira	0,48	0,50	0,51	0,62	0,56	0,62
Italva	0,54	0,50	0,51	0,63	0,54	0,63
Itaperuna	0,33	0,37	0,37	0,35	0,37	0,40
Natividade	0,36	0,41	0,43	0,33	0,34	0,35
Porciúncula	1,38	0,97	0,65	1,11	1,02	1,09
São José de Úba	0,23	0,25	0,23	0,30	0,31	0,31
Aperibé	0,43	0,43	0,40	0,46	0,48	0,43
Itaocara	0,38	0,35	0,88	0,92	0,44	1,39
Cambuci	0,42	0,39	0,40	0,40	0,39	0,39
São Fidélis	0,46	0,43	0,44	0,50	0,46	0,43
Laje do Muriaé	0,34	0,32	0,35	0,29	0,29	0,30
Miracema	0,55	0,66	0,50	0,64	0,59	0,57
Santo Antônio de Pádua	0,41	0,46	0,39	0,43	0,42	0,43
Conceição de Macabu	0,35	0,61	0,34	0,28	0,33	0,33
Traiano de Moraes	0,23	0,62	0,31	0,23	0,43	0,32
Santa Maria Madalena	0,17	0,60	0,40	0,24	0,43	0,41
C. dos Goytacazes	0,40	0,41	0,40	0,42	0,43	0,42

*P1: ponto 1 (1Km a montante da cidade); **P2: ponto 2 (1Km a jusante da cidade); ***P3: ponto 3 (10Km a jusante da cidade).

8.32. Valores de condutividade elétrica (µS/cm) em amostras de águas fluviais situadas antes (P1) e após (P2 e P3) 17 cidades na região do Baixo Paraíba do Sul em um período seco (agosto de 2011) e úmido (dezembro de 2011).

Cidades	Período Seco			Período Úmido		
	P1*	P2**	P3***	P1*	P2**	P3***
Cardoso Moreira	86	92	93	103	95	111
Italva	79	81	90	97	89	101
Itaperuna	58	69	70	49	67	61
Natividade	62	62	62	48	47	52
Porciúncula	49	56	62	40	45	43
São José de Úba	177	170	190	149	141	148
Aperibé	58	57	65	64	65	68
Itaocara	69	67	141	127	76	194
Cambuci	70	68	68	70	67	68
São Fidélis	73	72	70	81	76	72
Laje do Muriaé	47	46	47	37	38	40
Miracema	75	92	94	76	92	79
Santo Antônio de Pádua	57	62	60	55	57	60
Conceição de Macabu	53	96	59	45	76	53
Traiano de Moraes	38	103	49	32	70	43
Santa Maria Madalena	34	119	72	46	106	69
C. dos Goytacazes	73	78	78	69	73	73

*P1: ponto 1 (1Km a montante da cidade); **P2: ponto 2 (1Km a jusante da cidade); ***P3: ponto 3 (10Km a jusante da cidade).

8.33. Valores de oxigênio dissolvido (mg/L) em amostras de águas fluviais situadas antes (P1) e após (P2 e P3) 17 cidades na região do Baixo Paraíba do Sul em um período seco (agosto de 2011) e úmido (dezembro de 2011).

Cidades	Período Seco			Período Úmido		
	P1*	P2**	P3***	P1*	P2**	P3***
Cardoso Moreira	7,3	9,2	8,5	7,0	6,9	10,0
Italva	7,2	6,8	7,7	10,0	6,1	9,8
Itaperuna	6,7	6,7	7,3	7,4	10,7	10,2
Natividade	9,6	7,1	9,7	6,3	10,0	10,0
Porciúncula	7,4	5,9	9,6	7,4	6,1	9,6
São José de Úba	4,7	9,1	5,4	6,1	5,8	10,0
Aperibé	6,5	5,7	7,2	6,3	5,5	9,6
Itaocara	8,0	6,3	8,6	9,7	5,5	5,5
Cambuci	7,4	11,3	9,1	6,5	5,4	9,7
São Fidélis	9,6	6,8	9,4	6,6	5,8	8,8
Laje do Muriaé	5,7	6,8	6,3	9,7	9,7	5,6
Miracema	7,3	4,9	10,5	5,5	7,4	9,4
Santo Antônio de Pádua	7,4	10,4	7,6	6,2	6,5	5,7
Conceição de Macabu	5,8	7,8	8,2	6,9	6,0	5,2
Traiano de Moraes	6,0	3,5	6,5	6,1	4,2	7,0
Santa Maria Madalena	10,2	4,3	6,6	9,7	4,3	6,1
C. dos Goytacazes	10,1	5,8	5,4	5,7	4,9	5,3

*P1: ponto 1 (1Km a montante da cidade); **P2: ponto 2 (1Km a jusante da cidade); ***P3: ponto 3 (10Km a jusante da cidade).

8.34. Valores de Totais de sólidos dissolvidos (TDS) em amostras de águas fluviais situadas antes (P1) e após (P2 e P3) 17 cidades na região do Baixo Paraíba do Sul em um período seco (agosto de 2011) e úmido (dezembro de 2011).

Cidades	Período Seco			Período Úmido		
	P1*	P2**	P3***	P1*	P2**	P3***
Cardoso Moreira	0,06	0,06	0,06	0,07	0,06	0,07
Italva	0,05	0,05	0,06	0,06	0,06	0,07
Itaperuna	0,04	0,05	0,05	0,03	0,04	0,04
Natividade	0,04	0,04	0,04	0,03	0,03	0,03
Porciúncula	0,03	0,04	0,04	0,03	0,03	0,03
São José de Úba	0,12	0,11	0,12	0,10	0,09	0,10
Aperibé	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04
Itaocara	0,05	0,04	0,09	0,08	0,05	0,13
Cambuci	0,05	0,04	0,04	0,05	0,04	0,04
São Fidélis	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05
Laje do Muriaé	0,03	0,03	0,03	0,02	0,02	0,03
Miracema	0,05	0,06	0,06	0,05	0,06	0,05
Santo Antônio de Pádua	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04
Conceição de Macabu	0,04	0,06	0,04	0,03	0,05	0,03
Traiano de Moraes	0,02	0,07	0,03	0,02	0,05	0,03
Santa Maria Madalena	0,02	0,08	0,05	0,03	0,07	0,05
C. dos Goytacazes	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05

*P1: ponto 1 (1Km a montante da cidade); **P2: ponto 2 (1Km a jusante da cidade); ***P3: ponto 3 (10Km a jusante da cidade).

8.35. Valores de Turbidez (NTU) em amostras de águas fluviais situadas antes (P1) e após (P2 e P3) 17 cidades na região do Baixo Paraíba do Sul em um período seco (agosto de 2011) e úmido (dezembro de 2011).

Cidades	Período Seco			Período Úmido		
	P1*	P2**	P3***	P1*	P2**	P3***
Cardoso Moreira	8,4	10,9	14,2	110,0	118,0	213,0
Italva	9,8	10,2	9,3	95,3	85,6	106,0
Itaperuna	9,9	8,8	10,5	61,3	55,6	51,6
Natividade	11,9	9,9	10,4	163,0	106,0	90,9
Porciúncula	12,8	12,7	11,9	487,0	244,0	238,0
São José de Úba	11,8	13,3	11,8	19,2	46,1	45,6
Aperibé	8,1	8,1	13,6	65,0	65,2	51,1
Itaocara	17,6	13,4	16,0	92,2	55,9	38,6
Cambuci	10,5	15,7	32,5	90,6	93,0	106,0
São Fidélis	15,8	11,0	11,4	116,0	108,0	102,0
Laje do Muriaé	12,9	12,2	9,5	74,6	92,0	86,0
Miracema	18,4	13,8	13,9	24,6	36,2	40,9
Santo Antônio de Pádua	6,4	6,0	5,7	70,7	63,1	64,0
Conceição de Macabu	6,1	11,3	11,9	15,8	19,5	20,7
Trajano de Moraes	8,6	32,4	30,6	17,5	55,2	57,6
Santa Maria Madalena	6,7	13,0	16,7	10,7	16,5	18,5
C. dos Goytacazes	18,1	12,4	13,1	61,7	61,8	76,8

*P1: ponto 1 (1Km a montante da cidade); **P2: ponto 2 (1Km a jusante da cidade); ***P3: ponto 3 (10Km a jusante da cidade).

8.36. Valores de COD (mg.L^{-1}) em amostras de águas fluviais situadas antes (P1) e após (P2 e P3) 17 cidades na região do Baixo Paraíba do Sul em um período seco (agosto de 2011) e úmido (dezembro de 2011).

Cidades	Período Seco			Período Úmido		
	P1*	P2**	P3***	P1*	P2**	P3***
Cardoso Moreira	0,7	1,7	1,8	8,8	8,6	7,9
Italva	1,1	1,3	1,3	7,5	6,3	6,7
Itaperuna	1,6	1,1	1,1	4,2	4,5	4,9
Natividade	0,9	0,9	0,9	3,6	3,7	3,7
Porciúncula	0,9	0,8	0,8	3,7	3,5	3,0
São José de Úba	0,9	1,2	0,9	3,8	3,7	4,0
Aperibé	2,3	2,0	2,3	7,4	8,0	9,0
Itaocara	0,9	0,9	0,9	3,0	2,8	3,1
Cambuci	1,5	1,6	1,8	5,0	5,0	5,1
São Fidélis	0,8	0,7	0,9	4,4	4,2	3,7
Laje do Muriaé	1,0	1,0	1,7	4,9	2,9	4,4
Miracema	1,1	1,1	0,9	3,2	2,9	2,9
Santo Antônio de Pádua	1,0	0,9	0,9	3,3	5,0	4,5
Conceição de Macabu	0,5	1,0	0,7	0,8	1,6	1,6
Trajano de Moraes	0,9	2,4	1,2	2,0	4,2	2,5
Santa Maria Madalena	1,0	1,7	1,2	1,8	2,5	1,9
C. dos Goytacazes	1,0	1,0	1,0	2,0	3,0	3,0

*P1: ponto 1 (1Km a montante da cidade); **P2: ponto 2 (1Km a jusante da cidade); ***P3: ponto 3 (10Km a jusante da cidade).

8.37. Valores de ortofosfato ($\mu\text{mol.L}^{-1}$) em amostras de águas fluviais situadas antes (P1) e após (P2 e P3) 17 cidades na região do Baixo Paraíba do Sul em um período seco (agosto de 2011) e úmido (dezembro de 2011).

Cidades	Período Seco			Período Úmido		
	P1*	P2**	P3***	P1*	P2**	P3***
Cardoso Moreira	1,4	0,6	0,9	1,0	0,9	0,9
Italva	1,4	1,7	2,1	1,1	1,0	1,3
Itaperuna	1,7	1,3	1,3	0,7	0,8	0,8
Natividade	2,1	1,6	2,1	0,3	0,3	0,5
Porciúncula	1,2	1,6	2,2	0,4	0,4	0,3
São José de Úba	1,9	3,0	3,5	1,6	1,9	1,9
Aperibé	1,5	1,5	1,7	0,8	0,9	0,9
Itaocara	1,8	1,9	2,4	1,2	1,0	1,7
Cambuci	2,1	1,8	1,6	0,6	0,7	0,8
São Fidélis	1,8	1,7	1,7	0,9	0,7	0,7
Laje do Muriaé	1,1	1,2	1,1	0,4	0,6	0,6
Miracema	2,0	3,9	3,2	0,7	1,4	0,9
Santo Antônio de Pádua	1,3	1,2	1,3	0,4	0,5	0,5
Conceição de Macabu	2,0	20,0	2,6	0,2	0,8	0,4
Trajano de Moraes	2,5	3,4	2,9	0,1	0,5	0,6
Santa Maria Madalena	0,6	6,3	3,8	0,2	1,9	1,1
C. dos Goytacazes	2,1	2,3	2,4	0,7	0,8	0,7

*P1: ponto 1 (1Km a montante da cidade); **P2: ponto 2 (1Km a jusante da cidade); ***P3: ponto 3 (10Km a jusante da cidade).

8.38. Valores de fósforo total dissolvido ($\mu\text{mol.L}^{-1}$) em amostras de águas fluviais situadas antes (P1) e após (P2 e P3) 17 cidades na região do Baixo Paraíba do Sul em um período seco (agosto de 2011) e úmido (dezembro de 2011).

Cidades	Período Seco			Período Úmido		
	P1*	P2**	P3***	P1*	P2**	P3***
Cardoso Moreira	1,7	1,5	1,2	1,6	1,2	1,1
Italva	1,9	2,2	2,6	1,9	1,5	1,7
Itaperuna	1,9	1,6	2,7	1,2	1,2	1,2
Natividade	3,3	1,8	2,3	0,7	0,8	0,8
Porciúncula	1,9	2,6	2,8	0,7	1,2	0,8
São José de Úba	1,4	2,4	2,5	1,5	2,0	2,1
Aperibé	0,9	0,9	1,2	1,1	1,2	1,5
Itaocara	1,4	1,4	1,6	1,3	1,2	1,8
Cambuci	1,4	1,2	1,4	0,5	0,6	0,6
São Fidélis	1,2	1,1	1,1	0,6	0,6	0,7
Laje do Muriaé	1,4	1,5	1,5	0,7	1,0	1,1
Miracema	1,2	4,5	3,4	0,6	1,1	1,2
Santo Antônio de Pádua	0,7	0,8	0,9	0,9	0,6	0,8
Conceição de Macabu	0,9	6,8	1,4	0,2	1,1	0,4
Trajano de Moraes	1,8	2,8	2,9	0,2	0,7	0,5
Santa Maria Madalena	0,4	6,7	2,8	0,3	2,2	1,1
C. dos Goytacazes	1,0	1,3	1,9	1,0	0,9	0,7

*P1: ponto 1 (1Km a montante da cidade); **P2: ponto 2 (1Km a jusante da cidade); ***P3: ponto 3 (10Km a jusante da cidade).

8.39. Valores de nitrito ($\mu\text{mol.L}^{-1}$) em amostras de águas fluviais situadas antes (P1) e após (P2 e P3) 17 cidades na região do Baixo Paraíba do Sul em um período seco (agosto de 2011) e úmido (dezembro de 2011).

Cidades	Período Seco			Período Úmido		
	P1*	P2**	P3***	P1*	P2**	P3***
Cardoso Moreira	0,7	0,4	0,6	0,4	0,2	
Italva	0,6		0,3	0,8	0,3	
Itaperuna	0,7	0,8	0,7	0,5	0,3	0,2
Natividade	1,2	1,0	1,4	0,7	0,4	0,6
Porciúncula		1,3	0,9	0,6	0,3	0,3
São José de Úba			0,7	0,3		0,3
Aperibé	0,5	0,3	0,6			0,2
Itaocara	0,6	0,4	0,5		0,3	
Cambuci	0,5	0,3	0,2	1,1	0,9	1,0
São Fidélis	0,7		0,2	0,3	0,3	0,3
Laje do Muriaé	1,2	1,1	1,1	0,6	0,3	0,2
Miracema		3,0	5,8	0,4	1,9	1,5
Santo Antônio de Pádua	0,7	0,5	0,3	0,3		
Conceição de Macabu		0,2	0,2	0,3	0,2	0,2
Traiano de Moraes	0,5	0,5	0,7	0,5	0,9	0,7
Santa Maria Madalena	0,3	3,5	0,6	0,4	6,6	1,2
C. dos Goytacazes	0,5	0,2		0,6	0,2	0,2

*P1: ponto 1 (1Km a montante da cidade); **P2: ponto 2 (1Km a jusante da cidade); ***P3: ponto 3 (10Km a jusante da cidade).

8.40. Valores de nitrato ($\mu\text{mol.L}^{-1}$) em amostras de águas fluviais situadas antes (P1) e após (P2 e P3) 17 cidades na região do Baixo Paraíba do Sul em um período seco (agosto de 2011) e úmido (dezembro de 2011).

Cidades	Período Seco			Período Úmido		
	P1*	P2**	P3***	P1*	P2**	P3***
Cardoso Moreira	29,9	39,9	38,9	20,5	19,6	18,7
Italva	31,8	37,4	37,0	17,2	19,8	11,4
Itaperuna	27,7	33,5	38,0	17,5	16,7	16,9
Natividade	36,4	36,6	40,4	19,7	21,8	26,8
Porciúncula	27,0	38,1	34,2	18,1	19,0	18,4
São José de Úba	11,2	13,5	59,4	3,7	4,5	5,3
Aperibé	27,5	31,2	50,1	19,3	20,9	35,4
Itaocara	55,2	58,3	43,5	35,6	36,3	29,4
Cambuci	48,0	50,8	53,6	36,0	42,5	40,1
São Fidélis	50,8	51,7	51,8	42,2	42,1	42,7
Laje do Muriaé	26,5	27,3	29,7	12,2	12,4	12,5
Miracema	8,0	18,0	45,7	3,7	10,6	11,6
Santo Antônio de Pádua	29,7	28,9	28,6	18,7	21,1	21,7
Conceição de Macabu	12,3	10,7	7,3	8,7	11,1	12,6
Traiano de Moraes	4,2	5,5	30,9	2,7	10,2	14,0
Santa Maria Madalena	1,6	18,7	35,9	0,4	19,8	59,9
C. dos Goytacazes	34,1	56,9	52,2	33,3	35,1	35,4

*P1: ponto 1 (1Km a montante da cidade); **P2: ponto 2 (1Km a jusante da cidade); ***P3: ponto 3 (10Km a jusante da cidade).

8.41. Valores de nitrogênio total dissolvido ($\mu\text{mol.L}^{-1}$) em amostras de águas fluviais situadas antes (P1) e após (P2 e P3) 17 cidades na região do Baixo Paraíba do Sul em um período seco (agosto de 2011) e úmido (dezembro de 2011).

Cidades	Período Seco			Período Úmido		
	P1*	P2**	P3***	P1*	P2**	P3***
Cardoso Moreira	116,8	156,1	163,2	99,9	91,9	77,3
Italva	98,8	120,8	133,9	77,8	91,8	97,2
Itaperuna	128,4	126,8	134,8	70,5	80,8	81,7
Natividade	112,6	122,2	115,8	80,7	85,6	95,0
Porciúncula	113,6	114,3	103,5	82,7	81,4	79,9
São José de Úba	50,9	68,2	158,0	79,0	90,8	99,4
Aperibé	80,2	82,9	109,9	78,0	87,7	109,8
Itaocara	120,9	133,8	123,5	110,2	84,1	112,1
Cambuci	118,7	132,2	127,2	124,4	139,7	138,2
São Fidélis	120,1	122,0	119,9	118,3	127,9	127,6
Laje do Muriaé	91,1	96,6	96,9	75,2	76,0	76,4
Miracema	55,3	211,6	244,8	78,0	144,6	134,8
Santo Antônio de Pádua	71,5	71,6	77,8	90,1	94,0	91,3
Conceição de Macabu	50,9	312,3	106,7	47,9	114,1	63,8
Trajano de Moraes	27,8	214,4	103,3	39,3	100,3	86,6
Santa Maria Madalena	23,8	398,9	192,2	33,3	258,7	188,8
C. dos Goytacazes	118,1	131,3	127,7	108,5	114,4	108,3

*P1: ponto 1 (1Km a montante da cidade); **P2: ponto 2 (1Km a jusante da cidade); ***P3: ponto 3 (10Km a jusante da cidade).

8.42. Valores de carbono orgânico particulado ($\mu\text{mol.L}^{-1}$) em amostras de águas fluviais situadas antes (P1) e após (P2 e P3) 17 cidades na região do Baixo Paraíba do Sul em um período seco (agosto de 2011) e úmido (dezembro de 2011).

Cidades	Período Seco			Período Úmido		
	P1*	P2**	P3***	P1*	P2**	P3***
Cardoso Moreira	74,0	76,9	96,0	234,2	220,6	316,0
Italva	67,0	63,2	75,7	230,6	217,0	233,6
Itaperuna	70,7	52,8	69,9	153,5	179,0	152,0
Natividade	65,7	64,0	74,6	476,9	356,9	345,0
Porciúncula	59,4	66,9	52,5	844,2	767,6	482,0
São José de Úba	104,7	55,8	73,9	59,4	65,3	106,4
Aperibé	71,0	62,4	66,3	115,8	139,4	130,2
Itaocara	61,8	70,3	77,7	192,3	127,8	116,4
Cambuci	107,4	292,5	99,1	264,0	316,7	406,8
São Fidélis	90,1	82,3	88,8	277,1	343,6	326,8
Laje do Muriaé	75,5	89,3	74,1	173,5	208,9	194,3
Miracema	88,6	84,5	95,8	53,7	242,3	171,1
Santo Antônio de Pádua	62,7	61,3	66,0	125,4	102,1	113,1
Conceição de Macabu	56,9	89,4	108,2	103,0	142,3	122,0
Trajano de Moraes	73,0	187,6	161,6	116,1	425,1	344,3
Santa Maria Madalena	107,3	127,1	95,7	115,9	178,8	113,5
C. dos Goytacazes	92,4	72,9	88,9	182,4	204,0	227,6

*P1: ponto 1 (1Km a montante da cidade); **P2: ponto 2 (1Km a jusante da cidade); ***P3: ponto 3 (10Km a jusante da cidade).

8.43. Valores de fósforo particulado ($\mu\text{mol.L}^{-1}$) em amostras de águas fluviais situadas antes (P1) e após (P2 e P3) 17 cidades na região do Baixo Paraíba do Sul em um período seco (agosto de 2011) e úmido (dezembro de 2011).

Cidades	Período Seco			Período Úmido		
	P1*	P2**	P3***	P1*	P2**	P3***
Cardoso Moreira	1.0	1.7	1.6	2.9	3.3	3.9
Italva	1.3	1.3	1.1	3.0		2.9
Itaperuna	1.4	1.5	1.2	3.3	3.4	2.8
Natividade	1.4	1.3	1.2	4.7	4.3	4.2
Porciúncula	1.4	1.5	1.5	5.5	5.7	5.0
São José de Úba	1.7	0.8		2.0	5.0	3.8
Aperibé	0.9	0.8	1.3	2.0	2.6	1.7
Itaocara	0.9	3.1	1.4	6.3	2.1	2.2
Cambuci	0.7	1.2	1.4	4.9	5.3	5.7
São Fidélis	1.0	1.4	1.1	4.8	5.2	6.5
Laje do Muriaé	1.0	1.0	0.9	3.0	3.6	3.0
Miracema	1.1	3.2	2.6	2.0	4.7	4.2
Santo Antônio de Pádua	0.6	0.7	0.8	2.0	1.5	1.7
Conceição de Macabu	0.6	3.2	2.1	2.0	3.7	2.3
Traiano de Moraes	1.2	7.6	4.6	1.4	8.4	6.5
Santa Maria Madalena	0.7	5.2	1.8	1.2	6.1	1.8
C. dos Goytacazes	1.3	1.0	1.6	2.6	3.1	3.4

*P1: ponto 1 (1Km a montante da cidade); **P2: ponto 2 (1Km a jusante da cidade); ***P3: ponto 3 (10Km a jusante da cidade).

8.44. Valores de nitrogênio particulado ($\mu\text{mol.L}^{-1}$) em amostras de águas fluviais situadas antes (P1) e após (P2 e P3) 17 cidades na região do Baixo Paraíba do Sul em um período seco (agosto de 2011) e úmido (dezembro de 2011).

Cidades	Período Seco			Período Úmido		
	P1*	P2**	P3***	P1*	P2**	P3***
Cardoso Moreira	6,8	10,3	11,2	37,2	33,0	42,2
Italva	6,8	7,7	10,3	45,6	28,5	33,9
Itaperuna	9,4	12,9	11,5	17,4	19,9	16,9
Natividade	8,9	14,1	8,7	51,3	38,2	37,9
Porciúncula	7,1	8,0	14,3	97,9	79,5	59,6
São José de Úba	10,1	7,5	8,7	8,3	4,3	9,0
Aperibé	7,3	13,6	9,9	43,9	41,5	45,7
Itaocara	10,5	8,0	7,3	51,2	47,5	47,8
Cambuci	3,4	9,7	15,3	54,6	70,1	43,2
São Fidélis	10,1	10,3	11,7	45,0	59,5	48,2
Laje do Muriaé	15,5	10,1	8,7	19,7	23,9	19,9
Miracema	12,9	10,8	14,8	3,6	24,8	14,5
Santo Antônio de Pádua	9,2	18,8	9,1	36,1	29,9	35,7
Conceição de Macabu	10,6	14,3	11,0	33,5	33,0	30,9
Traiano de Moraes	11,0	18,6	13,3	31,3	53,4	58,8
Santa Maria Madalena	8,7	14,1	11,2	38,1	38,3	26,9
C. dos Goytacazes	11,5	8,9	10,4	18,1	21,6	22,1

*P1: ponto 1 (1Km a montante da cidade); **P2: ponto 2 (1Km a jusante da cidade); ***P3: ponto 3 (10Km a jusante da cidade).

8.45. Valores de amônio ($\mu\text{mol.L}^{-1}$) em amostras de águas fluviais situadas antes (P1) e após (P2 e P3) 17 cidades na região do Baixo Paraíba do Sul em um período seco (agosto de 2011) e úmido (dezembro de 2011).

Cidades	Período Seco			Período Úmido		
	P1*	P2**	P3***	P1*	P2**	P3***
Cardoso Moreira	0,4	1,0	1,4	3,8	1,6	2,1
Italva	0,7	1,8	1,1	1,3	2,0	1,1
Itaperuna	2,5	5,2	5,1	1,3	2,9	1,5
Natividade	3,5	4,0	1,8	2,4	4,0	3,9
Porciúncula	2,2	5,7	5,1	6,3	8,0	6,5
São José de Úba	0,6	2,0	1,8	1,2	1,5	2,8
Aperibé	1,1	0,9	0,5	2,6	2,1	1,7
Itaocara	1,1	1,6	1,5	1,7	3,0	2,0
Cambuci	2,1	0,6	1,1	3,3	1,1	1,2
São Fidélis	1,1	0,2	0,9	2,0	1,6	1,0
Laje do Muriaé	7,1	8,2	3,8	3,8	3,6	4,7
Miracema	1,3	35,6	16,9	1,4	17,8	9,9
Santo Antônio de Pádua	0,6	1,5	0,5	1,5	1,5	1,1
Conceição de Macabu	4,8	108,3	6,8	0,8	26,8	1,4
Traiano de Moraes	0,3	73,5	0,9	0,3	6,8	1,0
Santa Maria Madalena	0,4	112,2	1,8	0,3	56,9	0,5
C. dos Goytacazes	0,5	2,2	1,4	0,6	1,7	1,8

*P1: ponto 1 (1Km a montante da cidade); **P2: ponto 2 (1Km a jusante da cidade); ***P3: ponto 3 (10Km a jusante da cidade).

8.46. Valores de clorofila-a ($\mu\text{g.L}^{-1}$) em amostras de águas fluviais situadas antes (P1) e após (P2 e P3) 17 cidades na região do Baixo Paraíba do Sul em um período seco (agosto de 2011) e úmido (dezembro de 2011).

Cidades	Período Seco			Período Úmido		
	P1*	P2**	P3***	P1*	P2**	P3***
Cardoso Moreira	11,7	7,5	11,6	2,8	3,7	3,9
Italva	10,5	11,7	12,4	2,7	4,9	4,2
Itaperuna	11,6	6,4	17,8	1,8	3,5	3,2
Natividade	6,6	10,2	4,2	7,5	5,8	5,4
Porciúncula	5,8	5,3	5,3	13,2	13,0	9,2
São José de Úba	62,0	7,9	4,7	1,0	5,2	4,8
Aperibé	12,3	13,8	4,7	3,6	4,7	3,2
Itaocara	6,0	4,2	11,0	3,5	3,1	3,9
Cambuci	10,1	13,5	11,2	5,0	4,9	5,6
São Fidélis	14,4	14,2	7,5	1,6	8,8	3,9
Laje do Muriaé	9,9	7,1	11,6	2,5	3,2	2,5
Miracema	7,2	6,7	8,1	3,0	3,1	4,4
Santo Antônio de Pádua	9,8	7,4	10,1	3,2	1,8	2,4
Conceição de Macabu	3,3	13,9	5,2	3,1	4,2	1,8
Traiano de Moraes	3,9	6,4	7,7	1,7	9,2	7,7
Santa Maria Madalena	2,4	3,2	3,7	1,5	2,5	1,2
C. dos Goytacazes	7,2	7,1	7,2	3,0	2,5	3,1

*P1: ponto 1 (1Km a montante da cidade); **P2: ponto 2 (1Km a jusante da cidade); ***P3: ponto 3 (10Km a jusante da cidade).

8.47. Valores de *Escherichia coli* (NMP/100mL) em amostras de águas fluviais situadas antes (P1) e após (P2 e P3) 17 cidades na região do Baixo Paraíba do Sul em um período seco (agosto de 2011) e úmido (dezembro de 2011).

Cidades	Período Seco			Período Úmido		
	P1*	P2**	P3***	P1*	P2**	P3***
Cardoso Moreira	960	>2419	>2419	8826	13252	24215
Italva	721	>2419	>2419	8265	7321	21661
Itaperuna	960	>2419	>2419	3423	8212	9045
Natividade	870	>2419	755	16365	14189	5832
Porciúncula	829	791	689	4978	48384	41525
São José de Úba	960	791	870	9129	12775	11372
Aperibé	>2419	>2419	>2419	16365	39726	14189
Itaocara	601	>2419	960	11269	36229	30325
Cambuci	829	913	960	3672	3872	6711
São Fidélis	913	>2419	>2419	3525	15402	13676
Laje do Muriaé	658	601	791	8006	6267	8704
Miracema	2419	913	>2419	8212	44059	25994
Santo Antônio de Pádua	721	960	658	18018	14795	16828
Conceição de Macabu	>2419	>2419	960	48392	48384	6527
Trajano de Moraes	755	>2419	>2419	10361	48384	48384
Santa Maria Madalena	178	>2419	>2419	246	48384	6039
C. dos Goytacazes	>2419	>2419	>2419	14137	44059	15934

*P1: ponto 1 (1Km a montante da cidade); **P2: ponto 2 (1Km a jusante da cidade); ***P3: ponto 3 (10Km a jusante da cidade).