

**HIDROQUÍMICA DO BAIXO RIO PARAÍBA DO SUL ANTES E APÓS O APORTE
DE SEUS PRINCIPAIS AFLUENTES: RIO POMBA E RIO DOIS RIOS**

THAISY CASTRO LEITE

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DO NORTE FLUMINENSE DARCY RIBEIRO
CAMPOS DOS GOYTACAZES – RJ
AGOSTO - 2016**

HIDROQUÍMICA DO BAIXO RIO PARAÍBA DO SUL ANTES E APÓS O APORTE
DE SEUS PRINCIPAIS AFLUENTES: RIO POMBA E RIO DOIS RIOS

THAISY CASTRO LEITE

Dissertação apresentada ao centro de
Biotecnologia e Biociências da
Universidade Estadual do Norte
Fluminense – Darcy Ribeiro como parte
das exigências para a obtenção do
título de Mestre em Ecologia e
Recursos Naturais.

Orientadora: Prof. Dr^a. Marina Satika Suzuki

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO NORTE FLUMINENSE DARCY RIBEIRO
CAMPOS DOS GOYTACAZES – RJ
AGOSTO - 2016

HIDROQUÍMICA DO BAIXO RIO PARAÍBA DO SUL ANTES E APÓS O APORTE
DE SEUS PRINCIPAIS AFLUENTES: RIO POMBA E RIO DOIS RIOS

THAISY CASTRO LEITE

Dissertação apresentada ao centro de
Biotecnologia e Biociências da
Universidade Estadual do Norte
Fluminense – Darcy Ribeiro como parte
das exigências para a obtenção do
título de Mestre em Ecologia e
Recursos Naturais.

Aprovada em 22 de agosto de 2016.

Comissão examinadora:

Prof. Dr. Álvaro Ramon Coelho Ovalle – UENF

Prof. Dr^o. Marcelo Gomes de Almeida – UENF

Prof. Dr^o Vicente de Paulo Santos de Oliveira - IFF

Prof. Dr^a Marina Satika Suzuki – Orientadora – UENF

'Dedico este trabalho aos amores da
minha vida: Leonice, Sérgio, Thaynara
e Yasmim.'

AGRADECIMENTOS

Ao longo de minha formação acadêmica, diversas pessoas passaram e marcaram de forma singular minha caminhada. Hoje, ao concluir este trabalho tão desejado, reconheço que eu não seria nada sem essas incríveis pessoas que tive o prazer de conhecer.

Agradeço, primeiramente e da forma mais especial possível, aos meus amados pais Leonice Castro Leite e Sérgio de Freitas Leite e, minhas queridas irmãs Thaynara Castro Leite e Yasmim Castro Leite, por toda dedicação, carinho e imensurável amor. Sou uma mulher sortuda, apenas pelo fato de ter vocês como família. A vocês, toda minha gratidão!

Ao meu companheiro, amigo e namorado Mateus Rodrigues, por todo apoio diante de dias ruins e sorrisos em dias felizes. Obrigada por estar ao meu lado e me fazer acreditar no que sou capaz. Seu apoio foi fundamental e contribuiu muito para realização deste trabalho.

A professora Marina Satika Suzuki pela oportunidade e confiança depositada, além da paciência durante a escrita da dissertação. Além disso, os ensinamentos e experiências compartilhadas durante a graduação e mestrado serão levados comigo por toda a vida. Foi um prazer trabalhar com uma pessoa tão incrível.

Aos amigos e colegas de laboratório Jayme Junior, Thiago Rangel, Brunele Meirelles, Braulio Cherene, Diogo Quitete e Fred Brito, sempre presentes em diversos momentos, incluindo os de comemorações e festividades. Sem vocês, o trabalho seria árduo! Obrigada pelas manhãs e tardes agradáveis no LCA, vocês são inesquecíveis.

Aos técnicos Alcemi Viana, Antônio Carlos Pessanha (Seu Antônio), Cristiano Peixoto e Marcelo Almeida pelo auxílio durante as análises.

A todos os professores do LCA, em especial Carlos Eduardo Veiga e Marcos Salomão pelas companhias nos campos bimensais, que se tornavam muito mais agradáveis com as piadas e comida mineira.

Aos meus amigos, que durante esses anos sempre estiveram presentes, incluindo Marianne Caiado e Nael Araújo por terem se tornado a minha segunda família. Em especial, meu agradecimento à querida Letícia de Souza Gomes pela indescritível amizade que me acompanha desde a graduação.

Aos membros da banca examinadora por terem aceitado e contribuído para melhorias do trabalho.

Ao Laboratório de Ciências Ambientais pelo apoio logístico e estrutura para execução das análises.

A CAPES pela concessão da bolsa, ao Projeto Piabanha pelo financiamento dos campos e ao programa de pós graduação em Ecologia e Recursos Naturais da UENF.

SUMÁRIO

Lista de Figuras.....	viii
Lista de Tabelas.....	xi
Lista de Abreviaturas.....	xiii
Resumo.....	xv
Abstract.....	xvi
1. Introdução.....	1
2. Justificativa.....	7
3. Hipóteses.....	8
4. Objetivos.....	8
5. Metodologia.....	9
5.1. Área de Estudo.....	9
5.2. Amostragem e Medições <i>in situ</i>	11
5.3. Procedimentos Analíticos.....	13
5.4. Vazão e Fluxo de Massa.....	14
5.5. Análises Químicas.....	15
5.6. Tratamento Estatístico.....	17
6. Resultados e Discussão.....	18
6.1. Parâmetros físico-químicos.....	18
6.2. Nutrientes.....	33
6.3. Análise de Componentes Principais (PCA).....	59
6.4. Comparação com estudo anterior.....	61
6.5. Vazão e Fluxos de massa.....	68
7. Conclusões.....	73
Referências Bibliográficas.....	75

Lista de Figuras

Figura 1: Localização da bacia do rio Paraíba do Sul e demarcação das três macro-regiões da bacia. Fonte: Setor de Geoprocessamento – Laboratório de Ciências Ambientais (LCA/UENF).....	10
Figura 2: Localização da Bacia do Rio Paraíba do Sul em relação aos três Estados brasileiros (MG = Minas Gerais; SP = São Paulo; RJ = Rio de Janeiro). Pontos azuis apontam locais de coleta. Fonte: Geoprocessamento – Laboratório de Ciências Ambientais (LCA/UENF).....	12
Figura 3: Variação bimensal da vazão no baixo Paraíba do Sul, entre março de 2013 e novembro de 2014.	19
Figura 4: Variação bimensal da vazão no baixo Paraíba do Sul nos cinco pontos de amostragem, entre março de 2013 e novembro de 2014.....	20
Figura 5: Variação bimensal dos valores de material particulado em suspensão (MPS), entre março de 2013 e novembro de 2014.	22
Figura 6: Variação bimensal dos valores de temperatura, entre março de 2013 e novembro de 2014.	23
Figura 7: Variação bimensal dos valores de condutividade elétrica (C.E.), entre março de 2013 e novembro de 2014.....	25
Figura 8: Variação bimensal dos valores de pH, entre março de 2013 e novembro de 2014.	27
Figura 9: Variação bimensal dos valores de alcalinidade (Alc.), entre março de 2013 e novembro de 2014.	29
Figura 10: Variação bimensal dos valores de oxigênio dissolvido (OD), entre março de 2013 e novembro de 2014.....	31
Figura 11: Variação bimensal dos valores de clorofila a (Chl a), entre março de 2013 e novembro de 2014.	32

Figura 12: Variação bimensal dos valores de carbono orgânico dissolvido (COD), entre março de 2013 e novembro de 2014.	35
Figura 13: Variação bimensal dos valores de fósforo total (P-PT), entre março de 2013 e novembro de 2014.	39
Figura 14: Variação bimensal dos valores de fósforo total dissolvido (P-PTD), entre março de 2013 e novembro de 2014.....	40
Figura 15: Variação bimensal dos valores de fósforo particulado (P-PP), entre março de 2013 e novembro de 2014.....	41
Figura 16: Variação bimensal dos valores de orto-fosfato (P-PO ₄ ²⁻), entre março de 2013 e novembro de 2014.	42
Figura 17: Variação bimensal dos valores de fósforo orgânico dissolvido (P-POD), entre março de 2013 e novembro de 2014.	43
Figura 18: Variação bimensal dos valores de silicato reativo dissolvido (SiO ₂), entre março de 2013 e novembro de 2014.....	45
Figura 19: Variação bimensal dos valores de amônio (NH ₄ ⁺) no baixo Paraíba do Sul, entre março de 2013 e novembro de 2014	48
Figura 20: Variação bimensal dos valores de nitrato (NO ₃ ⁻) no baixo Paraíba do Sul, entre março de 2013 e novembro de 2014.	49
Figura 21: Variação bimensal dos valores de nitrito (NO ₂ ⁻) no baixo Paraíba do Sul, entre março de 2013 e novembro de 2014.	50
Figura 22: Variação bimensal dos valores de nitrogênio inorgânico dissolvido (NID) no baixo Paraíba do Sul, entre março de 2013 e novembro de 2014.	51
Figura 23: Variação bimensal dos valores de sódio (Na ⁺) no baixo Paraíba do Sul, entre março de 2013 e novembro de 2014.	53
Figura 24: Variação bimensal dos valores de cálcio (Ca ²⁺) no baixo Paraíba do Sul, entre março de 2013 e novembro de 2014.	54

Figura 25: Variação bimensal dos valores de potássio (K+) no baixo Paraíba do Sul, entre março de 2013 e novembro de 2014.	55
Figura 26: Variação bimensal dos valores de magnésio (Mg ²⁺) no baixo Paraíba do Sul, entre março de 2013 e novembro de 2014.	56
Figura 27: Variação bimensal dos valores de sulfato (SO ₄ ²⁻) no baixo Paraíba do Sul, entre março de 2013 e novembro de 2014.	58
Figura 28: Variação bimensal dos valores de cloreto (Cl ⁻) no baixo Paraíba do Sul, entre março de 2013 e novembro de 2014.	59
Figura 29: Projeção das variáveis sobre os planos, analisadas entre março de 2013 e novembro de 2014.	60
Figura 30: Projeção dos casos sobre os planos. (Pomba – rio Pomba; Ita – Itaocara; Camb – Cambuci; D.Rios – rio Dois Rios; S.Fid. – São Fidélis) (1 – março/13; 2 – maio/2013; 3 – julho/13; 4 – setembro/2013; 5 – novembro/2013; 6 – janeiro/2014; 7 – março/2014; 8 – maio/2014; 9 – julho/2014; 10 – novembro/2015).	61
Figura 31: Comparação das vazões baixas obtidas por Figueiredo (1999) com os valores obtidos no presente estudo (2016).	64
Figura 32: Mediana das concentrações de MPS (ton.mês ⁻¹) nos cinco pontos de coleta, entre os anos 2013 e 2014.	71
Figura 33: Relação entre as vazões dos anos de 2013 e 2014 e o índice ENSO.	72

Lista de Tabelas

Tabela 1: 10 maiores usuários – captação de água – no rio Paraíba do Sul. CSN = Companhia Siderúrgica Nacional; SABESP = Companhia de Saneamento Básico do Estado de São Paulo; SAAE = Serviço Autônomo de Água e Esgoto; CBAA = Companhia Brasileira de Açúcar e Alcool. Fonte: AGEVAP, 2011.....	6
Tabela 2: 10 maiores usuários – lançamento sem tratamento – no rio Paraíba do Sul. CSN = Companhia Siderúrgica Nacional; CESAMA = Companhia de Saneamento Municipal; SAAE = Serviço Autônomo de Água e Esgoto. Fonte: AGEVAP, 2011.....	7
Tabela 3: População residente total estimada para 2014 e área total. Fonte: IBGE, 2010 (Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística).	11
Tabela 4: Estações de amostragem, seus respectivos números de seções e comprimento em metro (m) da ponte.	13
Tabela 5: Mediana dos parâmetros físico químicos (n=10, exceto Alc. N=5).	18
Tabela 6: Medianas das concentrações de COD (carbono orgânico dissolvido), P-PT (fósforo total), P-PTD (fósforo total dissolvido), P-PO43- (orto-fosfato), SiO2 (silicato reativo dissolvido) e NID (nitrogênio inorgânico dissolvido) nos cinco pontos de coleta (n=10, EXCETO P-PT=6 e COD=9).	33
Tabela 7: Medianas das concentrações de SO43- (sulfato), Cl- (cloreto), Mg2+ (magnésio), K+ (potássio), Ca2+ (cálcio) e Na+ (sódio) nos cinco pontos de coleta (n=10, exceto SO43- e Cl-=7).	33
Tabela 8: Resultados dos parâmetros físico-químicos obtidos por Figueiredo (1999) no baixo Paraíba do Sul.	62
Tabela 9: Resultados dos parâmetros físico-químicos obtidos no presente estudo (2016) no baixo Paraíba do Sul.	62

Tabela 10: Resultados dos nutrientes obtidos por Figueiredo (1999) no baixo Paraíba do Sul.....	66
Tabela 11: Resultados dos nutrientes obtidos no presente estudo (2016) no baixo Paraíba do Sul.....	66
Tabela 12: Mediana das vazões mensais e fluxos de massa entre 2013 e 2014, na porção inferior da bacia do RPS.....	68

Lista de Abreviaturas

Ca²⁺ - Cálcio

C.E. – Condutividade Elétrica

Chl a – Clorofila a

C₆H₈O₆ – Ácido Ascórbico

Cl⁻ - Cloreto

CO₂ - Dióxido de Carbono

CO₃²⁻ - Carbonato

COD - Carbono Orgânico Dissolvido

HCl – Ácido Clorídrico

HCO₃⁻ - Bicarbonato

H₂C₂O₄ – Ácido Oxálico

H₃PO₄ - Ácido Fosfórico

H₂SO₄ - Ácido Sulfúrico

K⁺ - Potássio

K₂S₂O₈ – Persulfato de Potássio

LCA - Laboratório de Ciências Ambientais

Mg²⁺ - Magnésio

MPS - Material Particulado em Suspensão

N - Nitrogênio

Na⁺ - Sódio

NaCl – Cloreto de Sódio

Na₂CO₃ – Carbonato de Sódio

NaHCO₃ – Bicarbonato de Sódio

N- NH₄⁺ - Amônio

(NH₄)₆Mo₇O₂₄ – Molibdato de Amônio

N- NO₂⁻ - Nitrito

N- NO₃⁻ - Nitrato

N- NID - Nitrogênio Inorgânico Dissolvido (NH₄⁺ + NO₂⁻ + NO₃⁻)

OD - Oxigênio Dissolvido

P - Fósforo

PCA - Análise de Componentes Principais

PO₄³⁻ - Orto-fosfato

P- POD – Fósforo Orgânico Dissolvido

P- PP - Fósforo Particulado

P- PT - Fósforo Total

P- PTD - Fósforo Total Dissolvido

RPS - Rio Paraíba do Sul

SiO₂ - Silicato Reativo Dissolvido

SO₄²⁻ - Sulfato

Resumo

Este estudo visou avaliar os parâmetros físico-químicos, bem como o transporte de materiais particulados e dissolvidos na porção inferior do rio Paraíba do Sul (RPS). A contribuição dos rios Pomba e Dois Rios em relação à carga de nutrientes no RPS foram acessadas a partir de amostragens bimensais, entre março de 2013 e novembro de 2014, exceto no mês de setembro de 2014. Os valores de vazão caracterizaram o período como atípico, devido a baixas taxas de precipitação pluviométrica. O MPS acompanhou a variação da vazão, com maiores valores nos períodos de maior pluviosidade devido a maior lixiviação com interação da água fluvial com margens e ilhas alagáveis. A temperatura seguiu o padrão sazonal, com maiores valores durante o verão. A condutividade elétrica e a alcalinidade se comportaram de forma semelhante, incrementando seus valores com a elevação da vazão. O pH caracterizou as águas do RPS e seus dois afluentes em neutras a ligeiramente alcalinas. As concentrações de OD foram influenciadas pela atividade fotossintética e degradação de matéria orgânica. A clorofila *a* foi controlada pela radiação solar e turbulência das águas, elevando seus valores em períodos mais secos. A principal fonte de COD foi autóctone, exceto no rio Dois Rios. As formas de fósforo foram, principalmente, controladas por processos erosivos, carregadas juntamente com a matéria orgânica para os rios. A sílica foi controlada pelo intemperismo químico de silicatos e absorção fitoplanctônica. As formas de nitrogênio sofreram efeito de diluição, apresentando-se mais concentradas durante vazões mais baixas. Os cátions foram controlados pelo intemperismo químico de rochas e despejo de efluentes de origem antrópica. Os íons foram abastecidos pelo fluxo de base e material alóctone terrestre. Comparando com o estudo de Figueiredo (1999), o crescimento populacional e mau uso do solo, juntamente com a redução da vazão, afetaram os parâmetros analisados, e se observou, neste estudo, redução nas concentrações de OD, MPS e COD. Por outro lado, observou-se o incremento na concentração de NID.

Palavras-chave: Hidroquímica. Baixo Paraíba. Nutrientes.

Abstract

The aim of the study was to evaluate the physical and chemical parameters, as well as the transport of particulates and dissolved in the lower portion of the Paraíba do Sul river (PSR). Pomba's and Dois Rios' river contribution in relation to the nutrient load in the RPS were made from bi-monthly sampling between March 2013 and November 2014, except in the month of September 2014. The flow values characterized the period as atypical, due to low rainfall rates. The MPS accompanied the change in flow due to greater interaction of water with river margins and flooded islands. The temperature follows the pattern of the seasons, with higher values during the summer. The electric conductivity and the alkalinity behave similarly incrementing their values with increasing discharge. The pH characterized the waters of the RPS and its two tributaries in neutral to slightly alkaline. The OD concentrations were influenced by photosynthetic activity and degradation of organic matter. Chlorophyll *a* was controlled by solar radiation and turbulence of the water, raising their values in drier periods. The main source of COD was autochthonous, except in the Dois Rios' river. The phosphorus forms were mainly controlled by erosion, silted organic matter into rivers. The silica was controlled by chemical weathering of silicate and phytoplankton absorption. The nitrogen forms suffer dilution effect, becoming more concentrated in lower discharges. Cations were controlled by chemical weathering of rocks and dump anthropogenic effluents. Ions were supplied by the base flow and land allochthonous material. Compared to the study of Figueiredo (1999), reducing the flow was affected by population growth and poor land use. Thus, there was also a reduction in the concentration of OD MPS and COD. In contrast, we observed an increase NID.

Keywords: Hydrochemistry. Lower Paraíba. Nutrients.

1. Introdução

Atualmente, a situação da água, em termos globais, é de escassez relativa gerada pela degradação e perda de qualidade, má distribuição e dificuldade de acesso. Estima-se que 768 milhões de pessoas no mundo não possuem acesso a uma fonte de água tratada. Além disso, estimativas demonstram que a demanda global de água é projetada para aumentar em cerca de 55 % em 2050, devido ao constante crescimento da atividade agrária e industrial, geração de energia elétrica e para uso doméstico. Somente a agricultura responde por 70 % da quantidade total de água utilizada pelo conjunto de todas as atividades que demandam este recurso hídrico (UN WWDR4, 2012; UN WWDR5, 2014; WWAP, 2015).

As águas superficiais são responsáveis por quase metade do abastecimento de água potável mundial e cerca de 20 % da capacidade de energia elétrica (UN WWDR3, 2009). Quando comparadas a águas subterrâneas (residentes no subsolo), as águas superficiais se encontram mais vulneráveis aos poluentes e contaminantes, devido à sua localização associada à expansão das cidades (PNUMA, 2010).

Visto de forma geral, o Brasil apresenta uma situação confortável em relação aos recursos hídricos, comparado aos demais países, destacando-se no cenário mundial pela grande descarga de águas doces de seus rios. Porém, apresenta uma distribuição desigual, concentrando cerca de 80 % de disponibilidade hídrica na região hidrográfica Amazônica, na qual a demanda consuntiva e taxa populacional é baixa (ANA, 2013).

Em contraste, algumas regiões sofrem graves problemas de escassez de água, notadamente a região nordeste, que devido aos baixos índices de precipitação, aliados ao contexto hidrogeológico, contribuem para os reduzidos valores de disponibilidade hídrica. A outra fração de águas superficiais brasileiras se encontra dividida em diversas bacias hidrográficas, dentre elas estão a Bacia do Atlântico Leste, Atlântico Nordeste Ocidental, Atlântico Nordeste Oriental, Atlântico Sudeste, Atlântico Sul, Paraguai, Paraná, Parnaíba, São Francisco, Tocantins-Araguaia e Uruguai (ANA, 2013).

Os rios são caracterizados por sua forma linear e fluxo unidirecional de suas águas em direção ao oceano. Estão intimamente conectados com sua bacia

hidrográfica adjacente, a qual fornece um aporte de material alóctone para a calha fluvial. Além disso, os rios realizam o transporte de material orgânico e inorgânico que constitui a base da hidroquímica e dos ciclos biogeoquímicos (TUNDISI & TUNDISI, 2008; TOWNSEND *et al.*, 2010).

As águas fluviais são originadas, principalmente, pela precipitação pluviométrica. Parte desta retorna para a atmosfera através da evapotranspiração e a outra é transportada para os rios por processos de escoamento superficial ou sub-superficial e percolação. Assim, no ciclo hidrológico observa-se o contínuo transporte de massas d'água do oceano para a atmosfera, e em seguida retornando ao oceano por precipitação pluviométrica direta ou sendo transportado aos continentes, precipitando e retornando através dos rios. Nos continentes a água tende a se deslocar da região de maior altitude para uma de menor altitude, sendo o volume maior, geralmente, encontrado nas regiões mais baixas, próximas da foz quando comparadas às regiões mais altas, localizadas próximas às nascentes (VANOTTE *et al.*, 1980; SILVA, 2000; BRIGANTE & ESPÍNDOLA, 2003).

A concentração e o transporte fluvial de elementos dissolvidos e particulados estão relacionados com a vazão (RESTREPO & KJERVE, 2000; TEIXEIRA *et al.*, 2010; MEDEIROS *et al.*, 2011; OVALLE *et al.*, 2013; BRITO, 2014). Quando ocorre o aumento da vazão com o início do período chuvoso, a velocidade de escoamento fluvial é intensificada, acarretando uma maior taxa de erosão, bem como na capacidade de transporte do material particulado e dissolvido transportado. Medeiros *et al.* (2012), em sua avaliação da influência do regime climático sobre a vazão e transporte de sedimentos na bacia do Córrego Moeda, observou que o aumento das precipitações proporciona um maior potencial erosivo e, conseqüentemente, o aumento de transporte de sedimentos em suspensão ao longo do canal fluvial.

A água pluvial sofre diversas transformações ao interagir com os diferentes compartimentos. Os gases e materiais particulados presentes na atmosfera, durante a condensação e precipitação sofrem dissolução nas águas da chuva e atingem os rios. Essa interação gera uma alteração na qualidade das águas. Além disso, a hidroquímica também é influenciada pela geologia local, solo e tipo de cobertura vegetal (LEWANDOWSKI *et al.*, 2009; CONCEIÇÃO *et al.*, 2011).

Os ciclos biogeoquímicos são processos naturais que transformam continuamente os elementos durante a composição e decomposição da matéria

orgânica. Constituem um ciclo de elementos químicos – ciclagem de nutrientes – influenciados por processos geológicos, hidrológicos e biológicos. Sendo assim, o estudo de elementos dissolvidos e particulados permitem detectar e avaliar mudanças ecológicas, bem como prever a evolução do ecossistema (CARMOUZE, 1994; ODUM, 2007).

O carbono (C), nitrogênio (N) e fósforo (P) são considerados elementos essenciais, isto é, necessários para o desenvolvimento de produtores primários aquáticos e terrestres. Suas fontes naturais incluem a atmosfera, liberação pela vegetação, erosão, lixiviação dos solos e intemperismo químico (TOWNSEND *et al.*, 2010).

O C pode ser encontrado nos ecossistemas aquáticos de inúmeras formas inorgânicas, como dióxido de carbono (CO_2), carbonato (CO_3^{2-}) e bicarbonato (HCO_3^-), assim como em compostos orgânicos de organismos, como carboidratos, lipídios e proteínas (BOTKIN & KELLER, 2011; ESTEVES, 2011). O carbono orgânico dissolvido (COD) é a forma mais abundante de matéria orgânica nos ambientes aquáticos. Sua origem pode ser autóctone, sendo produzido no próprio ecossistema por produtores primários, ou alóctone, produzido em ecossistemas adjacentes, sendo carregado por escoamento superficial ou lixiviação do solo (WETZEL, 1992; MANN & WETZEL, 1996; COTNER & BIDDANDA, 2002; SILVA, 2013). O COD desempenha um papel importante em sistemas aquáticos, influenciando o regime de luz, a disponibilidade de nutrientes, o pH e a biodisponibilidade e transporte de metais pesados (EIMERS *et al.*, 2008). Além disso, constitui uma fonte direta vital de energia para rede trófica (AZAM *et al.*, 1983; ESTEVES, 2011).

O N é um elemento limitante à produção primária e secundária, crescimento de algas, micro-organismos procarióticos e organismos eucarióticos. As principais fontes naturais de N para ecossistemas aquáticos continentais são a fixação biológica de nitrogênio molecular, precipitação pluviométrica e aporte orgânico e inorgânico de origem alóctone (VREDE *et al.*, 2004; ESTEVES, 2011).

O P é o décimo elemento químico mais abundante da Terra. Entretanto, apesar de sua abundância, é considerado um elemento limitante à produção primária, principalmente em ecossistemas aquáticos. Isto ocorre devido à sua tendência em formar compostos insolúveis associados a argilas e cátions metálicos,

bem como pelo fato de não apresentar fase gasosa (ROLAND *et al.*, 2005; BOWES *et al.*, 2011). As rochas da bacia de drenagem constituem a principal fonte de fosfato para ecossistemas aquáticos continentais (ESTEVES, 2011). Na natureza, na maioria das vezes, sua forma encontrada é o fosfato (PO_4^{3-}). Estes, em geral, se ligam à superfície de hidróxidos de ferro coloidais em sua precipitação nos estuários (ALBARÈDE, 2011).

O crescimento populacional, aumento da produção de alimentos e de energia resultaram em uma mobilização e incremento de nutrientes em ecossistemas aquáticos, como nitrogênio e fósforo, bem como alterações importantes no ciclo hidrológico global. A aplicação de fertilizantes, por exemplo, elevou significativamente concentrações de N e P no ambiente natural (ALBARÈDE, 2011; FIGUEIREDO *et al.*, 2011; TRÁNSITO *et al.*, 2012; PALHARES *et al.*, 2012; PINTO *et al.*, 2012; ESPRIÚ *et al.*, 2013). O COD também pode ter origem pela ação antrópica, como atividades agrícolas, domésticas e industriais (MELO *et al.*, 2009). Estes elementos, por sua vez, estimulam o processo de eutrofização. Como consequência, alterações qualitativas e quantitativas ocorrem em comunidades aquáticas, tanto nas condições físicas, como nas condições químicas do meio, podendo ser considerada uma forma de poluição (ESTEVES, 2011).

Os ânions cloreto (Cl^-) e (SO_4^{2-}) são originados, principalmente, de entradas atmosféricas. Esses elementos também possuem fonte artificial, gerada por um conjunto de fatores antrópicos, tais como eliminação de águas residuais não tratadas, fertilizantes e efluentes industriais (OVALLE *et al.*, 2013). Em águas superficiais, altas concentrações também podem ser consequências da pluviosidade acidificada em razão de fortes emissões de gás sulfídrico (H_2S), provenientes de queima de combustíveis fósseis (ARRUDA *et al.*, 2012).

As principais fontes de cátions para águas fluviais são provenientes do intemperismo de rochas e lixiviação dos solos. A concentração de silicato reativo dissolvido (SiO_2) é, geralmente, dependente da taxa de intemperismo e da composição das rochas na bacia de drenagem, sendo sua concentração na água controlada pela atividade biogênica de elaboração de carapaças de diatomáceas (ESTEVES, 2011). As principais rochas responsáveis pela liberação de sódio (Na^+) para o meio são as silicatadas, na qual este elemento está presente como albita ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$) e rochas sedimentares na forma de halita (NaCl). Além do

intemperismo, os cátions cálcio (Ca^{2+}) e magnésio (Mg^{2+}) também são incrementados a partir da poluição de ecossistemas aquáticos. As rochas constituídas de potássio (K^+) são mais resistentes às ações do intemperismo, sendo assim, este elemento é encontrado em menores concentrações em águas naturais comparado aos demais cátions – concentrações menores que 10 mg.L^{-1} (CETESB, 2009).

A bacia hidrográfica do rio Paraíba do Sul (RPS) se localiza em uma das mais importantes áreas urbanizadas e industrializadas do país, abrangendo os estados de São Paulo, Minas Gerais e Rio de Janeiro. Sua importância econômica está associada ao abastecimento de água da população destes três estados (Tabela 1), incluindo a região metropolitana do Rio de Janeiro, que é abastecida por uma cessão de no mínimo $119 \text{ m}^3.\text{s}^{-1}$, em situações críticas, pela transposição para a bacia hidrográfica do rio Guandu. Esta transposição abastece cerca de 12 milhões de habitantes na região metropolitana do Rio de Janeiro. Seus recursos hídricos são utilizados para diversos fins, tais como: abastecimento humano e industrial, geração hidrelétrica, irrigação e pesca (AGEVAP, 2011, 2013, 2014).

A população urbana total da Bacia do RPS é de aproximadamente 6,7 milhões de habitantes. Destes, 3,1 milhões vivem no Estado do Rio de Janeiro, 1,6 milhões no Estado de Minas Gerais e 2 milhões no Estado de São Paulo (IBGE, 2010). Seu elevado grau de urbanização, que no território paulista chega a cerca de 90 %, explica o crescente processo de industrialização do Vale do Paraíba. Em São Paulo, as cidades de Jacareí, São José dos Campos, Caçapava e Taubaté são as que possuem maiores adensamentos. No Rio de Janeiro, a região metropolitana que não pertence diretamente à bacia do RPS, se destaca (AGEVAP, 2011).

Esta concentração populacional somada ao desenvolvimento industrial, que são característicos da Bacia, contribui para rápida degradação da qualidade das águas fluviais (RUDORFF *et al.*, 2011). Estima-se que cerca um bilhão de litros de esgotos domésticos não tratados são lançados diariamente em toda Bacia (CEIVAP, 2014). A tabela 2 destaca os 10 (dez) maiores usuários em termos de lançamento de efluentes sem tratamento, segundo AGEVAP (2011).

A porção inferior do RPS, também conhecida como baixo Paraíba do Sul, localiza-se no Estado do Rio de Janeiro, abrangendo os municípios da região Norte Fluminense localizados entre Itaocara até a foz, no município de São João da Barra

(AGEVAP, 2012). Os principais afluentes na região são o rio Pomba, Muriaé e Dois Rios.

Ao final do ano de 2012, as chuvas registradas na região Sudeste passaram a apresentar valores abaixo da média. De acordo com a série histórica de dados dos níveis dos rios desde 1930 fornecido pela Agência Nacional das Águas (2015), as chuvas e as vazões do ano de 2014 foram as menores já estimadas. Conseqüentemente, os estoques de água em reservatórios do rio Paraíba do Sul foram reduzidos - redução de 51,7% em dezembro de 2013 para 2,59% em dezembro de 2014 (ANA, 2015).

A crise hídrica gerou uma série de impactos na bacia do RPS, como por exemplo, a dificuldade de captação de água com o nível abaixo do normal, comprometendo o abastecimento urbano. Além disso, fenômeno da intrusão da língua salina também foi observado, no qual a água do mar alcança o leito do rio, tornando a água captada inadequada para utilização de indústrias e da população (ANA, 2015).

Tabela 1: 10 maiores usuários – captação de água – no rio Paraíba do Sul. CSN = Companhia Siderúrgica Nacional; SABESP = Companhia de Saneamento Básico do Estado de São Paulo; SAAE = Serviço Autônomo de Água e Esgoto; CBAA = Companhia Brasileira de Açúcar e Alcool. Fonte: AGEVAP, 2011.

Usuário	Município	UF	Captação (m³)
CSN	Volta Redonda	RJ	193.631.040
Fibria Celulose S.A.	Jacareí	SP	40.405.500
SABESP	São José dos Campos	SP	37.230.000
SAAE	Volta Redonda	RJ	29.922.758
SABESP	Tremembé	SP	21.571.938
SAAE	Jacareí	SP	20.367.000
Águas do Paraíba	Campos dos Goytacazes	RJ	18.098.160
Águas das Agulhas Negras	Resende	RJ	16.410.765
CBAA	Campos dos Goytacazes	RJ	14.452.032
Usina Sapucaia AS	Campos dos Goytacazes	RJ	14.345.40

Tabela 2: 10 maiores usuários – lançamento sem tratamento – no rio Paraíba do Sul. CSN = Companhia Siderúrgica Nacional; CESAMA = Companhia de Saneamento Municipal; SAAE = Serviço Autônomo de Água e Esgoto. Fonte: AGEVAP, 2011.

Usuário	Município	UF	Lançamento sem tratamento (m³)
CSN	Volta Redonda	RJ	128.861.913
CESAMA	Juiz de Fora	MG	27.709.439
Usina Sapucaia AS	Campos dos Goytacazes	RJ	7.792.500
Itaperuna	Itaperuna	RJ	7.568.640
Águas do Paraíba	Campos dos Goytacazes	RJ	6.841.560
SAAE	Guaratinguetá	SP	5.939.806
Barra do Pirai	Barra do Pirai	RJ	5.908.019
SAAE	Volta Redonda	RJ	4.745.730
SAAE	Barra Mansa	RJ	4.119.478
São João da Barra	São João da Barra	RJ	3.923.078

2. Justificativa

O baixo Paraíba do Sul possui grande importância econômica, tendo em vista que está localizado em uma região de alta concentração populacional, sendo responsável pelo abastecimento público desta população. Entretanto, apresenta uma série de impactos, como por exemplo, o aporte de esgoto doméstico sem tratamento. Sendo assim, devido ao atual quadro de degradação ambiental desse ecossistema, avaliar e compreender os principais processos biogeoquímicos e suas respostas metabólicas são necessários, a fim de identificar os principais elementos responsáveis pela sua qualidade. Assim, torna-se possível maximizar a gestão deste recurso hídrico.

3. Hipóteses

O presente estudo tem a finalidade de testar as seguintes hipóteses:

- 1) Houve incremento na carga de nutrientes através do rio Paraíba do Sul e seus dois principais afluentes em função do aumento populacional e das atividades antrópicas, comparado a estudo realizado há 15 anos;
- 2) Ocorre alteração no fluxo dos elementos dissolvidos e particulados relacionados ao regime de chuvas: 1) elementos que apresentarão maiores concentrações na estação chuvosa, devido ao maior aporte de material alóctone para o rio; 2) elementos que durante a estação seca apresentarão maiores concentrações devido ao aporte de água via lençol freático e contribuição de fontes antropogênicas;

4. Objetivos

A fim de testar as hipóteses levantadas, foram elaborados os seguintes objetivos específicos:

- Mensurar e verificar a variabilidade sazonal das condições físico-químicas da água do rio Paraíba do Sul, em sua porção Baixa (Itaocara até foz), a montante e a jusante dos pontos onde ocorre o aporte dos afluentes rio Dois Rios e rio Pomba, e os principais componentes orgânicos e inorgânicos dispersos na água;
- Quantificar a contribuição de cada afluente ao curso principal;
- Quantificar o fluxo mensal de nutrientes e íons maiores dissolvidos na bacia inferior do RPS;
- Comparar os resultados obtidos neste trabalho com aqueles obtidos anteriormente em estudo semelhante, após 15 anos.

5. Metodologia

5.1. Área de Estudo

A bacia hidrográfica do Rio Paraíba do Sul (Figura 1) está localizada entre as latitudes de 20°26' e 23°38'S e as longitudes de 41°00' e 46°30'W, ocupando uma área de 57.300 km². O RPS nasce com o nome de Paraitinga, no município de Areias, e passa a se chamar Paraíba do Sul após a confluência com o rio Paraibuna, na Serra de Bocaina, ambos em São Paulo. Após sua formação, passa por todo o Vale do Paraíba e adentra o estado do Rio de Janeiro, onde deságua no Oceano Atlântico, na praia de Atafona, localizada no município de São João da Barra, no Norte Fluminense, depois de ter percorrido 1.150 km (CEIVAP, 2006; OVALLE *et al.*, 2013).

O clima predominante é o subtropical quente e úmido, com variações determinadas pelas diferenças de altitude. Seu relevo característico pode atingir mais de 2.000 m nos pontos mais elevados, onde está localizado o Pico das Agulhas Negras (2.787 m de altitude), situado no Maciço do Itatiaia, apresentando os maiores índices pluviométricos (AGEVAP, 2014).

O rio Paraíba do Sul pode ser dividido em três macro-regiões (CEIVAP, 2001): 1. Alto Paraíba: Região montanhosa com pequenos vales, entre as Serras da Bocaina e do Mar; 2. Médio Paraíba: Localizado entre a confluência dos rios Paraitinga e Paraibuna e a região de Itaocara; 3. Baixo Paraíba: Se estende de Itaocara até o mar, com predomínio de áreas de baixada (Figura 1).

O baixo Paraíba do Sul apresenta uma área ocupada de cerca de 14.000 km². Esta região abrange 21 municípios das regiões norte e noroeste fluminense ao longo de sua área, sendo o município de Campos dos Goytacazes o mais populoso (Tabela 3) (IBGE, 2010; INEA, 2014).

Diferentes formas de relevo podem ser encontradas nesta região. Nota-se o predomínio de serras e morros na porção oeste e relevos de planície na porção leste. Estes últimos apresentam maior vulnerabilidade a mudanças ambientais, tendo em vista que a possibilidade de ocorrência de processos inundacionais são

maiores (AGEVAP, 2014). No município de Itaocara é possível encontrar pequenas elevações, pela qual o rio ultrapassa. Logo em seguida, esta área assume um aspecto de planície costeira, próxima à baixada campista, onde se encerra com um delta em forma de cúspide, desenvolvendo cristas de praia (COSTA, 1994).

As taxas pluviométricas são baixas na região, com precipitação anual entre 1.000 mm e 1.250 mm. No que diz respeito à temperatura, as mais altas ocorrem na região noroeste (RJ), especialmente em Itaocara, onde ocorre a confluência dos rios Pomba e Paraíba do Sul, atingindo, em média, 32 °C a 34 °C (AGEVAP, 2014).

Há uma expressiva demanda hídrica do setor agropecuário para irrigação concentrado nas cidades do baixo Paraíba, notadamente no município de Campos dos Goytacazes, com o cultivo de cana-de-açúcar (CEIVAP, 2005). Segundo Ovalle *et al.* (2013), a agricultura extensiva é a principal atividade na porção inferior da bacia. A pecuária, apesar de representar menos de 1 % da atividade econômica total, ocupa mais de 60% das terras da bacia, sendo a principal causa de grande parte dos desmatamentos e erosão dos solos (AGEVAP, 2011).

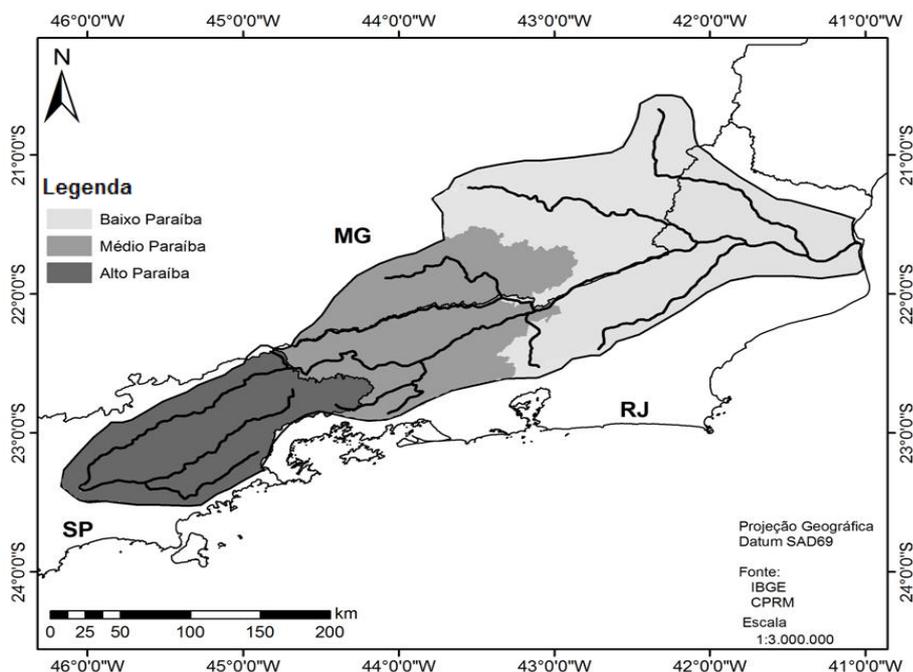


Figura 1: Localização da bacia do rio Paraíba do Sul e demarcação das três macro-regiões da bacia. Fonte: Setor de Geoprocessamento – Laboratório de Ciências Ambientais (LCA/UENF).

Tabela 3: População residente total estimada para 2014 e área total. Fonte: IBGE, 2010 (Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística).

Municípios	População total	Área total (km²)
Cardoso Moreira	12.578	524,6
Campos dos Goytacazes	480.648	4026,7
São Francisco de Itabapoana	41.343	1122,4
São João da Barra	34.273	455,0
Quissamã	22.261	712,9
Carapebus	14.713	308,1
Conceição de Macabu	22.006	347,3
Varre-Sai	9.966	190,1
Natividade	15.040	386,7
Porciúncula	18.293	302,0
Itaperuna	98.521	1105,3
Laje do Muriaé	7.341	250,0
Miracema	26.724	304,5
Santo Antônio de Pádua	41.108	603,4
Aperibé	10.882	94,6
Itaocara	22.824	431,3
São José de Ubá	7.175	250,3
Cambuci	14.849	561,7
São Fidélis	37.710	1031,6
Bom Jesus do Itabapoana	35.896	598,8
Italva	14.489	293,8
Total	988.640	13.901

5.2. Amostragem e Medições *in situ*

Coletas bimensais foram realizadas entre março de 2013 e novembro de 2014, exceto no mês de setembro de 2014, ao longo da porção inferior no RPS em 5 (cinco) pontos a montante da cidade de Campos dos Goytacazes. Dois pontos de amostragem foram nos seus dois principais tributários na porção inferior do RPS, sendo eles o rio Pomba, responsável pela maior contribuição de fluxo hídrico (17 %); e rio Dois Rios, responsável pelo maior aporte de conteúdo iônico (FIGUEIREDO, 1999). Os outros pontos foram coletados no RPS, sendo o primeiro em Itaocara – ponto de influência da porção média do RPS –, a montante da confluência do rio

Pomba; na cidade de Cambuci – a jusante do rio Pomba e a montante do rio Dois Rios –, e em São Fidélis – a jusante do rio Dois Rios. As coletas foram realizadas sobre pontes localizadas sobre cada rio.

Em cada ponto de amostragem, a seção do rio foi previamente dividida em determinadas seções de acordo com seu comprimento (Tabela 4), e em cada uma delas foram medidas a profundidade e a velocidade de corrente no meio da coluna d'água, com o auxílio de um fluxômetro (General Oceanics). A partir destes dados, foi possível estimar a vazão instantânea em cada sistema fluvial.

A coleta de água foi realizada no ponto central de cada ponte (Figura 2), utilizando uma recipiente de polietileno de aproximadamente 10 litros. A amostra foi transferida para duas garrafas de polietileno de 2 litros e acondicionadas em gelo, para posterior análise em laboratório. O mesmo recipiente foi utilizado para coletar amostra para as seguintes medições em campo: pH, condutividade elétrica, temperatura e oxigênio dissolvido. Estes parâmetros foram aferidos com equipamentos portáteis, no próprio campo (Thermo Scientific Orion STAR A221, Thermo Scientific Orion 3 STAR, YSI EcoSense DO200A, respectivamente).

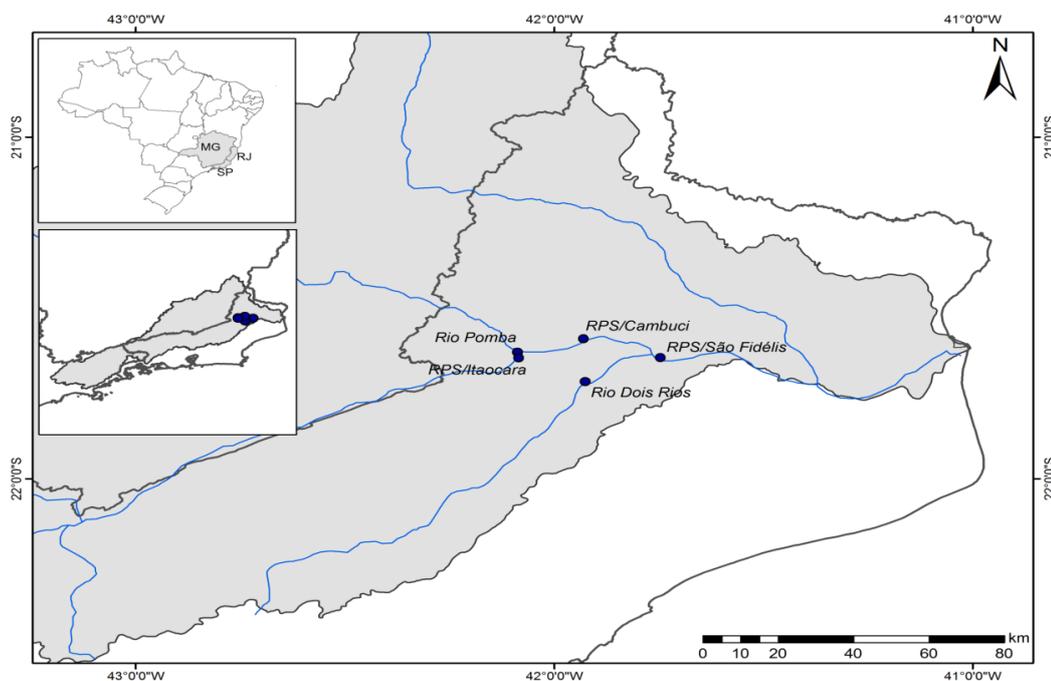


Figura 2: Localização da Bacia do Rio Paraíba do Sul em relação aos três Estados brasileiros (MG = Minas Gerais; SP = São Paulo; RJ = Rio de Janeiro). Pontos azuis apontam locais de coleta. Fonte: Geoprocessamento – Laboratório de Ciências Ambientais (LCA/UENF).

Tabela 4: Estações de amostragem, seus respectivos números de seções e comprimento em metro (m) da ponte.

Estação	Número de seções	Comprimento (m)
RPS/São Fidélis	4	435
Rio Dois Rios	1	45
RPS/Cambuci	2	190
Rio Pomba	2	133
RPS/Itaocara	5	515

5.3. Procedimentos analíticos

Em laboratório, as amostras refrigeradas nas garrafas de polietileno de 2 litros foram utilizadas para determinação de alcalinidade total, material particulado em suspensão (MPS) e filtração para posteriores análises de elementos dissolvidos e particulados e clorofila *a*. A alcalinidade total foi medida utilizando titulador automático (Mettler DL 21), com HCL 0,1 N.

A concentração de material particulado em suspensão (MPS) foi determinada por gravimetria, após filtração (200 mL) utilizando membranas de acetato de celulose de porosidade 0,45 µm, previamente pesadas. O filtrado era descartado e os filtros transportados para estufa para secagem e posterior pesagem. A concentração de MPS foi calculada a partir da seguinte fórmula:

$$\text{MPS} = \frac{(\text{peso do filtro com amostra em mg}) - (\text{peso do filtro em mg})}{\text{volume filtrado em l}}$$

Outra filtração foi realizada com filtros de fibra de vidro (Whatman GF/F) e o filtrado foi estocado a -20 °C em frascos de polietileno de 70 mL para posterior determinação de silicato reativo (SiO₂), sulfato (SO₄²⁻), cloreto (Cl⁻), compostos de nitrogênio, fósforo e macronutrientes (Na⁺, Ca²⁺, K⁺, Mg²⁺), conforme Carmouze (1994). Ainda utilizando o filtrado, foram armazenadas em frascos âmbar de 40 mL, amostras com adição de 0,4 mL de ácido fosfórico (H₃PO₄), para determinação de carbono orgânico dissolvido. Os filtros de fibra de vidro foram acondicionados em

papel-alumínio e congelados, para a determinação de clorofila *a*. Amostras não filtradas também foram levadas ao freezer para análises de fósforo total.

Os procedimentos acima citados foram realizados em triplicatas, para gerar uma maior confiabilidade aos dados.

5.4. Vazão e Fluxos de Massa

Para cada campanha, a vazão foi calculada utilizando valores da velocidade da corrente e da área da seção do rio, seguindo a seguinte fórmula:

$$V = A_s \cdot v,$$

Onde V ($m^3 \cdot s^{-1}$) é a vazão do rio, A_s (m^2) é a área da seção do rio e v ($m \cdot s^{-1}$) é a velocidade do rio.

A partir dos resultados estimados para cada coleta, foi possível determinar os fluxos diários e mensais:

$$\text{Fluxo Diário (m}^3 \cdot \text{dia}^{-1}) = \text{Vazão instantânea} \times 60 \times 60 \times 24$$

$$\text{Fluxo Mensal (km}^3 \cdot \text{mês}^{-1}) = \text{Fluxo Diário} \times 30$$

Os fluxos mensais das variáveis limnológicas, foram calculados utilizando suas concentrações em $mg \cdot L^{-1}$ e a vazão. Os valores foram expressos em toneladas devido à grande quantidade de material transportado.

$$\text{Fluxo Mensal (ton} \cdot \text{mês}^{-1}) = [\text{Variável}] \times \text{Fluxo Mensal (km}^3)$$

5.5. Análises Químicas

A realização das análises foi realizada em duplicatas ou triplicatas, dependendo do método e padrões certificados, com rejeições de resultados que apresentaram variações acima de 5 %.

A determinação da concentração de clorofila *a* consistiu em sua extração em penumbra do material acondicionado em freezer nos filtros de fibra de vidro, a partir de maceração em acetona 90 %. Posteriormente, as amostras foram acondicionadas em geladeira por 24h, para serem centrifugadas por 10 minutos a 5000 rpm. Após a centrifugação, o sobrenadante foi utilizado para leitura espectrofotométrica em UV visível Shimadzu nos comprimentos de onda 750 nm, 664 nm, 647 nm e 630 nm (LORENZEN, 1967).

A feofitina *a* pode interferir nas medidas de clorofila *a*, pois é um produto de sua degradação. Sendo assim, uma nova leitura foi realizada após acidificação com HCL 0,1 N, para que o resultado de clorofila *a* seja corrigido, após a exclusão das concentrações de feofitina *a* (LORENZEN, 1967).

Os cálculos para obter as concentrações de clorofila *a* e feofitina *a* foram realizados da seguinte forma:

$$\text{Clorofila } a \text{ (}\mu\text{g/L)} = [26,73 \cdot (664 - 750) - (664ac - 750ac) \cdot v] / V$$

$$\text{Feofitina } a \text{ (}\mu\text{g/L)} = 26,73 \times [(1,7 \cdot (664 - 750) - (664ac - 750ac) \cdot v) / V]$$

Onde *V* (L) é o volume da amostra filtrada, *v* (mL) é o volume de acetona 90 % usada para extração, 664ac e 750ac são os comprimentos de onda após acidificação.

O fósforo foi determinado sob a forma de fósforo total (P-PT), fósforo total dissolvido (P-PTD), orto-fosfato (PO_4^{3-}), fósforo particulado (P-PP) e fósforo orgânico dissolvido (P-POD). Para leitura de P-PT e P-PTD, as amostras não filtradas e filtradas, respectivamente, foram previamente submetidas à digestão com persulfato de potássio ácido ($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ e H_2SO_4 , respectivamente), com autoclave por 30 minutos a 1 atm. Após a digestão, foram adicionados ácido ascórbico ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$) e molibdato

de amônio ((NH₄)₆Mo₇O₂₄) para ser realizada a leitura a 885 nm por espectrofotometria em UV visível Shimadzu (MENZEL & CORWIN, 1965). A determinação de PO₄³⁻ seguiu a mesma metodologia, exceto pelo processo de digestão com persulfato de potássio ácido.

Concentrações de fósforo particulado (P-PP) foram obtidas subtraindo os valores de fósforo total dissolvido do fósforo total, assim como valores de fósforo orgânico dissolvido (P- POD) foram obtidos subtraindo orto-fosfato das concentrações de P- PTD (CARMOUZE, 1994).

As formas de nitrogênio analisadas foram nitrato (N-NO₃⁻), nitrito (N-NO₂⁻) e amônio (N-NH₄⁺). As concentrações de nitrato e nitrito foram determinadas por cromatografia de íons (Metrohm 861), utilizando eluente preparado com ácido oxálico (H₂C₂O₄) e cloreto de sódio (NaCl). O N-amoniaco foi determinado pelo método do indofenol, baseado na reação com fenol em penumbra, com leitura em espectrofotômetro a 630 nm (SOLORZANO, 1969; CARMOUZE, 1994).

As concentrações de carbono orgânico dissolvido (COD) foram obtidas através da leitura em um analisador TOC – VCPH Shimadzu, por oxidação catalítica em alta temperatura, após acidificação e purga com ar ultrapuro.

As determinações dos ânions Cl⁻ e SO₄²⁻ também foram realizadas através do Cromatógrafo de íons Metrohm 861, entretanto, utilizando eluente preparado a partir de carbonato de sódio (Na₂CO₃), bicarbonato de sódio (NaHCO₃) e ácido sulfúrico (H₂SO₄). Já os cátions obtiveram suas concentrações determinadas por espectrometria de emissão atômica com plasma induzido em ICP-OES Varian 720 ES.

Para as concentrações de SiO₂ também foi utilizado o método espectrofotométrico. As amostras foram previamente diluídas adicionando 1 mL da própria amostra em 10 mL de água ultra pura Milli-Q. Após a diluição, as amostras reagiram com molibdato de amônio ((NH₄)₆Mo₇O₂₄), ácido oxálico (H₂C₂O₄) e ácido ascórbico (C₆H₈O₆), para posterior leitura espectrofotométrica a 810 nm.

5.6. Tratamento Estatístico

Através do programa STATISTICA 8.0 foi realizada uma análise de variância não paramétrica, o teste de *Kruskal Wallis*. Em seguida, foi utilizado o teste *post-hoc Dunn* para comparações múltiplas (entre os pontos de coleta e meses) a fim de detectar diferenças significativas entre as variáveis (Zar, 1996).

Para verificar se existe variação dos materiais particulados e dissolvidos em função da vazão, foi realizada a correlação de *Spearman* ($p < 0,05$), utilizada para dados não paramétricos.

Por fim, foi gerada uma Análise de Componentes Principais (PCA), a fim de identificar a relação entre as variáveis.

6. Resultados e Discussão

6.1. Parâmetros físico-químicos

Na tabela 1 estão listados os valores de mediana dos parâmetros físico-químicos determinados nos cinco pontos amostrados, entre março de 2013 e novembro de 2014, com exceção de setembro de 2014.

Tabela 5: Mediana dos parâmetros físico químicos (n=10, exceto Alc. N=5).

Pontos	Vazão (m ³ .s ⁻¹)	Temp. (°C)	C.E. (μs.cm ⁻¹)	pH	Alc. (mEq.L ⁻¹)	OD (%)	MPS (mg.L ⁻¹)	Chl a (μg.L ⁻¹)
Pomba	12,2	26,6	47,1	7,4	0,283	99	4,3	13,3
Itocara	254,1	25,2	53,3	7,3	0,260	92,5	9,8	9,7
Cambuci	720,4	25,5	52,5	7,4	0,299	94,6	8,2	9,1
Dois Rios	11,41	23,8	61,2	7,5	0,493	93,5	6,8	7,3
S. Fidélis	358,0	24,7	53,8	7,3	0,297	91	8,7	10,6

A vazão estimada caracterizou o período amostrado como atípico, associado a valores relativamente baixos de precipitação na porção inferior do RPS. A partir dos valores de mediana entre os pontos amostrados, o volume mínimo e máximo encontrado foram, respectivamente, de 45,23 m³.s⁻¹ em julho de 2014 e 554,11 m³.s⁻¹ em março de 2013.

Utilizando um modelo padrão baseado em estudos anteriores, foram definidos períodos de baixa (< 500 m³.s⁻¹), média (500-1000 m³.s⁻¹) e alta (> 1000 m³.s⁻¹) vazão (Figura 3). Entretanto, não foi observado nenhum registro de alta vazão durante os dois anos de amostragem. Em março de 2013, a média vazão foi observada (554,11 m³.s⁻¹), indicando um valor atípico para o período, tendo em vista que este mês é caracterizado como estação chuvosa. A partir de maio de 2013 apenas a baixa vazão foi observada. Este padrão está relacionado à maior crise hídrica provocada pela prolongada estiagem que este rio se encontra desde 2012 (LEITE, 2014; ANA, 2015).

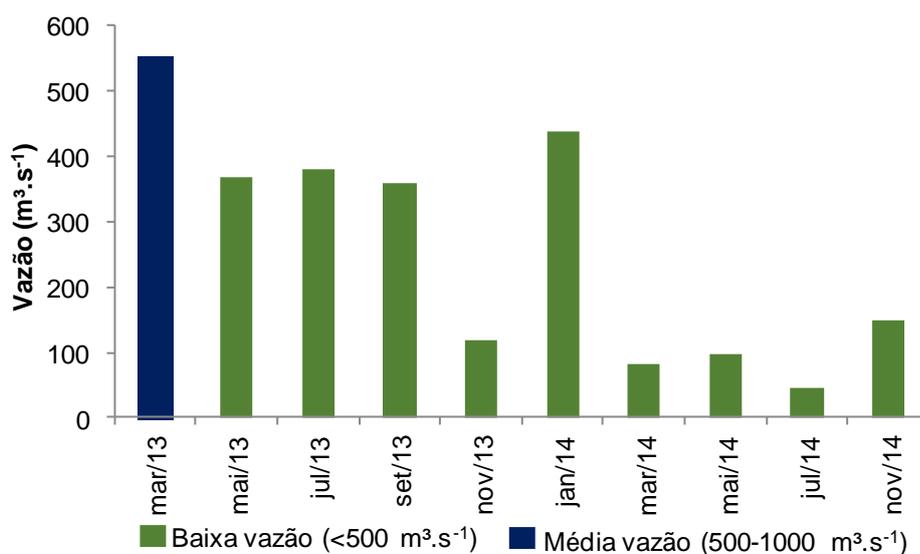


Figura 3: Variação bimensal da vazão no baixo Paraíba do Sul, entre março de 2013 e novembro de 2014.

A variação da vazão entre os pontos ficou entre $1,44 \text{ m}^3.\text{s}^{-1}$ e $17,94 \text{ m}^3.\text{s}^{-1}$ no rio Pomba, entre $45,23 \text{ m}^3.\text{s}^{-1}$ e $554,1 \text{ m}^3.\text{s}^{-1}$ em Itaocara, entre $132,91 \text{ m}^3.\text{s}^{-1}$ e $584,28 \text{ m}^3.\text{s}^{-1}$ em Cambuci, entre $0,59 \text{ m}^3.\text{s}^{-1}$ e $31,99 \text{ m}^3.\text{s}^{-1}$ em rio Dois Rios, e entre $150,25 \text{ m}^3.\text{s}^{-1}$ e $699,74 \text{ m}^3.\text{s}^{-1}$ em São Fidélis.

Os valores mais baixos foram registrados no rio Pomba e rio Dois Rios, não apresentando diferença significativa entre eles ($p=0,076$, $p<0,05$), entretanto diferindo significativamente dos demais pontos. Estes possuem um menor comprimento de seção onde os dados foram amostrados (133 m e 45 m, respectivamente), o que geram um menor volume de água por unidade de tempo. Os valores mais elevados foram encontrados em Cambuci. Apesar de não possuir a maior seção (190 m), tem como característica um trecho mais uniforme sem a presença de ilhas fluviais, o que facilita a passagem de água (Figura 4).

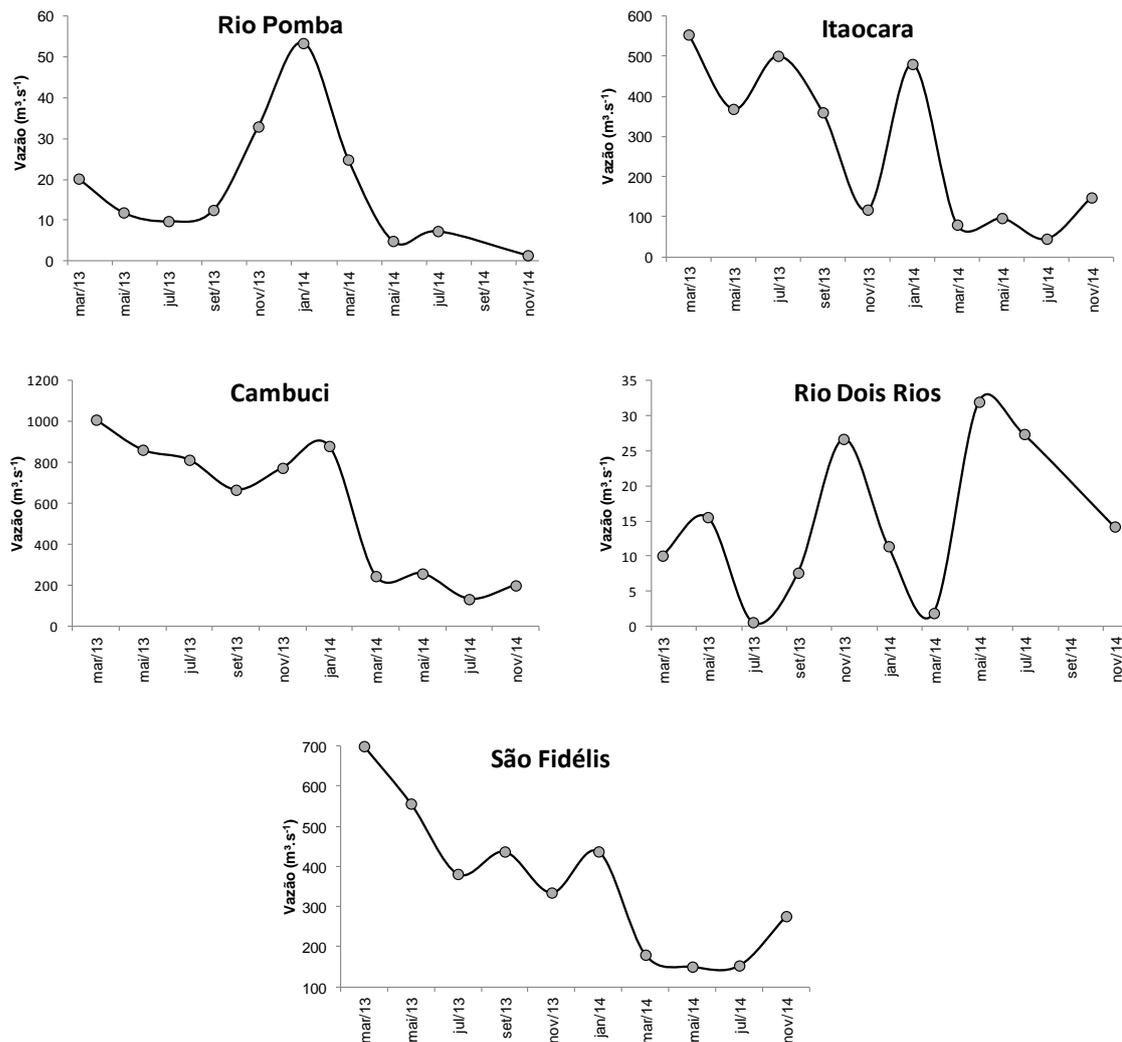


Figura 4: Variação bimensal da vazão no baixo Paraíba do Sul nos cinco pontos de amostragem, entre março de 2013 e novembro de 2014.

Os valores de MPS não apresentaram diferença significativa entre os pontos ($p < 0,05$). As concentrações variaram entre 1 e 9,6 mg.L^{-1} no rio Pomba, entre 3 e 40 mg.L^{-1} em Itaocara, entre 1 e 36 mg.L^{-1} em Cambuci, entre 1,3 e 59,5 mg.L^{-1} no rio Dois Rios e entre 1 e 28 mg.L^{-1} em São Fidélis (Figura 5).

As concentrações demonstraram uma correlação positiva com a vazão ($p < 0,05$), elevando seus valores em períodos de maior pluviosidade. Entretanto, tais valores não ultrapassaram 60 mg.L^{-1} , indicando que a carga de partículas não foi elevada, caracterizando o período de longa estiagem.

Nessas condições, o incremento no aporte de partículas de origem alóctone é relativamente baixo. As águas do RPS, geralmente, apresentam aspecto barrento, que é consequência do escoamento superficial de MPS durante o período chuvoso.

Entretanto, durante o período monitorado, a estiagem gerou uma redução na carga de material em suspensão. Consequentemente, as águas tornaram-se mais transparentes devido ao menor aporte de partículas (MONTEIRO *et al.*, 2015).

Em períodos de cheia, a elevação da vazão intensifica o transporte do material proveniente do ecossistema terrestre, através de escoamento superficial ou subsuperficial. Consequentemente, possibilita uma maior capacidade de erosão das margens. Com a prolongada estiagem, as chuvas foram menos frequentes e de menor intensidade, reduzindo este aporte. Sendo assim, a ausência de transbordamento do curso do rio impossibilitou inundações de áreas alagáveis tais como ilhas fluviais e meandros abandonados, e a ressuspensão do sedimento de fundo (RESTREPO & KJERFVE, 2000; ALMEIDA *et al.*, 2007; MEDEIROS *et al.*, 2011; LEITE, 2014; ANDRIETTI *et al.*, 2016)

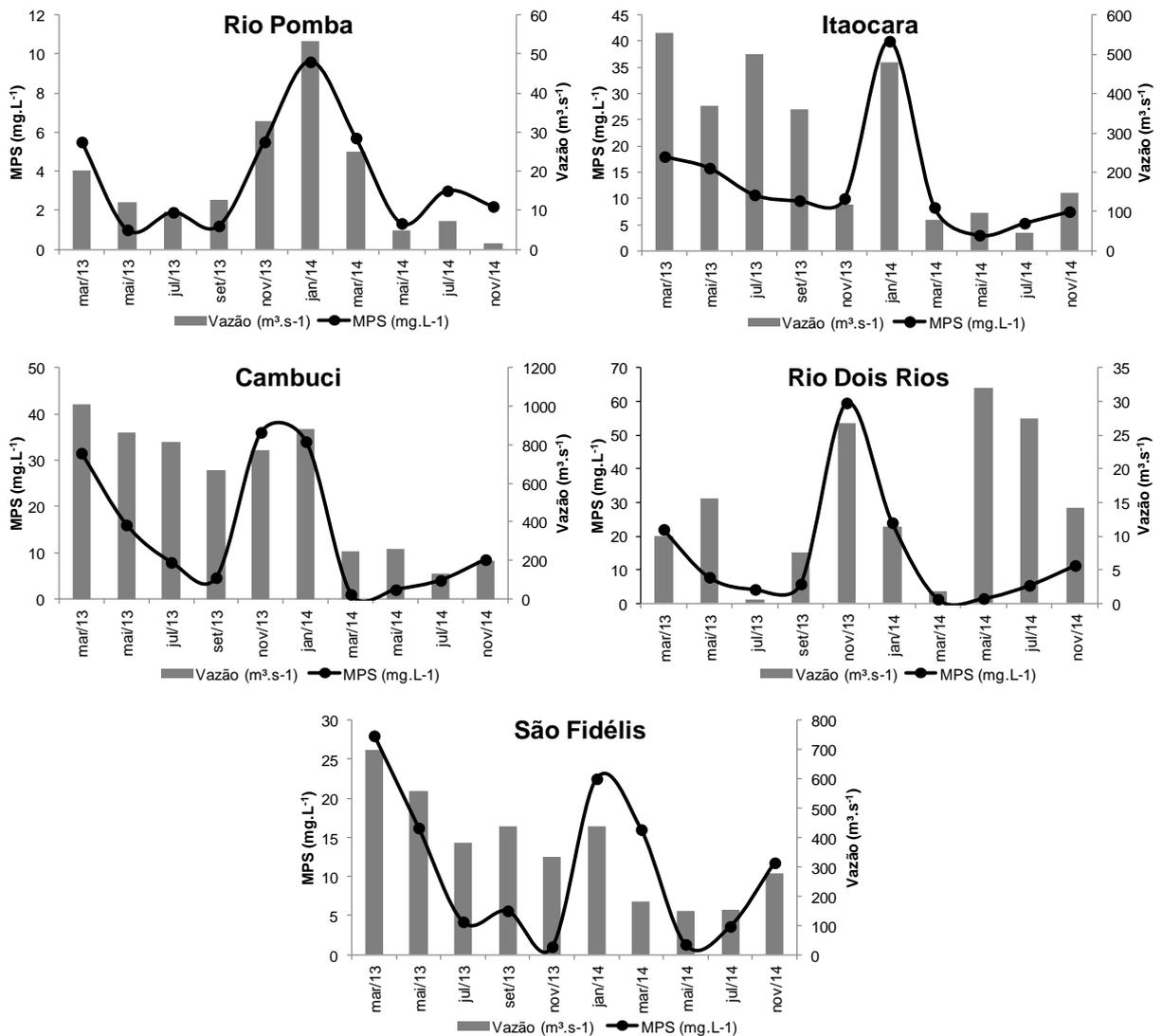


Figura 5: Variação bimensal dos valores de material particulado em suspensão (MPS), entre março de 2013 e novembro de 2014

Em todos os pontos de amostragem, os valores de temperatura mais elevados foram durante o verão e menores no inverno, seguindo o padrão das estações do ano na região. Esta tendência é esperada visto que o aumento da intensidade dos raios solares nos meses de verão resultando em temperaturas mais elevadas.

No rio Pomba os valores variaram entre 22,0 °C e 31,0 °C, em Itaocara entre 20,2 °C e 29,8 °C, em Cambuci entre 21,9 °C e 31,1 °C, no rio Dois Rios entre 20,3 °C e 27,9 °C e em São Fidélis entre 22,1 °C e 30,0 °C. Não houve diferença significativa entre os pontos ($p < 0,05$) (Figura 6).

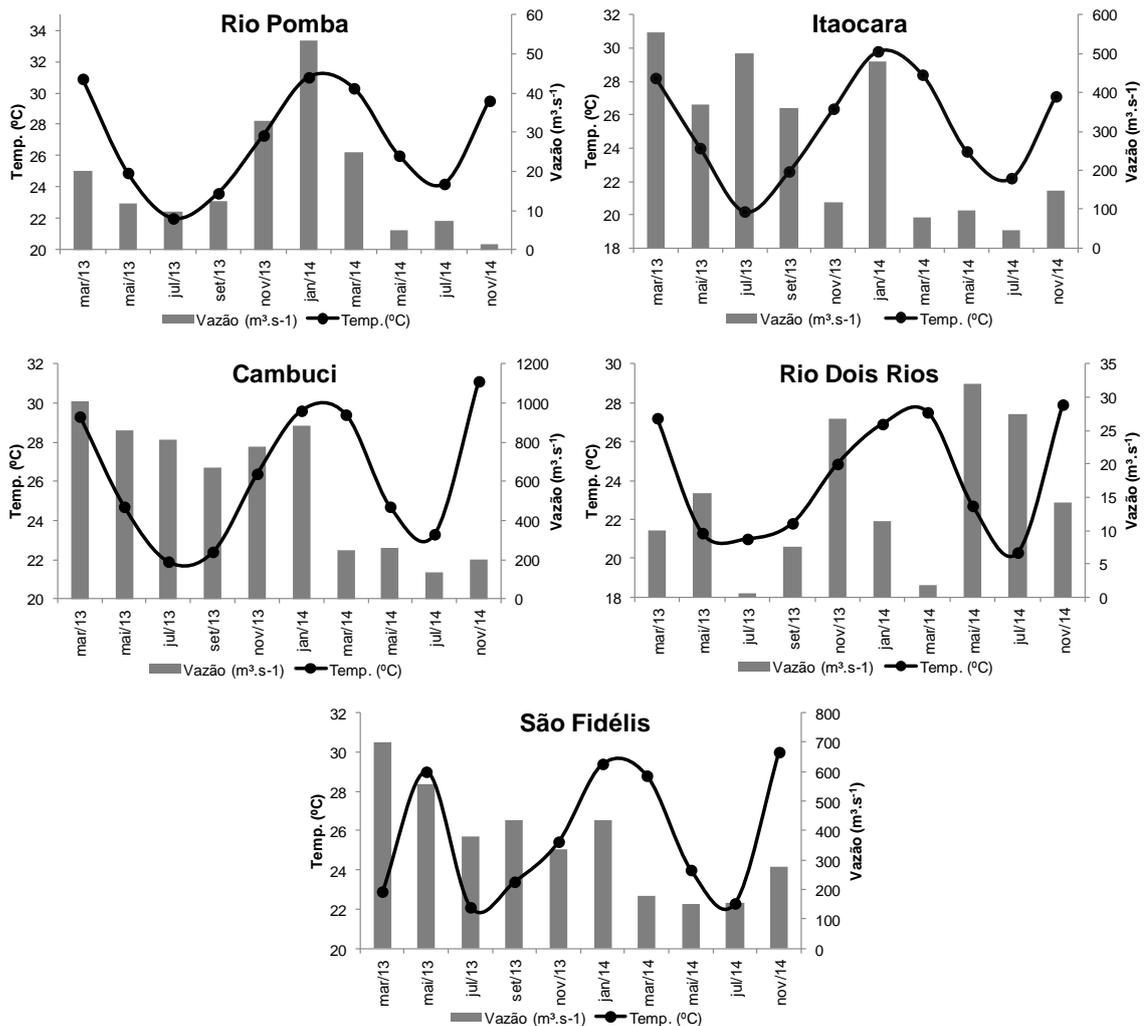


Figura 6: Variação bimensal dos valores de temperatura, entre março de 2013 e novembro de 2014.

Os valores de condutividade elétrica não apresentaram correlação significativa com a vazão ($p < 0,05$). Entretanto, se comportaram de maneira semelhante entre os pontos, com maiores valores durante o ano de 2013, reduzindo-os no ano seguinte. A mediana dos valores de vazão no primeiro ano de coleta foram superiores ao segundo, evidenciando o processo de lixiviação dos solos que carrega para dentro do rio uma quantidade considerável de íons (ALMEIDA *et al.*, 2007; SILVA *et al.*, 2008; RODRIGUES *et al.*, 2015).

Esteves (2011) afirma que em regiões tropicais, os valores de condutividade estão diretamente relacionados com as características geoquímicas e com a precipitação pluviométrica da região. Além disso, também pode ser influenciado pelas concentrações de Ca^{2+} e Mg^{2+} (ZILLMER *et al.*, 2007) – em todos os pontos as

concentrações destes macronutrientes foram correlacionadas positivamente com a condutividade elétrica.

No rio Pomba as concentrações variaram entre 36,9 $\mu\text{s.cm}^{-1}$ e 61,4 $\mu\text{s.cm}^{-1}$, em Itaocara entre 45,5 $\mu\text{s.cm}^{-1}$ e 72,9 $\mu\text{s.cm}^{-1}$, em Cambuci entre 43,3 $\mu\text{s.cm}^{-1}$ e 71,2 $\mu\text{s.cm}^{-1}$, no rio Dois Rios entre 50,8 $\mu\text{s.cm}^{-1}$ e 86,0 $\mu\text{s.cm}^{-1}$ e em São Fidélis entre 45,0 $\mu\text{s.cm}^{-1}$ e 88,0 $\mu\text{s.cm}^{-1}$ (Figura 7).

Os maiores valores de condutividade registrados foram no rio Dois Rios. Este fato pode estar associado à alta vulnerabilidade à erosão desta região devido à ausência de florestas neste trecho, bem como ao menor volume de água, comparado aos outros pontos, que mantém os íons mais concentrados (CEIVAP, 2009). Já os menores valores foram encontrados no rio Pomba, entretanto, este não diferiu significativamente do rio Dois Rios ($p < 0,05$).

Em setembro de 2013, todos os pontos apresentaram um incremento na condutividade no período de baixa vazão dos rios. Nesse caso, os íons que são originados do intemperismo de solos e rochas são transportados para o canal fluvial através do fluxo de base. Estes permanecem mais concentrados devido ao menor volume de água no canal fluvial de cada estação. Já em janeiro de 2014, observa-se o contrário: os íons sofrem o efeito de diluição causado pelo maior aporte de água proveniente das chuvas (CARMO *et al.*, 2005; VAN DER LAAN *et al.*, 2012; LEITE, 2014).

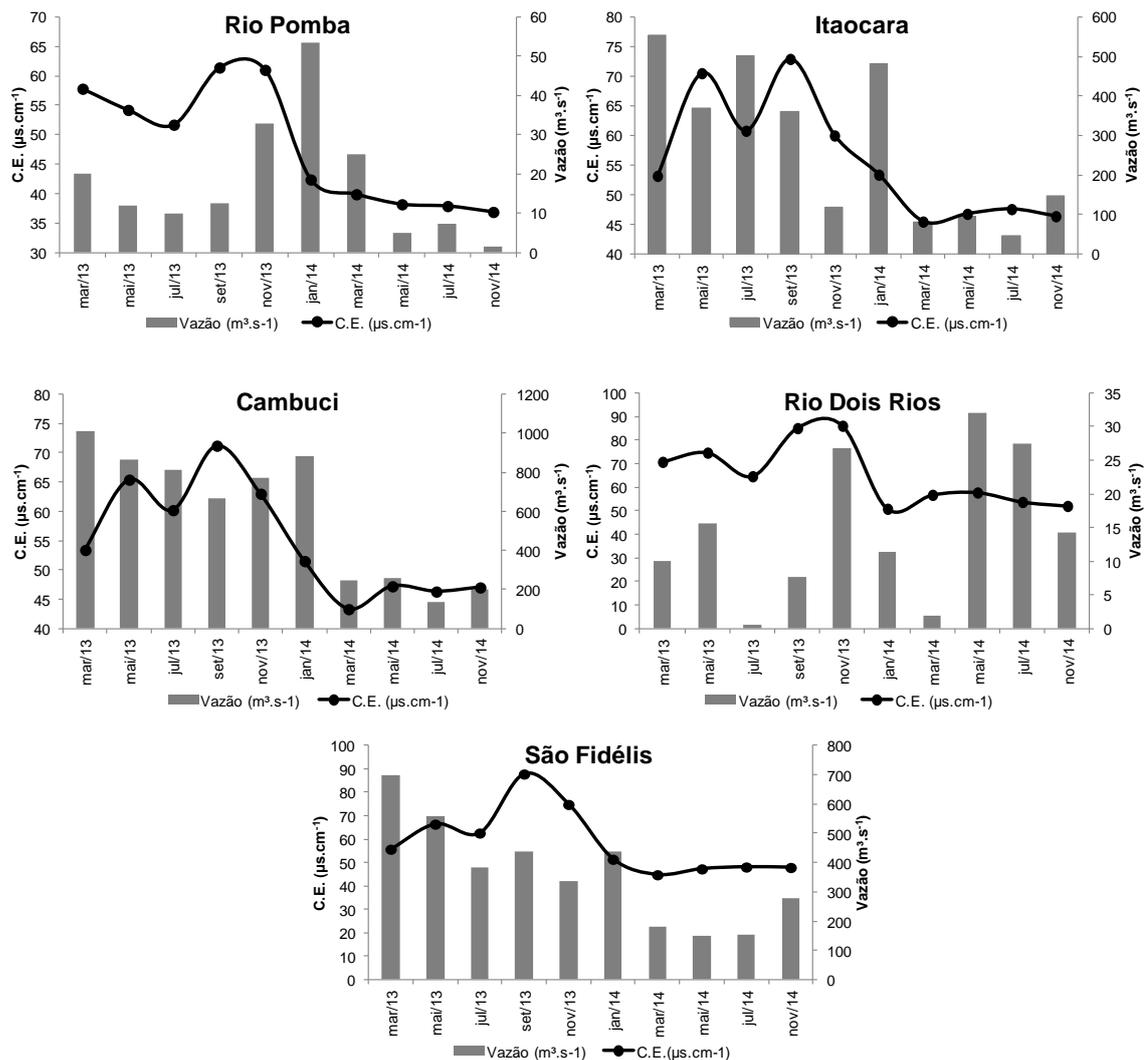


Figura 7: Variação bimensal dos valores de condutividade elétrica (C.E.), entre março de 2013 e novembro de 2014.

O pH caracterizou as águas do RPS e seus dois afluentes em neutras a ligeiramente alcalinas. Seus valores não apresentaram correlação significativa com a vazão ($p < 0,05$), porém os resultados foram similares em todas as coletas, exceto em novembro de 2013 no qual houve uma redução. Tal redução pode estar associada a um erro analítico do equipamento utilizado, tendo em vista que os valores apresentaram declínio muito significativo sem relação com outras variáveis. A queda de pH, geralmente, aponta para uma redução no incremento de clorofila *a* e OD, como indicativo de menor atividade fitoplanctônica. Contudo, esta tendência não foi observada – pelo contrário, em novembro de 2013, os valores de OD e clorofila *a* foram elevados.

No rio Pomba os valores variaram entre 6,88 e 7,75, em Itaocara entre 6,50 e 7,51, em Cambuci entre 6,93 e 8,19, no rio Dois Rios entre 6,94 e 7,64 e em São Fidélis entre 6,94 e 8,18. Também não apresentaram diferença estatística entre os pontos ($p < 0,05$) (Figura 8).

Em todas as estações, houve um incremento do pH em novembro de 2014, no qual os valores de vazão foram baixos (rio Pomba – $1,44 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$; Itaocara – $148,03 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$; Cambuci – $199,70 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$; rio Dois Rios – $14,22 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ e São Fidélis – $276,06 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$). A elevação do pH neste período está relacionada ao consumo de CO_2 no processo fotossintético. Em condições de baixa vazão, a penetração de radiação solar é facilitada pela menor concentração de partículas na água, elevando sua transparência. Então, o CO_2 é consumido facilmente por produtores primários, aumentando o pH do ambiente – assim como ocorreu em maio e julho de 2014 no rio Pomba, março, maio e julho de 2014 em Itaocara, março, julho, setembro de 2013 e março de 2014 no rio Dois Rios. Isso ocorre porque a molécula de água reage facilmente com o CO_2 , formando o ácido carbônico. A primeira dissociação deste ácido formam íons de hidrogênio e bicarbonato que se dissociam e dão origem a íons de hidrogênio e carbonato (ESTEVES, 2011). Sendo assim, o pH é influenciado pela concentração de íons H^+ na coluna d'água, que nesse caso, é menor devido ao consumo de CO_2 (RODRIGUES *et al.*, 2002; SANTOS *et al.*, 2007; VERONEZ, 2011; HORBE *et al.*, 2013).

Já no período em que os rios apresentaram maior volume de água, a redução do pH pode estar associada ao próprio pH da chuva, ligeiramente ácida ($\approx 5,5$), que deve ser considerado nestes períodos (LARA *et al.*, 2001) – tendência observada em maio de 2014 no rio Dois Rios e em setembro e março de 2013 em São Fidélis. Além disso, A pluviosidade também acarreta a lixiviação de áreas marginais, incrementando o carreamento de matéria orgânica e de composto ácidos do solo para a calha fluvial que reduzem o pH (ARAÚJO & TEJERINA-GARRO, 2009).

O incremento no pH também foi observado em períodos de elevação da vazão – janeiro de 2014 no rio Pomba, março e julho de 2013 e janeiro de 2014 em Itaocara, julho de 2014 no rio Dois Rios e março de 2013 em São Fidélis. O aumento das chuvas pode elevar o pH devido ao efeito de diluição dos compostos dissolvidos

e escoamento mais rápido, reduzindo a acidez em função do maior volume de água (CARVALHO *et al.*, 2000).

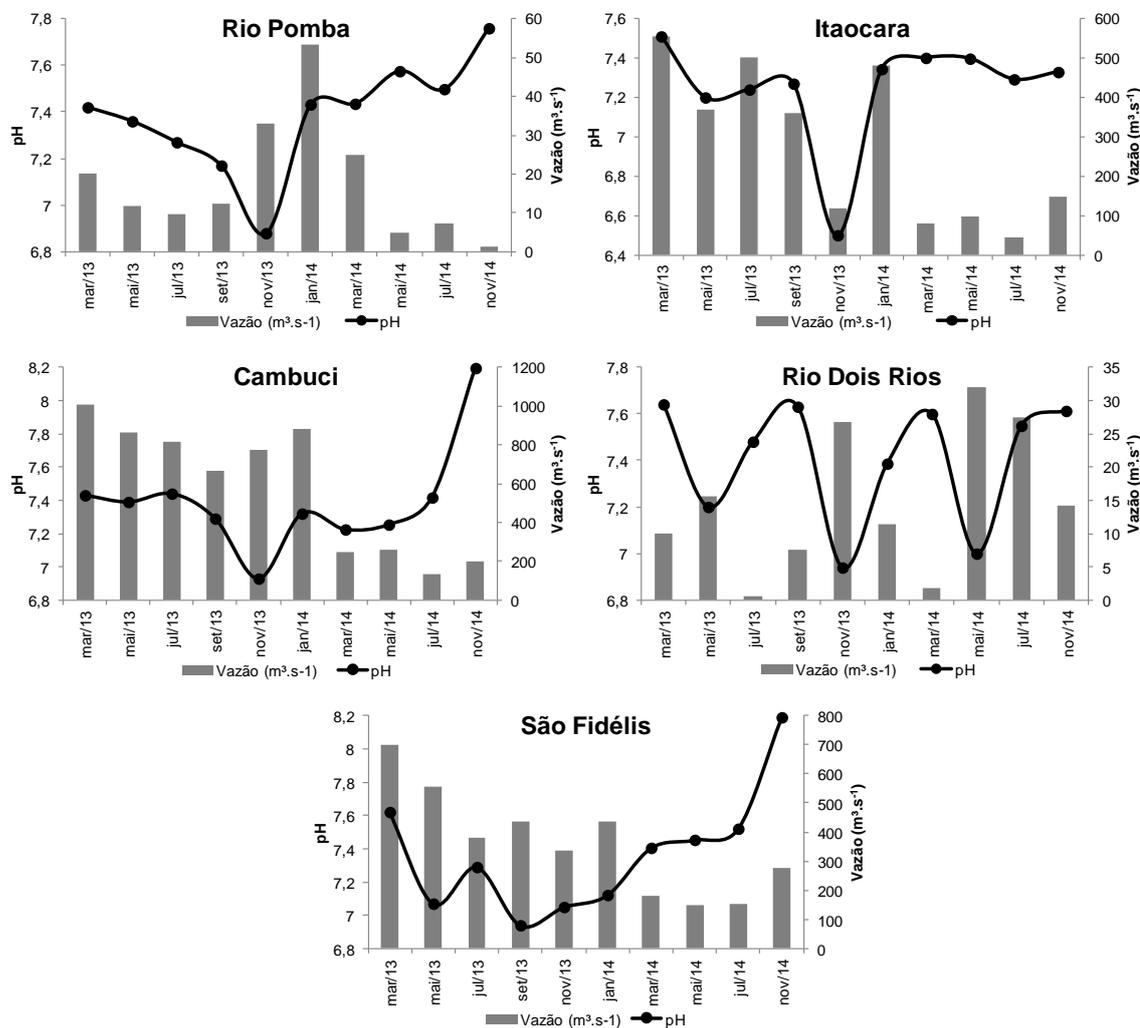


Figura 8: Variação bimensal dos valores de pH, entre março de 2013 e novembro de 2014.

A alcalinidade total apresentou pouca variação entre os pontos, com exceção do rio Dois Rios que atingiu valores mais elevados (Figura 9), diferindo significativamente de Itaocara ($p=0,014$, $p<0,05$). No rio Pomba os valores variaram entre $0,277 \text{ mEq.L}^{-1}$ e $0,327 \text{ mEq.L}^{-1}$, em Itaocara entre $0,246 \text{ mEq.L}^{-1}$ e $0,307 \text{ mEq.L}^{-1}$, em Cambuci entre $0,288 \text{ mEq.L}^{-1}$ e $0,321 \text{ mEq.L}^{-1}$, no rio Dois Rios entre $0,323 \text{ mEq.L}^{-1}$ e $0,505 \text{ mEq.L}^{-1}$, e em São Fidélis entre $0,255 \text{ mEq.L}^{-1}$ e $0,351 \text{ mEq.L}^{-1}$ (Figura 9).

Não houve correlação significativa entre os valores de alcalinidade e a vazão ($p<0,05$). Entretanto, com exceção do rio Pomba, as menores concentrações estão associadas à redução da vazão e os maiores ao período de cheia. Tendo em vista

que não ocorreu período de alta vazão durante o monitoramento, não há como afirmar que os íons não tendem a sofrer a diluição gerada pelo maior volume de água. Porém o aumento da alcalinidade relacionado ao aporte de chuvas também foi evidenciado por Kaushal *et al.* (2013) que avaliou 97 pontos fluviais dos EUA. Este estudo registrou um aumento significativo da alcalinidade em 62 dos 97 pontos analisados, sugerindo a aceleração da taxa de intemperismo devido aos impactos gerados por processos de mineração e das chuvas ácidas.

Divergindo dos resultados atuais, estudos anteriores realizados na bacia do RPS (TEIXEIRA *et al.*, 2010; FIGUEIREDO *et al.*, 2011; OVALLE *et al.*, 2013; LEITE, 2014) mostram uma correlação negativa entre as concentrações de bicarbonatos (HCO_3^-) e a vazão. Apesar desta tendência não ser observada ao longo dos meses, em março de 2014 todos os pontos apresentaram valores elevados no período de baixa vazão. Isso evidencia que o íon bicarbonato encontra-se mais concentrado devido ao menor volume de água nos rios (TEIXEIRA *et al.*, 2010). Além disso, o intemperismo se destaca como uma das principais fontes de minerais durante o período seco, devido à entrada de águas subterrâneas serem mais significativas em comparação a águas de escoamento superficial e sub-superficial (FIGUEIREDO *et al.*, 2011).

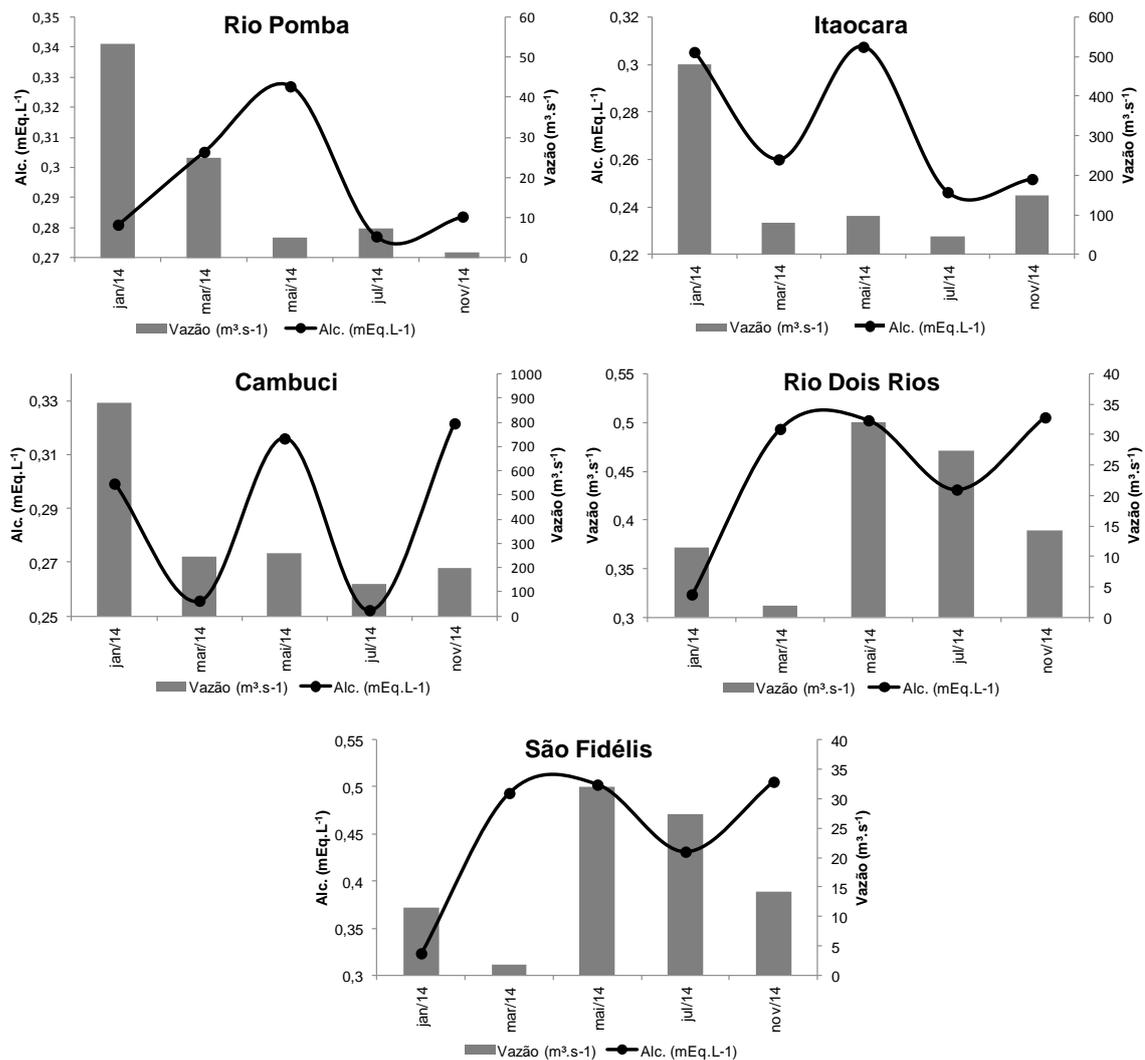


Figura 9: Variação bimensal dos valores de alcalinidade (Alc.), entre março de 2013 e novembro de 2014.

Em relação ao grau de saturação do oxigênio, observou-se uma variação semelhante entre os pontos, com seus valores máximos em novembro de 2013. Não foi observada diferença estatística entre eles ($p < 0,05$). No rio Pomba os valores variaram entre 77,4 % e 115,2 % em Itaocara entre 75,0 % e 124,6 %, em Cambuci entre 80,0 % e 106,6 %, no rio Dois Rios entre 76,0 % e 106,5 % e em São Fidélis entre 77,2 % e 102,2 % (Figura 10).

Uma correlação negativa significativa ($r = -0,64$; $p < 0,05$) foi observada apenas em Itaocara. Em Cambuci e São Fidélis os valores apresentaram apenas tendências de comportamento inverso à vazão. Esse padrão de comportamento de OD é intimamente dependente da concentração de MPS. Com a elevação da taxa de escoamento superficial e subsuperficial, o aumento de partículas no leito do rio gera

um aumento na turbidez. Em tais condições, a penetração de radiação solar na coluna d'água é reduzida, limitando a atividade fotossintética de produtores primários, o que conseqüentemente diminui a liberação de O₂ (UNCLES *et al.*, 1998; AZEVEDO *et al.*, 2008). Além disso, fatores físicos, como por exemplo, a turbulência em períodos de maior vazão dificulta a estabilidade do fitoplâncton na coluna d'água (FIGUEIREDO *et al.*, 2011).

Outro fator que influencia no grau de saturação do OD, é a concentração de matéria orgânica ao ecossistema aquático. A respiração por bactérias aeróbicas consome parte do oxigênio dissolvido presente no meio, reduzindo sua concentração e retorna com CO₂ ao ambiente (ESTEVES, 1998; SOUZA *et al.*, 2010; GOMES *et al.*, 2013).

Já no rio Pomba e rio Dois Rios, a tendência de comportamento de OD foi diferente. Apesar de não haver correlação significativa, os maiores valores de OD foram registrados nos períodos de vazão mais elevada – exceto em maio no rio Pomba e março no rio Dois Rios. Souza *et al.* (2010) também observaram esse comportamento nas águas do rio Paraíba do Sul no município de Taubaté (SP).

No local de coleta do rio Pomba há uma saída de efluentes domésticos. Tais efluentes podem interferir na dinâmica do OD em ecossistemas aquáticos, como descrito por Billen (1993), que atribui o aporte de esgoto à redução nas concentrações de OD. Tal fato pode estar relacionado com a tendência direta com a vazão, tendo em vista que a taxa de precipitação pluviométrica foi baixa, reduzindo o efeito diluidor dos compostos presentes no esgoto.

Apesar de não haver uma saída de efluentes domésticos próximo ao local de coleta no rio Dois Rios, este também recebe o aporte da população no entorno. Além disso, nesta seção, as profundidades medidas foram menores quando comparadas aos outros pontos. Este fato pode indicar uma maior concentração de material orgânico em relação ao menor volume de água, incrementando a atividade de bactérias decompositoras.

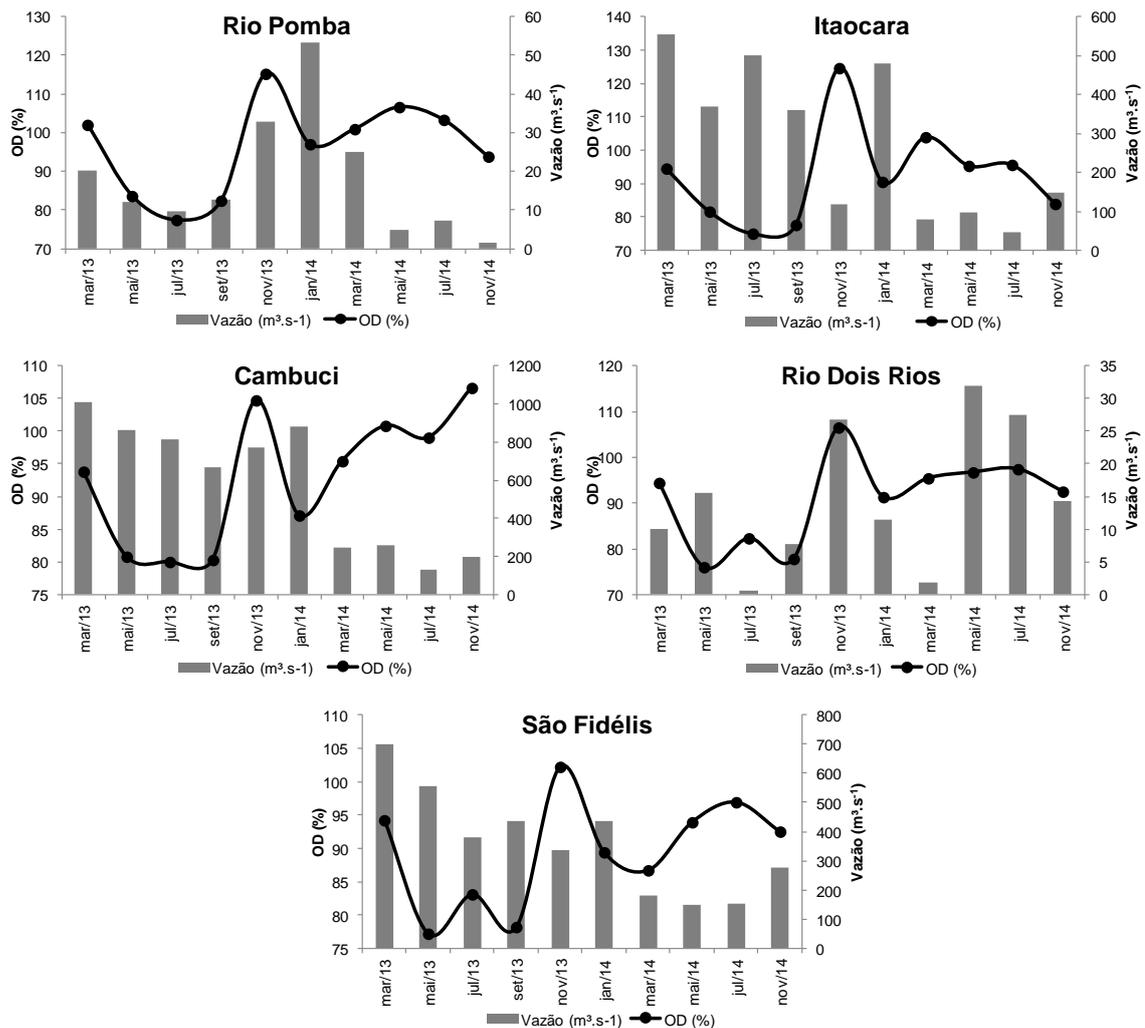


Figura 10: Variação bimensal dos valores de oxigênio dissolvido (OD), entre março de 2013 e novembro de 2014.

Assim como o OD, as concentrações de clorofila *a* não apresentaram diferença estatística entre os pontos de coleta ($p < 0,05$). Em Cambuci os valores variaram entre $0,17$ $\mu\text{g.L}^{-1}$ e $47,44$ $\mu\text{g.L}^{-1}$, em Itaocara entre $1,60$ $\mu\text{g.L}^{-1}$ e $67,49$ $\mu\text{g.L}^{-1}$, no rio Pomba entre $0,66$ $\mu\text{g.L}^{-1}$ e $36,08$ $\mu\text{g.L}^{-1}$, no rio Dois Rios entre $4,00$ $\mu\text{g.L}^{-1}$ e $38,09$ $\mu\text{g.L}^{-1}$ e em São Fidélis entre $1,33$ $\mu\text{g.L}^{-1}$ e $22,05$ $\mu\text{g.L}^{-1}$ (Figura 11).

Com exceção do rio Dois Rios ($r = 0,721$, $p < 0,05$), todos os pontos apresentaram correlação negativa significativa com a vazão – rio Pomba apresentou apenas uma tendência ($r = -0,44$; $p < 0,05$). Esse comportamento está diretamente relacionado com o OD, sendo evidenciado por correlações positivas entre essas duas variáveis.

Além da influência da radiação solar e turbulência, outro fator se torna relevante. Em períodos de níveis de precipitação mais elevados, o acúmulo de biomassa fitoplanctônica é reduzido, tendo em vista que o tempo de residência da água é menor. Assim, a corrente é intensificada carreando parte da matéria orgânica produzida (ABREU *et al*, 2010; SILVA *et al.*, 2015).

O comportamento contrário do rio Dois Rios pode ser explicado pelo incremento de nutrientes na coluna d'água. Este aporte pode ser proveniente da lixiviação dos solos e áreas marginais ricas em matéria orgânica, bem como oriundos de efluentes domésticos, que ao chegarem ao rio, sofrem decomposição disponibilizando nutrientes para os organismos (GEOHAB, 2006).

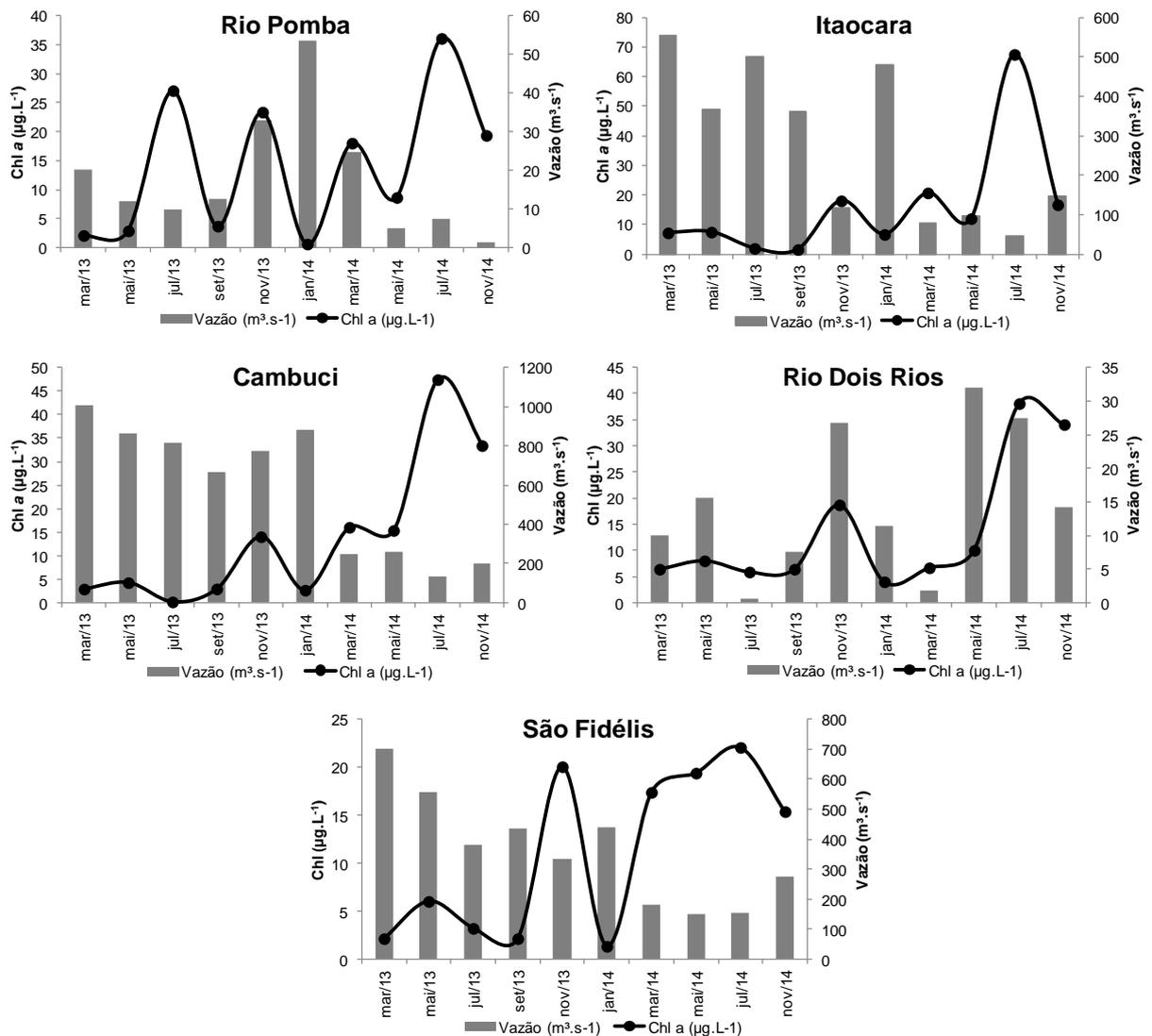


Figura 11: Variação bimensal dos valores de clorofila a (Chl a), entre março de 2013 e novembro de 2014.

6.2. Nutrientes

Nas tabelas 6 e 7 estão listadas as medianas das concentrações dos nutrientes determinados nos cinco pontos de coleta. A primeira descreve as concentrações de carbono orgânico dissolvido, fósforo total, fósforo total dissolvido, orto-fosfato, silicato reativo dissolvido e nitrogênio inorgânico dissolvido. Na segunda tabela, as medianas das concentrações dos íons sulfato e cloreto e os macronutrientes (sódio, potássio, cálcio e magnésio).

Tabela 6: Medianas das concentrações de COD (carbono orgânico dissolvido), P-PT (fósforo total), P-PTD (fósforo total dissolvido), P-PO₄³⁻ (orto-fosfato), SiO₂ (silicato reativo dissolvido) e N-NID (nitrogênio inorgânico dissolvido) nos cinco pontos de coleta (n=10, EXCETO P-PT=6 e COD=9).

Pontos	COD (μM)	P-PT (μM)	P-PTD (μM)	P-PO ₄ ³⁻ (μM)	SiO ₂ (μM)	N-NID (μM)
Pomba	181,41	1,02	0,81	0,64	127,62	51,67
Itaocara	203,04	1,51	1,16	0,85	102,10	77,77
Cambuci	213,08	1,70	1,10	1,08	128,69	82,62
Dois Rios	207,77	1,69	0,99	0,74	201,05	87,32
S. Fidélis	208,00	1,73	1,15	0,74	113,81	71,91

Tabela 7: Medianas das concentrações de SO₄³⁻ (sulfato), Cl⁻ (cloreto), Mg²⁺ (magnésio), K⁺ (potássio), Ca²⁺ (cálcio) e Na⁺ (sódio) nos cinco pontos de coleta (n=10, exceto SO₄³⁻ e Cl⁻=7).

Pontos	SO ₄ ²⁻ (μM)	Cl ⁻ (μM)	Mg ²⁺ (μM)	K ⁺ (μM)	Ca ²⁺ (μM)	Na ⁺ (μM)
Pomba	0,24	2,70	59,88	49,58	81,63	237,37
Itaocara	0,44	3,51	43,83	60,46	61,86	191,08
Cambuci	0,43	3,79	47,12	55,15	90,40	234,20
Dois Rios	0,28	3,89	51,01	54,61	149,14	231,44
S. Fidélis	0,39	3,80	50,53	58,00	99,89	248,74

Os valores de carbono orgânico dissolvido (COD) variaram de forma semelhante entre os pontos coletados, sem diferenças significativas entre elas ($p < 0,05$). No rio Pomba as concentrações variaram entre 120 μM e 4450 μM , em Itaocara entre 3769,16 μM e 41753, 33 μM , em Cambuci entre 11075,75 μM e 73411,66 μM , no rio Dois Rios entre 49,16 μM e 2665,83 μM e em São Fidélis entre 12520,83 μM e 46380,00 μM (Figura 12).

Em Itaocara ($r = -0,7$) e no rio Pomba ($r = -0,9$), as concentrações de COD foram correlacionadas negativamente com a vazão ($p < 0,05$). Apesar de não apresentarem correlações significativas, São Fidélis e Cambuci também mostraram uma tendência inversa à vazão. Esse padrão difere do esperado e observado em estudos anteriores na bacia do RPS (FIGUEIREDO *et al.*, 2011; TEIXEIRA *et al.*, 2012; OVALLE *et al.*, 2013; LEITE, 2014), que mostraram a concentração de COD acompanhando diretamente a vazão. Entretanto, este padrão inverso já foi observado em um estudo realizado no rio São Francisco (BESSA & PAREDES, 1990), no qual o valor máximo de COD foi determinado no período de baixa vazão. Os autores sugeriram que os maiores valores podem ser explicados pela intensa decomposição da matéria orgânica particulada ressuspensa e conseqüentemente levada para o canal, bem como o acúmulo da matéria orgânica dissolvida devido à intensa evaporação. O período de monitoramento do atual estudo foi marcado por uma longa estiagem e alta penetração da luz solar. Sendo assim, os dados mostram que a principal fonte de COD foi autóctone (excreção fitoplanctônica) – correlações positivas entre valores de clorofila *a* e COD. A comunidade fitoplanctônica assimila CO_2 na superfície de ecossistemas aquáticos para produzir carbono orgânico através do processo de fotossíntese, sendo responsáveis por cerca de metade fixação do carbono total na Terra (CERMEÑO *et al.*, 2008). Além disso, a própria decomposição do material aquático (macrófitas aquáticas) também é uma fonte autóctone (KRUGER *et al.*, 2006; AFFONSO *et al.*, 2015).

Além desses fatores, entradas antrópicas pontuais, como efluentes domésticos, são fontes consideradas durante os períodos de baixa vazão, pois ficam mais concentrados (HOPE *et al.*, 1994). A cidade de Itaocara foi multada, em 2014, por despejar esgoto sem tratamento no rio Paraíba do Sul. Assim como a cidade de Santo Antônio de Pádua, onde se localiza o rio Pomba, no qual foi observada uma saída de esgoto sem tratamento evidente, próximo ao local de coleta.

O rio Dois Rios não apresentou nenhum tipo de correlação significativa, entretanto, é possível observar uma tendência positiva com a vazão ($r = 0,2$, $p < 0,05$). Os valores de COD, geralmente, variam sazonalmente ou em função do aporte de chuvas. Sendo assim, quando ocorre o pulso hidrológico, os corpos hídricos elevam seus níveis inundando as áreas circundantes, carreando para dentro do rio uma parte de material orgânico que se acumulou no período de seca (SUHETT *et al.*,

2007). Provavelmente, pelo fato do local de coleta ser estreito e com pouco volume de água, uma pequena elevação do nível do rio já é suficiente para contribuir com o aporte COD a partir de macrófitas aquáticas depositadas nas margens. Também deve ser considerada a própria lixiviação dos solos da bacia de drenagem que são utilizados para agricultura e pecuária, enriquecidos em matéria orgânica.

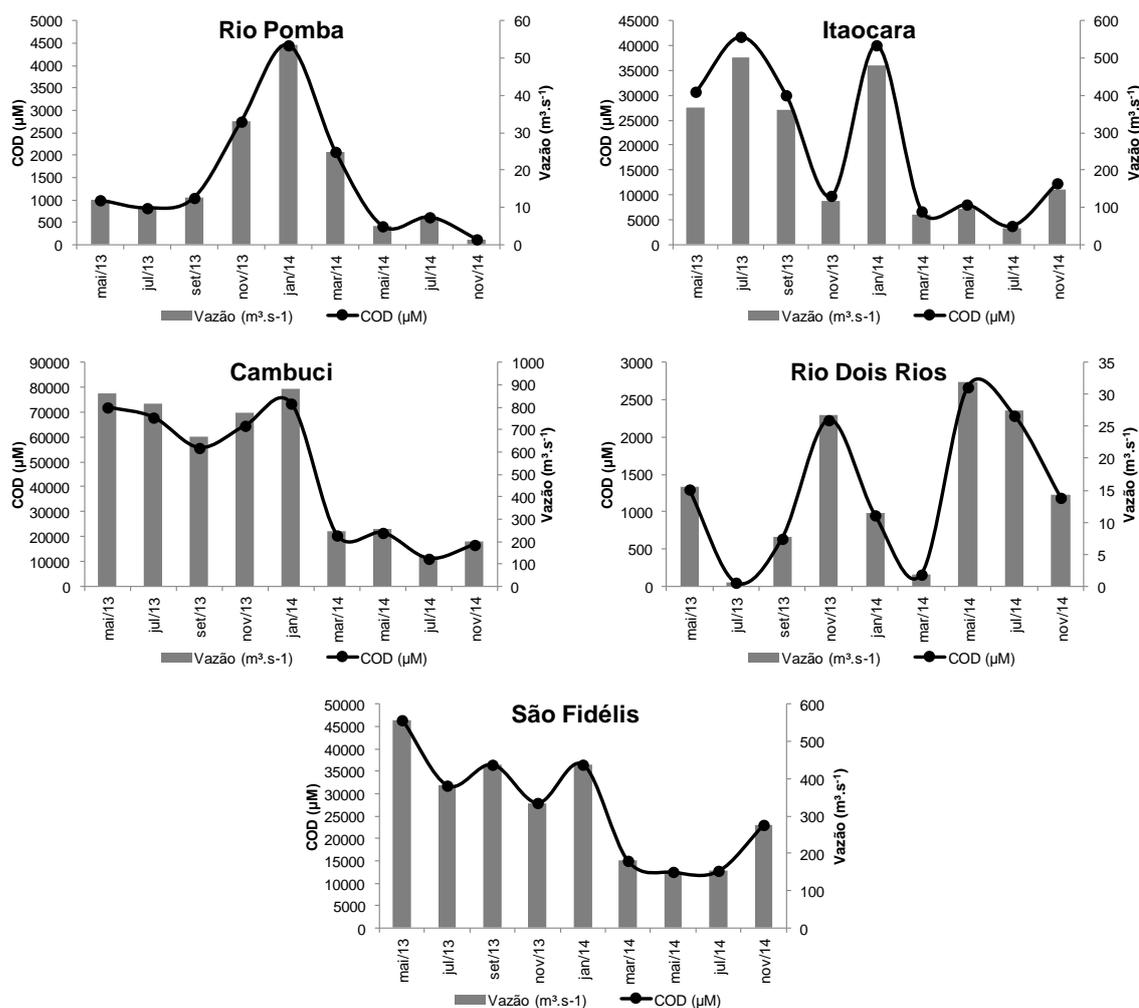


Figura 12: Variação bimensal dos valores de carbono orgânico dissolvido (COD), entre março de 2013 e novembro de 2014.

Em relação ao fósforo, foram determinadas concentrações de três formas: fósforo total (P-PT), fósforo total dissolvido (P-PTD) e orto-fosfato (P-PO₄³⁻). A partir desses valores foi possível estimar a concentração de fósforo particulado (P-PP),

subtraindo o valor de P-PTD por P-PT, e de fósforo orgânico dissolvido (P-POD) subtraindo o valor de P-PO_4^{3-} por P-PTD.

As formas de fósforo não apresentaram diferença estatística entre os pontos de coleta ($p < 0,05$). Em relação ao P-PTD, suas concentrações variaram de $0,71 \mu\text{M}$ no rio Pomba a $2,54 \mu\text{M}$ em Cambuci (Figura 13). O P-PTD variou entre $0,68 \mu\text{M}$ no rio Pomba e $1,90 \mu\text{M}$ em Cambuci (Figura 14). O P-PO_4^{3-} variou entre $0,18 \mu\text{M}$ no rio Pomba e $1,56 \mu\text{M}$ em Cambuci (Figura 15). Os valores de P-PP variaram entre $0,00 \mu\text{M}$ no rio Pomba e $1,46 \mu\text{M}$ no rio Dois Rios (Figura 16). Por fim, os valores de P-POD variaram entre $0,00 \mu\text{M}$ em Cambuci e $0,73 \mu\text{M}$ no rio Pomba (Figura 17).

Apesar de não haver diferença estatística entre os pontos, apenas São Fidélis apresentou correlação positiva entre P-PT e vazão ($r = 0,942$, $p < 0,05$) e uma tendência positiva do P-PTD e P-POD. Entretanto, Cambuci e o rio Dois Rios apresentaram o mesmo comportamento para as três formas de fósforo, elevando seus valores com o aumento da vazão.

Geralmente, o aporte de fósforo em ecossistemas aquáticos é proveniente de processos erosivos, descargas pontuais de efluentes, lixiviação de minerais, dissolução de compostos do solo e decomposição da matéria orgânica (CARVALHO *et al.*, 2015). Além disso, o fósforo é intensamente utilizado em fertilizantes, e seu aporte nas altas vazões pode estar associado também a práticas agrícolas a partir do escoamento superficial (DEVLIN & BRODIE, 2005; KHAN & ANSARI, 2005; CALIJURI *et al.*, 2008).

O cultivo de cana-de-açúcar substituiu totalmente as áreas de floresta em torno da bacia do RPS no município de São Fidélis – incluindo o distrito de Cambiasca onde foi realizada a coleta de água do rio Dois Rios. Assim, a taxa de erosão e o conseqüente assoreamento são elevados nessa região. Durante a fase industrial ocorre o processo de lavagem da cana previamente queimada, antes de ser moída. Tal processo carrega matéria orgânica para o interior do rio, incrementando as concentrações de fósforo através da decomposição (SILVA *et al.*, 2001; Jornal do Meio Ambiente, 2004).

Deve-se ressaltar o processo de adição de agrotóxicos e fertilizantes químicos nas lavouras. Tal processo carrega consideráveis quantidades de fósforo para o RPS. Além da cana de açúcar, o cultivo de tomates também é típico na região, e o uso de fertilizantes químicos e agrotóxicos nestas lavouras é intenso

(SILVA *et al.*, 2001; Jornal do Meio Ambiente, 2004). A origem deste nutriente em zonas agrícolas é essencial como indicador da qualidade da água (PASSIG *et al.*, 2015). Cambuci também se destaca nas atividades agrícolas, incluindo as lavouras de milho (28,36 %), cana de açúcar (22,52 %), arroz (20,44 %), tomate (18,96 %), feijão (5,43 %) e café (3,48 %) (IPEA, 2014).

Já Itaocara e rio Pomba não apresentaram um padrão de comportamento claro. Entretanto, apesar de em alguns meses a concentração de fósforo acompanhar diretamente a vazão, é possível observar uma tendência inversa em outros.

A queda observada em janeiro de 2014 no rio Pomba pode estar relacionada ao efeito de diluição devido ao maior volume de água no rio (ROBERTO *et al.*, 2009). Durante esse mês não foi observado um incremento da biomassa fitoplanctônica (clorofila *a*), portanto, pode-se inferir que o fósforo não foi controlado pelo metabolismo desses organismos.

Os valores elevados durante períodos mais secos, provavelmente, são influenciados por despejo de efluentes domésticos não tratados, incluindo os detergentes, que se tornam mais concentrados (COMBER *et al.*, 2013). Esteves (2011) afirma que em áreas densamente povoadas, as fontes artificiais de fósforo se tornam mais importantes que as naturais. Como já foi mencionada anteriormente, a saída de esgoto no local de coleta do rio Pomba pode ter influenciado fortemente essa variação. Gilmour *et al.* (2008) verificaram a concentração de fósforo nas fezes e urina em águas residuais domésticas e constatou que a contribuição diária de fósforo total na sub bacia analisada foi de 2,1 g por pessoa.

Em Itaocara, existem ilhas fluviais, nas quais predominam pastos. Os animais pastadores, ao defecarem, liberam suas fezes próximas ao rio, o que pode ocasionar a liberação de fósforo nessas áreas, se concentrando durante a estiagem (CHIARAMONTE *et al.*, 2014; ANDRIETTI *et al.*, 2016). Além disso, o predomínio de macrófitas aquáticas também é um fator a ser considerado, tendo em vista que ao morrerem sofrem decomposição e liberam fósforo para a coluna d'água (ESTEVES, 2011; COSTA *et al.*, 2010).

O ortofosfato não apresentou correlação significativa com a vazão em nenhum dos pontos analisados. Entretanto, é possível observar uma tendência positiva com a vazão na maioria dos meses de coleta. Esse comportamento indica

que a degradação da matéria orgânica proveniente da lixiviação de áreas marginais pode ser o processo responsável pela liberação de fósforo em sua forma inorgânica (SANTOS *et al.*, 2007).

O orto-fosfato é um elemento essencial na limitação do crescimento dos produtores primários em ecossistemas aquáticos. Assim, o aumento da concentração desse nutriente favorece essas populações (LAMPARELLI, 2004; TRACANNA *et al.*, 2014; MAIA *et al.*, 2015). Sanders & Jickells (2000) descreveram que o ortofosfato também pode ser liberado através da exudação do fitoplâncton. Entretanto, no atual estudo não foram encontradas correlações significativas entre os valores de PO_4^{3-} e clorofila *a*, demonstrando que não houve relações claras entre produtores primários e esse elemento, nem a limitação no crescimento destes organismos.

Alguns picos foram observados em alguns pontos de coleta – julho de 2014 em Itaocara, maio de 2013 no rio Pomba, janeiro e março de 2014 no rio Dois Rios e março de 2014 em São Fidélis. Tais elevações podem comprovar a influência de atividades antrópicas na bacia, principalmente através de despejos de efluentes domésticos e industriais (médio Paraíba) (ROCHA & MARTIN, 2005).

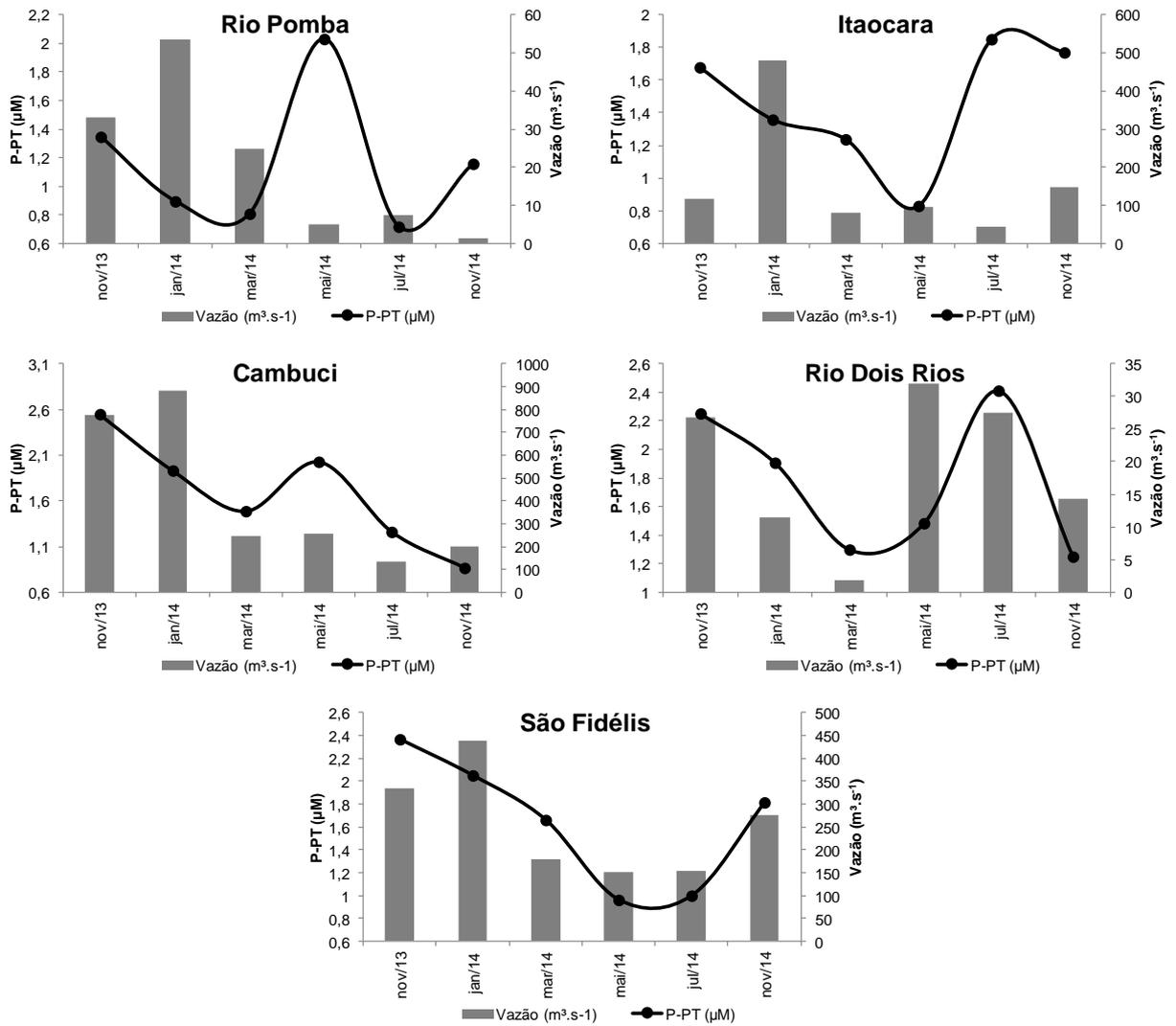


Figura 13: Variação bimensal dos valores de fósforo total (P-PT), entre março de 2013 e novembro de 2014.

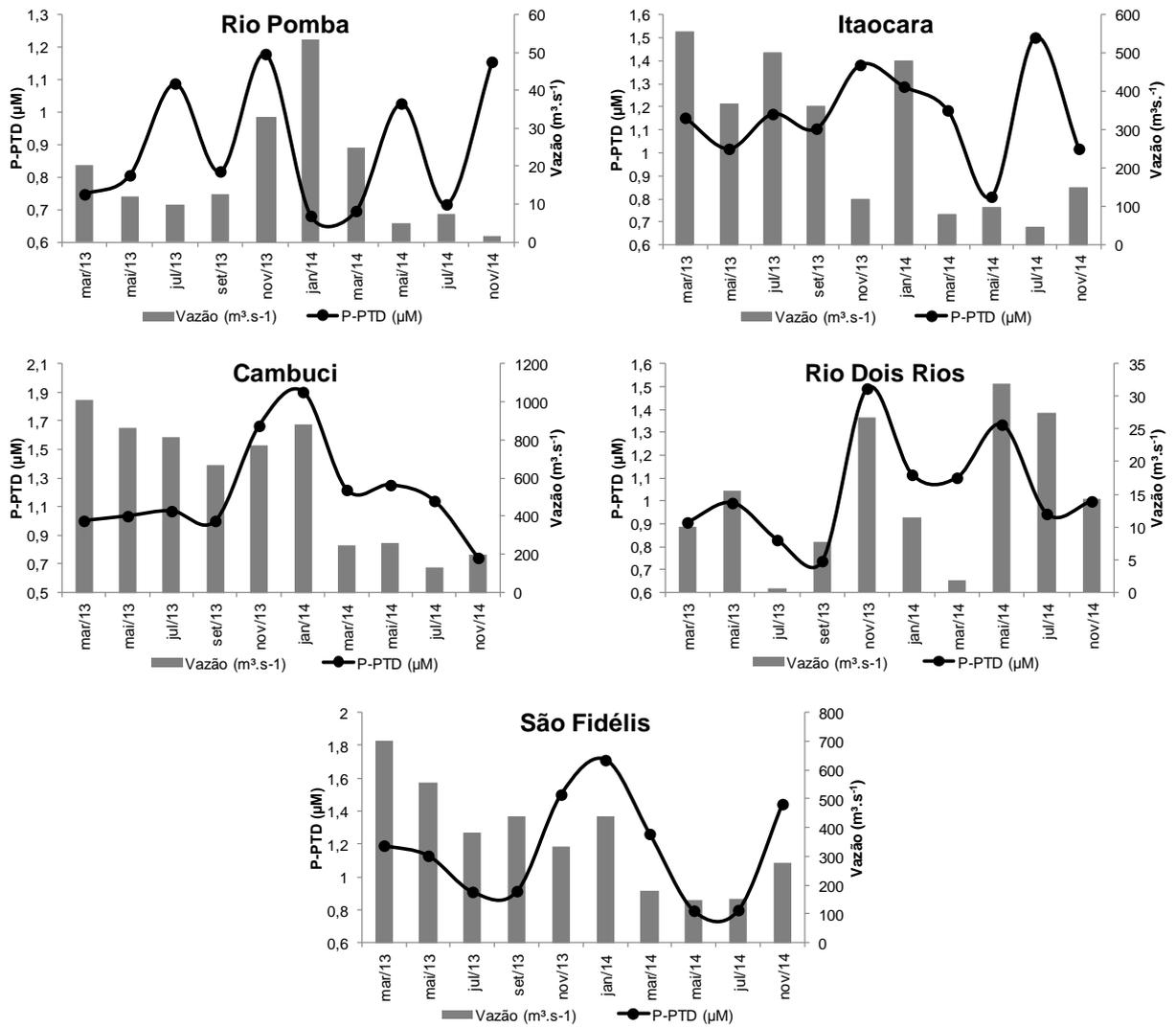


Figura 14: Variação bimensal dos valores de fósforo total dissolvido (P-PTD), entre março de 2013 e novembro de 2014.

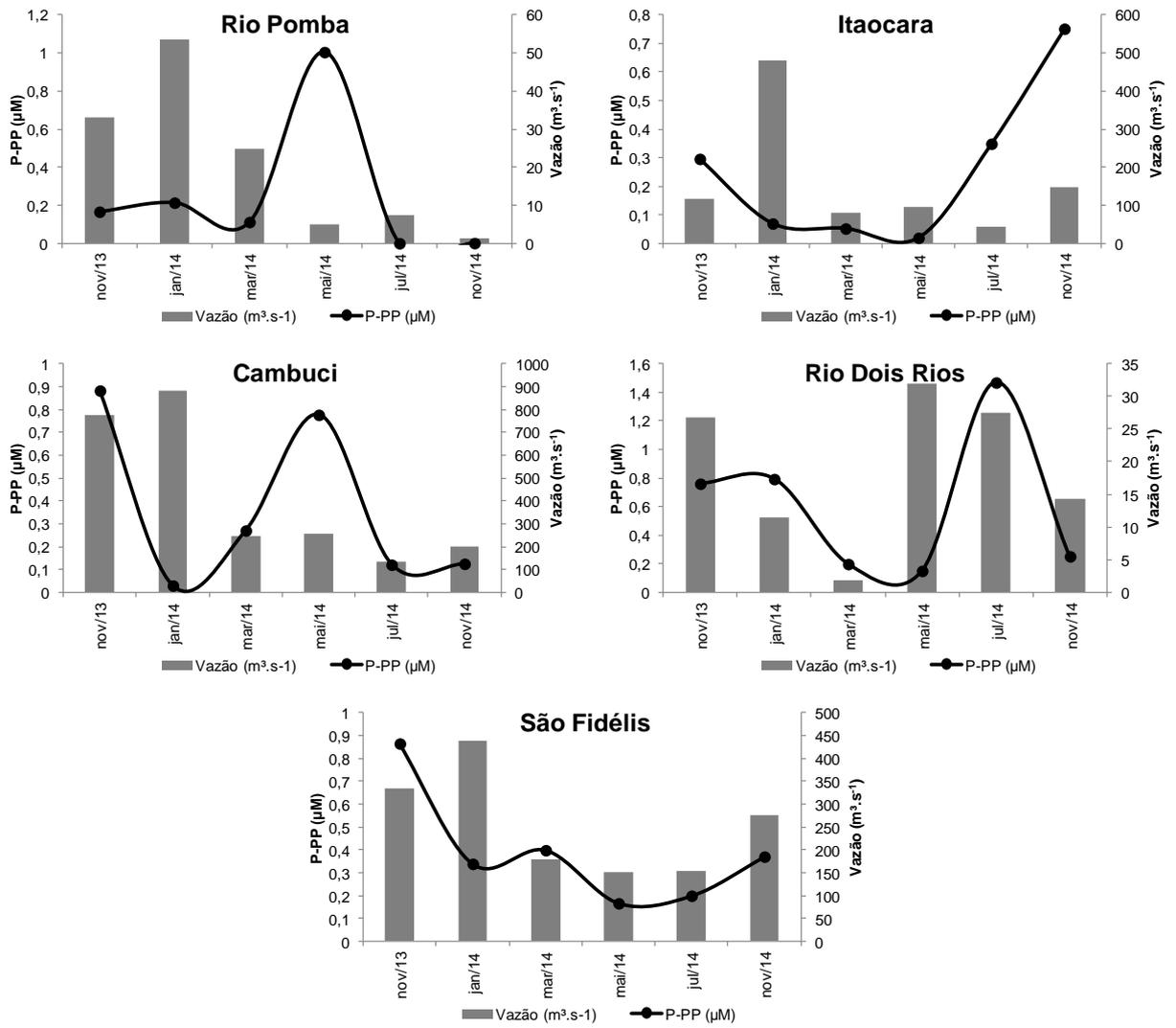


Figura 15: Variação bimensal dos valores de fósforo particulado (P-PP), entre março de 2013 e novembro de 2014.

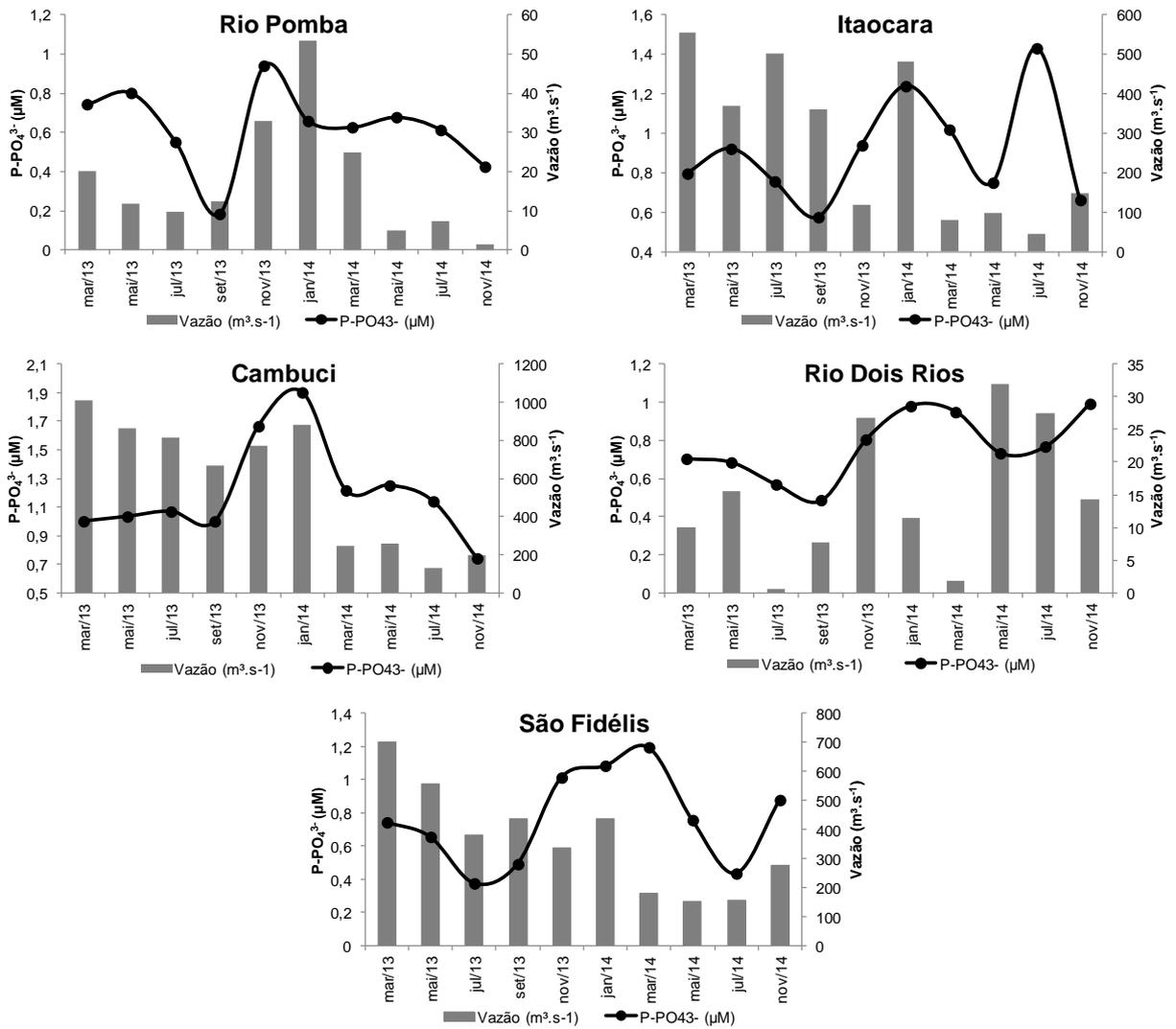


Figura 16: Variação bimensal dos valores de orto-fosfato ($P-PO_4^{2-}$), entre março de 2013 e novembro de 2014.

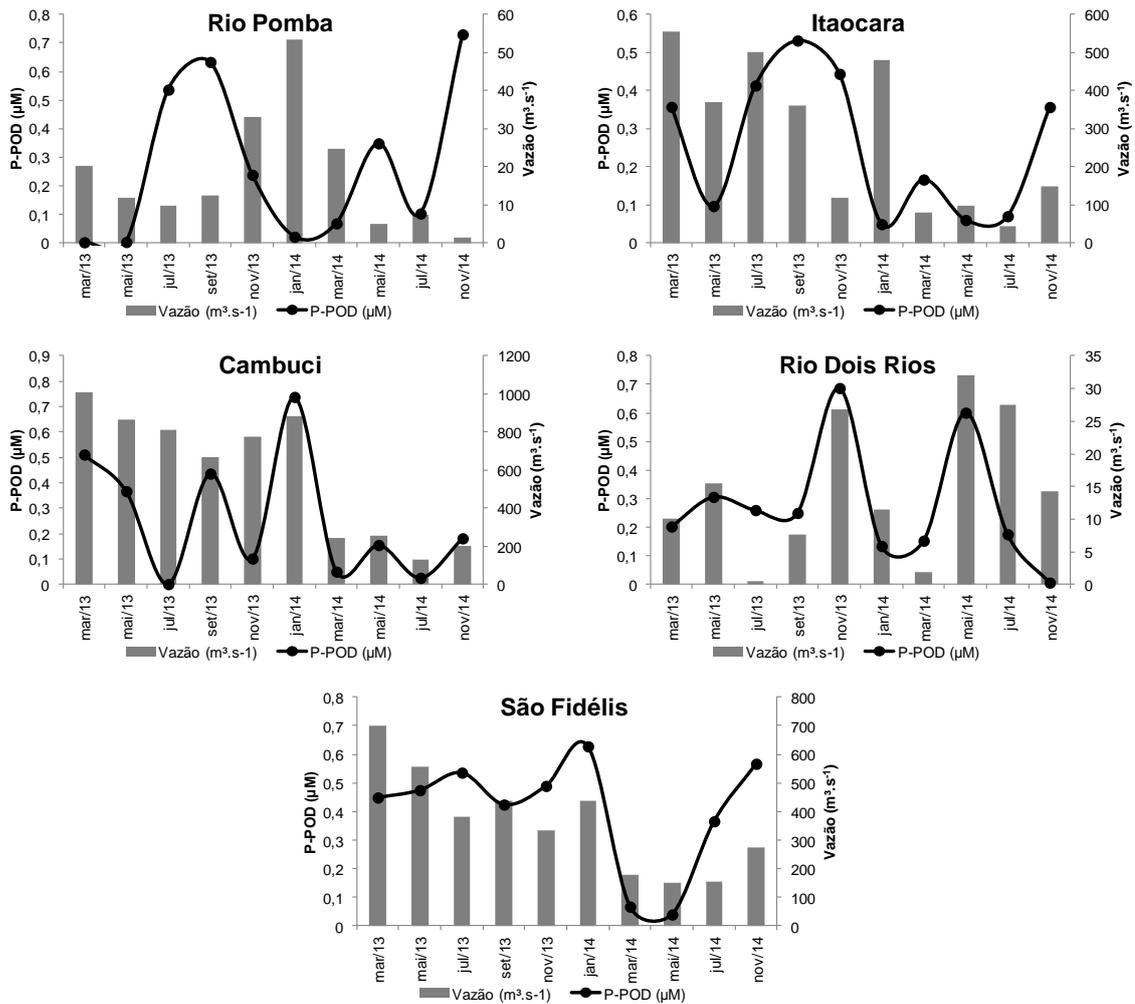


Figura 17: Variação bimensal dos valores de fósforo orgânico dissolvido (P-POD), entre março de 2013 e novembro de 2014.

As concentrações de SiO_2 apresentaram semelhanças entre os pontos, entretanto houve diferença significativa entre os pontos de rio Dois Rios e Itaocara ($R=0,0041$, $p<0,05$), que apresentaram, respectivamente, a maior e a menor mediana. No rio Pomba as concentrações variaram entre $59,50 \mu\text{M}$ e $205,13 \mu\text{M}$, em Itaocara entre $26,87 \mu\text{M}$ e $165,49 \mu\text{M}$, em Cambuci entre $39,54 \mu\text{M}$ e $199,85 \mu\text{M}$, no rio Dois Rios entre $114,25 \mu\text{M}$ e $252,67 \mu\text{M}$ e em São Fidélis entre $95,90 \mu\text{M}$ e $167,14 \mu\text{M}$ (Figura 18).

São Fidélis, rio Dois Rios e rio Pomba apresentaram uma tendência inversa à vazão, com seus maiores valores registrados nas vazões mais baixas. Este padrão propõe que este elemento é controlado, principalmente, pelo intemperismo químico de silicatos, tendo em vista que a composição de rochas da bacia é tipicamente de

granito (OVALLE *et al.*, 2013). Sendo assim, no período seco, o fluxo de base torna-se responsável por manter as concentrações elevadas.

Já Cambuci e Itaocara apresentaram uma tendência positiva com a vazão. Provavelmente, nessas regiões, a concentração de SiO₂ é controlada pela absorção fitoplanctônica e lixiviação dos solos em períodos chuvosos (JOSETTE *et al.*, 1999; MOLISANI *et al.*, 2013).

A intensa lixiviação das áreas marginais através do escoamento superficial e sub-superficial gera um aporte na concentração desse elemento (MONTEIRO *et al.*, 2015). O uso do solo interfere no incremento de silicato, de modo que o intenso desmatamento para a implantação de pastagens ou pequenas plantações eleva a concentração deste elemento (SOUZA *et al.*, 2013) – em Cambuci 83,2 % das terras está ocupada por pastagens e, em Itaocara 75,1 % (IBGE, 2006). Após o aporte, provavelmente, a concentração é reduzida através do efeito de diluição das águas.

Em relação ao controle fitoplanctônico, houve correlação negativa significativa em Cambuci ($r=-0,83$, $p<0,05$) entre clorofila *a* e SiO₂, demonstrando que essas variáveis variam em função da outra. O período de estiagem favorece o crescimento do fitoplâncton, devido a maior penetração da radiação solar na coluna d'água e menor concentração de MPS. Assim, é possível observar um decréscimo na concentração de sílica logo após seu aporte, devido à absorção deste composto por microalgas do grupo das diatomáceas e dos silicoflagelados para formação das suas frústulas (SILVA *et al.*, 2015; MONTEIRO *et al.*, 2015) constituídas principalmente por silicatos.

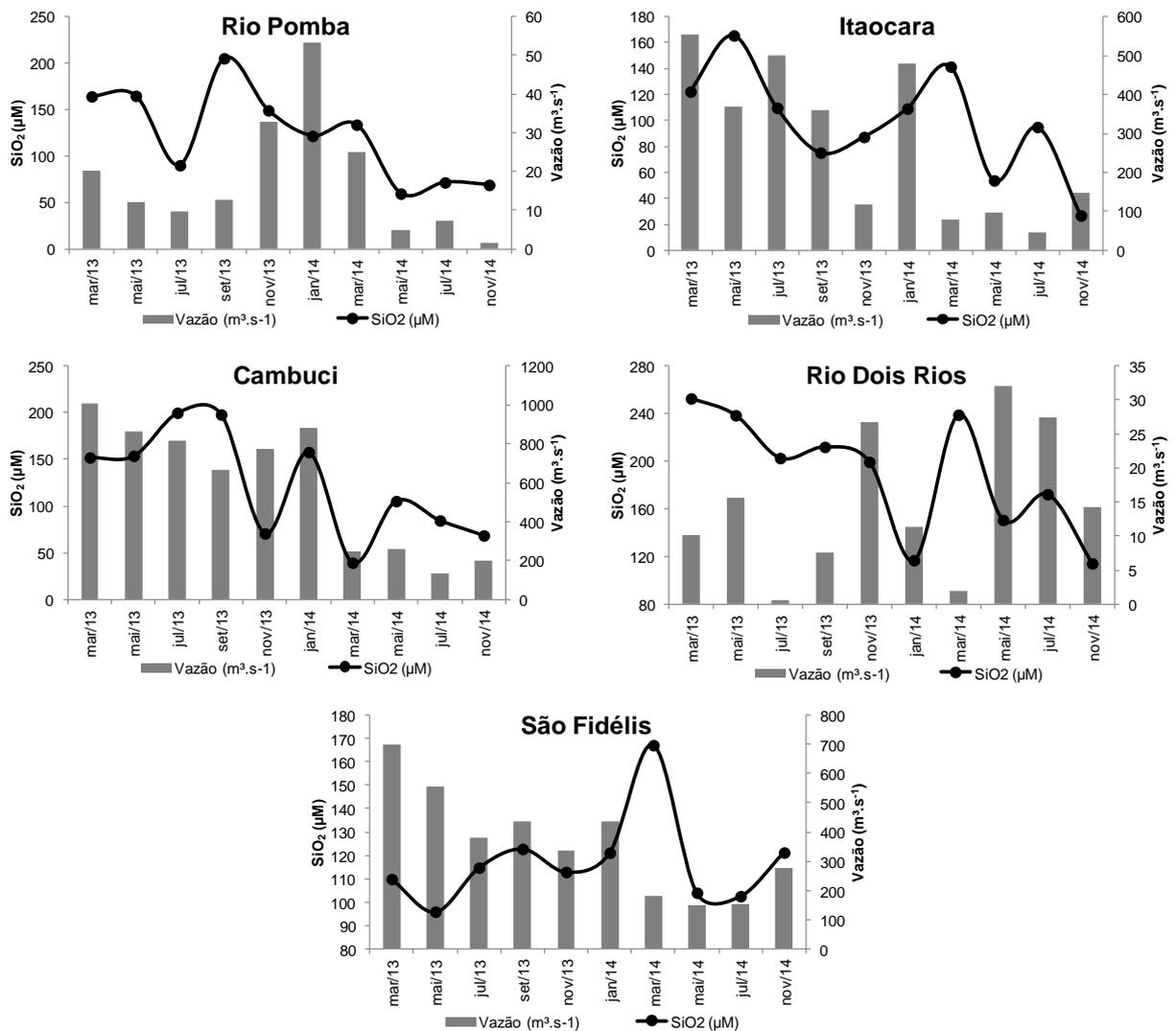


Figura 18: Variação bimensal dos valores de silicato reativo dissolvido (SiO₂), entre março de 2013 e novembro de 2014.

As formas de nitrogênio determinadas foram: amônio (N-NH₄⁺), nitrato (N-NO₃⁻), nitrito (N-NO₂⁻) e nitrogênio inorgânico dissolvido (N-NID). O N-NID representa a soma das formas N-NH₄⁺, N-NO₃⁻ e N-NO₂⁻, e seu comportamento é semelhante ao do N-NO₃⁻ por este representar o composto em maiores concentrações nas águas analisadas.

As formas de nitrogênio não apresentaram diferença estatística entre os pontos de coleta (p<0,05). As concentrações de N-NH₄⁺ variaram entre 0,50 µM no rio Dois Rios e 12,26 µM em Cambuci (Figura 19). O N-NO₃⁻ variou entre 0,96 µM em São Fidélis e 138,06 µM em Itaocara (Figura 20). O N-NO₂⁻ variou entre 0,60 µM

em Cambuci e 5,17 μM em São Fidélis (Figura 21). Os valores de N-NID variaram entre 5,15 μM em São Fidélis e 144,05 μM em Itaocara (Figura 22).

Apenas em Itaocara, os valores de N-NH_4^+ apresentaram correlação positiva com a vazão ($r=0,709$; $p<0,05$). Entretanto, Cambuci e rio Pomba apresentaram um comportamento semelhante ao longo do monitoramento, elevando seus valores de acordo com o aumento da vazão. O íon amônio é uma forma inorgânica que se encontra facilmente solubilizada em ecossistemas aquáticos devido ao processo de decomposição do nitrogênio orgânico, onde ocorre a amonificação (MIWA *et al.*, 2007; ESTEVES, 2011). Nesse processo, os micro-organismos decompositores utilizam proteínas e aminoácidos como fonte de energia e liberam o excesso de nitrogênio sob a forma de N-NH_4^+ .

Tal processo pode explicar o incremento desse composto associado ao período de chuvas. Provavelmente, ocorreu o aporte de matéria orgânica e de nutrientes a partir de fontes alóctones, provenientes do material terrestre que chegaram ao rio através da lixiviação dos solos. Silva *et al.* (2015) observaram o mesmo padrão para o íon amônio, e atribuíram o aporte à produção de nutrientes inorgânicos através da decomposição da matéria orgânica, bem como à entradas antropogênicas.

Ainda, de acordo com Sánchez-Pérez (2003), as principais fontes de nitrogênio de água também estão associados aos efluentes orgânicos, bem como as atividades de agricultura. Tendo em vista que os pontos de coleta são áreas predominantemente agrícolas, apenas parte do nitrogênio dos fertilizantes aplicados às terras cultivadas é assimilado pelas culturas, e uma quantidade significativa pode chegar ao canal fluvial através do escoamento superficial e pela água subterrânea (ODUM, 2007).

O nitrato e nitrito se comportaram de forma semelhante em todos os pontos, entretanto o nitrito é encontrado em baixas concentrações em ambientes aquáticos oxigenados, já que constituem a fase intermediária entre a forma mais reduzida de nitrogênio (N-NH_4^+) e a mais oxidada (N-NO_3^-) (Esteves, 2011). Com exceção do rio Dois Rios, os demais pontos apresentaram variação inversa à vazão, com seus maiores valores no período de seca. No rio Pomba e em Cambuci o N-NO_2^- apresentou correlação negativa significativa com a vazão ($r= -0,721$ e $r= -0,709$;

$p < 0,05$, respectivamente). Já o N-NO_3^- apresentou correlação negativa significativa em Cambuci e São Fidélis ($r = -0,806$ e $r = -0,684$; $p < 0,05$, respectivamente).

Esse padrão observado para N-NO_2^- e N-NO_3^- já era esperado, baseando-se em estudos anteriores realizados na bacia (SILVA *et al.*, 2001; FIGUEIREDO *et al.*, 2011; TEIXEIRA *et al.*, 2012; OVALLE *et al.*, 2013; LEITE, 2014). Com o menor volume de água durante a baixa vazão, esses compostos ficam mais concentrados em função do menor efeito de diluição. Sendo assim, as entradas de efluentes domésticos, industriais e agrícolas contribuem consideravelmente para aporte destes nutrientes (JORDÃO *et al.*, 2007).

No município de São Fidélis, noticiários locais reportam diversas tubulações dispostas nas margens do RPS, que diariamente despejam esgoto sem tratamento no rio (SF NOTÍCIAS, 2015). Itaocara, como já foi mencionado anteriormente, foi multada em 2014 pelo despejo de esgoto sem tratamento também no RPS. Ainda, o município de Santo Antônio de Pádua, foi condenado pela justiça em 2013 por danos ambientais ao rio Pomba, também devido ao lançamento de esgoto sem tratamento (CONEXÃO NOROESTE, 2013). Ainda, segundo a SNIS (2013), o município de Cambuci possui um índice de tratamento de esgoto de 0 %.

O nitrato está diretamente associado à contaminação de águas fluviais por atividades agrícolas. Sua contribuição depende do regime de chuvas, da intensidade do uso de fertilizantes e do manejo da irrigação (GOLTERMAN, 1975; STEFFENS *et al.*, 2015). Os fertilizantes agrícolas nitrogenados são aplicadas aos solos cultiváveis da região do baixo Paraíba do Sul em uma época do ano que coincide com o período de baixa vazão do rio (FIGUEIREDO *et al.*, 2011). Assim, o N-NO_3^- torna-se mais concentrado nesses períodos.

Já no rio Dois Rios o N-NO_3^- apresentou correlação positiva significativa com a vazão ($r = 0,842$; $p < 0,05$) e o N-NO_2^- apenas uma tendência a este comportamento. Valores elevados de nitratos durante períodos de cheia indicam a lixiviação de NO_3^- presente em compostos agrícolas e excrementos de animais (BORBOLETTO *et al.*, 2015).

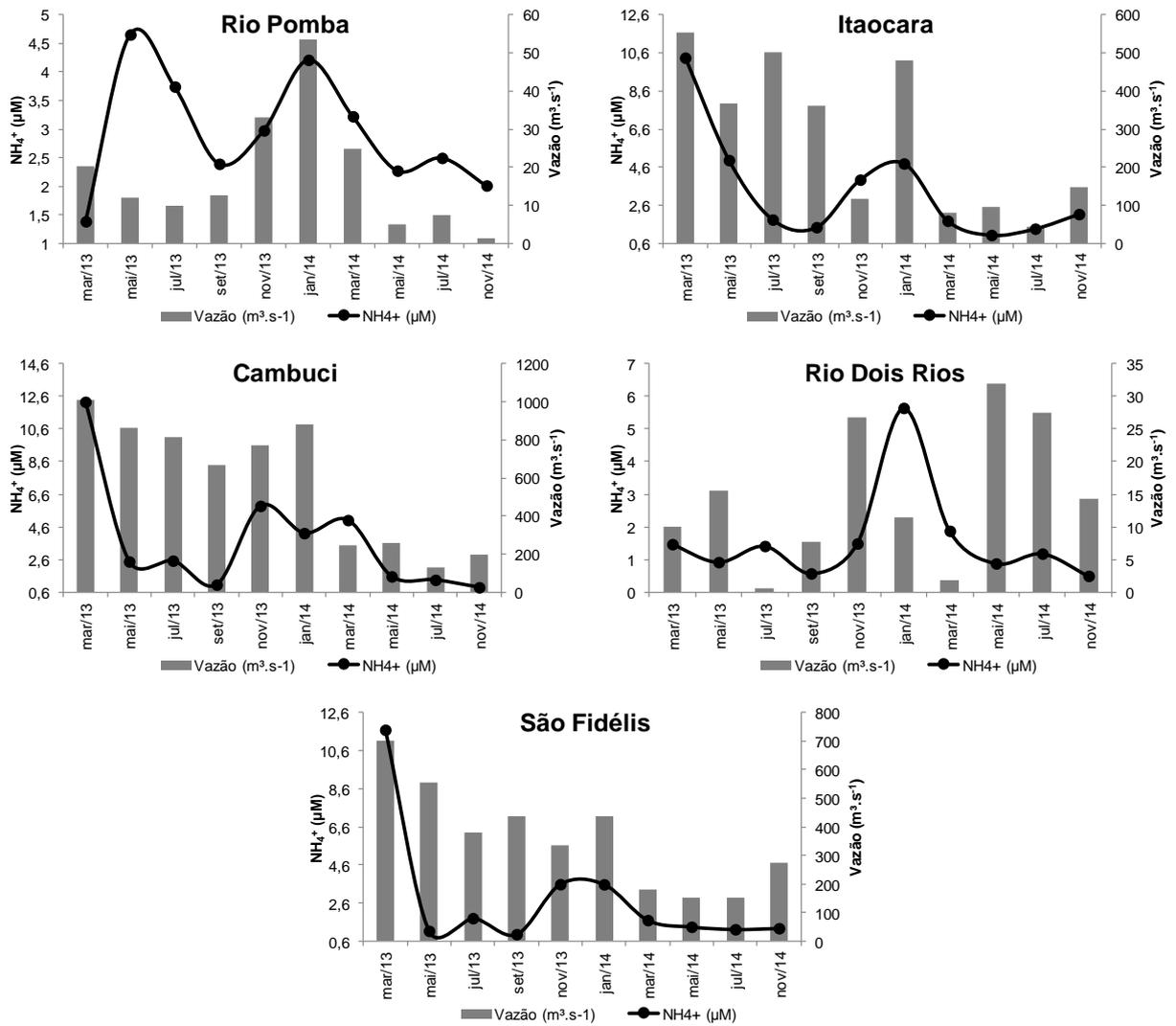


Figura 19: Variação bimensal dos valores de amônio (NH_4^+) no baixo Paraíba do Sul, entre março de 2013 e novembro de 2014

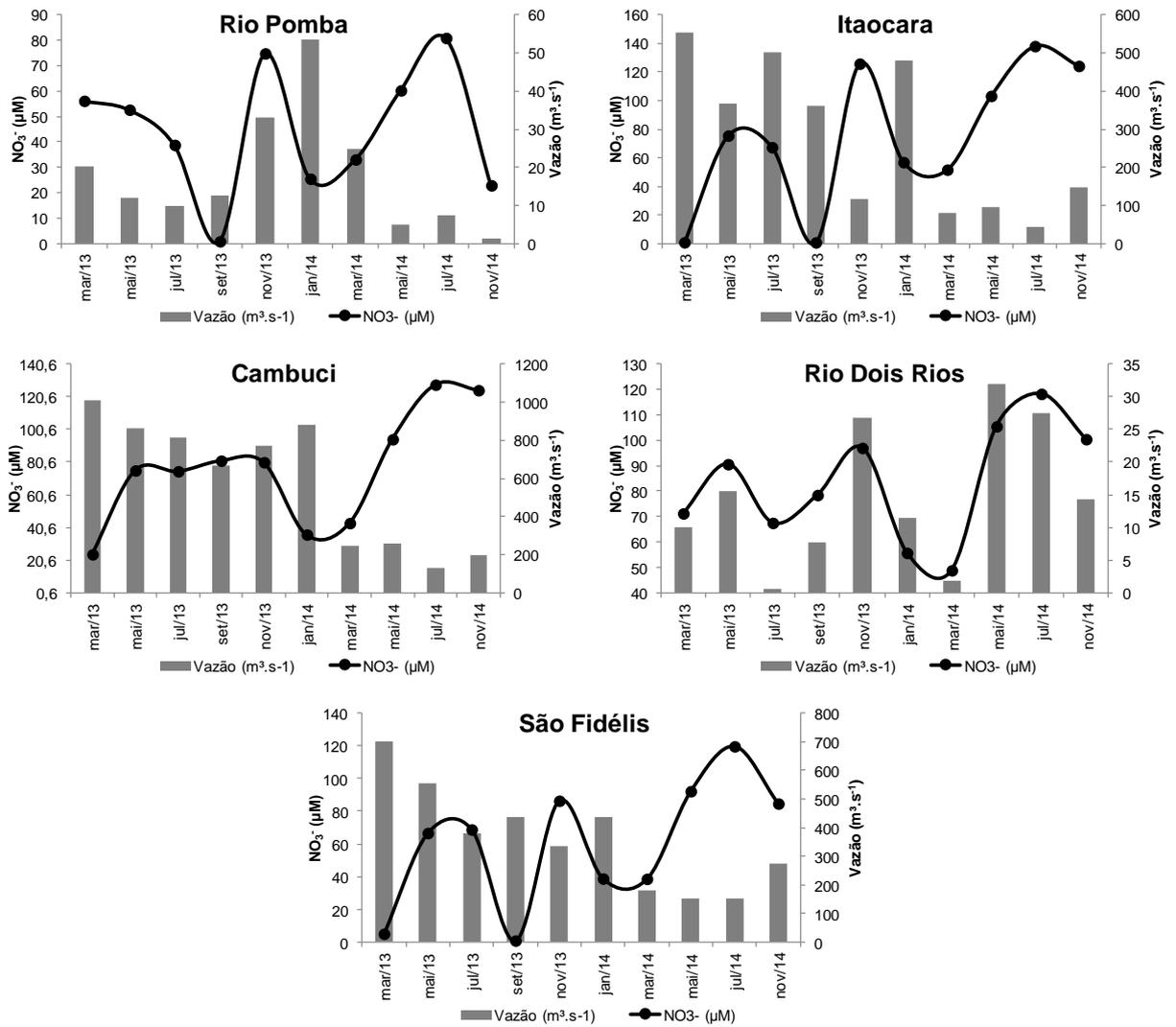


Figura 20: Variação bimensal dos valores de nitrato (NO_3^-) no baixo Paraíba do Sul, entre março de 2013 e novembro de 2014.

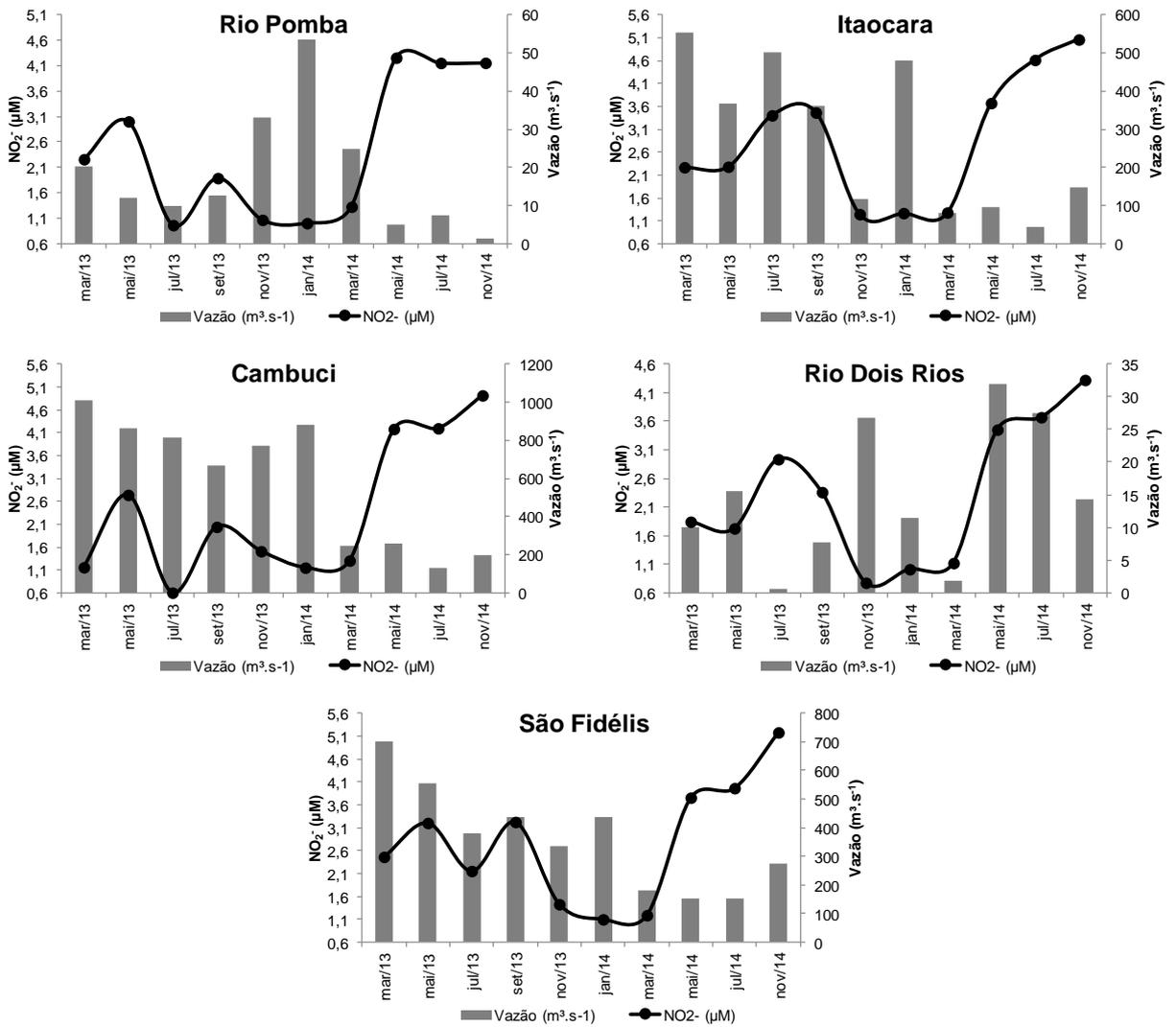


Figura 21: Variação bimensal dos valores de nitrito (NO_2^-) no baixo Paraíba do Sul, entre março de 2013 e novembro de 2014.

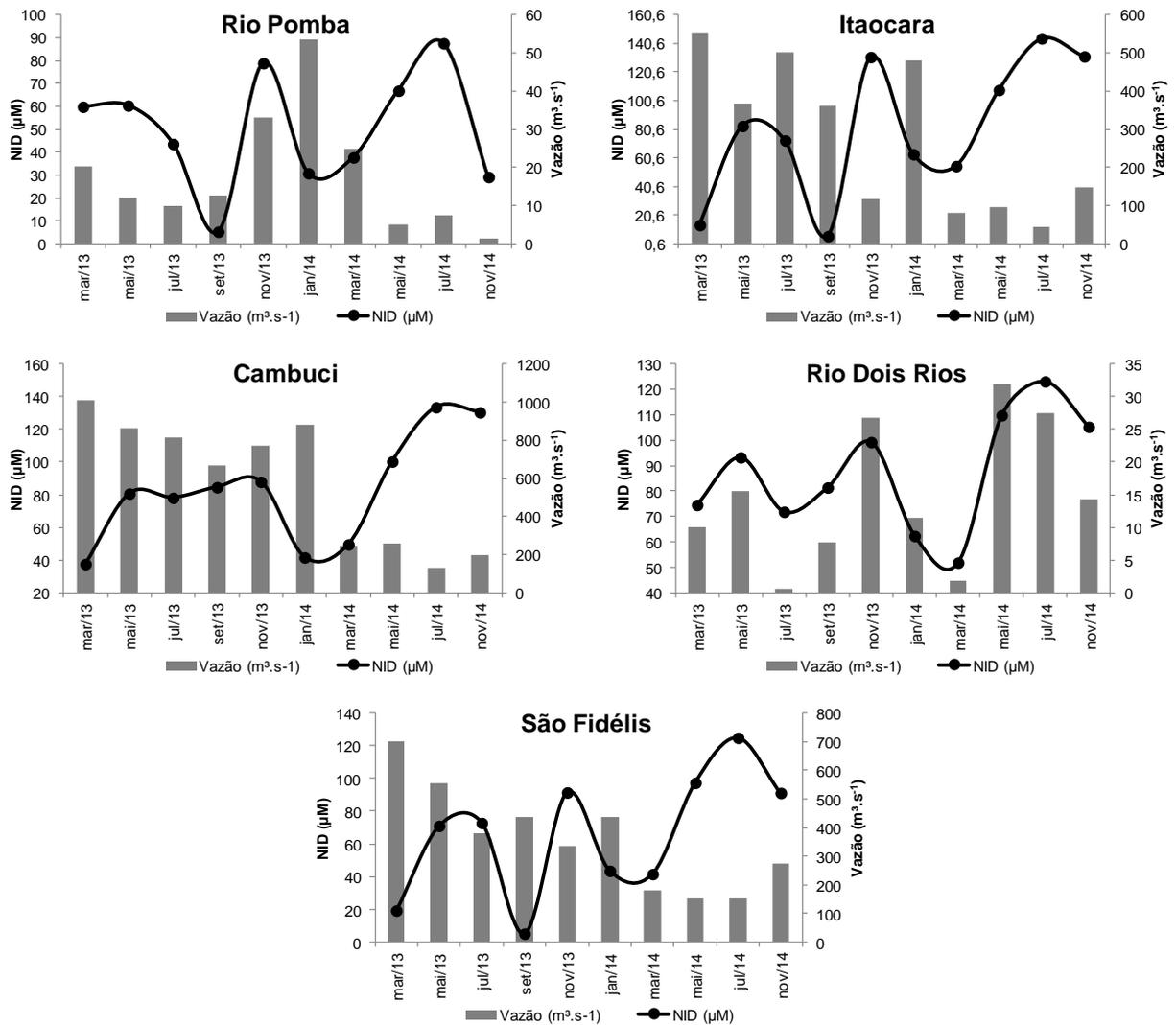


Figura 22: Variação bimensal dos valores de nitrogênio inorgânico dissolvido (NID) no baixo Paraíba do Sul, entre março de 2013 e novembro de 2014.

Em relação aos cátions, K^+ , Mg^{2+} e Ca^{2+} apresentaram diferença estatística entre os pontos, exceto Na^+ que não apresentou ($p < 0,05$). Os valores de K^+ diferiram significativamente apenas entre Itaocara e o rio Pomba ($R=0,019$; $p < 0,05$). Os valores de Mg^{2+} diferiram significativamente entre os pontos de Cambuci e rio Pomba ($R=0,049$; $p < 0,05$). Em relação às concentrações de Ca^{2+} , o rio Dois Rios diferiu significativamente de todos os pontos, exceto de São Fidélis (Itaocara: $R=0,006$; Cambuci: $R=0,000$ e rio Pomba: $R=0,000$; $p < 0,05$). São Fidélis também apresentou diferença estatística nas concentrações de Ca^+ com o rio Pomba.

O Na^{2+} foi encontrado em maior quantidade em todos os pontos de coleta, variando seus valores entre 82,66 µM em Cambuci e 346,39 µM em São Fidélis

(Figura 23). Seguindo a ordem decrescente de concentração, o Ca^{2+} variou entre 44,66 μM em Cambuci e 203,14 μM em rio Dois Rios (Figura 24). Em seguida, o cátion K^+ variou entre 26,98 μM em Cambuci e 79,34 μM em rio Dois Rios (Figura 25). O cátion menos abundante nos pontos foi o Mg^{2+} , com suas concentrações variando entre 19,48 μM em Cambuci e 75,08 μM em rio Dois Rios (Figura 26).

Não houve um padrão bem definido sobre o comportamento dos cátions, como observado em estudos anteriores na bacia do RPS (TEIXEIRA *et al.*, 2012; OVALLE *et al.*, 2013; LEITE, 2014), onde estes elementos se encontravam mais concentrados durante a estação seca. Pelo contrário, não foi observada correlação negativa com a vazão em nenhum dos pontos.

Divergindo de tais estudos, em Itaocara e São Fidélis, o Mg^{2+} apresentou correlação positiva com a vazão ($r=0,818$; $r=0,709$; $p<0,05$, respectivamente). Ainda em São Fidélis, o cátion Ca^+ também foi correlacionado positivamente com a vazão ($r=0,927$; $p<0,05$). Nos demais pontos, não houve correlações significativas em nenhum dos cátions analisados. Entretanto, é possível observar em diversos meses, a elevação na concentração dos elementos com o aumento da vazão.

A principal fonte dos cátions é o intemperismo químico de rochas graníticas presentes na bacia. Entretanto, como o período de monitoramento foi caracterizado por uma estiagem prolongada, as chuvas que ocorreram podem ter contribuído para o aporte desses elementos. A interação das águas do RPS com o solo, através da lixiviação, provoca um aumento na concentração de coloides negativamente carregados que atraem milhares de íons como Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} e K^+ (TANG & JOHANNESSON, 2003; NYLE & RAY, 2013).

Entretanto, as atividades antrópicas também devem ser consideradas. O Na^+ , por exemplo, é um importante produto da degradação de matéria orgânica presente em esgoto urbano (LUCIO *et al.*, 2012). O Mg^{2+} está presente na composição de fertilizantes inorgânicos que podem ser lixiviados com a inundação das margens (GREENWOOD & EARNSHAW, 2002). Um estudo realizado por Sardinha *et al.* (2008) demonstrou que a análise de uma área onde há intenso uso de fertilizantes e queimadas por parte das propriedades agrícolas, ocasionam a liberação de grandes quantidades de macronutrientes, principalmente potássio.

Silva (2000) também observou incrementos nas concentrações dos cátions em alguns períodos chuvosos e atribuiu a um efeito chamado “pistão” que ocorre

sobre o lençol freático. Nesse efeito, o aumento da pluviosidade transporta para o canal fluvial um volume de água que já existia na bacia de drenagem, porém próximo ao contato solo-rocha. Levando em consideração o tempo de residência desta água na bacia, é possível afirmar que ela já havia interagido com os minerais presentes nas rochas, bem como a água de infiltração. Sendo assim, ao invés de o aumento do volume de água diluir as concentrações de cátions, ele promoveu o aumento desses elementos.

Em julho de 2013 no município de Cambuci, é possível observar um declínio dos cátions com a elevação da vazão. Esta redução, provavelmente, está associada ao efeito de diluição em função do maior volume de água no rio. Para esta coleta, o Mg^{2+} apresentou correlação positiva significativa com a condutividade elétrica, demonstrando a menor concentração de íons na coluna d'água.

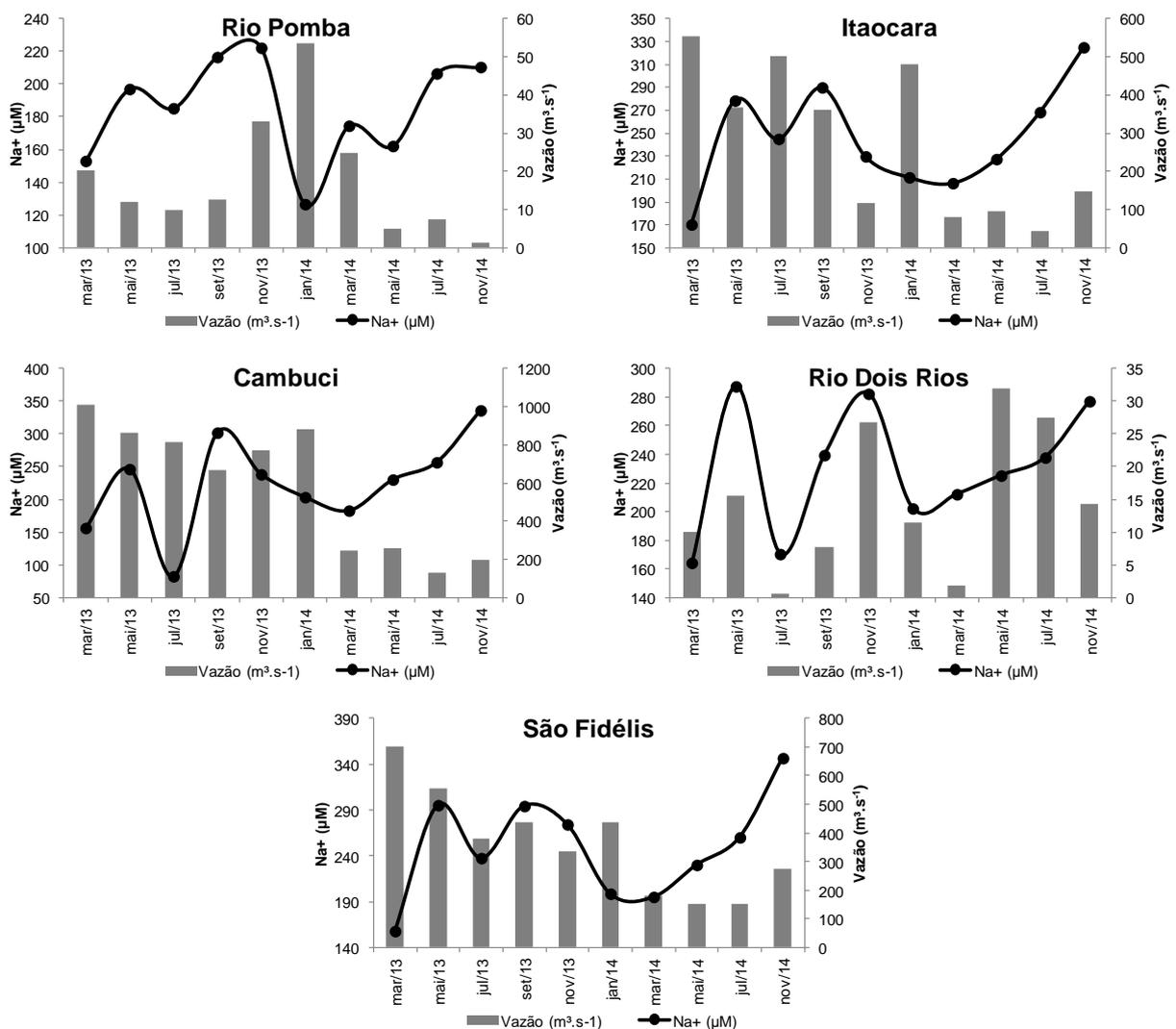


Figura 23: Variação bimensal dos valores de sódio (Na^+) no baixo Paraíba do Sul, entre março de 2013 e novembro de 2014.

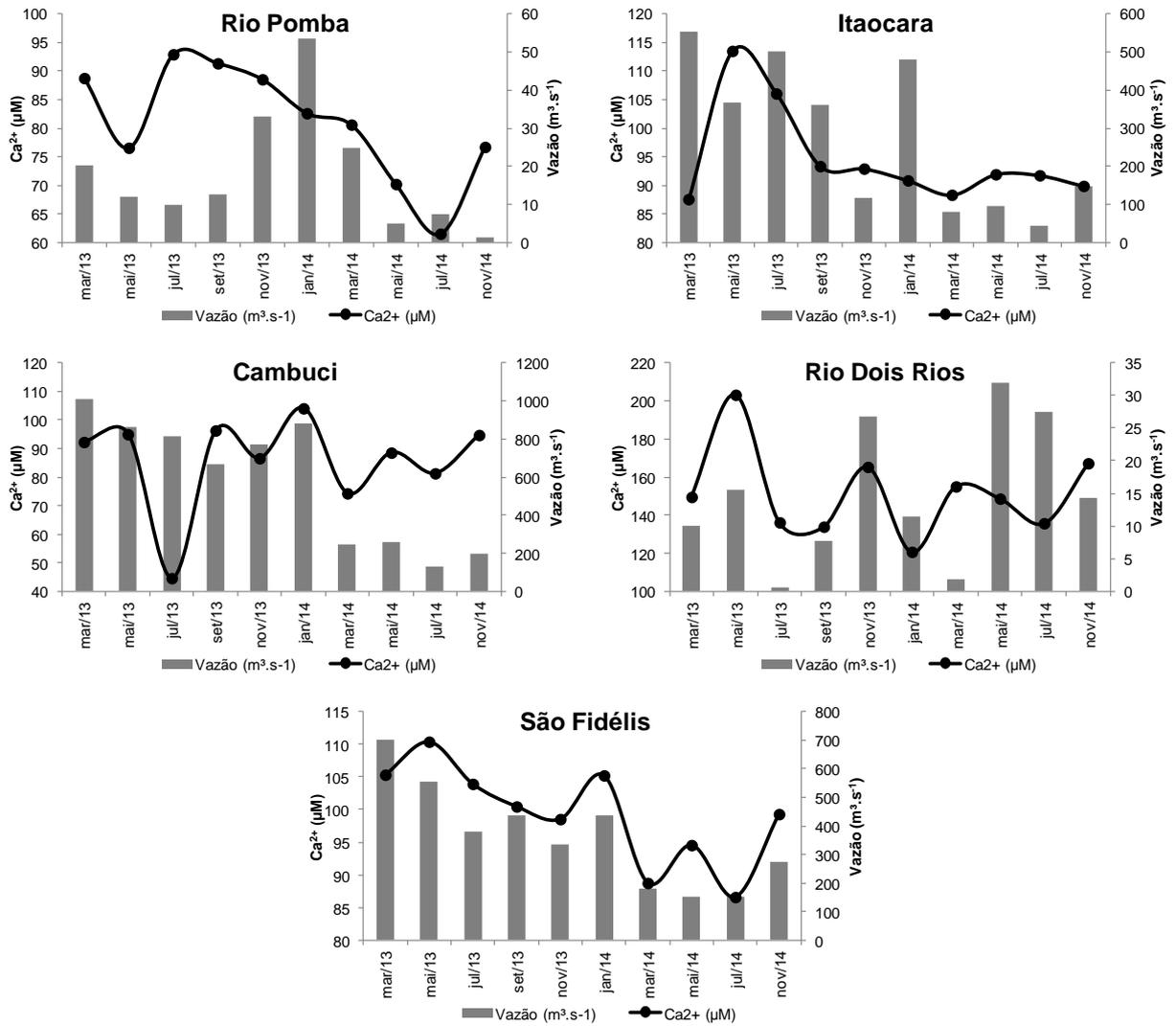


Figura 24: Variação bimensal dos valores de cálcio (Ca²⁺) no baixo Paraíba do Sul, entre março de 2013 e novembro de 2014.

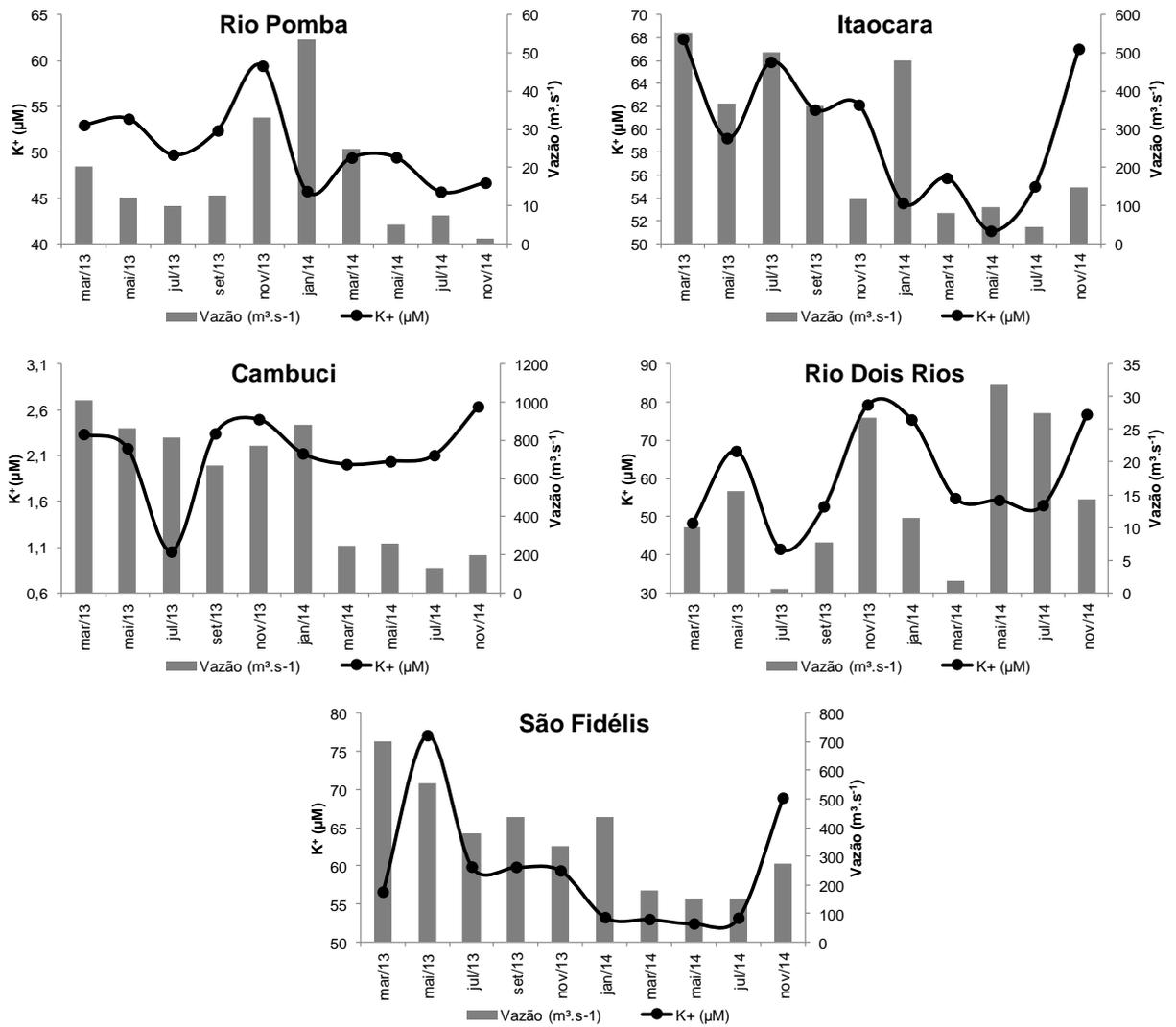


Figura 25: Variação bimensal dos valores de potássio (K^+) no baixo Paraíba do Sul, entre março de 2013 e novembro de 2014.

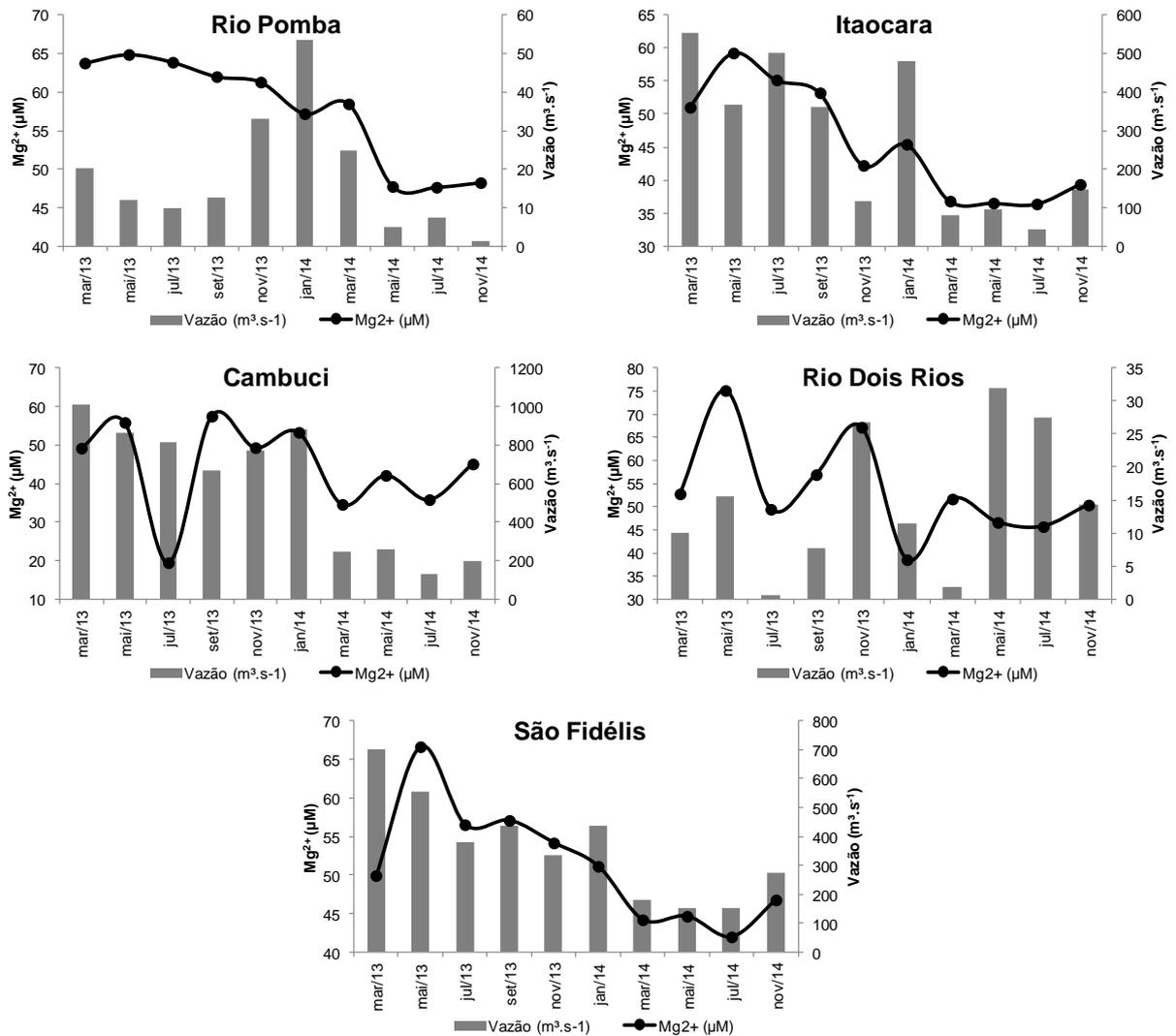


Figura 26: Variação bimensal dos valores de magnésio (Mg^{2+}) no baixo Paraíba do Sul, entre março de 2013 e novembro de 2014.

Os ânions SO_4^{2-} e Cl^- se comportaram de maneira semelhante entre os pontos de coleta. Entretanto, a concentração de SO_4^{2-} no rio Pomba diferiu significativamente dos demais pontos ($p < 0,05$). Em relação à concentração de Cl^- , o rio Pomba diferiu significativamente apenas de São Fidélis e rio Dois Rios ($p < 0,05$).

O Cl^- foi encontrado em concentrações maiores, comparado ao SO_4^{2-} . Seu valor mínimo foi de $1,33 \mu M$ em Itaocara e máximo de $10,29 \mu M$ no rio Dois Rios (Figura 27). Os valores de SO_4^{2-} variaram entre $0,15 \mu M$ e $0,55 \mu M$, ambos em Itaocara (Figura 28).

Apenas o Cl^- no rio Dois Rios apresentou correlação significativa com a vazão ($r = 0,928$; $p < 0,05$), elevando seus valores com o período de chuvas. Entretanto, esse

comportamento pode ser observado em outros pontos – para o SO_4^{2-} no rio Pomba e rio Dois Rios. Nesse caso, os íons Cl^- e SO_4^{2-} podem estar presentes no material em suspensão carregado para o interior do rio (SOUTO *et al.*, 2015) – foi observada correlação positiva significativa entre os íons e o MPS no rio Dois Rios ($r=0,7857$ para ambos os íons; $p<0,05$).

Não houve correlação negativa em nenhum ponto de coleta. Contudo, foi possível observar elevações nas concentrações dos ânions com o aumento da vazão em determinadas coletas – São Fidélis, Itaocara e Cambuci. Segundo Ovalle *et al.* (2013), as principais fontes desses íons na bacia do RPS e seus tributários são a entrada atmosférica e o intemperismo químico de rochas sedimentares localizadas principalmente no médio Paraíba do Sul. Sendo assim, os íons continuam sendo abastecidos pelo fluxo de base originado do contato solo-rocha, que carrega para o canal fluvial produtos provenientes do intemperismo.

Outro fator a ser considerado é o adensamento urbano ao redor dos pontos. A degradação da qualidade da água pode gerar valores mais acentuados de íons (SARDINHA *et al.*, 2008). No estudo de Ovalle *et al.* (2013) foi observado um alto desvio padrão na concentração de cloreto, provavelmente associados a um conjunto de fatores de ações antrópicas, tais como a eliminação de águas residuais não tratadas e fertilizantes industriais.

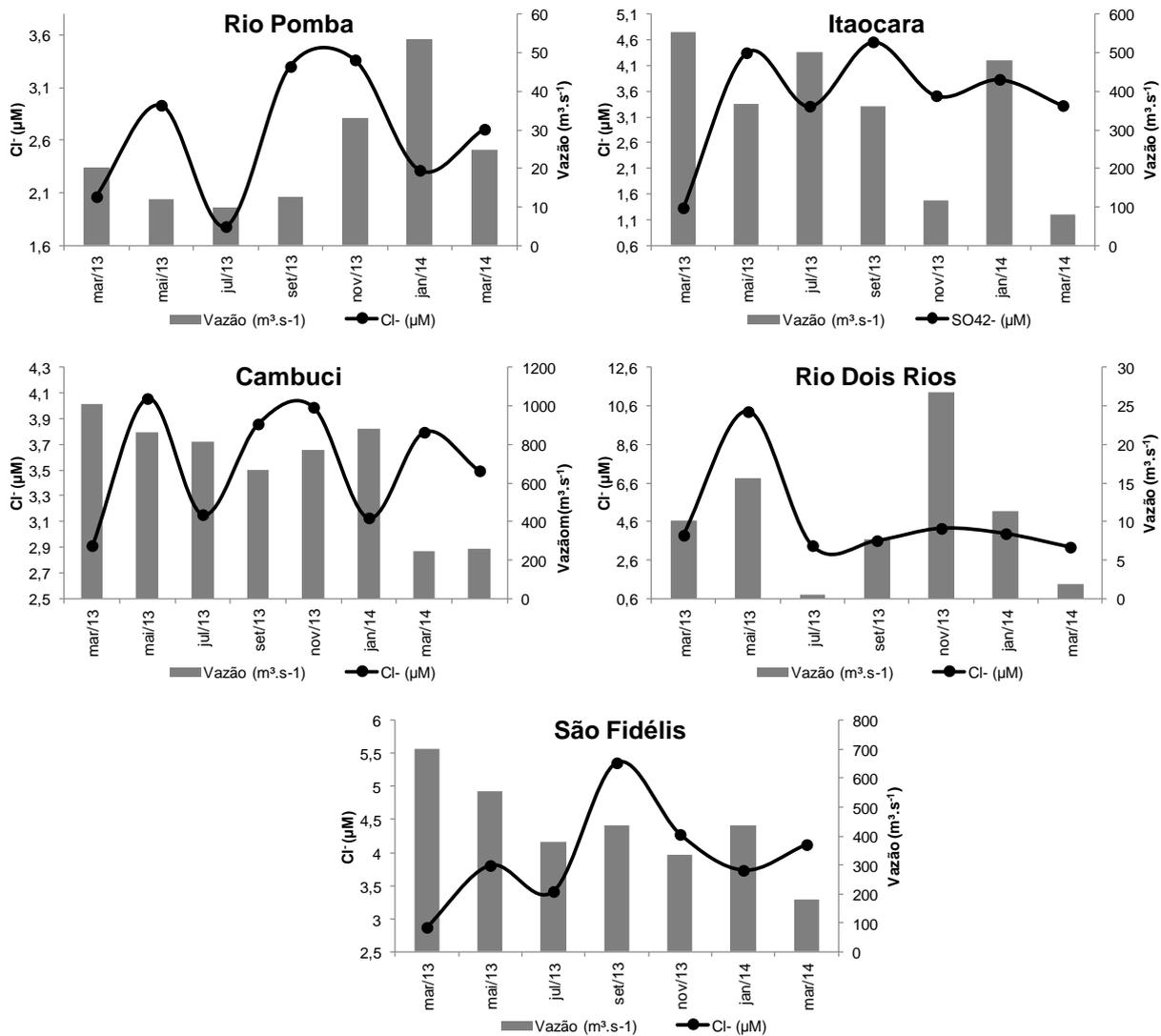


Figura 27: Variação bimensal dos valores de sulfato (SO_4^{2-}) no baixo Paraíba do Sul, entre março de 2013 e novembro de 2014.

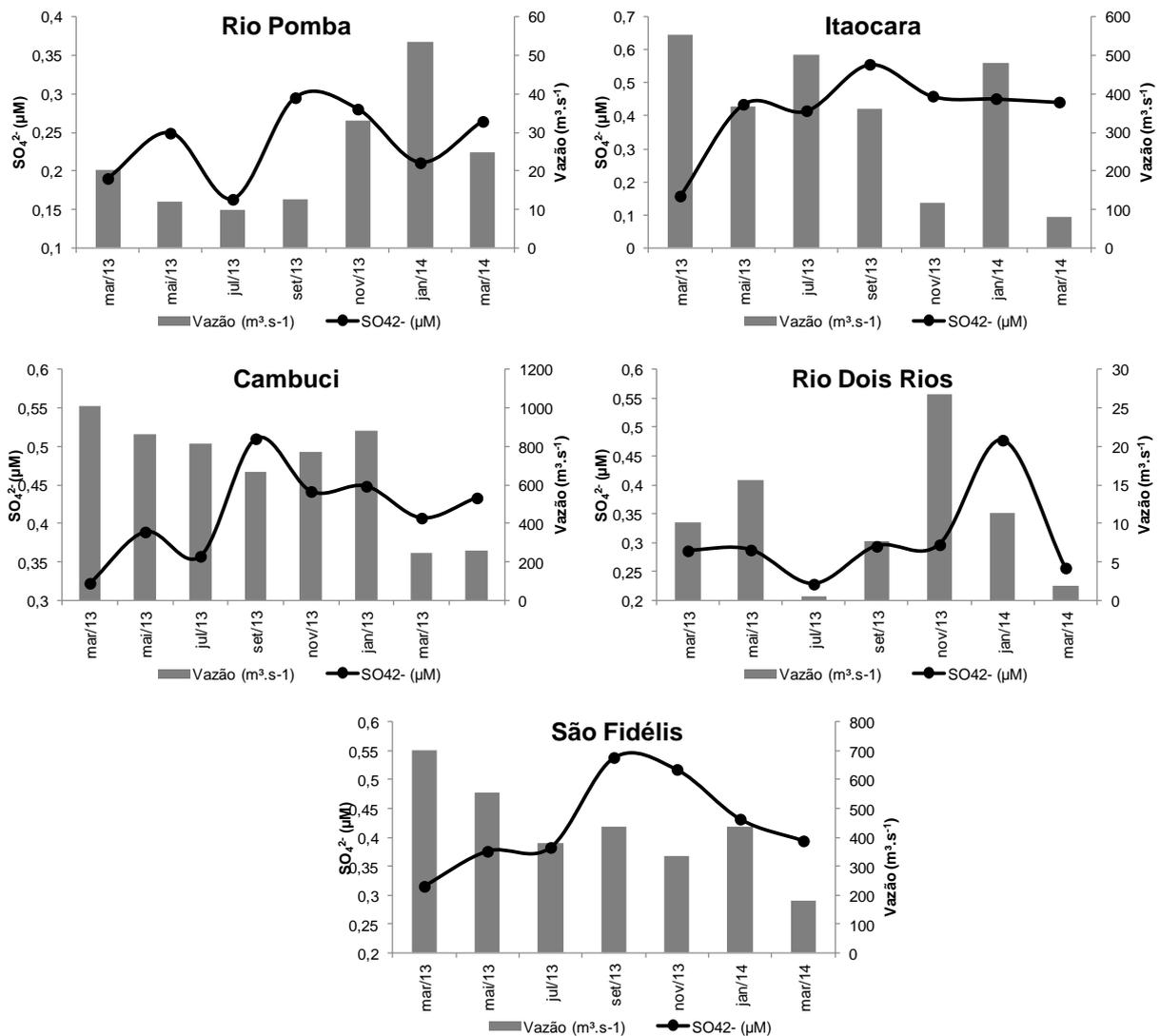


Figura 28: Variação bimensal dos valores de cloreto (Cl⁻) no baixo Paraíba do Sul, entre março de 2013 e novembro de 2014.

6.3. Análise de Componentes Principais (PCA)

A figura 29 mostra a análise de componentes principais (PCA), indicando as projeções das variáveis e a figura 30 indica as projeções dos casos sobre os planos. Os dois primeiros fatores explicam a variação de aproximadamente 40 % dos dados obtidos entre março de 2013 e novembro de 2014.

O fator 1 apresenta 18,40 % de explicação de variância e está positivamente relacionado com N-NH₄⁺, Vazão, MPS, alcalinidade, P-PT, P-PTD, P-POD, e P-PP e, negativamente relacionado com pH, OD, COD, N-NO₂, N-NO₃⁻, N-NID, clorofila a.

É possível observar que a variabilidade é regulada pelo ciclo hidrológico. Entretanto, como o período monitorado foi caracterizado por longa estiagem, a percentagem de explicação foi relativamente baixa. As variáveis relacionadas positivamente ao fator 1 apresentam uma maior concentração em períodos com um maior volume de água nos rios, mostrando uma dependência com os níveis de precipitação pluviométrica. O incremento ocorre devido à inundação de áreas marginais, lixiviando matéria orgânica alóctone. Sendo assim, as demais variáveis relacionadas negativamente apresentam um decréscimo em suas concentrações, devido ao processo de diluição das águas.

O fator 2 apresentou 16,72 % de explicação e é positivamente relacionado com N-NH_4^+ e OD e, negativamente relacionado com N-NO_2^- , NO_3^- , N-NID, Na^+ , Mg^{2+} , K^+ , Ca^{2+} , SO_4^{2-} , Cl^- e condutividade elétrica. Este fator destaca a influência do aporte antrópico gerado pelo descarte de efluentes domésticos e agropecuários. Tais efluentes, como águas residuais não tratadas e fertilizantes agrícolas, colaboram com o incremento de formas de N, P, cátions e ânions na coluna d'água. Em contrapartida, ocorre a degradação da matéria orgânica, ocasionando consumo de OD por bactérias decompositoras.

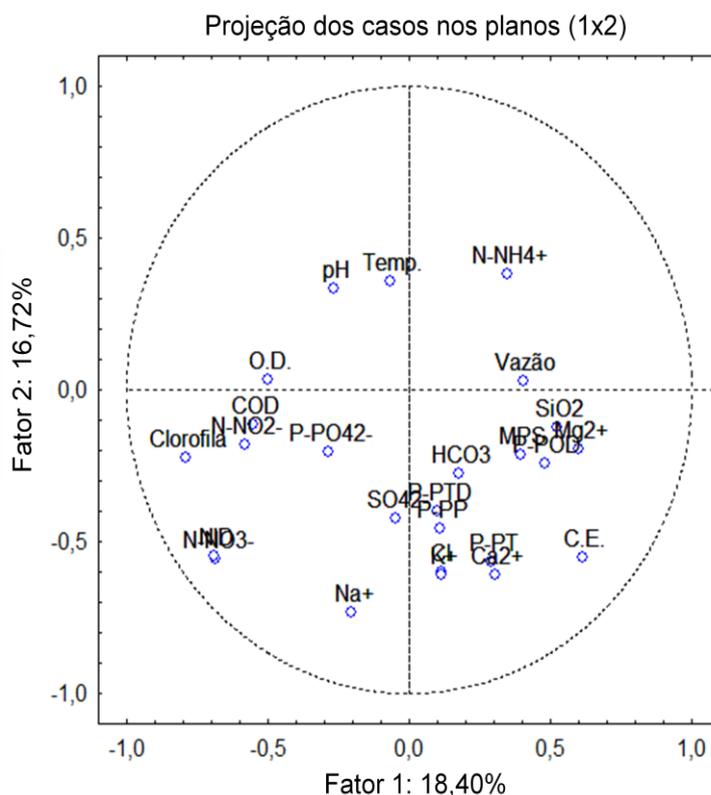


Figura 29: Projeção das variáveis sobre os planos, analisadas entre março de 2013 e novembro de 2014.

Em relação às projeções dos casos, é possível observar um agrupamento nos diversos meses de coleta, em função do prolongado período de estiagem. O fator 1 apresenta uma separação entre Cambuci e Itaocara (mês 9) indicando julho de 2014 e São Fidélis e rio Pomba (mês 4), indicando setembro de 2013. Esta separação está relacionada à concentração de N-NID para tais períodos – concentrações baixas para Cambuci e Itaocara e elevadas para São Fidélis e rio Pomba. Já o fator 2 destaca o rio Dois Rios (meses 2 e 5), devido a condutividade elétrica elevada para este ponto nos meses março e novembro de 2013.

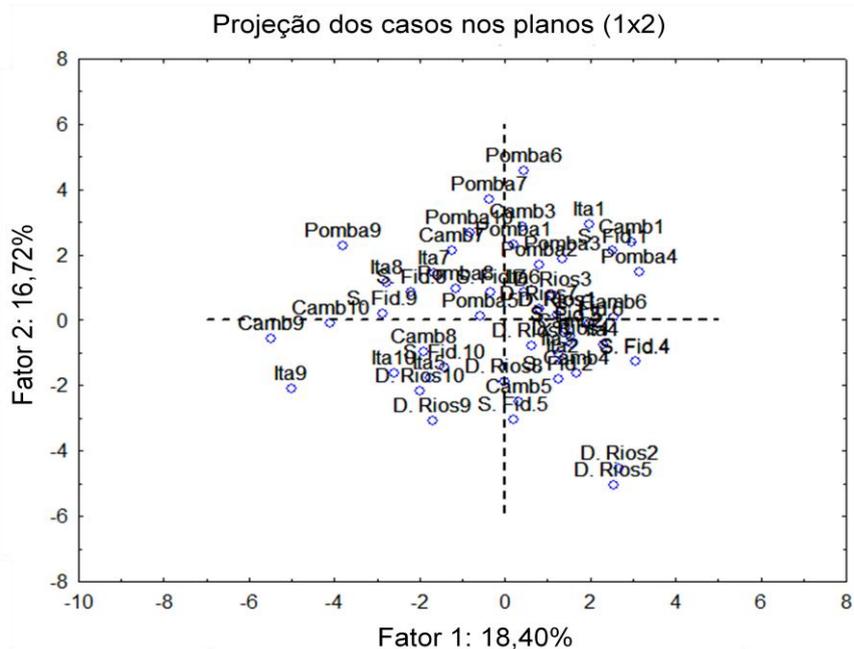


Figura 30: Projecção dos casos sobre os planos. (Pomba – rio Pomba; Ita – Itaocara; Camb – Cambuci; D.Rios – rio Dois Rios; S.Fid. – São Fidélis) (1 – março/13; 2 – maio/2013; 3 – julho/13; 4 – setembro/2013; 5 – novembro/2013; 6 – janeiro/2014; 7 – março/2014; 8 – maio/2014; 9 – julho/2014; 10 – novembro/2015).

6.4. Comparação com estudo anterior

O presente estudo foi baseado em um estudo anterior realizado por Figueiredo (1999) que monitorou os cinco pontos por um período de um ano (1997-1998). Suas amostragens consistiram em três coletas em três diferentes situações de vazões (alta, média e baixa) e a comparação foi de média contra média (n= 3 e n=10). As tabelas 8 e 9 mostram os resultados obtidos em ambos os estudos.

Tabela 8: Resultados dos parâmetros físico-químicos obtidos por Figueiredo (1999) no baixo Paraíba do Sul.

Estação	Vazão (m ³ .s ⁻¹)	Temp. (°C)	C.E. (µs.cm ⁻¹)	Ph	Alc. (mEq.L ⁻¹)	OD (%)	MPS (mg.L ⁻¹)	Chl a (µg.L ⁻¹)
Pomba	116	29,5	50,3	7,8	0,408	101	43	1,96
Itaocara	710	27,7	64,0	7,5	0,368	101	39	1,82
Cambuci	564	28	56,9	7,5	0,416	96	33	5,78
Dois Rios	38	28	85,8	7,8	0,518	99	43	4,54
São Fidélis	592	28,4	56,3	7,4	0,361	102	64	4,99

Tabela 9: Resultados dos parâmetros físico-químicos obtidos no presente estudo (2016) no baixo Paraíba do Sul.

Estação	Vazão (m ³ .s ⁻¹)	Temp. (°C)	C.E. (µs.cm ⁻¹)	pH	Alc. (mEq.L ⁻¹)	OD (%)	MPS (mg.L ⁻¹)	Chl a (µg.L ⁻¹)
Pomba	17	27,0	48,1	7,4	0,284	99	4,2	13,3
Itaocara	275	25,3	55,7	7,3	0,260	93	9,8	9,7
Cambuci	584	26,3	54,9	7,3	0,299	95	8,2	9,1
Dois Rios	14	24,1	65,2	7,5	0,493	93	6,8	7,3
São Fidélis	360	25,7	58,9	7,3	0,297	91	8,6	10,6

Uma redução na vazão foi possível observar em todos os pontos, exceto em Cambuci que manteve sua média. Os anos de 2013 e 2014 foram caracterizados por longa estiagem. Segundo uma Smiderle *et al.* (2014), desde 1922 o RPS não apresentou níveis tão baixos de água por um período tão prolongado. Tal crise hídrica foi acentuada pelo desvio de suas águas através da transposição para o rio Guandu (160 m³.s⁻¹), em Barra do Piraí, na barragem de Santa Cecília. Além disso, na região norte fluminense, um trabalho de Kury *et al.* (2009) mostrou que 26 m³.s⁻¹ são destinados à irrigação de lavouras, 16 m³.s⁻¹ destinados ao abastecimento urbano e 4 m³.s⁻¹ destinados à pecuária. Tais atividades resultam em redução significativa na vazão instantânea na foz do rio Paraíba do Sul, especialmente em períodos secos.

Por exemplo, no monitoramento realizado pelo Laboratório de Ciências Ambientais (LCA/UENF) no rio Paraíba do Sul em Campos dos Goytacazes, constatou que a vazão mínima durante os anos de 2013 e 2014 foi de 130 m³.s⁻¹, estimada em outubro (início do período chuvoso), e para este mês, num período avaliado entre 1994 e 2012, foi observada uma média de 450 m³.s⁻¹.

Comparando-se os dados de vazão do presente estudo com os resultados obtidos por Figueiredo (1999) no período de baixa vazão, é possível observar uma redução em todos os pontos, após 15 anos, exceto em São Fidélis (Figura 31).

A intensa expansão dos diversos usos do solo, bem como o crescimento populacional no entorno da bacia, sem planejamento, são os principais fatores que intensificam a redução da vazão (SMA, 2011).

As águas do RPS são destinadas a diversas atividades. Dentre elas, a diluição de esgotos domésticos e a irrigação de atividades agropecuárias se destacam (CEIVAP, 2013). Ademais, o abastecimento da população também é responsável por grande parte da demanda do recurso hídrico – incluindo a região metropolitana do Rio de Janeiro (AGEVAP, 2011).

O crescimento populacional ao longo dos anos intensificou a demanda do recurso hídrico. No ano de 2001, as águas do RPS abasteciam aproximadamente 15 milhões de pessoas (SOUZA JR, 2004). Segundo IBGE (2010), atualmente, o RPS é responsável por abastecer cerca de 21 milhões de habitantes – crescimento de 40 %.

Já o volume de água capturado para irrigação de culturas supera as demandas urbanas e industriais. (PAES & SIMÕES, 2006). A cultura de arroz, expressiva no Vale do Paraíba, é responsável por cerca de metade do consumo de água na bacia do RPS (PAES & SIMÕES, 2006; AGEVAP, 2011). Em geral, as atividades agropecuárias demandam o volume de água acima do previsto pelo Plano de Recursos Hídricos da Bacia do Rio Paraíba do Sul estimados para 2005 (32 m³s.⁻¹) (DEMANBORO, 2015). Segundo Marengo (2005), a captação das águas de rios para fins agrícolas podem ser responsáveis por quedas evidentes em vazões.

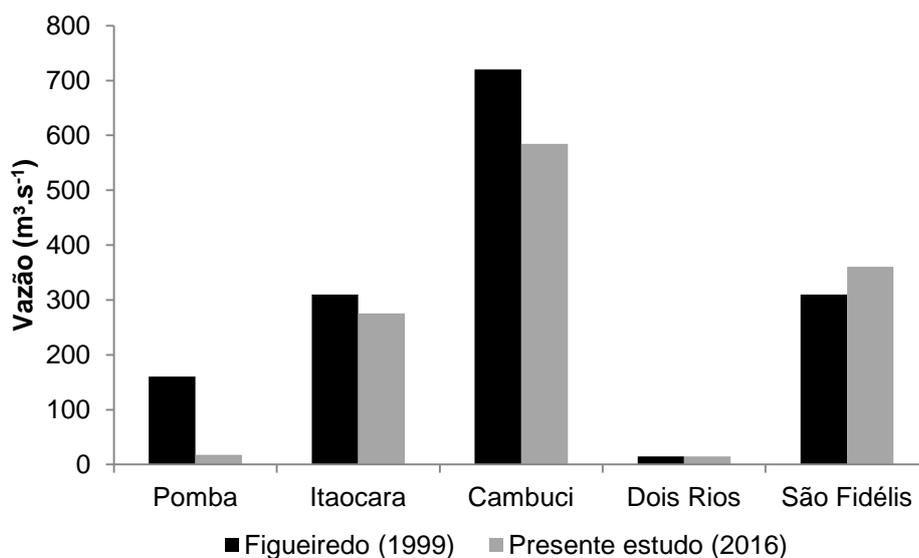


Figura 31: Comparação das vazões baixas obtidas por Figueiredo (1999) com os valores obtidos no presente estudo (2016).

A condutividade elétrica também apresentou redução em seus valores, exceto em São Fidélis. Figueiredo (1999) observou uma maior disponibilidade de íons dissolvidos em períodos de baixa vazão, associando ao menor efeito de diluição. No entanto, no presente estudo, o inverso foi observado em diversas coletas, indicando que o aporte de íons foi influenciado pela lixiviação dos solos nos períodos de maior intensidade chuvosa. Rodrigues *et al.* (2015) associaram valores elevados de condutividade à quantidade de matéria orgânica e atividade decompositora, liberando íons para a coluna d'água.

O pH apresentou uma ligeira redução em seus valores, entretanto permanece caracterizando as águas do RPS e seus afluentes em neutras a ligeiramente alcalinas. Não foi observada uma relação entre o valor de pH e atividade fotossintética no presente estudo, evidenciando uma maior contribuição de fatores externos à calha fluvial do que em anos típicos, como o aporte de ácidos orgânicos de origem alóctone na bacia. Já Figueiredo (1999) observou uma forte relação entre os valores de pH e a biomassa fitoplanctônica, ocasionando a elevação do pH em períodos de baixa vazão.

A alcalinidade também apresentou uma ligeira redução. A contribuição de águas subterrâneas durante o período seco foi sugerido como principal fator para as maiores concentrações de HCO_3^- por Figueiredo (1999). Entretanto, no presente

estudo, tal correlação não foi observada, sugerindo que o aporte a partir de águas subterrâneas foi menos significativo. Possivelmente, tendo em vista que o aporte alóctone não foi suficiente, devido à baixa taxa pluviométrica, os valores de alcalinidade do presente estudo foram inferiores.

A saturação de OD também foi reduzida ao longo dos anos. A fotossíntese pelo fitoplâncton, que apesar de apresentar maiores concentrações médias que as obtidas por Figueiredo (1999) e, portanto, indicar maior efetividade no presente estudo, não foi suficiente para promover o aumento nos valores de OD. Com o adensamento populacional após 15 anos – crescimento de aproximadamente 30 % (IBGE, 2010) – o aporte de efluentes domésticos foi intensificado, elevando a quantidade de matéria orgânica na coluna d'água. Tendo em vista que o volume de chuvas foi baixo, o efeito diluidor dos compostos presentes no esgoto também foi reduzido, tornando-os mais concentrados. Ambos os fatores em conjunto podem ter resultado na maior atividade de bactérias aeróbicas, consumindo o oxigênio dissolvido disponível na calha fluvial.

Como esperado, o MPS apresentou valores inferiores aos de Figueiredo (1999), devido à sua forte relação com a vazão. O aumento das chuvas contribuiu para uma maior velocidade de escoamento fluvial, carreando partículas para o interior do rio (CORTEZ, 2012; GOMES *et al.*, 2013). Entretanto, esse aporte foi reduzido em função da extensão do período seco. Em um estudo realizado na bacia do rio São Francisco, Medeiros *et al.* (2007) quantificaram o aporte fluvial de MPS durante um ano caracterizado por estiagem (2001/2002) e outro (2007) caracterizado por intensa precipitação. Os autores verificaram que a carga anual de MPS durante os anos 2001 e 2002 sofreu uma redução equivalente a quatro vezes o valor medido em 2007, evidenciando a importância da influência das chuvas no aporte de MPS.

Em função de uma menor concentração de MPS na coluna d'água, favorecendo a penetração da radiação solar, os valores de clorofila foram superiores ao de Figueiredo (1999). O desenvolvimento fitoplanctônico é influenciado por condições climáticas e hidrológicas favoráveis, como a utilização eficiente de luz solar, bem como a disponibilidade de nutrientes. Diversos estudos têm demonstrado essa relação, mostrando a elevação nos valores de clorofila *a* em períodos de baixa

vazão (PERBICHE-NEVES *et al.*, 2011; BUKAVECKAS *et al.*, 2011; OKOGWU & UQWUMBA, 2013).

Em relação aos nutrientes, as concentrações de COD, N-NO₃⁻, N-NO₂⁻ e N-NH₄⁺ realizadas por Figueiredo (1999) também foram comparadas. As tabelas 10 e 11 mostram os resultados obtidos nos dois estudos.

Tabela 10: Resultados dos nutrientes obtidos por Figueiredo (1999) no baixo Paraíba do Sul.

Estação	COD (µM)	N-NO₃⁻ (µM)	N-NO₂⁻ (µM)	N-NH₄⁺ (µM)
Pomba	285	21,8	0,38	2,3
Itaocara	309	44,5	0,26	2,4
Cambuci	288	37,5	0,28	2,1
Dois Rios	285	42,7	0,33	2,9
São Fidélis	301	35,9	0,33	4,2

Tabela 11: Resultados dos nutrientes obtidos no presente estudo (2016) no baixo Paraíba do Sul.

Estação	COD (µM)	N-NO₃⁻ (µM)	N-NO₂⁻ (µM)	N-NH₄⁺ (µM)
Pomba	181	45,7	2,0	2,7
Itaocara	203	71,5	2,84	2,0
Cambuci	213	78	1,77	2,5
Dois Rios	207	84,5	2,1	1,3
São Fidélis	208	67,7	2,8	1,5

Os valores de COD foram reduzidos em todos os pontos no presente estudo. Tal fato está relacionado ao menor aporte de chuvas durante o período de monitoramento. De acordo com Bertoni & Lombardi Neto (1990), a intensidade, duração e frequência das chuvas são os principais fatores responsáveis pela taxa de erosão dos solos.

Estudos na bacia do RPS (SILVA *et al.*, 2001; OVALLE *et al.*, 2013) têm demonstrado uma forte relação entre concentrações de COD e o aporte de matéria orgânica proveniente de áreas marginais, bem como resíduos da produção canavieira e de efluentes domésticos sem tratamento prévio. Figueiredo (1999) também observou este padrão sazonal, sugerindo que a principal fonte de COD é alóctone.

Alguns autores sugerem que entradas antrópicas, como efluentes domésticos, podem elevar a concentração de COD durante os períodos de baixa vazão (HOPE *et al.*, 1994). Entretanto, os dados obtidos neste estudo, comprovam que a intensidade de chuvas é um fator essencial para dinâmica deste composto.

Em relação às formas de nitrogênio, NO_3^- e NO_2^- elevaram suas concentrações, após 15 anos. Tais aportes estão relacionados ao período de baixa vazão, onde esses compostos se tornam mais concentrados. Sua principal fonte pontual são os efluentes domésticos lançados no rio sem tratamento (RODRIGUES *et al.*, 2015). Quando há um maior volume de água na calha fluvial, esses compostos tendem a sofrer diluição. Entretanto, no período monitorado, o volume de água foi constantemente baixo, tornando-os mais concentrados. Além disso, adubos químicos nitrogenados e o vinhoto, são amplamente utilizados na plantação de cana-de-açúcar dos solos de região, bem como as próprias técnicas de irrigação que também contribuem para o suprimento de NO_3^- na coluna d'água (KEENEY, 1987).

Em um estudo de longo prazo na bacia do RPS, Ovalle *et al.* (2013) sugeriram que a principal fonte de compostos de nitrogênio é a mineralização da matéria orgânica em solos da bacia. Contudo, fontes antrópicas acabam fornecendo grandes quantidades de nitrato ao canal do rio, resultando em um padrão inversamente relacionado com a vazão.

O NH_4^+ apresentou leve incremento no rio Pomba e Cambuci, e nos demais pontos houve redução em sua concentração. A elevação no rio Pomba e Cambuci sugerem um aporte oriundo de atividades antrópicas (SILVA *et al.*, 2015), tendo em vista que tais pontos de coleta contam com saídas de esgoto sem tratamento diretamente no rio.

Figueiredo (1999) associou a queda de valores de NH_4^+ em períodos de baixa vazão a taxas de nitrificação, que favorecia o aumento de NO_3^+ . No presente estudo, a queda dos valores sugere que o baixo índice de precipitação pluviométrica reduziu o aporte de matéria orgânica e de nutrientes provenientes de fontes terrestres, reduzindo o processo de amonificação (ESTEVES, 2011).

6.5. Vazão e Fluxos de Massa

Os fluxos mensais de vazão de cada ponto de coleta dos anos de 2013 e 2014 foram calculados a fim de determinar se houve aumento ou redução significativa nos valores de vazão. Através do teste de *Kruskall Wallis* foi possível observar que não houve diferença estatística entre os anos em cada ponto ($p < 0,05$). Além disso, conclui-se que foram dois anos atípicos para o RPS, de estiagem, com valores abaixo do esperado (médias: Pomba = $116 \text{ m}^3\text{s}^{-1}$; Itaocara = $710 \text{ m}^3\text{s}^{-1}$; Cambuci = $564 \text{ m}^3\text{s}^{-1}$; Dois Rios = $38 \text{ m}^3\text{s}^{-1}$; São Fidélis = $592 \text{ m}^3\text{s}^{-1}$).

Os fluxos de massa dos nutrientes e íons maiores dissolvidos de cada ponto também foram calculados, a fim de se quantificar suas contribuições. Este cálculo é importante, pois ao longo da costa brasileira, rios de pequeno e médio porte, como o RPS, não são contabilizados em estimativas globais de aportes fluviais nos oceanos (HOPE *et al.*, 1994). Contudo, um estudo realizado por Figueiredo *et al.* (2011) constatou que o aporte hídrico do RPS correspondeu a 28 % daquele atribuído a região leste da América do Sul e a 6% do aporte atribuído ao sudeste deste continente.

As medianas das vazões bimensais em km^3 e dos fluxos de massa em toneladas entre os anos de 2013 e 2014 foram calculados e expressos na tabela 12.

Tabela 12: Mediana das vazões mensais e fluxos de massa entre 2013 e 2014, na porção inferior da bacia do RPS.

	Pomba	Itaocara	Cambuci	Dois Rios	São Fidélis	
Vazão	0,03	0,65	1,86	0,03	0,92	($\text{km}^3\text{.mês}^{-1}$)
MPS	52,74	6009,00	12304,58	349,04	6904,03	(ton.mês^{-1})
SiO ₂	540,35	4590,20	22274,82	497,08	9722,40	(ton.mês^{-1})
P-PTD	0,83	21,59	61,68	1,07	32,02	(ton.mês^{-1})
COD	46,35	1126,10	3025,33	78,92	1905,81	(ton.mês^{-1})
NID	24,73	469,68	1355,48	39,94	692,22	(ton.mês^{-1})
SO ₄ ²⁻	0,95	39,94	82,21	0,71	46,96	(ton.mês^{-1})

Cl ⁻	3,83	147,34	244,89	3,60	150,01	(ton.mês ⁻¹)
Mg ²⁺	48,19	777,61	1679,92	38,80	1234,27	(ton.mês ⁻¹)
K ⁺	65,46	1605,17	3133,03	96,34	2159,28	(ton.mês ⁻¹)
Ca ²⁺	106,61	2434,11	5213,15	201,37	3764,69	(ton.mês ⁻¹)
Na ⁺	150,75	4247,56	6708,68	186,18	5434,68	(ton.mês ⁻¹)

Seguindo a ordem decrescente de concentração dos valores, Cambuci foi o ponto que apresentou os maiores valores de vazão e fluxos de massa. Em seguida, destaca-se o ponto em São Fidélis, seguido por Itaocara. Por fim, os tributários – rio Pomba e rio Dois Rios – apresentaram concentrações semelhantes em seus fluxos, com valores inferiores ao da calha principal do RPS.

O município de Cambuci localiza-se a jusante do rio Pomba, sugerindo uma contribuição deste tributário para o RPS. Entretanto, a somatória de entre Itaocara e Pomba somente não justifica os valores de vazão e das demais variáveis mensuradas obtidos em Cambuci, sugerindo haver outra importante contribuição não quantificada. São Fidélis está à jusante do rio Dois Rios, recebendo seu aporte hídrico e de material particulado e dissolvido. Entretanto, a diminuição nos valores do aporte obtidos em São Fidélis sugerem a presença de sumidouro de água e materiais entre Cambuci e São Fidélis. Os menores valores de fluxo de massas obtidos na calha principal do RPS observados em Itaocara são associadas à sua localização a montante dos tributários.

Comparando-se os dois tributários é possível observar que o rio Dois Rios contribui com um maior aporte de MPS, P-PTD, COD, NID, K⁺, Ca²⁺ e Na⁺. Entretanto, Cambuci possui as maiores concentrações dos fluxos de massa. Provavelmente, os fornecimentos de nutrientes somados à maior área de planície em São Fidélis favoreceram a produtividade fitoplanctônica, como observado por Figueiredo (1999). A assimilação pelo fitoplâncton resulta em valores reduzidos de nutrientes, tais como P-PTD, NID, K⁺, Ca²⁺ e Na⁺.

Em relação ao COD, segundo Hope *et al.* (1984), este composto em rios de médio e grande porte é metabolizado pela respiração de seres heterotróficos e pela própria assimilação do fitoplâncton, sendo incorporado a essa biota. Assim, é

esperado um decréscimo nas concentrações de COD na região a jusante (São Fidélis).

O rio Pomba pertence a uma bacia caracterizada pelo alto índice de desmatamento e extração de areia. Ainda, as áreas de pastagens destacam-se como uma das principais atividades da região. Segundo Siqueira *et al.* (2013), existem cerca de 207.363 animais no rebanho, produzindo no ano de 2012, 877.000 litros de leite por dia. Esses fatores resultam em um solo suscetível à erosão (COPPETEC, 2002). Além disso, a bacia do rio Pomba não conta com estações de tratamento de esgotos domésticos, sendo estes lançados diretamente no rio.

Entretanto, o maior aporte de fluxo de nutrientes foi observado no rio Dois Rios. Apesar de esta bacia abrigar 66 % menos habitantes comparado ao rio Pomba, seus fluxos superiores sugerem fontes alternativas ao esgoto doméstico. Na região da bacia, há intenso lançamento de efluentes industriais (têxtil e metalúrgica) e agrícolas com utilização de agrotóxicos. Em Cambiasca – distrito de São Fidélis – onde foi realizada a coleta das águas do rio Dois Rios, há uma intensa produção de cana-de-açúcar, ocupando um território acima da média nacional (2,24 % da área territorial em São Fidélis, enquanto o rio Pomba apresenta apenas 0,22 %), segundo Ipea (2014).

No estudo de Figueiredo *et al.* (2011), os resultados indicam que a produção crescente, principalmente de cana-de-açúcar na bacia, contribui para o aumento nos fluxos de carbono e nitrogênio. A irrigação na produção sucroalcooleira é realizada utilizando vinhoto, um resíduo líquido rico em matéria orgânica, nitrogênio, potássio, magnésio e cálcio (AGROFIT, 2008; NASCENTES *et al.*, 2011; ROSSETO & SANTIAGO, 2013), gerando um aumento na concentração desses elementos.

Em relação ao MPS, sua concentração está diretamente relacionada com a vazão. O aumento das chuvas contribui para uma maior velocidade de escoamento fluvial (CORTEZ, 2012), entretanto o período monitorado não apresentou alta vazão. As vazões estimadas em Cambuci foram maiores que as dos demais pontos. Sendo assim, houve a intensificação do carreamento de partículas. Nesse caso, a contribuição de MPS do rio Pomba foi irrelevante, tendo em vista que seu fluxo medido foi de apenas 52,74 ton.mês⁻¹. Em contrapartida, o rio Dois Rios pode ter contribuído para o aporte de MPS no RPS em São Fidélis, já que seu fluxo foi aproximadamente sete vezes maior que o do rio Pomba. Tal comportamento fugiu

do esperado, já que o rio Pomba possui uma maior área territorial, bem como intensa atividade de extração de areia em suas margens. Sendo assim, esperaria uma maior contribuição neste ponto no incremento de MPS (Figura 32).

A estiagem que afetou o RPS pode estar relacionada à variação macroclimática do fenômeno ENSO, que causam impactos na circulação atmosférica regional e global. Ovalle *et al.* (2013) constataram que a bacia do RPS é fortemente afetada por tais fenômenos, causando anomalias no regime de chuvas. As variações podem ser positivas, conhecidas por El Niño, ou negativas, chamadas de La Niña.

A relação entre a precipitação e o fenômeno ENSO não ficou devidamente clara no presente estudo, devido à ausência de tais fenômenos em ambos os anos (NOAA, 2016). Entretanto, é possível observar em novembro de 2013 e julho de 2014 uma tendência de relação entre os valores do índice ENSO e a vazão reduzida (Figura 33). Salini (2011) observou um aumento de precipitação em eventos de La Niña, verificando uma distribuição irregular das chuvas, contrariando o esperado. Assim como Peterson *et al.* (2002), que constataram um aumento de 7 % do fluxo de água para o Oceano Ártico devido a ocorrência de La Niña. Entretanto, Berlato *et al.* (2005) e Casanova *et al.* (2015) verificaram um nível de precipitação superior à média climatológica, devido ao El Niño, no Rio Grande do Sul e Cordilheira Central, respectivamente.

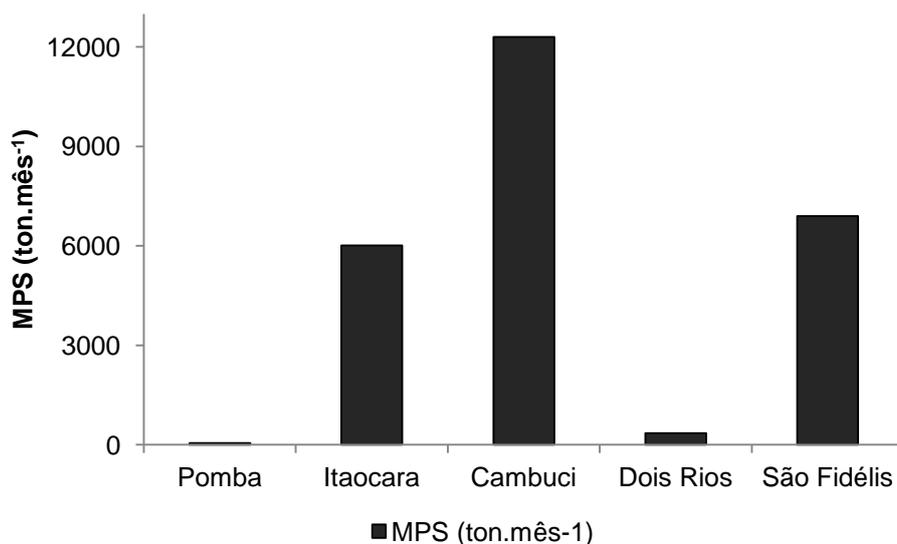


Figura 32: Mediana do fluxo de MPS (ton.mês⁻¹) nos cinco pontos de coleta, entre os anos 2013 e 2014.

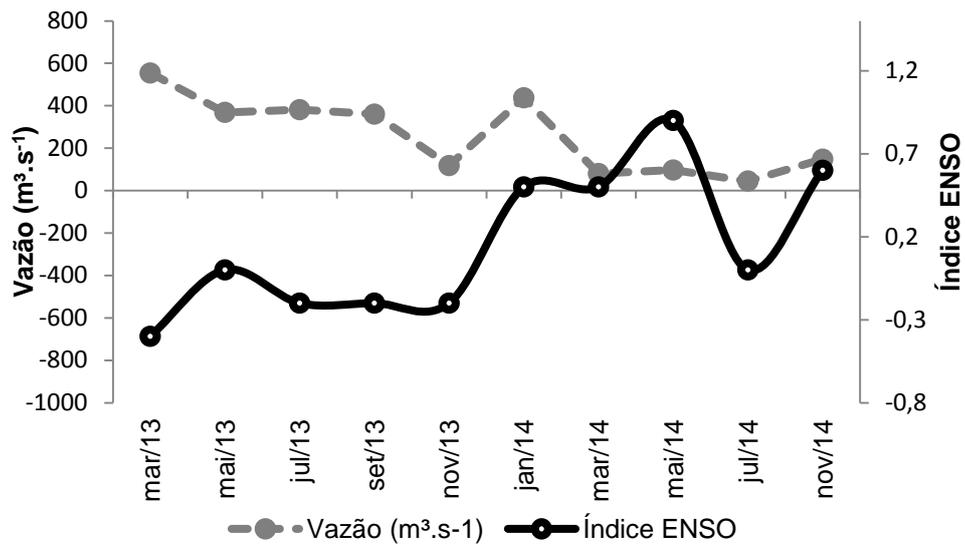


Figura 33: Relação entre as vazões dos anos de 2013 e 2014 e o índice ENSO.

7. Conclusões

A partir dos resultados obtidos, não foi possível observar uma relação clara entre as variáveis e a vazão, devido à ausência de uma variação sazonal. Divergindo de estudos anteriores na bacia do rio Paraíba do Sul, o período de monitoramento (2013-2014) foi caracterizado como atípico, por não apresentar as estações de verão com taxas pluviométricas elevadas, compreendendo um longo período de estiagem. A redução de chuvas na região pode estar relacionada à variação macroclimática La Niña. Conseqüentemente, alguns elementos, como as formas de nitrogênio, tornaram-se mais concentradas comparadas ao estudo de Figueiredo (1999), em função do menor efeito de diluição dos efluentes domésticos e agropecuários despejados sem tratamento nas águas do RPS e seus efluentes.

Como a vazão foi baixa durante o monitoramento, as concentrações de clorofila *a* constituíram uma importante variável para compreensão das mudanças no comportamento dos elementos. As elevadas concentrações de clorofila *a* e sua correlação positiva com o COD mostram que a lixiviação dos solos não foi a principal fonte de matéria orgânica, sugerindo que o baixo Paraíba do Sul foi influenciado pela produção autóctone. Além da produtividade primária, as demais fontes de elementos para bacia foram o fluxo de base e a entrada de resíduos de origem antrópica, como efluentes domésticos, industriais e agropecuários, que promovem a elevação nas concentrações de formas de nitrogênio, fósforo e carbono, além de interferir no pH e condutividade elétrica, principalmente nas vazões mais baixas.

Os resultados obtidos no presente estudo e comparados aos de Figueiredo (1999), 15 anos depois, corroboram com a hipótese de que haveria um incremento nas concentrações de nutrientes. Tal incremento sugere que o adensamento urbano intensificou o aporte de efluentes domésticos sem tratamento nos rios, elevando a concentração de matéria orgânica. Além disso, a redução na vazão acarreta um menor efeito de diluição dos compostos, tornando-os mais concentrados.

Em relação as contribuições dos tributários, o rio Dois Rios apresentou um maior aporte de fluxo de nutrientes comparado ao rio Pomba. Este resultado divergiu do esperado, já que a bacia do rio Dois Rios abriga 66 % menos habitantes que o rio Pomba. Entretanto, tal contribuição pode ser explicada por fontes de esgotos

domésticos sem tratamento, intenso lançamento de efluentes industriais (têxtil e metalúrgica) e agrícolas com utilização de agrotóxicos.

Referências Bibliográficas

- ABREU, P. C.; BERGESCH, M.; PROENÇA, L. A.; GARCIA, C. A. E.; ODEBRECHT, C. (2010). **Short- and Long-Term Chlorophyll a Variability in the Shallow Microtidal Patos Lagoon Estuary, Southern Brazil**. *Estuaries and Coasts* 33(2): 554-569
- AFFONSO, A. G.; QUEIROZ, H. L.; NOVO, E. M. L. M. (2015). **Abiotic variability among different aquatic systems of the central Amazon floodplain during drought and flood events**. *Brazilian Journal of Biology* 75(4): 60-69.
- AGEVAP - Associação Pró-Gestão das Águas da Bacia Hidrográfica do Rio Paraíba do Sul (2011). **Relatório técnico – Bacia do rio Paraíba do Sul – Subsídios às ações de melhoria da gestão**. Rio de Janeiro. 255p.
- 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.
- AGEVAP - Associação Pró-Gestão das Águas da Bacia Hidrográfica do Rio Paraíba do Sul (2013). **Plano integrado de recursos hídricos da bacia hidrográfica do rio Paraíba do Sul e planos de ação de recursos hídricos das bacias afluentes**. Rio de Janeiro. 149p.
- AGEVAP - Associação Pró-Gestão das Águas da Bacia Hidrográfica do Rio Paraíba do Sul (2014). **Plano integrado de recursos hídricos da bacia hidrográfica do rio Paraíba do Sul e planos de ação de recursos hídricos das bacias afluentes**. Rio de Janeiro. 367p.
- AGROFIT – Sistema de Agrotóxicos Fitossanitários. **Vinhaça um grande benefício ao canavial**. (2008). Disponível em <http://www.agrofit.com.br/portal/index.php?view=article&catid=47%3Acana&id=172%3Avinhaca-umgrande-beneficio-aocanavial&option=com_content&Itemid=18> Acesso em 02/06/2016.
- ALBARÈDE, F. (2011). **Geoquímica: uma introdução**. Editora Oficina de Textos, São Paulo. 400p.

- ALMEIDA, M. G.; REZENDE, C. E. & SOUZA, C. M. M. (2007). **Variação temporal, transporte e partição de Hg e carbono orgânico nas frações particulada e dissolvida na coluna d'água da bacia inferior do rio Paraíba do Sul, RJ, Brasil.** *Geochimica Brasiliensis* 21(1): 111 – 128.
- ANA – Agência Nacional das Águas (2013). **Relatório de Conjuntura dos Recursos Hídricos.** Brasília. 432p.
- ANA – Agência Nacional das Águas (2015). **Relatório Final.** Rio de Janeiro. 94p.
- ANDRIETTI, G.; FREIRE, R.; AMARAL, A. G.; ALMEIDA, F. T.; BONGIOVANI, M. C.; SCHNEIDER, R. M. (2016). **Water quality index and eutrophication indices of Caiabi River, MT.** *Revista Ambiente & Água* 22: 162-175.
- ARAÚJO, N. B. & TEJERINA, F. L. (2009). **Influence of environmental variables and anthropogenic perturbations on stream fish assemblages, Upper Paraná River, Central Brazil.** *Neotropical Ichthyology* 7(1):31-38, 2009.
- ARRUDA, G. B.; CORREIA, K. V.; MENOR, E. A.; LINS, V. (2012). **Contaminações em sulfato e cloretos em águas de superfície e subsuperfície na região de Araripina-PE.** *Estudos Geológicos* 22(2).
- AZAM, F.; FENCHEL, T.; FIELD, J. G.; GRAY, J. S.; MEYER-REIL, L. A.; THINGSTAD, F. (1983). **The ecological role of water column microbes in the sea.** *Marine Ecology Progress Series* 10: 257-263.
- AZEVEDO, A. C. G.; FEITOSA, F. A. N.; KOENING, M. L. (2008). **Distribuição espacial e temporal da biomassa fitoplanctônica e variáveis ambientais no Golfão Maranhense, Brasil.** *Acta Botanica Brasilica* 22(3):870-877.
- BERLATO, M. A.; FARENZENA, H.; FONTANA, D. C. (2005). **Associação entre El Niño Oscilação Sul e a produtividade do milho no Estado do Rio Grande do Sul.** *Pesquisa agropecuária brasileira* 40(5): 423-432.
- BERTONI, J. & LOMBARDI, NETO, F. (1990). **Conservação do Solo.** 2ª edição, editora Ícone, São Paulo – SP, 355p.

- BESSA, M.F. & PAREDES J.F. (1990). **Transporte do carbono e do nitrogênio orgânico e inorgânico dissolvidos pelo Rio São Francisco, Brasil, durante um ano hidrológico (1984-1985).** *Geochimica Brasiliensis* 4:17-31
- BILLEN, G (1993). **The Phison River system: a conceptual model of C, N and P transformations in the aquatic continuum from land to sea.** In: Wollast R, Mackenzie FT, Chou L (eds) **Interactions of C, N, P and S biogeochemical cycles and global change.** NATO AS1 Series 14, Springer-Verlag 141-161.
- BORBOLETO, E. C.; SILVA, H. A.; BONIFÁCIO, C. M.; TAVARES, C. R. G. (2015). **Water quality monitoring of the Pirapó River watershed, Paraná, Brazil.** *Brazilian Journal of Biology* 75(4):148-157.
- BOTKIN, D. B. & KELLER, E. A. (2011). **Ciência Ambiental – Terra, um Planeta vivo.** Editora GEN, Rio de Janeiro. 716p.
- BOWES, M. J.; SMITH, J. T.; NEAL, C.; LEACH, D. V.; SCARLETT, P. M.; WICKHAM, H. D.; HARMAN, S. A.; ARMSTRONG, L. K.; DAVY-BOWKER, J.; HAFT, M.; DAVIES, C. E. (2011). **Changes in water quality of the River Frome (UK) from 1965 to 2009: Is phosphorus mitigation finally working?** *Science of The Total Environment* 409(18): 3418–3430.
- BRIGANTE, J. & ESPÍNDOLA, E. L. G. (2003). **Limnologia Fluvial.** Editora Rima, São Carlos. 255p.
- BRITO, F. P. (2014). **Composição e Fluxo da Matéria Orgânica em um Canal de Maré no Ecossistema de Manguezal do Estuário do Rio Paraíba do Sul, Costa Norte do Rio de Janeiro.** Dissertação (Mestrado em Ecologia e Recursos Naturais) – Área de concentração em Ciências Ambientais, Universidade Estadual do Norte Fluminense (UENF). 95p.
- BUKAVECKAS, P. A.; MACDONALD, A.; AUFDENKAMPE, A.; CHICK, J. H.; HAVEL, J. E.; SCHULTZ, R.; ANGRADI, T. R.; BOLGRIEN, D. W.; JICHA, T. M.; TAYLOR, D. (2011). **Phytoplankton abundance and contributions to suspended particulate matter in the Ohio, Upper Mississippi and Missouri Rivers.** *Aquatic Science* 73: 419–436.
- CARMO, M. S.; BOAVENTURA, G. R.; OLIVEIRA, E. C. (2005). **Geochemistry of the waters of the Descoberto River hydrographic basin, Brasília/DF – Brazil.** *Química Nova* 28(4): 565-574.

- CARMOUZE, J.P. (1994). **O Metabolismo dos Ecossistemas Aquáticos: Fundamentos Teóricos, Métodos de Estudo e Análises Químicas**. Editora Edgard Blücher, São Paulo. 254p.
- CARVALHO, K. Q.; LIMA, S. B.; PASSIG, F. H.; GUSMÃO, L. K.; SOUZA, D. C.; KREUTZ, C.; BELINI, A. D.; ARANTES, E. J. (2015). **Influence of urban area on the water quality of the campo river basin, Paraná state, Brazil**. Brazilian Journal of Biology 75(4): 96-106.
- CASANOVA, J. F. & FIGUEROA, A. (2015). **Determinación del caudal ambiental y su relación con variables indicadoras de calidad del recurso hídrico**. Revista Luna Azul 40: 05-24.
- CEIVAP – Comitê para Integração da Bacia Hidrográfica do Rio Paraíba do Sul (2001). **Bacia do Rio Paraíba do Sul: Livro da Bacia**. Brasília. 68p.
- CEIVAP – Comitê para Integração da Bacia Hidrográfica do Rio Paraíba do Sul (2005). **O CEIVAP e a gestão integrada dos recursos hídricos da bacia do rio Paraíba do Sul: um relato da prática**. Rio de Janeiro. 108p.
- CEIVAP – Comitê para Integração da Bacia Hidrográfica do Rio Paraíba do Sul (2006). **Plano de Recursos Hídricos da Bacia do Rio Paraíba do Sul - Diagnóstico dos Recursos Hídricos: Relatório Final**. Rio de Janeiro. 201p.
- CEIVAP - Comitê de Integração da Bacia Hidrográfica do Rio Paraíba do Sul. (2013). Disponível em <<http://www.ceivap.org.br>>. Acesso em: 26/06/2016.
- CEIVAP – Comitê para Integração da Bacia Hidrográfica do Rio Paraíba do Sul (2014). Disponível em <<http://www.ceivap.org.br/socioambientais.php>> Acesso em 07/05/2016.
- Cermeño P., Dutkiewicz S., Harris R.P., Follows M., Schofield O., Falkowski P.G. (2008). **The role of nutricline depth in regulating the ocean**. Proceedings of the National Academy of Sciences 105, 20344–20349.
- CETESB – Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental (2009). **Significado ambiental e sanitário das variáveis de qualidade das águas e dos sedimentos e metodologias analíticas e de amostragem**. Qualidade das águas interiores no estado de São Paulo. 44p.

- CHIARAMONTE, J. B.; ROBERTO, M. C.; PAGIORO, T. A. (2014). **Large scale distribution of bacterial communities in the upper Paraná River floodplain**. Brazilian Journal of Microbiology 45(4): 1187–1197.
- COMBER, S.; GARDNER, M.; GEORGES, K.; BLACKWOOD D.; GILMOUR, D. (2013). **Domestic source of phosphorus to sewage treatment works**. Environmental Technology 34(10):1349-1358.
- CONCEIÇÃO, F. T.; SARDINHA, D. S.; NAVARRO, G. R. B.; ANTUNES, M. L. P.; ANGELUCCI, V. A. (2011). **Composição química das águas pluviais e deposição atmosférica anual na bacia do Alto Sorocaba (SP)**. Química Nova 34(4): 610-616.
- CONEXÃO NOROESTE (2013). Disponível em <https://conexaonoroeste.wordpress.com/2013/07/04/justicacondenaprefeitura-por-despejo-de-esgoto-sem-tratamento-em-rio-do-noroeste-fluminense/> Acesso em 18/05/2016.
- COPPETEC – Coordenação de Projetos, Pesquisas e Estudos Tecnológicos. (2002). **Projeto Gestão dos Recursos Hídricos da Bacia Hidrográfica do Rio Paraíba do Sul. PEC-2939 - Plano de Recursos Hídricos para a Fase Inicial da Cobrança na Bacia do Rio Paraíba do Sul**. Agência Nacional de Águas (ANA) – Execução: Laboratório de Hidrologia e Estudos do Meio Ambiente da COPPE/UFRJ. 282p.
- CORTEZ, R. H. C.(2012). **Circulação e fluxo de material particulado em suspensão no canal de Barra de Guaratiba (Baía de Sepetiba – RJ)**. Monografia (Graduação em Oceanografia) – Universidade do Estado do Rio de Janeiro – RJ. 52p.
- COSTA, G. (1994). **Caracterização histórica, geomorfológica e hidráulica do estuário do rio Paraíba do Sul**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Oceânica) – Universidade Federal do Rio de Janeiro/COPPE. 97p.
- COSTA, M. L. R.; HENRY, R. (2010). **Phosphorus, nitrogen, and carbon contents of macrophytes in lakes lateral to a tropical river (Paranapanema River, São Paulo, Brazil)**. Acta Limnologica Brasiliensia 22(2):122-132.

- COTNER, J. B. & BIDDANDA, B. A. (2002). **Small Players, Large Role: Microbial Influence on Biogeochemical Processes in Pelagic Aquatic Ecosystems.** *Ecosystems* 5: 105–121
- DEMAMBORO, A. C. (2015). **Environmental management and sustainability in the macrometropole paulista – Paraíba do Sul River Basin.** *Sociedade & Natureza* 27(3): 515-530.
- DEVLIN, M. & BRODIE, J. (2005). **Terrestrial discharge into the Great Barrier Reef lagoon: nutrient behaviour in coastal waters.** *Marine Pollution Bulletin* 5: 9–22.
- EIMERS, M. C.; BUTTLE, J.; WATMOUGH, S. A. (2008). **Influence of seasonal changes in runoff and extreme events on dissolved organic carbon trends in wetland- and upland-draining streams.** *Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences* 65(5): 796-808.
- ESPRIÚ, A. H.; MARIANI, E. D.; GUTIÉRREZ, J. A. R.; SANTOS, P. M.; LEÓN, E. S.; MARÍN, L. E. (2013). **Nitrate mass balance in agricultural areas of intensive fertilizer application: the North Maresme aquifer system case study (Spain).** *Boletín de la Sociedad Geológica Mexicana* 65(1): 39-50.
- ESTEVEZ, F. A. (2011). **Fundamentos de Limnologia.** 3ª edição, editora Interciência, Rio de Janeiro. 790p.
- FIGUEIREDO, R.O. (1999). **Transporte de carbono e nitrogênio no Baixo Paraíba do Sul: fluxos e processos.** Tese (Doutorado em Biociências e Biotecnologia – Área de concentração em Ciências Ambientais) Universidade Estadual do Norte Fluminense – UENF, 177p.
- FIGUEIREDO, R.O.; OVALLE, A. R. C.; REZENDE, C. E.; MARTINELLI, L. A. (2011). **Carbon and Nitrogen in the Lower Basin of the Paraíba do Sul River, Southeastern Brazil: Element fluxes and biogeochemical processes.** *Ambi-Agua* 6(2): 7-37.
- GEOHAB – Global Ecology and Oceanography of Harmful Algal Blooms. (2006). **HAB in Eutrophic Systems.** Paris and Baltimore, 74p.
- GILMOUR, D.; BLACKWOOD, D.; COMBER, S.; THORNELL, A. (2008). **Identifying human waste contribution of phosphorus loads to domestic wastewater.** 11th International Conference on Urban Drainage, Edinburgh, Scotland, UK.

- GOLTERMAN, H. L. (1975). **Physiology limnology**. Editora Elsevier, Amsterdam. 281p.
- GOMES, R. RO. G.; ROLIM, O. H; LEITE, J. B. J. (2013). **Qualidade da água. Gestão de Recursos Hídricos Conceitos e Experiências em Bacias Hidrográficas**. Goiânia, América.
- GREENWOOD, N. N. & EARNSHAW, A. (2002). **Chemistry of the Elements**. 2nd edition. New York: Elsevier Science Ltd.
- HOPE, D.; BILLET, M.F.; CRESSER, M.S. (1994). **A review of the export of carbon in river water fluxes and process**. Environmental Pollution 84: 301-324.
- HORBE, A. M. C.; QUEIROZ, M. M. A.; MOURA, C. A. V.; TORO, M. A. G. (2013). **Geoquímica das águas do médio e baixo rio Madeira e seus principais tributários - Amazonas – Brasil**. Acta Amazonica 43(4): 489-504.
- IBGE – Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. (2006). Disponível em <<http://serieestatisticas.ibge.gov.br/series.aspx?vcodigo=AGRO03>> Acesso em 23/05/2016.
- IBGE – Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. (2010). Disponível em <<http://www.cidades.ibge.gov.br/xtras/perfil.php?lang=&codmun=330205&search=rio-de-janeiro>> Acesso em 06/01/2016.
- INEA – Instituto Estadual do Ambiente. (2014) Disponível em <<http://www.inea.rj.gov.br/Portal/MegaDropDown/Regionais/BaixoParaibadoSul/index.htm&lang=>>> Acesso em 06/01/2016.
- IPEA – Instituto de Pesquisa Econômica Aplicada. (2014). Disponível em <<http://www.ipeadata.gov.br/>> Acesso em 18/05/2016.
- JORDÃO, C. P.; RIBEIRO, P. R. S.; MATOS, A. T.; FERNANDES, R. B. A. (2007). **Aquatic contamination of the Turvo Limpo river basin at the Minas Gerais state, Brazil**. Journal of the brazilian chemical society 18:116-125.
- Jornal do Meio Ambiente. (2004). Disponível em <http://www.saofidelisrj.com.br/municipio/MeioAmbiente?fb_comment_id=515551325136673_1282230231802108> Acesso em 20/05/2016.

- JOSETTE, G., LEPORCQ, B., SANCHEZ, N., and PHILIPPON, X. (1999). **Biogeochemical Mass-balances (C, N, P, Si) in Three Large Reservoirs of the Seine Basin (France)**. *Biogeochemistry* 47(2): 119–146.
- KAUSHAL, S. S.; LIKENS, G. E.; UTZ, R. M.; PACE, M. L.; GRESE, M.; YEPSEN, M. (2013). **Increased River Alkalinization in the Eastern U.S.** *Environmental Science & Technology* 47(18): 10302–10311.
- KEENEY, D. (1987). **Sources of nitrate to ground water**. *CRC Critical Reviews in Environmental Control* 16(3): 257-304.
- KHAN, F. A. & ANSARI, A. A. (2005). **Eutrophication: an ecological vision**. *Botanical Review* 71: 449-482.
- KRUGER, F.; SCHWARTZ, R.; KUNERT, M.; FRIESE, K. (2006). **Methods to calculate sedimentation rates of floodplain soils in the middle region of the Elbe River**. *Acta hydrochimica e hydrobiologica* 34(3): 175–187.
- KURY, K. A.; COSTA, R. M. A. ; REZENDE, C. E. ; EATON, L. ; KAHN, J. R. ; RIVAS, A. (2009). **A percepção ambiental da população do Baixo Paraíba do Sul sobre a qualidade da água e estratégia de recuperação: Busca de solução para um problema ambiental das Cidades Fluminenses**. Disponível em <http://observatorioambiental.iff.edu.br/publicacoes/publicacoescientificas/Kury_et_al_2008_simposio_BHRPS.pdf> Acesso em 20/06/2016.
- LAMPARELLI, M. C. (2004). **Grau de trofia em corpos d'água do estado de São Paulo: avaliação dos métodos de monitoramento**. Tese (Doutorado em Ciências na área de ecossistemas terrestres e aquáticos) – São Paulo – SP, Universidade de São Paulo – USP, 237p.
- LARA, L.B.L.S.; ARTAXO, P.; MARTINELLI, L.A.; VICTORIA, R.L.; CAMARGO, P.B.; KRUSCHE, A.; AYERS, G.P.; FERRAZ, E.S.B.; BALLESTER M.V. (2001). **Chemical composition of rainwater and anthropogenic influences in the Piracicaba River Basin, Southeast Brazil**. *Atmospheric Environment*, v. 35, p.4937-4945.
- LEITE, T. C. (2014). **Hidroquímica e dinâmica de nutrientes na saída da bacia do rio Paraíba do Sul, RJ**. Monografia (Ciências Biológicas) – Campos dos Goytacazes – RJ, Universidade Estadual do Norte Fluminense – UENF, 61p.

- LEWANSDOKI, H.; SCHIRMER, W. N.; TAKATA, N. H.; WATZLAWICK, L. F.; PEDROSO, K. (2009). **Análise de água pluvial e de precipitação em campo aberto e floresta**. Revista Acadêmica: Ciências agrárias e ambientais 7(2): 157-164.
- LORENZEN, G. (1967). **Determination of chlorophyll and phaeopigments: spectrophotometric equations**. Limnology and Oceanography 12: 343–346.
- LUCIO, M. Z. T. P. Q.; SANTOS, S. S.; SILVA, D. M. L. (2012). **Hydrochemistry of Cachoeira River (Bahia State, Brazil)**. Acta Limnologica Brasiliensia 24(2): 181-192.
- MAIA, A. A. D.; CARVALHO, S. L. CARVALHO, F. T. (2015). **Comparison of two indexes of determination of the trophic state in the waters of Baixo São José dos Dourados, São Paulo, Brazil**. Engenharia Sanitária e Ambiental 20(4):613-622.
- MANN, C.J. & WETZEL, R.G. (1996). **Loading and utilization of dissolved organic carbon from emergent macrophytes**. Aquatic Botany 53: 61–72.
- MARENGO, J. (2005). **The characteristics and variability of the atmospheric water balance in the Amazon basin: Spatial and temporal variability**. Climate Dynamics 24:11-22.
- MEDEIROS, P.R.P.; KNOPPERS, B.A.; SANTOS JUNIOR, R.C.; SOUZA, W.F.L. (2007). **Aporte fluvial e dispersão da matéria particulada em suspensão na zona costeira do estuário do rio São Francisco (SE/AL)**. Geochimica Brasiliense 21(2):209-228.
- MEDEIROS, P. R. P.; KNOPPERS, B.; SOUZA, W. F. L.; OLIVEIRA, E. N. (2011). **Aporte de material em suspensão no baixo rio São Francisco (SE/AL), em diferentes condições hidrológicas**. Science Technology 15(1): 42-53.
- MEDEIROS, R. B.; PINTO, A. L.; SILVA, L. O. S. (2012). **Influência do regime pluviométrico no transporte fluvial de sedimentos na bacia do Córrego Moeda, Três Lagoas/MS**. Fórum Ambiental da Alta Paulista 8(2): 30-48.
- MELO, C. A.; MOREIRA, A. B.; BISINOTI, M. C. (2009). **Seasonal and spatial trend of pollutants in the waters of the São José do Rio Preto municipal dam, São Paulo state, Brazil**. Química Nova 32(6): 1436-1441.

- MENZEL, D.W. & CORWIN, N. (1965). **The measurement of total phosphorus in seawater based on the liberation of organically bound fractions by persulfate oxidation.** *Limnology and Oceanography*, 10: 280-282.
- MIWA, K.; TAKANO, J.; OMORI, H.; SEKI, M.; SHINOZAKI, K.; FUJIWARA, T. (2007). **Plants tolerant of high boron levels.** *Science* 318:14-17.
- MOLISANI, M. M.; BECKER, H.; BARROSO, H. S.; HIJO, C. A. G.; MONTE, T. M.; VASCONCELLOS, G. H.; LACERDA, L. D. (2013). **The influence of castanhão reservoir on nutrient and suspended matter transport during rainy season in the ephemeral Jaguaribe river (CE, Brazil).** *Brazilian Journal of Biology* 73:115-123.
- MONTEIRO, S. M.; EL-ROBRINI, M.; ALVES, I. C. C. (2015). **Seasonal dynamics of nutrients in an Amazon estuary.** *Mercator, Fortaleza*, 14: 151-162.
- NASCENTES, R.; AZEVEDO, I. C. D.; JESUS, S. C.; NETO, F. D. F.; TIBANA, S.; GUIMARÃES, L. M.; PORTELINHA, F. H. M. (2011). **Coeficiente de difusão de nitrato e potássio em solo fertirrigado com vinhaça.** *Geotecnia (Lisboa)* 117: 43-69.
- NOAA – Nacional Oceanic and Atmospheric Administration. (2016). Disponível em <http://www.cpc.ncep.noaa.gov/products/analysis_monitoring/ensostuff/ensoyears.shtml> Acesso em 10/06/2016.
- NYLE, C. B. & WEIL, R. R. (2013). **Elements of the nature and properties of soils.** 3ª edição, editora Bookman Companhia LTDA, 716p.
- ODUM, E. P.; BARRETT, G. W. (2007). **Fundamentos de Ecologia.** Editora Cengage Learning, São Paulo. 612p.
- OKOGWU, O. I. & UQWUMBA, A. O. (2013). **Seasonal dynamics of phytoplankton in two tropical rivers of varying size and human impact in southeast Nigeria.** *Biologia Tropical* 61(4):1827-40.
- 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.

- PAES, N. S. & SIMÕES, S. J. C. (2006). **Spatial evolution of irrigated áreas using remote sensing – the Medium Paraíba do Sul Valley, Southeast of Brazil.** *Revista Ambiente & Água* 1:72-83.
- PALHARES, J. C. P.; GUIDONI, A. L.; STEINMETZ, R. L. R.; MULINARI, M. R.; SIGUA, G. C. (2012). **Impacts of mixed farms on water quality of Pinhal river sub-basin, Santa Catarina, Brasil.** *Archivos de Zootecnia* 61(236): 493-504.
- PASSIG, H.; LIMAB, S. B.; CARVALHO, K. Q.; HALMEMANB, M. C. R.; SOUZA, P. C.; GUSMÃO, L. K. (2015). **Monitoring of urban and rural basins: water quality of Mourão basin.** *Brazilian Journal of Biology* 75(4): 158-164.
- PERBICHE-NEVES, G.; FERREIRA, R. A. R.; NOGUEIRA, M. G. (2011). **Phytoplankton structure in two contrasting cascade reservoirs (Parapanema River, Southeast Brazil).** *Biologia* 66(6): 967—976.
- PETERSON, B. J.; HOLMES, R. M.; MCCLELLAND, J. W.; VOROSMARTY, C. J.; LAMMERS, R. B.; SHIKLOMANOV, A. L.; SHIKLOMANOV, I. A.; RAHMSTORF, S. (2002). **Increasing River Discharge to the Arctic Ocean.** *Science* 298(5601): 2171-2173.
- PINTO, L. V. A.; ROMA, T. N.; BALIEIRO, K. R. C. (2012). **The effect of different soil uses on the quality of spring water.** *Cerne* [online] 18(3): 495-505.
- PNUMA; ANA; CEBDS - Programa das Nações Unidas para o Meio Ambiente; Agência Nacional das Águas; Conselho Empresarial Brasileiro para o Desenvolvimento Sustentável. (2010). **Cuidando das águas: soluções para melhorar a qualidade dos recursos hídricos.** Brasília. 160p.
- RESTREPO, J. D. & KJERFVE, B. (2000). **Magdalena river: interannual variability (1975e 1995) and revised water discharge and sediment load estimates.** *Journal of Hydrology* 235: 137-149.
- ROBERTO, M. C.; SANTANA, N. F.; THOMAZ, S. M. (2009). **Limnology in the Upper Paraná River floodplain: large-scale spatial and temporal patterns, and the influence of reservoirs.** *Brazilian Journal of Biology* 69(2): 717-725.
- ROCHA, R.R.A. & MARTIN, E.S. (2005). **Análise preliminar do estado ambiental do córrego água da lavadeira, Rancharia-SP: análise física e química da água.** *Revista Eletrônica da Associação dos Geógrafos Brasileiros*, 2(2), 15p.

- RODRIGUES, L. C.; TRAIN, S.; ROBERTO, M. C.; PAGIORO, T. A. (2002). **Seasonal fluctuation of some limnological variables on a floodplain lake (Patos lagoon) of the Upper Paraná River, Mato Grosso do Sul State, Brazil.** Brazilian Archives of Biology and Technology 45(4): 499-513.
- RODRIGUES, L. A.; TORRES, N. H.; TORNISIELO, V. L.; FERREIRA, L. F. R.; MARANHO, L. A. (2015). **Determination of toxicity assays, trophic state index, and physicochemical parameters on Piracicaba River and Itapeva Stream.** Revista Ambiente & Água, 10(2): 311-317.
- ROLAND, F.; CESAR, D.; MARINHO, M. (2005). **Lições de Limnologia.** Editora Rima, São Carlos - SP. 532p.
- ROSSETTO, R. & SANTIAGO, A. A. (2013). **Adubação – resíduos alternativos.** Disponível em http://www.agencia.cnptia.embrapa.br/gestor/canadeacucar/arvore/CONTAG01_39_711200516717.html Acesso em 03/06/2016.
- RUDORFF, N.M.; KAMPEL, M.; REZENDE, C.E. (2011). **Spectral mapping of the Paraíba do Sul River plume (Brazil) using multitemporal Landsat images.** Journal of applied remote sensing 5: 053550-1 - 053550-19.
- SALINI, M. F. (2011). **A influência do fenômeno El Niño Oscilação Sul – ENOS (La Niña e El Niño) na ocorrência de inundações no Vale do Taquari – RS.** Monografia (Graduação em Engenharia Ambiental). Centro Universitário UNIVATES – Lajeado – RS. 57p.
- SÁNCHEZ-PEREZ, J.M.; VERVIER, P.; GARABÉTIAN, F.; SAUVAGE, S.; LOUBET, M.; BARAC, T.; WENG, P. (2003). **Nitrogen dynamics in the shallow groundwater of a riparian wetland zone of the Garonne, SW France: nitrate inputs, bacterial densities, organic matter supply and denitrification measurements.** Hydrology and Earth System Sciences, 7(1):97-107.
- SANDERS, R. & JICKELLS, T. (2000). **Total organic nutrients in Drake Passage.** Deep-Sea Research I 47(6):997-1014.
- SANTOS, M. L. S. (2007). **Estudo das diferentes formas de fósforo nas águas da plataforma continental do Amazonas.** Química Nova 30(3): 569-573.

- SARDINHA, D. S.; CONCEIÇÃO, F. T.; SOUZA, A. D. G.; SILVEIRA, A.; JULIO, M.; GONÇALVES, J. C. S. I. (2008). **Evaluation of the water quality and auto-purification from the meio stream, Leme (SP)**. Engenharia Sanitaria e Ambiental 13(3): 329-338.
- SF NOTÍCIAS – São Fidélis Notícias. (2015). Disponível em <<http://sfnoticias.com.br/em-sao-fidelis-esgoto-e-despejado-sem-trata-men-to-no-paraiba>> Acesso em 18/05/2016.
- SILVA, A. E. P.; ANGELIS, C. F.; MACHADO, L. A. T.; WAICHAMAN, A. V. (2008). **Influência da precipitação na qualidade da água do Rio Purus**. Acta Amazônica 38(4): 733-742.
- SILVA, C. F. (2000). **Hidrogeoquímica fluvial da porção inferior do Rio Paraíba do Sul. RJ. Campos dos Goytacazes, RJ**. Dissertação (Mestrado em Biociências e Biotecnologia) – Área de concentração em Ciências Ambientais, Universidade Estadual do Norte Fluminense (UENF). 65p.
- SILVA, C. F. (2013). **Relação entre carbono orgânico dissolvido (COD) e elementos metálicos em águas naturais da porção leste do quadrilátero ferrífero-MG**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) – Área de concentração em Meio Ambiente, Universidade Federal de Ouro Preto (UFOP). 85p.
- SILVA, M. A. L.; CALASANS, C. F.; OVALLE, A. R. C.; REZENDE, C. E. (2001). **Dissolved Nitrogen and Phosphorus Dynamics in the Lower Portion of the Paraíba do Sul River, Campos dos Goytacazes, RJ, Brazil**. Brazilian Archives of Biology and Technology 44(4): 365 – 371.
- SILVA, M. A. M.; SOUZA, M. F. L.; ABREU, P. C. (2015). **Spatial and temporal variation of dissolved inorganic nutrients, and chlorophyll-a in a tropical estuary in Northeastern Brasil: dynamics of nutrient removal**. Brazilian Journal of Oceanography 63:1-15.
- SIQUEIRA, K. B.; CARVALHO, G. R.; HOTT, M. C.; CARNEIRO, A. V. (2013). **A Indústria de Laticínios da Zona da Mata e Campo das Vertentes de Minas Gerais**. Disponível em <<http://pt.engormix.com/MA-pecuaria-leite/industrialeitera/artigos/industria-laticinios-zona-mata-t1468/472-p0.htm>> Acesso em 02/06/2016.
- SMA - Secretaria do Meio Ambiente – Governo do Estado de São Paulo. (2011). **Subsídios ao Planejamento Ambiental: Unidade hidrográfica de**

gerenciamento de recursos hídricos – Paraíba do Sul. Disponível em: <http://www.ambiente.sp.gov.br/wpcontent/uploads/publicacoes/cpla-/Subsidios_ao_Planejamento_Ambiental_UGRHI-021.pdf> Acesso em: 26/06/2016.

SMIRDELE, G.; REZENDE, C. E.; SIQUEIRA, J. G.; SUZUKI, M. S. (2014). **O que houve com o Paraíba?** Disponível em <<http://www.uenf.br/portal/index.php/br/o-que-houve-com-o-nosso-rio-.html>> Acesso em 06/06/2016.

SNIS – Sistema Nacional de Informações sobre Saneamento. (2013). Disponível em <<http://app.cidades.gov.br/serieHistorica/>> Acesso em 18/05/2016.

SOLORZANO, L. (1969). **Determination of ammonia in natural waters by the phenol hypochlorite method.** Limnology and Oceanography 14(5): 799-801.

SOUTO, L. F. L.; OLIVEIRA, T. C. S.; SILVA, M. S. R. (2015). **Spatial variation of cations, anions and physicochemical variables in the Solimões-Amazonas River, between Manaus and Jutai, Amazon Basin.** Acta Amazonica 45(4): 415-424.

SOUZA, C. F.; BACICURINSKI, I.; SILVA, E. F. F. (2010). **Water quality assessment of Paraíba do Sul River in Taubaté-SP.** Revista Biociências 16: 16-23.

SOUZA, E. R. S. & PAULA, F. C. F. (2013). **Spatial and Temporal Hydrochemical Variation of a Third Order River Network in a Quasi Pristine Coastal Watershed, at Southern Bahia, Brazil.** Anais da Academia Brasileira de Ciências (2013) 85(4): 1357-1370.

SOUZA J. R. & DANIEL, I. (2004). **A degradação da bacia do rio Paraíba do Sul.** Engevista 3(6): 99-105.

STEFFENS, C.; KLAUCK, C. R.; BENVENUTI, T.; SILVA, L. B.; RODRIGUES, M. A. S. (2015). **Water quality assessment of the Sinos River – RS, Brazil.** Brazilian Journal of Biology 75(4):S62-S67.

SUHETT, A. L.; AMADO, A. M.; ENRICH, A. P.; ESTEVES, F. A.; FARJALLA, V. F. (2007). **Seasonal changes of dissolved organic carbon photo-oxidation rates in a tropical humic lagoon: the role of rainfall as a major regulator.** Canadian Journal Of Fisheries And Aquatic Sciences , 64(9): 1266-1272.

- TANG, J. & JOHANNESSON, K. H. (2003). **Speciation of rare earth elements in natural terrestrial waters: Assessing the role of dissolved organic matter from the modeling approach.** *Geochimica et Cosmochimica Acta* 67:2321-2339.
- TEIXEIRA, J. R. J. (2010). **Sazonalidade hidroquímica e transporte de materiais dissolvidos no delta da Bacia do Rio Paraíba do Sul, Campos dos Goytacazes, RJ, Brasil (2008 – 2009).** *Boletim do Observatório Ambiental Alberto Ribeiro Lamego, Campos dos Goytacazes/RJ* 4(2): 205-218.
- TEIXEIRA, J. R. J. (2012). **Hidroquímica e transporte de materiais particulados e dissolvidos na saída da bacia do rio Paraíba do Sul, RJ.** Monografia (Ciências Biológicas) – Campos dos Goytacazes – RJ, Universidade Estadual do Norte Fluminense – UENF, 58p.
- TOWNSEND, C. R.; BEGON, M.; HARPER, J. L. (2010). **Fundamentos em Ecologia.** Editora Artmed, Porto Alegre. 576p.
- TRACANNA, B. C.; MARCO, S. N. M.; TABOADA, M. A.; MIRANDE, V.; GULTEMIRIAN, M. L.; ISASMENDI, S. C. (2014). **Assessment of the physicochemical variables of a subtropical reservoir in the northwest of Argentina.** *Acta Limnologica Brasiliensia* 26(4):367-380.
- TRÁNSITO, J. A. S.; VÉLEZ, O. P.; SPÍNOLA, A. G.; REYES, F. G.; SÁENZ, E. M. (2012). **Efecto de la calidad de agua del acuífero Valle de Guadalupe en la salinidad de suelos agrícolas.** *Revista Mexicana de Ciencias Agrícolas* 3(1): 79-95.
- TUNDISI, J. G. & TUNDISI, T. M. (2008). **Limnologia.** Editora Oficina de Textos, São Paulo. 632p.
- UNCLES R.J., EASTON A.E., GRIFFITHIS M.C., HARRIS C., HOWLAND, R.J.M., JOINT I., KING R.S., MORRIS A.W.; PLUMMER, D.H. (1998). **Concentrations of suspended chlorophyll in the tidal Yorkshire Ouse and Humber Estuary.** *The Science of the Total Environment* 210/211: 367-375.
- UN WWDR3 - The United Nations World Water Development Report. (2009). **Water in a Changing World.** Paris. 429p.

- UN WWDR4 - The United Nations World Water Development Report. (2012). **Managing Water under Uncertainty and Risk**. Paris. 909p.
- UN WWDR5 - The United Nations World Water Development Report. (2014). **Water and Energy**. Paris. 230p.
- WWAP (United Nations World Water Assessment Programme). (2015). **The United Nations World Water Development Report 2015: Water for a Sustainable World**. Paris. 139p.
- VAN DER LAAN, M.; ANTWERPEN, R.; BRISTOW, K. L. (2012). **River water quality in the northern sugarcane-producing regions of South Africa and implications for irrigation: a scoping study**. Water SA 38: 87-96.
- VERONEZ, B. P. (2011). **Análise da influência da precipitação pluviométrica e do uso do solo sobre a qualidade da água em microbacias hidrográficas no nordeste paraense, Amazônia Oriental**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) – Universidade Federal do Espírito Santo (UFES). 174p.
- VREDE, T.; DOBBERFUHL, D. R.; KOOIJMAN, S.; ELSER, J. J. (2004). **Fundamental connections among organism C:N:P stoichiometry, macromolecular composition, and growth**. Ecology 85: 1217– 1229.
- WETZEL, R. G. (1992). **Gradient-dominated ecosystems: sources and regulatory functions of dissolved organic matter in freshwater ecosystems**. Hydrobiologia 229(1): 181-198.
- ZILLMER, T. A.; VARELLA, R. F.; ROSSETE, A. N. (2007). Avaliação de algumas características físico-químicas da água do Ribeirão Salgadinho, Nova Xavantina – MT. Holos Environment 7(2): 123-128.