NUTRIENTES (N E P) NA BACIA HIDROGRÁFICA DO RIO MURIAÉ, AFLUENTE DO RIO PARAÍBA DO SUL, EM UM PERÍODO ATÍPICO DE SECA

LÍVIA PITA CORRÊA

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO NORTE FLUMINENSE DARCY RIBEIRO

CAMPOS DOS GOYTACAZES - RJ

MAIO - 2021

FICHA CATALOGRÁFICA

UENF - Bibliotecas Elaborada com os dados fornecidos pela autora.

C824 Corrêa, Lívia Pita.

NUTRIENTES (N E P) NA BACIA HIDROGRÁFICA DO RIO MURIAÉ, AFLUENTE DO RIO PARAÍBA DO SUL, EM UM PERÍODO ATÍPICO DE SECA / Lívia Pita Corrêa. - Campos dos Goytacazes, RJ, 2021.

79 f

Bibliografia: 65 - 74.

Dissertação (Mestrado em Ecologia e Recursos Naturais) - Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, Centro de Biociências e Biotecnologia, 2021.

Orientadora: Marina Satika Suzuki.

1. Nutrientes. 2. Rio Muriaé. 3. Saneamento urbano. I. Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro. II. Título.

CDD - 577

NUTRIENTES (N E P) NA BACIA HIDROGRÁFICA DO RIO MURIAÉ, AFLUENTE DO RIO PARAÍBA DO SUL, EM UM PERÍODO ATÍPICO DE SECA

LÍVIA PITA CORRÊA

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

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Marina Satika Suzuki

Coorientadora: Profa. Dra. Cristina Maria Magalhães de Souza*

In memoriam*

CAMPOS DOS GOYTACAZES – RJ MAIO - 2021

NUTRIENTES (N E P) NA BACIA HIDROGRÁFICA DO RIO MURIAÉ, AFLUENTE DO RIO PARAÍBA DO SUL, EM UM PERÍODO ATÍPICO DE SECA

LÍVIA PITA CORRÊA

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

Aprovada em 27 de maio de 2021.	
Comissão examinadora: CLLCC	
Prof. Dr. Álvaro Ramon Coelho Ovalle – UENF	
Prof. Dr. Marcos Sarmet Moreira Barros Salomão – UENF	
Prof. Dr. Paulo Ricardo Petter Medeiros - UFAL	
Profa. Dra Marina Satika Suzuki – Orientadora – UENF	

'Dedico este trabalho aos meus amados pais, Nilda Lopes Pita e João Izídio Nuss Corrêa.'

AGRADECIMENTOS

Em especial aos meus amados pais, que sempre estiveram ao meu lado me apoiando, por terem sempre acreditado no meu potencial, por todo incentivo e investimento para que eu chegasse até aqui, a eles, meu eterno amor e gratidão.

Ao meu companheiro, amigo e namorado Leonardo Tomazzi, por todo incentivo, carinho e atenção. Obrigada por estar sempre ao meu lado nos momentos difíceis, por me ajudar com os mapas, seu apoio foi muito importante.

A professora Marina Satika Suzuki por ter me orientado, pelo apoio na produção deste projeto, por todo conhecimento compartilhado e paciência durante todo o processo.

In memoriam a professora Cristina Maria Magalhães de Souza por ter me coorientado, por todo incentivo e apoio nos momentos difíceis. Seus ensinamentos sempre estarão vivos em minha memória.

Aos técnicos do LCA - Bráulio Cherene, Marcelo Almeida e Alcemi Viana pela colaboração nas análises laboratoriais e nas coletas de campo.

Aos amigos e colegas do LCA - Edson Stellet, Letícia Souza, Gabrielly Leonardo e Amanda Tavares, agradeço imensamente pelo apoio nas coletas de campo e análises laboratoriais. Ao Ralph Stellet, Daniele Carvalho, Layra Oliveira, Luíza Nascimento, Paula Chagas, Camila Costa e Amanda Machado, agradeço por todos momentos de descontração, sem vocês teria sido muito mais difícil.

A Elizabeth Costa secretária da coordenação acadêmica da Pós-graduação, por toda atenção e incentivo prestado.

A Rafaela Lima minha professora de inglês, pela atenção e ajuda prestada.

A todos do LCA, do CBB e da UENF - funcionários, técnicos, alunos de graduação e pós-graduação, e professores - o meu sincero agradecimento pela participação positiva nesta importante etapa da minha vida.

À CAPES pelo apoio financeiro concedido.

SUMÁRIO

L	ista de F	Figuras	viii
R	lesumo .		. xvii
Α	\bstract.		xviii
1	. Introd	dução	1
2	. Justif	ficativa	5
3	. Hipót	tese	5
4	. Objet	tivos	5
5	. Metod	dologia	6
	5.1. Á	rea de Estudo	6
	5.5.1.	A Bacia Hidrográfica do Rio Muriaé	6
	5.5.1.2.	Rede Hidrográfica	8
	5.5.1.3.	Topografia	9
	5.5.1.4.	Aspectos Geológicos, Pedológicos e da Vegetação	11
	5.5.1.5.	Caracterização Climática da Bacia	14
	5.5.1.6.	Principais Impactos Ambientais	15
	5.2. A	mostragem e Medição in situ	20
	5.3. P	Procedimentos analíticos	23
	5.4. V	azão e Fluxos de Massa	24
	5.5. A	nálises Químicas	25
	5.6. T	ratamento Estatístico	26

6.	Re	sultados e Discussão	27
	6.1.	Parâmetros físico-químicos	27
	6.2.	Nutrientes	36
	6.3.	Vazão e fluxos de Massa	45
	6.4.	Comparação com dados da ANA	50
	6.4	.1. Parâmetros físico-químicos	50
	6.4	.2. Nutrientes	56
7.	Со	nclusões	63
Re	eferê	ncias Bibliográficas	65
Ar	nexo	s	75
		o 1- Pontos de amostragem de material dissolvido e particulado em susp das físico-químicas e hidrológicas do presente estudo	
		o 2- Pontos de amostragem de material dissolvido e particulado em susp das físico-químicas e hidrológicas da Agência Nacional de Águas (ANA).	
		o 3- Valor de Na+ (sódio), Ca²+ (cálcio), K+ (potássio) e Mg²+ (magnésio) no mostragem 7 no rio Muriaé, no município de Cardoso Moreira/RJ	
	Muria	to 4- Valor de Na+ (sódio), Ca ²⁺ (cálcio), K+ (potássio) e Mg ²⁺ (magnésic aé nos Pontos de amostragem 1, 2, 3, 4, 5 e 6, no rio Glória Ponto de amo o Carangola Ponto de amostragem II em setembro/2019	stragem

Lista de Figuras

Figura 1. Mapa da Bacia hidrográfica do rio Muriaé7
Figura 2. Mapa de Hidrografia da Bacia Hidrográfica do rio Muriaé9
Figura 3. Mapa Topográfico da Bacia Hidrográfica do rio Muriaé10
Figura 4. Mapa de Geologia da Bacia Hirográfica do rio Muriaé11
Figura 5. Mapa da Classe de solos da Bacia Hidrográfica do rio Muriaé13
Figura 6. Mapa de vegetação da Bacia Hidrográfica do rio Muriaé14
Figura 7. Localização dos Pontos de amostragem23
Figura 8. Precipitação anual em Muriaé/MG (montante do rio Muriaé) e em Campos dos Goytacazes/RJ (foz do rio Muriaé)28
Figura 9. Variação mensal da vazão do rio Muriaé no Ponto de amostragem 7, no rio Muriaé, no município de Cardoso Moreira entre dezembro de 2018 a novembro de 2019.
Figura 10. Mediana da baixa, média e alta vazão nos Pontos de amostragem de Patrocínio do Muriaé/MG, Itaperuna/RJ, Cardoso Moreira/RJ dados da ANA (2020) no rio Muriaé, e Ponto de amostragem 7 (presente estudo) no rio Muriaé, no município de Cardoso Moreira/RJ
Figura 11. Boxplot da temp. (temperatura) nos Pontos de amostragem da ANA no rio Muriaé nos anos de (2009, 2008, 1997, 1996, 1995, 1994, 1993 e 1992) comparados aos dados obtidos no presente estudo, Ponto de amostragem 7 (dezembro/2018 a novembro/2019), no rio Muriaé, município de Cardoso Moreira/RJ
Figura 12. Boxplot do pH nos Pontos de amostragem da ANA no rio Muriaé nos anos de (2009, 2008, 1997, 1996, 1995, 1994, 1993 e 1992) comparados aos dados obtidos no presente estudo, Ponto de amostragem 7 (dezembro/2018 a novembro/2019), no rio Muriaé, município de Cardoso Moreira/RJ

Figura 13. Boxplot da C.E. (condutividade elétrica) nos Pontos de amostragem da ANA no rio Muriaé nos anos de (2009, 2008, 1997, 1996, 1995, 1994, 1993 e 1992)
comparados aos dados obtidos no presente estudo, Ponto de amostragem 7
(dezembro/2018 a novembro/2019), no rio Muriaé, município de Cardoso Moreira/RJ. 54
Figura 14. Boxplot do OD (oxigênio dissolvido) nos Pontos de amostragem da ANA no rio
Muriaé nos anos de (2009, 2008, 1997, 1996, 1995, 1994, 1993 e 1992) comparados aos dados obtidos no presente estudo, Ponto de amostragem 7 (dezembro/2018 a
novembro/2019), no rio Muriaé, município de Cardoso Moreira/RJ55
Figura 15. Boxplot do MPS (material particulado em suspensão) nos Pontos de
amostragem da ANA no rio Muriaé nos anos de (2009, 2008, 1997, 1996, 1995, 1994,
1993 e 1992) comparados aos dados obtidos no presente estudo, Ponto de amostragem
7 (dezembro/2018 a novembro/2019), no rio Muriaé, município de Cardoso Moreira/RJ56
Figura 16. Boxplot dos valores de N-NO ₂ - (nitrito) nos Pontos de amostragem da ANA no
rio Muriaé nos anos de (2009, 2008, 1997, 1996, 1995, 1994, 1993 e 1992) comparados
aos dados obtidos no presente estudo, Ponto de amostragem 7 (dezembro/2018 a
novembro/2019), no rio Muriaé, município de Cardoso Moreira/RJ58
Figura 17. Boxplot dos valores de N-NO ₃ - (nitrato) nos Pontos de amostragem da ANA no
rio Muriaé nos anos de (2009, 2008, 1997, 1996, 1995, 1994, 1993 e 1992) comparados
aos dados obtidos no presente estudo, Ponto de amostragem 7 (dezembro/2018 a novembro/2019), no rio Muriaé, município de Cardoso Moreira/RJ59
Figura 18. Boxplot dos valores de N-NH ₄ + (nitrogênio amoniacal) nos Pontos de
amostragem da ANA no rio Muriaé nos anos de (2009, 2008, 1997, 1996, 1995, 1994,
1993 e 1992) comparados aos dados obtidos no presente estudo, Ponto de amostragem
7 (dezembro/2018 a novembro/2019), no rio Muriaé, município de Cardoso Moreira/RJ.
60

Figura 19. Boxplot dos valores de N-total (nitrogênio total) nos Pontos de amostragem da ANA no rio Muriaé nos anos de (2009, 2008, 1997, 1996, 1995, 1994, 1993 e 1992)

comparados aos dados obtidos no presente estudo, Ponto de amostragem 7 (dezembro/2018 a novembro/2019), no rio Muriaé, município de Cardoso Moreira/RJ. 61 Figura 20. Boxplot dos valores de P-total (fósforo total) nos Pontos de amostragem da ANA no rio Muriaé nos anos de (2009, 2008, 1997, 1996, 1995, 1994, 1993 e 1992) comparados aos dados obtidos no presente estudo, Ponto de amostragem 7 (dezembro/2018 a novembro/2019), no rio Muriaé, município de Cardoso Moreira/RJ. 62

Lista de Tabelas

Tabela 1. Dados dos índices de atendimento dos efluentes domésticos das sedes
urbanas banhadas pelo rio Muriaé16
Tabela 2. Dados de vazão dos efluentes domésticos das sedes urbanas banhadas pelo
rio Muriaé16
Tabela 3. Parâmetros de qualidade da água (IQA)17
Tabela 4. Faixa de IQA utilizada18
Tabela 5. Desenvolvimento do IQA (2017 – 1º sem 2019)18
Tabela 6. Dados da área de seção dos Pontos de amostragem21
Tabela 7. Pontos de amostragem do presente estudo22
Tabela 8. Pontos de amostragem da Agência Nacional de Águas (ANA)22
Tabela 9. Valor dos parâmetros físico químicos no Ponto de amostragem 7 no rio Muriaé,
no município de Cardoso Moreira/RJ30
Tabela 10. Valor dos parâmetros físico-químicos no rio Muriaé Pontos de amostragem:
1, 2, 3, 4, 5 e 6, no rio Glória Ponto de amostragem I, e no rio Carangola ponto de amostragem II, em setembro/201933
Tabela 11. Valor de N-NO ₂ - (nitrito), N-NO ₃ - (nitrato), N-NH ₄ + (nitrogênio amoniacal), N-
NID (nitrogênio inorgânico dissolvido), N-total (nitrogênio total), COD (carbono orgânico
dissolvido), P-PO ₄ 3- (ortofosfato) e P-total (fósforo total), no Pontos de amostragem 7 no rio Muriaé, no município de Cardoso Moreira/RJ37
Tabela 12. Valor de SiO ₂ (silicato reativo dissolvido) e Cl ⁻ (íon cloreto), no Pontos de
amostragem 7 no rio Muriaé, no município de Cardoso Moreira/RJ37
Tabela 13. Valor de N-NO ₂ - (nitrito), N-NO ₃ - (nitrato), N-NH ₄ + (nitrogênio amoniacal), N-NH ₄ - (nitrogênio amoniacal), N-NH ₄
NID (nitrogênio inorgânico dissolvido), N-total (nitrogênio total), COD (carbono orgânico

amostragem 1, 2, 3, 4, 5 e 6, no rio Glória ponto de amostragem I, e no rio Carangola ponto de amostragem II, em setembro/201941
Tabela 14. Valor de SiO ₂ (silicato reativo dissolvido), Cl ⁻ (íon cloreto) no rio Muriaé nos Pontos de amostragem 1, 2, 3, 4, 5 e 6, no rio Glória ponto de amostragem I, e no rio Carangola ponto de amostragem II, em setembro/201942
Tabela 15. Vazões mensais e fluxos de massa entre dezembro/2018 e novembro/2019, MPS (material particulado em suspensão) e COD (carbono orgânico dissolvido), no ponto de amostragem 7 no rio Muriaé, no município de Cardoso Moreira/RJ45
Tabela 16. Fluxos de massa de nutrientes entre dezembro/2018 e novembro/2019, no ponto de amostragem 7 no rio Muriaé, no município de Cardoso Moreira/RJ46
Tabela 17. Vazões e fluxos de massa no ponto de amostragem 7, trabalho realizado por Figueiredo (1999), entre outubro/1997 a janeiro/1998 em período de baixa, média e alta vazão, no ponto de amostragem 7 no rio Muriaé, no município de Cardoso Moreira/RJ.
Tabela 18. Vazões mensais e fluxos de massa no rio Muriaé Pontos de amostragem: 1, 2, 3, 4, 5 e 6, no rio Glória Ponto de amostragem I, e no rio Carangola Ponto de amostragem II, em setembro/201949
Tabela 19. Fluxos de massa de nutrientes no rio Muriaé Pontos de amostragem: 1, 2, 3, 4, 5 e 6, no rio Glória Ponto de amostragem I, e no rio Carangola ponto de amostragem II, em setembro/201949
Tabela 20. Mediana dos parâmetros físico-químicos dos Pontos de amostragem da ANA no rio Muriaé e do Ponto de amostragem 7 (presente estudo) no rio Muriaé, no município de Cardoso Moreira/RJ51
Tabela 21. Mediana de N-NO2- (nitrito), N-NO3- (nitrato), N-NH4+ (nitrogênio amoniacal), N-total (nitrogênio total) e P-total (fósforo total) nos Pontos de amostragem da ANA e no

Ponto de	amostragem	7	(presente	estudo)	no	rio	Muriaé,	no	município	de	Cardoso
Moreira/R	.J										57

Lista de Abreviaturas

ANA - Agência Nacional de Águas

C.E. - Condutividade Elétrica

C.M. – Cardoso Moreira

C₆H₈O₆ – Ácido Ascórbico

Ca²⁺ - Cálcio

CI⁻ - íon Cloreto

CO₂ - Dióxido de Carbono

CO₃²⁻ - Carbonato

COD - Carbono Orgânico Dissolvido

CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente

DBO - Demanda Bioquímica de Oxigênio

ETE - Estação de Tratamento de Efluentes

H₂C₂O₄ - Ácido Oxálico

H₂SO₄ - Ácido Sulfúrico

H₃PO₄ - Ácido Fosfórico

HCI - Ácido Clorídrico

ITA. - Itaperuna

IQA - Índice de Qualidade das Águas

K+ - Potássio

KOH - lodeto de Potássio

K₂S₂O₂ - Persulfato de Potássio

LCA - Laboratório de Ciências Ambientais

Mg²⁺ - Magnésio

MnSO₄ – Sulfato Manganoso

MPS - Material Particulado em Suspensão

N - Nitrogênio

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

N-NH₄+ - Amônio

N-NO₂ - Nitrito

N-NO₃ - Nitrato

N-total – Nitrogênio Total

Na+ - Sódio

Na₂CO₃ - Carbonato de Sódio

NaCI - Cloreto de Sódio

NaHCO₃ - Bicarbonato de Sódio

ND – Não possui dados

Nr – Nitrogênio reativo

(NH₄)₆Mo₇O₂₄ – Molibdato de Amônio

OD - Oxigênio Dissolvido

P – Fósforo

P-total – Fósforo total

P-PO₄³⁻ - Ortofosfato

P.M. – Patrocínio do Muriaé

pH - Potencial Hidrogeniônico

Resumo

O presente trabalho visou mensurar e verificar a variabilidade sazonal das condições físico-químicas e de nutrientes C, N e P na água do rio Muriaé, em sua porção mais próxima à foz no rio Paraíba do Sul, quantificando ainda o fluxo mensal de nutrientes. Para isso, foram realizadas amostragens mensais, entre dezembro de 2018 e novembro de 2019 no município de Cardoso Moreira/RJ. Adicionalmente, e um único período seco, em setembro de 2019, foram realizadas amostragens ao longo da rede hidrográfica do rio Muriaé, contabilizando oito Pontos de amostragem, dois nos principais afluentes, e a montante e jusante das principais cidades do rio Muriaé, de forma a observar a contribuição urbana para a carga de nutrientes. Os resultados mostram que os valores de vazão caracterizaram o período como atípico com valores muito baixos comparado a anos anteriores. Por outro lado, a falta de saneamento nos municípios da bacia resulta em incremento no aporte de efluentes não tratados, devido especialmente ao adensamento populacional urbano com o passar dos anos. Como consequência, a maior parte dos compostos nitrogenados aqui analisados apresentaram suas maiores concentrações no presente estudo comparado aos dados da ANA (2020) obtidos em anos anteriores. O fósforo total em grande parte das amostras ultrapassou os padrões estabelecido para uso consultiva da água pelo CONAMA (2005) para águas de Classe III chegando a um valor máximo de três vezes maior que o estabelecidos para águas de Classe III. Os elevados valores possivelmente estão relacionados à descarga de efluentes domésticos, uma vez que os baixos valores de precipitação pluviométrica não poderiam causar o escoamento superficial, lixiviação e percolação de compostos fosfatados dos solos da bacia. Ao analisar as amostras ao longo da rede hidrográfica do rio Muriaé, as que apresentaram as maiores concentrações para os nutrientes (N e P), foram as amostras coletadas a jusante das duas cidades com o maior contingente populacional da bacia, o que demonstra o impacto do adensamento urbano e a falta de saneamento na degradação da água do rio Muriaé.

Palavras-chave: Nutrientes. Rio Muriaé. Saneamento urbano.

Abstract

The present work aims to measure and verify the seasonal variability of physicochemical conditions and nutrients C, N, and P in the water of the Muriaé River, in its portion closest to the mouth of the Paraíba do Sul River, also quantifying the monthly flow of nutrients. For this reason, we took samples monthly between December 2018 and November 2019 in the city of Cardoso Moreira/RJ. Additionally, in September 2019, which consists of a particularly dry period, we also took samples along with the hydrographic network of the Muriaé river in eight sampling points. Two of them in the main tributaries, upstream and downstream of the main cities of the river, in a way to look at the urban contribution to nutrient load. The results show that the flow values characterized the period as atypical with low values compared to previous years. On the other hand, the lack of sanitation in the basin's cities increases the input of untreated effluents due to the densification of the urban population over the years. As a result, most of the nitrogen compounds analyzed present higher concentrations when compared to data from ANA (2020) obtained in previous years. The total phosphorus in most samples exceeded the standards established for consultative water use by CONAMA (2005) in Class III waters, reaching a maximum value of three times greater than those established in the class stablished. The high values are possibly related to the discharge of domestic effluents since the low rainfall values could not cause surface runoff, leaching, and percolation of phosphate compounds from the basin's soils. When analyzing the samples along the Muriaé river hydrographic network, the ones with the highest concentrations for nutrients (N and P) were the samples collected downstream of the two cities with the largest population contingent in the basin, which demonstrates the impact of urban density and the lack of sanitation in the water degradation of the Muriaé River.

Keywords: Nutrients. Muriaé River. Urban sanitation.

1. Introdução

A demanda por água doce tem crescido cada vez mais ao redor do mundo, seja para o abastecimento doméstico, industrial, produção de alimentos através da agricultura irrigada, demostrando a dependência das comunidades humanas por recursos hídricos (BORETTI & ROSA, 2019). Apesar de conter uma quantidade significativa de água no planeta, a porcentagem de água doce, que é a de principal uso para o ser humano, compreende apenas 0,01% da água da Terra, com lagos, reservatórios e rios cobrindo aproximadamente 2,3% da área global da superfície terrestre (REID et al., 2019).

Comparado a outros países, o Brasil apresenta uma disponibilidade hídrica favorável. No entanto, existe uma distribuição espacial desigual dos recursos hídricos no território brasileiro. Cerca de 80% de sua disponibilidade hídrica está concentrada na região hidrográfica amazônica, onde se encontra o menor contingente populacional (ANA, 2019).

Com o crescente aumento do processo de urbanização, as águas urbanas em países em desenvolvimento estão numa espécie de ciclo de contaminação tendo como principais problemas: a contaminação das fontes de abastecimento pelo desenvolvimento urbano e o despejo de efluentes sem tratamento nos rios, os quais em grande parte das cidades não possuem coleta ou tratamento de esgoto (TUNDISI *et al.*, 2015). No Brasil apenas 46,3% do esgoto doméstico é tratado, o que indica uma grande contaminação das águas dos rios brasileiros por efluentes domésticos (BRASIL, 2019).

A poluição ao longo dos rios tem como uma das fontes os pontos de descarga de águas residuais, os impactos se estendem às populações e aos ecossistemas a jusante, à medida que os poluentes são transportados através da calha do rio. A extensão dos impactos a jusante depende da capacidade de autolimpeza dos rios, via diluição pelo escoamento natural e degradação natural por micro-organismos (WEN & VAN DE GIESEN, 2017).

As atividades humanas têm alterado massivamente o ciclo do fósforo e do nitrogênio, essas alterações fazem com que haja maiores aportes dessas moléculas nos ambientes aquáticos, colaborando assim com processos de eutrofização, degradando a qualidade das águas e consequentemente causando perdas na biodiversidade (LIU *et al.*, 2016; CUI *et al.*, 2020).

O nitrogênio é uma das moléculas mais abundantes da natureza (STEIN & KLOTZ, 2016). As principais fontes para entrada de nitrogênio nos ecossistemas aquáticos continentais são a chuva, aporte orgânico e inorgânico de material alóctone, provenientes em sua maioria do ecossistema terrestre adjacente, e a fixação biológica (ESTEVES, 2011). A intervenção humana no ciclo biogeoquímico do nitrogênio se dá através das seguintes formas: combustão de combustíveis fósseis, aplicação de fertilizantes nitrogenados, cultivo de plantas fixadoras de nitrogênio e liberação de efluentes domésticos e industriais nos corpos d'água, sem tratamento prévio (SINGH et al., 2017).

A fixação global de nitrogênio reativo (Nr) provindo das atividades antropogênicas acelerou de 15,3 Tg N ano⁻¹ em 1910 para 187 Tg ano⁻¹ em 2005, e posteriormente para 210 Tg N ano⁻¹ em 2010 (QIN *et al.*, 2017). A fertilização agrícola e a combustão de combustível fóssil, adicionam aproximadamente 150 Tg ano⁻¹ de Nr à superfície terrestre (GREAVER *et al.*, 2016).

Em altas concentrações o N-NO₂-, N-NO₃- e N-NH₄+ em ecossistemas aquáticos, são consideradas substâncias tóxicas que podem causar graves consequências para a saúde humana e para as comunidades de água doce. Em casos extremos a ingestão de água com alto teor de N-NO₂- ou N-NO₃- pode levar à metahemoglobina, resultando em conversão excessiva de hemoglobina em metahemoglobina, incapaz de transportar oxigênio. Isto ocorre quando a hemoglobina é oxidada em uma velocidade maior que a capacidade enzimática normal para a redução da hemoglobina, tornando os indivíduos susceptíveis a um stress oxidativo e ocasionando retardo no desenvolvimento destes. O excesso, especialmente de formas reduzidas de nitrogênio inorgânico, pode levar também o risco de desenvolver certos tipos de câncer (RICHARDS *et al.*, 2021).

O fósforo nos ecossistemas aquáticos pode ter origem de fontes naturais e antrópicas. São fontes naturais do fósforo para os canais fluviais o intemperismo das rochas da bacia de drenagem, material particulado presente na atmosfera e o fosfato resultante da decomposição de organismos alóctones. Dentre os minerais fosfáticos a apatita é a que contém a maior concentração de fósforo na crosta terrestre. As fontes de fósforo de origem antrópica mais importantes são os efluentes domésticos e industriais, detergentes, fertilizantes agrícolas e material particulado de origem industrial, contido na atmosfera (MEKONNEN & HOEKSTRA, 2018).

As dinâmicas do fósforo e do nitrogênio no ambiente é importante para regular os ciclos de nutrientes nos ecossistemas, sendo parte integrante da avaliação da resiliência biológica contra as mudanças ambientais (GEORGE *et al.*, 2018). Com o crescimento populacional, a dinâmica do fósforo e do nitrogênio foi massivamente alterada pelas atividades humanas, proporcionando assim um aumento significativo na carga reativa de nitrogênio e fósforo para as bacias hidrográficas e seu fluxo ribeirinho subsequente para lagos e áreas costeiras (LIU *et al.*, 2016; HU *et al.*, 2020).

A bacia hidrográfica do rio Muriaé, tem como principais impactos a falta de tratamento de efluentes provenientes do esgoto doméstico e a degradação da cobertura vegetal, o que implica no carreamento de sedimentos para as calhas dos cursos d'água. Por sua vez, a população rural e urbana inserida na bacia hidrográfica do rio Muriaé, necessitam de suas águas para o abastecimento público, irrigação e pesca, e devido ao quadro de degradação ambiental decorrente do tipo de ocupação da bacia, torna-se fundamental o estudo deste sistema, enfocando-se na dinâmica dos compostos responsáveis pela qualidade de seus recursos hídricos (CEIVAP, 2019).

Alguns trabalhos e estudos foram realizados por universidades e órgãos governamentais com o intuito de realizar um levantamento da situação do rio Muriaé, segue um breve histórico de alguns trabalhos realizados:

- 1999 Seasonal variation of particulate heavy metals in the lower Paraíba do Sul River, RJ, Brazil.- Artigo (CARVALHO, et al., 1999);
- 1999 Transporte de carbono e nitrogênio no baixo Paraíba do Sul: fluxos e processos - Tese doutorado (FIGUEIREDO ,1999);
- 2001 Particulate heavy metal transport in the lower Paraíba do Sul River basin, southeastern, Brazil - Artigo (SALOMÃO, et al., 2001);
- 2005 Diagnóstico do meio físico da bacia hidrográfica do rio Muriaé
 Relatório da Embrapa (PRADO et al., 2005);
- 2005 Reservas renováveis e caracterização dos aquíferos fissurais do leste da Zona da Mata de Minas Gerais e adjacências - Artigo (GONÇALVES et al., 2005);
- 2006 Plano de recursos hídricos da bacia do Rio Paraíba do Sul resumo. caderno de ações bacia do rio Muriaé (CEIVAP, 2006);
- 2010 Avaliação conjunta das variáveis físicas e químicas e do uso do solo do rio Muriaé, município de Itaperuna, RJ – Artigo (GAMA et al., 2010);
- 2011 Carbon and Nitrogen in the Lower Basin of the Paraíba do Sul River, Southeastern Brazil: Element fluxes and biogeochemical processes – Artigo (FIGUEIREDO et al., 2011);
- 2012 Distribuição espacial de mercúrio total e elementar e suas interações com carbono orgânico, área superficial e distribuição granulométrica em sedimentos superficiais da bacia inferior do Rio Paraíba do Sul, RJ, Brasil – Artigo (ALMEIDA & SOUZA, 2012);
- 2017 Atlas esgotos: despoluição de bacias hidrográficas / Agência
 Nacional de Águas (ANA, 2017);
- 2018 Geoquímica de arsênio na bacia inferior do rio Paraíba do Sul
 Tese de doutorado (SOUZA, 2018);
- 2019 Relatório de Situação Bacia do Paraíba do Sul 2019 (CEIVAP, 2019).

2. Justificativa

O rio Muriaé é responsável pelo abastecimento público de grande parte das cidades e comunidades rurais inseridas em sua bacia, além de sua importância para o desenvolvimento agrícola. Entretanto, apresenta uma série de impactos, como por exemplo, o aporte de esgoto doméstico sem tratamento. 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 compostos responsáveis pela sua qualidade. Desta forma, torna-se possível maximizar a gestão deste recurso hídrico.

3. Hipótese

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

- Como resultado da falta de saneamento nos municípios, da pecuária extensiva e da degradação da cobertura vegetal, está ocorrendo o incremento na concentração do nitrogênio e fósforo na água da calha principal do rio Muriaé;
- Ocorre alteração no fluxo dos compostos dissolvidos e particulados relacionados ao regime de chuvas e ao fluxo basal.

4. Objetivos

O objetivo geral deste trabalho foi determinar as variações temporais das concentrações de nutrientes (N e P) na bacia hidrográfica do rio Muriaé, associado ao ciclo hidrológico (um ano) e ao crescimento demográfico da bacia (décadas).

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

- Mensurar e verificar a variação sazonal das condições físico-químicas da água do rio Muriaé, e os principais componentes orgânicos e inorgânicos dispersos na água;
- Quantificar o fluxo mensal de nutrientes e íons maiores dissolvidos na bacia inferior do rio Muriaé;
- Comparar os resultados obtidos neste trabalho com outros trabalhos semelhantes, como também aos dados fornecidos pela Agência Nacional de Águas (ANA), em anos anteriores na bacia hidrográfica do rio Muriaé.

5. Metodologia

5.1. Área de Estudo

5.5.1. A Bacia Hidrográfica do Rio Muriaé

5.5.1.1. Caracterização Geral da Bacia

A bacia hidrográfica do rio Muriaé, está localizada nos estados de Minas Gerais e Rio de Janeiro, o rio Muriaé é o último afluente do rio Paraíba do Sul, antes de sua foz no Oceano Atlântico. A população total da bacia hidrográfica do Rio Muriaé é de aproximadamente 440 mil pessoas, cerca de 45% de sua área de drenagem está localizada no Estado de Minas Gerais e 55% no Estado do Rio de Janeiro, a área total da bacia hidrográfica do rio Muriaé (Figura 1) é de 8.126km², no Estado do Rio de Janeiro, está localizada na Região Noroeste, entre as coordenadas 20°84' e 21°72' Sul e 41°33' e 42°25' Oeste (CPRM, 2020).

O rio Muriaé banha dois Estados e oito municípios, sendo eles: Miraí, Muriaé e Patrocínio do Muriaé, no Estado de Minas Gerais, e no Estado do Rio de Janeiro, Laje do Muriaé, Itaperuna, Italva, Cardoso Moreira e Campos dos Goytacazes (GAMA, 2010).

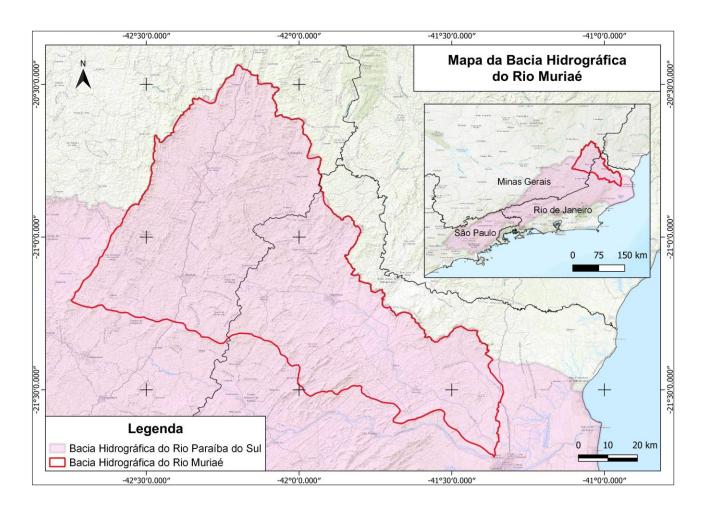


Figura 1. Mapa da Bacia hidrográfica do rio Muriaé.

Fonte: Própria autora, através do banco de dados de georreferenciamento da ANA, 2021b.

5.5.1.2. Rede Hidrográfica

O rio Muriaé (Figura 2) surge da confluência dos rios Bom Sucesso e Samambaia, cujas nascentes estão localizadas no município de Miraí a 900 m de altitude. Na Serra das Pedras, derivação da Mantiqueira, o rio Muriaé recebe seu nome quando se encontra com o rio Santo Antônio, a 300 m de altitude. A cerca de 5 km a jusante da cidade de Muriaé recebe o rio Glória, seguindo para leste e recebendo as águas de outro importante afluente, o rio Carangola (CEIVAP, 2019).

O rio Carangola (Figura 2) é o afluente de maior vazão do rio Muriaé, sua desembocadura ocorre na cidade de Itaperuna, sendo este um rio federativo que possui sua nascente no município de Orizânia em Minas Gerais, e de sua nascente até sua foz, o rio Carangola transcorre por sete municípios sendo eles: Orizânia, Divino, Carangola, Farialêmos e Tombos, no estado de Minas Gerais, e Porciúncula, Natividade e Itaperuna, no estado do Rio de Janeiro. O rio Carangola apresenta os mesmos problemas de assoreamento e poluição enfrentados pelo rio Muriaé (PRADO et al., 2005; MELO et al., 2006).

O segundo maior afluente do rio Muriaé é o rio Glória (Figura 2) que tem sua nascente na Serra do Brigadeiro, nos contrafortes da Serra Geral, estado de Minas Gerais. Um dos principais impactos antrópicos, é o despejo de esgotos domésticos no leito do rio, o rio Glória banha dois aglomerados urbanos de relevância, Itamuri na margem direita e Patrimônio dos Carneiros na margem esquerda. Estas pequenas localidades apresentam juntas uma população de aproximadamente 1.500 habitantes, que lançam seus esgotos em fossas, ocorrendo também despejo sanitário direto, "in natura". O rio Glória também possui uma Pequena Central Hidrelétrica cuja capacidade instalada outorgada pela Agência Nacional de Energia Elétrica é de 13,8 MW, e em estudos realizado pela mesma, a respeito da qualidade da água, de 2011 a 2013 apresentou, em geral, padrões de enquadramento considerados "bons" para as águas do rio Glória. Contudo, foi ressaltada a presença de índices "médios" e uma amostragem que se enquadrou em "ruim". Tais registros foram associados às elevadas concentrações de fósforo e *Escherichia coli* nesses

pontos. Esses dois parâmetros foram atribuídos ao lançamento do esgoto doméstico, à presença de granjas e a uma suinocultura instalada às margens do reservatório (GERAIS, 2020).

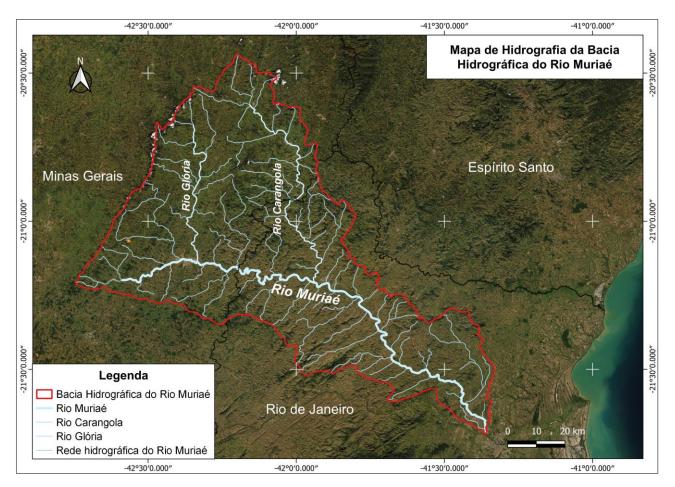


Figura 2. Mapa de Hidrografia da Bacia Hidrográfica do rio Muriaé.

Fonte: Própria autora, através do banco de dados de georreferenciamento da ANA, 2021b.

5.5.1.3. Topografia

No Estado de Minas Gerais a bacia hidrográfica do rio Muriaé (Figura 3) apresenta uma topografia marcada por relevos acidentados podendo chegar até 1.949 metros de altitude e várzeas extensas que concentram principalmente as

atividades agropecuárias. Já no estado do Rio de Janeiro, a partir de Italva até sua foz no rio Paraíba do Sul, esta, compreende-se em uma região plana em que grande parte é inundada nas grandes cheias, tendo como cultura predominante a cana-deaçúcar (CEIVAP, 2019; INPE, 2021).

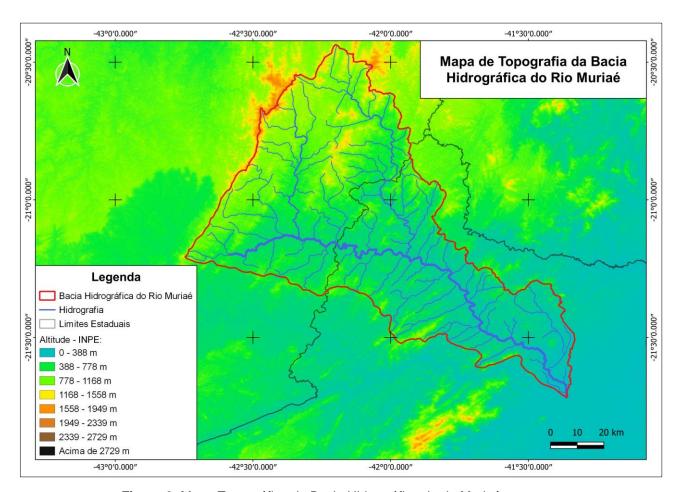


Figura 3. Mapa Topográfico da Bacia Hidrográfica do rio Muriaé.

Fonte: Própria autora através do banco de dados de georreferenciamento da ANA, 2021b e do INPE, 2021.

5.5.1.4. Aspectos Geológicos, Pedológicos e da Vegetação

A respeito da geologia da bacia hidrográfica do rio Muriaé (Figura 4) em sua litologia predomina o Gnaisse milonítico, Metamarga e a Granada gnaisse, tendo como rochas predominantes nesta bacia, as metamórficas e ígneas na porção oeste, na porção leste há a presença de rochas sedimentares e na porção sudeste da bacia, próximo a desembocadura no rio Paraíba do sul, há a presença de material superficial, como demostra na litologia: areia, argila, silte e cascalho (CEIVAP, 2014; CPRM, 2021).

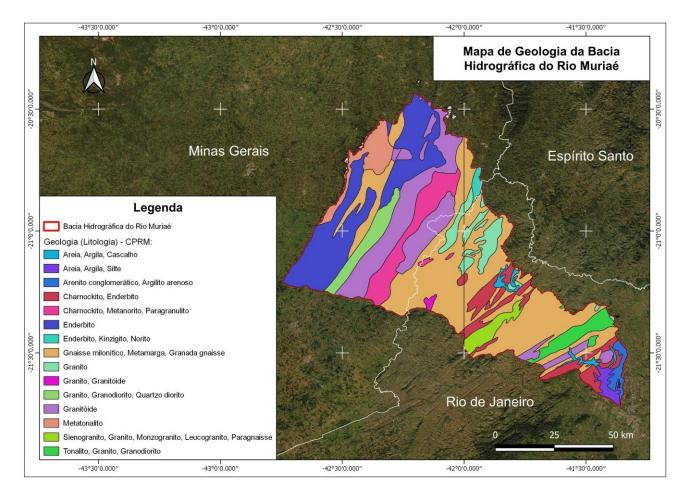


Figura 4. Mapa de Geologia da Bacia Hirográfica do rio Muriaé

Fonte: Própria autora através do banco de dados de georreferenciamento da CPRM, 2021.

A bacia hidrográfica do rio Muriaé (Figura 5) apresenta Latossolos Vermelho-Amarelos na maior parte do território mineiro, abrangendo uma parte da divisa do estado do Rio de Janeiro com Minas Gerais. A região Norte-Noroeste Fluminense do Estado do Rio de Janeiro consiste numa vasta depressão interplanáltica, alternada com alinhamentos serranos escalonados, onde predominam os solos das classes: Argissolos Vermelho-Amarelos, Vermelhos e Amarelos. As feições geomorfológicas "Mar de Morros, Morrotes e Morros baixos", em geral, apresentam Argissolos Vermelho-Amarelos e Vermelho-Escuros eutróficos, com moderada fertilidade natural. Porém, apresentam deficiência hídrica prolongada e o relevo movimentado constituindo em fatores limitantes às atividades agrícolas. Nas colinas baixas e nos tabuleiros relacionados à formação Barreiras, há ocorrência de Argilossolos Amarelo, de reação bastante ácida e fertilidade natural baixa. No baixo Muriaé ocorre a presença de Neossolos Flúvicos salinos inadequados para agricultura (PRADO et al., 2005; EMBRAPA, 2021).

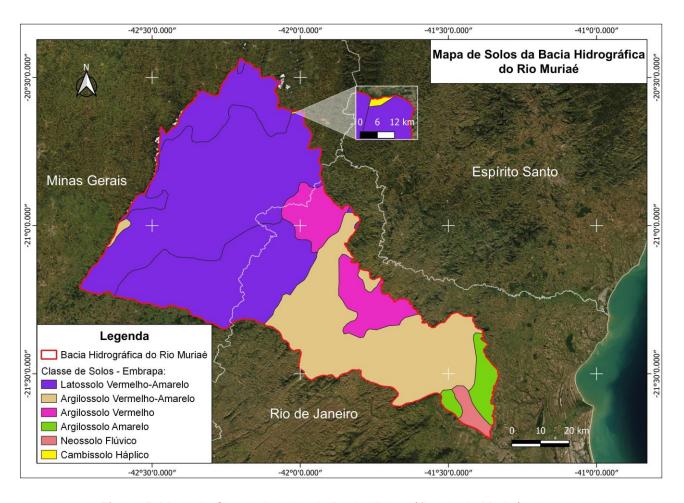


Figura 5. Mapa da Classe de solos da Bacia Hidrográfica do rio Muriaé.

Fonte: Própria autora através do banco de dados de georreferenciamento da EMBRAPA, 2021.

A vegetação predominante na bacia hidrográfica do rio Muriaé é a Floresta Estacional Semidecidual, e no baixo Muriaé ocorrem as Áreas de Formações Pioneiras (Figura 6).

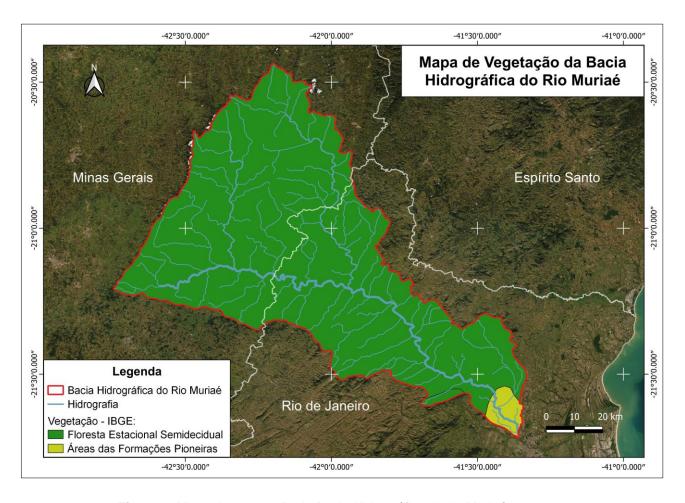


Figura 6. Mapa de vegetação da Bacia Hidrográfica do rio Muriaé.

Fonte: Própria autora através do banco de dados de georreferenciamento da ANA, 2021b e do IBGE, 2021.

5.5.1.5. Caracterização Climática da Bacia

O rio Muriaé apresenta uma vazão média anual de 90 m³.s⁻¹. Esta vazão é considerada baixa, devido às reduzidas descargas que ocorrem durante a estiagem, atingindo 30 m³.s⁻¹, sua bacia possui uma precipitação média anual de 950 a 1500 mm (CPRM, 2020). A tipologia climática da bacia hidrográfica do rio Muriaé, é *AW*, cujas características são típicas de clima tropical chuvoso com inverno seco, quanto

às médias das temperaturas máximas, de janeiro a março, giram em torno de 32 a 33°C, enquanto as menores máximas acontecem nos meses de junho a agosto são de aproximadamente 27,5°C (PRADO *et al.*, 2005).

5.5.1.6. Principais Impactos Ambientais

Um dos principais impactos dessa bacia está relacionado ao saneamento ambiental, ou seja, à falta de tratamento dos efluentes provenientes dos esgotos domésticos, resultando em lançamento "in natura" de matérias orgânicas e coliformes fecais, com risco para a saúde pública da população da bacia (CEIVAP, 2019). A Tabela 1 destaca as sedes urbanas que são banhadas pelo Rio Muriaé, sendo possível observar que o índice de emissão de efluentes domésticos com coleta e com tratamento é de 0% em metade das cidades. Na Tabela 2 é possível observar o volume de efluentes domésticos que são despejados em litros por segundo pelas cidades banhadas pelo rio Muriaé, chegando a valores máximos sem tratamento de 151,4 L.s⁻¹ de um total de 164,4 L.s⁻¹.

Tabela 1. Dados dos índices de atendimento dos efluentes domésticos das sedes urbanas banhadas pelo rio Muriaé.

Fonte: Adaptado (ANA, 2021a).

Município	UF	População Urbana (2013)	Índice sem atendimento - sem Coleta e sem Tratamento (2013)	Índice de Atendimento por Solução Individual (2013)	Índice de Atendimento com Coleta e sem Tratamento (2013)	Índice de Atendimento com Coleta e com Tratamento (2013)
Muriaé	MG	97.940	1,6%	0,4%	65,3%	32,7%
Patrocínio do Muriaé	MG	4.521	8,3%	0,6%	91,1%	0,0%
Laje do Muriaé	RJ	5.560	17,0%	0,3%	82,7%	0,0%
Itaperuna	RJ	90.362	6,4%	1,6%	92,1%	0,0%
Italva	RJ	10.491	13,2%	2,4%	60,5%	24,0%
Cardoso Moreira	RJ	8.756	33,8%	6,6%	0,0%	59,7%

Tabela 2. Dados de vazão dos efluentes domésticos das sedes urbanas banhadas pelo rio Muriaé.

Fonte: Adaptado (ANA, 2021a).

Município	UF	Vazão - sem Coleta e sem Tratamento (L.s ⁻¹) (2013)	Vazão - Solução Individual (L.s ⁻¹) (2013)	Vazão - com Coleta e sem Tratamento (L.s ⁻¹) (2013)	Vazão - com Coleta e com Tratamento (L.s ⁻¹) (2013)	Vazão Total em 2013 (L.s ⁻¹)
Muriaé	MG	2,3	0,6	93,8	47,0	143,7
Patrocínio do Muriaé	MG	0,4	0,0	4,8	0,0	5,3
Laje do Muriaé	RJ	1,6	0,0	8,0	0,0	9,6
Itaperuna	RJ	10,5	2,6	151,4	0,0	164,4
Italva	RJ	2,9	0,5	13,2	5,2	21,9
Cardoso Moreira	RJ	6,3	1,2	0,0	11,2	18,8

Os parâmetros utilizados no cálculo do Índice de Qualidade das Águas (IQA) são, em sua maioria indicadores de contaminação causada pelo lançamento de

esgotos domésticos nos corpos hídricos (CEIVAP, 2019). O IQA é composto por nove parâmetros (Tabela 3), com seus respectivos pesos, que foram fixados em função da sua importância para a conformação global da qualidade da água. As Tabelas 4 e 5, respectivamente, mostram a faixa de IQA, e o desenvolvimento do IQA entre os anos de 2017 ao primeiro semestre de 2019 nos principais rios da bacia hidrográfica do rio Muriaé. Foi possível observar que a qualidade da água foi considerada razoável em grande parte das localidades, com apenas um indicador de boa qualidade no rio Carangola na localidade de Tombos em 2017, e dois indicadores de ruim qualidade no rio Muriaé em um Ponto de amostragem a jusante da sede urbana do município de Muriaé nos anos de 2017 e 2018.

Tabela 3. Parâmetros de qualidade da água (IQA)

Fonte: Adaptado (CEIVAP,2019).

Parâmetro de Qualidade da Água	Peso
Oxigênio Dissolvido (OD)	0,17
Coliformes Termotolerantes	0,15
Potencial Hidrogeniônico (pH)	0,12
Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO ₅ , 20)	0,10
Temperatura da Água	0,10
Nitrogênio Total	0,10
Fósforo Total	0,10
Turbidez	0,08
Resíduo Total	0,08

Tabela 4. Faixa de IQA utilizada.

Fonte: Adaptado (CEIVAP,2019).

Faixas de IQA utilizada	Avaliação de Qualidade da Água
91 - 100	Ótima
71 - 90	Boa
51 - 70	Razoável
26 - 50	Ruim
0 - 25	Péssima

Tabela 5. Desenvolvimento do IQA (2017 – 1º sem 2019).

Fonte: Adaptado (CEIVAP, 2019).

Localização	Município	IQA 2017	IQA 2018	IQA 1º sem/2019
Rio Glória	São Francisco da Glória	52,8	52,2	51,2
Rio Glória	Muriaé	65,7	58,7	66,1
Rio Carangola	Tombos	72,8	65,3	68,8
Rio Muriaé	Muriaé (Montante)	59,5	61,4	61,5
Rio Muriaé	Muriaé (Jusante)	46,7	48,6	51
Rio Muriaé	Patrocínio do Muriaé	60,7	57,1	64
Rio Muriaé	Laje do Muriaé	-	65,0	69,0
Rio Muriaé	Campos dos Goytacazes	-	69,2	69,8

Outro impacto que se destaca na bacia hidrográfica do rio Muriaé, é o elevado grau de desmatamento, a cabeceira de grande parte das sub bacias não apresentam florestas e a vegetação secundária possui uma pequena extensão. Entre os impactos negativos desse cenário de sub bacias desprotegidas está a erosão da terra e a rapidez do escoamento superficial, que agrava as inundações e as secas nessa bacia. Além disso, ressalta-se a acentuada diminuição de quantidade de água nos mananciais, nos períodos de estiagem, que já se tornou crítica em algumas áreas urbanas, bem como em várias regiões rurais onde a atividade agrícola sofre por escassez de água (CEIVAP, 2006).

Apesar dos períodos de escassez de água que a bacia hidrográfica do rio Muriaé tem enfrentado, esta, encontra-se em uma região que está sobre o Aquífero do Cristalino, que do ponto de vista geológico, apresenta um intenso falhamento (*Graben* do Paraíba), destacando-se os aquíferos fissurais. Este sistema hídrico está em equilíbrio com as águas superficiais, sendo bastante propício ao armazenamento de água. Desta forma, o mesmo controla o nível de base regional e é abastecido pela água que infiltra verticalmente nas áreas chamadas zonas de recarga, sendo de grande importância para a retenção de água nas bacias hidrográficas. Porém, como mencionado anteriormente, o desflorestamento das regiões de cabeceiras e as práticas agrícolas inadequadas estão reduzindo a infiltração, contribuindo para a situação de escassez de água (PRADO *et al.*, 2005).

Seguem alguns dos principais desastres ocorridos no rio Muriaé:

- No início de 1997 uma grande cheia trouxe grandes prejuízos aos municípios fluminenses. Os níveis de água ultrapassaram todos os registros anteriores, causando inundações catastróficas nas cidades de Patrocínio do Muriaé, Itaperuna e Cardoso Moreira (CEIVAP, 2006);
- Em 2007 houve o rompimento da barragem de rejeitos de mineração no município de Miraí/MG, lançando um volume de 2 milhões de metros cúbicos de lama, causando inundações e destruição em todas as cidades a jusante (CPRM, 2020);
- Os anos de 2008 e 2012 também foram caracterizados por grandes inundações, sendo que em 2012 o Governo Estadual do Rio de Janeiro decretou emergência em sete municípios do Norte e Noroeste Fluminense (CPRM, 2020).

5.2. Amostragem e Medição in situ

O período de amostragem do presente estudo ocorreu mensalmente de dezembro de 2018 a novembro de 2019, no rio Muriaé, no Ponto de amostragem 7 (Figura 7) no município de Cardoso Moreira/RJ, sobre uma ponte desativada, próximo à desembocadura no rio Paraíba do Sul na localidade denominada como Outeiro. As amostragens de água foram realizadas em um único ponto, sendo este o mais profundo da calha.

Além das amostragens realizadas em Outeiro, uma única amostragem foi realizada em período de seca, setembro de 2019, ao longo do rio Muriaé (Figura 7) no território fluminense e no território mineiro, contabilizando seis Pontos de amostragem e mais outros dois Pontos de amostragem que foram nos principais contribuintes do rio Muriaé, o rio Glória e o rio Carangola. A estratégia para localização dessas amostras foi coletar antes e depois das duas cidades mais populosas cuja sede urbana são banhadas pelo rio Muriaé, Muriaé/MG e Itaperuna/RJ. Outra estratégia foi coletar nos principais contribuintes do rio Muriaé, e por fim, coletar nas duas últimas cidades que são banhadas pelo rio em estudo, sendo as cidades de Italya/RJ e Cardoso Moreira/RJ.

Com a finalidade de avaliar se a qualidade da água do rio Muriaé vem se deteriorando com o passar dos anos, foram utilizados dados de amostras realizadas pela ANA (2020), entre os anos de 1992 e 2009, em três Pontos de amostragem ao longo do rio Muriaé. Na Figura 7, Tabela 7 e Tabela 8 é possível observar a localização dos Pontos de amostragem da ANA nos pontos marcados na cor amarela, os Pontos de amostragem do presente estudo em que foram feitas uma única amostragem estão marcados na cor laranja, e o ponto de amostragem do presente estudo em que foram feitas amostragens sazonais está marcado na cor vermelha.

Em cada Ponto de amostragem a seção do rio foi previamente dividida em determinadas seções de acordo com seu comprimento (Tabela 6), em cada uma

das seções foi medida sua profundidade, foi medido o fluxo da corrente em três seções, a medição da corrente foi feita 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 ponto do sistema fluvial.

Tabela 6. Dados da área de seção dos Pontos de amostragem

Ponto de amostragem	Data	Largura do rio (m)	Seções de medição de profundidade	Seções de medição de fluxo	Área da seção (m²)
1	setembro/2019	20	5	3	11,1
2	setembro/2019	20	5	3	30,5
3	setembro/2019	25	6	3	66,5
4	setembro/2019	70	10	3	117,5
5	setembro/2019	114	11	3	77
6	setembro/2019	109	10	3	45,9
7	setembro/2019	60	21	3	83,9
I	setembro/2019	25	6	3	35
II	setembro/2019	28	7	3	48,8

As amostras foram coletadas nos pontos mais profundos de cada ponte, utilizando um recipiente de vidro de aproximadamente 5 litros. Ao serem coletadas as amostras foram transferidas para duas garrafas de polietileno de 2 litros e acondicionadas em uma caixa térmica, para posterior análise em laboratório. Um balde de 7 litros foi utilizado para coletar água superficial para as seguintes medições em campo: pH, condutividade elétrica e temperatura. Estes parâmetros foram aferidos com os respectivos equipamentos portáteis, *in locu* (WTW pH 3110 e WTW Cond. 3110). Para determinação da concentração de oxigênio dissolvido através do método de Winkler foram utilizadas três garrafas volumétricas aferidas (de 55-60 mL) onde foram adicionadas as soluções de cloreto de manganês e iodeto de potássio alcalino para fixação do oxigênio, sendo acondicionadas e protegidas da luz solar em caixa de isopor para transporte ao laboratório.

Tabela 7. Pontos de amostragem do presente estudo.

Ponto de amostragem	Número de amostragens	Data	Rio	Localidade	Município
01	1	Setembro/2019	Muriaé	Muriaé Montante	Muriaé/MG
02	1	Setembro/2019	Muriaé	Muriaé Jusante	Muriaé/MG
03	1	Setembro/2019	Muriaé	Itaperuna montante	Itaperuna/RJ
04	1	Setembro/2019	Muriaé	Itaperuna jusante	Itaperuna/RJ
05	1	Setembro/2019	Muriaé	Italva	Italva/RJ
06	1	Setembro/2019	Muriaé	Cardoso Moreira	Cardoso Moreira/RJ
07	12	Dezembro/2018 a Novembro/2019	Muriaé	Outeiro	Cardoso Moreira/RJ
I	1	Setembro/2019	Glória	Muriaé	Muriaé/MG
II	1	Setembro/2019	Carangola	Itaperuna	Itaperuna/RJ

Tabela 8. Pontos de amostragem da Agência Nacional de Águas (ANA)

Ponto de amostragem	Rio	Localidade	Município
P.M.	Muriaé	Patrocínio do Muriaé	Patrocínio do Muriaé/MG
ITA.	Muriaé	Itaperuna	Itaperuna/RJ
C.M.	Muriaé	Cardoso Moreira	Cardoso Moreira/RJ

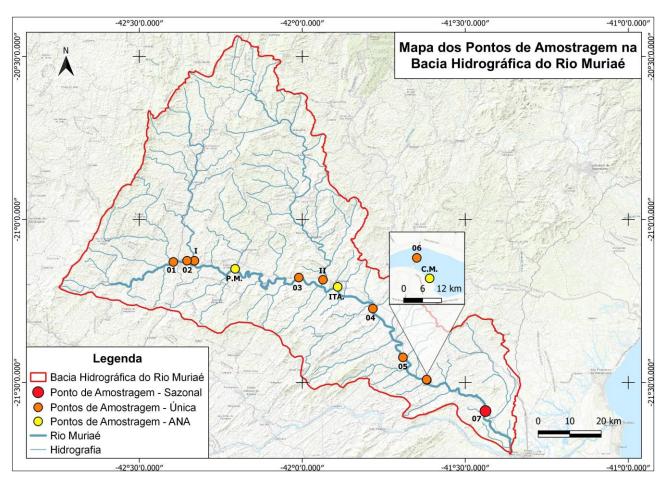


Figura 7. Localização dos Pontos de amostragem.

Fonte: Própria autora através do banco de dados de georreferenciamento da ANA, 2021b.

5.3. Procedimentos analíticos

Ao chegar ao laboratório, a alcalinidade total foi determinada imediatamente utilizando a água das garrafas de dois litros de polietileno, medida utilizando o titulador automático (Mettler DL 21), com HCl 0,1 N. A água dessa garrafa também foi utilizada para determinação do material particulado em suspensão (MPS) e filtração para posteriores determinações dos teores dos compostos dissolvidos.

A concentração do material particulado em suspensão (MPS) foi determinada por gravimetria, após filtração (~200mL) utilizando membranas de acetato de celulose de porosidade 0,45 µm, previamente pesadas. O filtrado foi descartado e

os filtros foram transportados para estufa para secagem e posterior pesagem. O cálculo do MPS foi feito através da diferença de peso do filtro com o MPS e do filtro sem o MPS, levando em consideração o volume filtrado em litros.

Para determinar a concentração do oxigênio dissolvido, primeiramente foi feita uma fixação em campo, adicionando sulfato manganoso (MnSO₄) e, em seguida, iodeto de potássio (KOH). Logo após a chegada em laboratório, foi utilizando o método de Winkler (GOLTERMAN *et al.*, 1978), realizando-se titulação com tiosulfato de sódio com o titulador automático Hydro-bios 715 Dosimat.

Mais uma filtração foi realizada, sendo essa com filtros de fibra de vidro (Whatman GF/F) o filtrado foi estocado a -20°C em frascos de polietileno de 70 mL para posterior determinação de silicato reativo dissolvido (SiO₂), compostos de nitrogênio, fósforo e macronutrientes (Na⁺, Ca²⁺, K⁺, Mg²⁺). Ainda utilizando esta amostra filtrada, 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 (COD). As amostras não filtradas foram colocadas em três garrafas de 100 mL e levadas ao freezer para posterior análise de nitrogênio e fósforo total.

É importante destacar que todos os procedimentos acima citados foram realizados em triplicatas, para haver uma maior confiabilidade aos dados.

5.4. Vazão e Fluxos de Massa

Para cada campanha de campo realizada a vazão foi calculada através do produto da velocidade da corrente pela área da secção transversal do rio (DE CARVALHO, 2008). O perfil transversal da calha fluvial para cálculo das áreas de secção no Ponto de amostragem 7 foi tomado anteriormente, no ano de 2017, através de levantamento batimétrico realizado por um projeto vinculado ao Laboratório de Ciências Ambientais – LCA/UENF (SOUZA, 2018). Os demais

Pontos de amostragem, as áreas de secção foram calculadas no mesmo momento da amostragem, setembro de 2019.

A partir dos resultados estimados para cada coleta, foi possível calcular os demais fluxos:

Fluxos diários (m³.dia-¹) = Vazão instantânea (m³.s-¹) x 60 x 60 x 24 Fluxos mensais (m³.mês-¹) = Fluxo diário (m³.dia-¹) x 30

Os Fluxos mensais das variáveis limnológicas foram calculados usando suas concentrações em mg. m³ e a vazão. Os valores foram expressos em toneladas (t) devido à grande quantidade de material transportado.

Fluxo mensal (t.mês⁻¹) = [variável limnológica (mg. m³)] x Fluxo mensal (m³)

Nas demais estações de coleta, as áreas de secção foram tomadas no mesmo momento da coleta, em setembro de 2019, e o cálculo do fluxo diário foi realizado como descrito acima.

5.5. Análises Químicas

As análises foram feitas em triplicatas, com rejeição de resultados que apresentaram coeficiente de variação acima de 10%.

A cromatografia de íons (Metrohm 861) foi utilizada para determinação das seguintes compostos; nitrito (N-NO $_2$ -), nitrato (N-NO $_3$ -), ortofosfato (PO $_4$ ³⁻) e íon cloreto (Cl⁻). As amostras para essas análises foram refiltradas no momento da determinação em acetato de celulose (porosidade de 0,2 μ M), e para determinação foi utilizado eluente preparado com carbonato de sódio (Na $_2$ CO $_3$) (3,2 μ M), bicarbonato de sódio (NaHCO3) (1,0 μ M) e ácido sulfúrico (H2SO4) (50 μ M).

O N-total foi avaliado após digestão com persulfato básico (CARMOUZE, 1994) e leitura em cromatografia de íons (Metrohm 861).

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.

O método espectrofotométrico em UV visível Shimadzu foi utilizado para determinação das concentrações de;

- Fósforo total (P-total), as amostras não filtradas, foram previamente submetidas à digestão com persulfato de potássio ácido (K₂S₂O₂ e H₂SO₄, respectivamente), com autoclave por 30 minutos a 1 atm. Após a digestão, foram adicionados ácido ascórbico (C₆H₈O₆) e molibdato de amônio ((NH₄)₆Mo₇O₂₄) e por fim foi feita a leitura a 885 nm por espectrofotometria (MENZEL; CORWIN, 1965).
- Silicato reativo dissolvido (SiO₂), 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.
- Amônio (N-NH₄+), foi determinado pelo método do indofenol, baseado na reação com fenol em penumbra, com leitura em espectrofotômetro a 630 nm (CARMOUZE, 1994).

5.6. Tratamento Estatístico

Através do programa RStudio 1.1.463, foi realizada a correlação não paramétrica (correlação de *Spearman*) (p<0,05) para verificar se existe variação dos materiais particulados e dissolvidos em função da vazão.

Também foi feita uma análise de variância não paramétrica, o teste de *Kruskal Wallis*. Seguido pelo teste *post-hoc Dunn* para comparações múltiplas (entre os Pontos de amostragem) a fim de detectar diferenças significativas entre as variáveis.

E para avaliar a distribuição empírica dos dados foram utilizados gráficos no modelo boxplot.

No Ponto de amostragem 7 foram realizadas amostragens mensais de dezembro de 2018 a novembro de 2019, totalizando um número de doze amostras. Ao longo da rede hidrográfica do rio Muriaé foram realizadas amostragens únicas em cada Ponto de amostragem, e como foram oito Pontos de amostragens diferentes, somam-se oito amostras sendo estas coletadas em setembro de 2019.

A utilização do tratamento estatístico não paramétrico se deu em função de que as amostras do estudo espacial não são independentes.

6. Resultados e Discussão

6.1. Parâmetros físico-químicos

A precipitação anual a montante do rio Muriaé na localidade de Muriaé/MG foi mais significativa do que a jusante em Campos dos Goytacazes/RJ, onde está localizada a foz do rio Muriaé (Figura 8). No ano de 2019, os valores de precipitação anual vinham abaixando desde 2008, havendo um pico em 2018 e uma baixa em 2019, atingindo valores de 1365 mm em Muriaé/MG e 1068 mm em Campos dos Goytacazes/RJ.

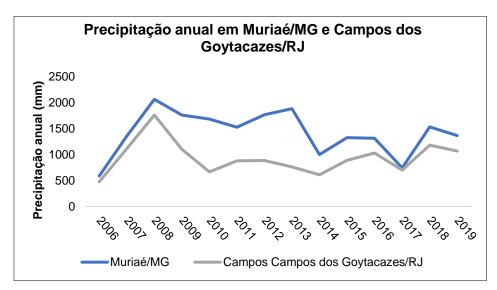


Figura 8. Precipitação anual em Muriaé/MG (montante do rio Muriaé) e em Campos dos Goytacazes/RJ (foz do rio Muriaé).

Fonte: Adaptado (INMET, 2021).

6.1.1. Amostragem sazonal realizada no Ponto de amostragem 7 no rio Muriaé, no município de Cardoso Moreira/RJ

Os valores de vazão mínimo e máximo encontrados no rio Muriaé, Ponto de amostragem 7 no município de Cardoso Moreira/RJ, foram, respectivamente, de 0 m³.s⁻¹ em setembro de 2019 e 35 m³.s⁻¹, que ocorreu duas vezes, em dezembro de 2018 e janeiro de 2019.

Foi utilizado um modelo padrão baseado em um estudo realizado por Figueiredo (1999), onde foram definidos valores de baixa (abaixo de 60 m³.s-¹), média (entre 60-120 m³.s-¹) e alta (acima de 120 m³.s-¹) vazão (Figura 9). Todavia, não foi encontrado nenhum registo de média e alta vazão durante o período de amostragem do presente estudo, caracterizado como um período de baixas precipitações.

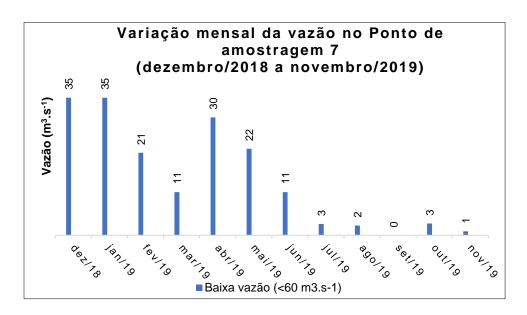


Figura 9. Variação mensal da vazão do rio Muriaé no Ponto de amostragem 7, no rio Muriaé, no município de Cardoso Moreira entre dezembro de 2018 a novembro de 2019.

Na Tabela 9 estão listados os valores dos parâmetros físico-químicos determinados no rio Muriaé, Ponto de amostragem 7 entre dezembro de 2018 a novembro de 2019 no município de Cardoso Moreira/RJ.

Tabela 9. Valor dos parâmetros físico químicos no Ponto de amostragem 7 no rio Muriaé, no município de Cardoso Moreira/RJ.

	Vazão	Temp.	»LJ	C.E.	OD	Alc.	MPS
	(m3.s ⁻¹)	(°C)	рН	(µS.cm ⁻¹)	(%)	(meq.L ⁻¹)	(mg.L ⁻¹)
Dezembro/2018	35	28,8	6,45	69	91	0,30	34,3
Janeiro/2019	35	28,3	6,47	129	92	0,32	16,3
Fevereiro/2019	21	28,4	6,10	71	102	0,26	9,0
Março/2019	11	30,8	6,56	65	104	0,31	15,3
Abril/2019	30	28,1	6,78	64	98	0,21	31,5
Maio/2019	22	25,9	7,04	71	97	0,23	7,8
Junho/2019	11	24	6,78	90	97	0,29	8,0
Julho/2019	3	20,6	7,11	87	110	0,31	11,5
Agosto/2019	2	22,3	7,30	107	106	0,24	10,5
Setembro/2019	0	25	7,11	100	115	0,25	2,0
Outubro/2019	3	29,1	6,30	96	103	0,31	36,0
Novembro/2019	1	24,5	7,03	77	91	0,25	53,3

A temperatura no Ponto de amostragem 7 não apresentou correlação significativa com a vazão, porém, apresentou uma tendência positiva, e condizente com o padrão macro climático regional: maiores índices pluviométricos no verão, resultando também em maiores vazões, e mínimas no inverno, quando ocorrem as menores vazões. O Ponto de amostragem 7 apresentou no período de coleta uma variação entre mínima e máxima de respectivamente 20,6 °C e 30,8 °C, que ocorreram no mês de julho de 2019 e março de 2019 (Tabela 9).

O pH no Ponto de amostragem 7 apresentou uma variação entre 6,10 e 7,30 (Tabela 9) não apresentando correlação significativa com a vazão. Porém, pode-se observar um aumento do pH nos meses com as mais baixas vazões. Sob baixa vazão, observa-se menor turbidez da água, possibilitando a penetração de luz solar. Desta forma, o processo fotossintético é estimulado, CO₂ é consumido facilmente por produtores primários, resultando em aumento do pH do ambiente. Isso ocorre, pois, a molécula de H₂O reage facilmente ao CO₂ formando o ácido carbônico (H₂CO₃). A dissociação deste ácido irá resultar na formação de íons de hidrogênio

(H⁺) e carbonato (CO₃²⁻). Sendo assim, o pH é influenciado pela concentração de íons H⁺ na coluna d'água, que nesse caso é menor devido ao consumo do CO₂ (BLACKFORD & GILBERT, 2007; ESTEVES, 2011; VALDÉS *et al.*, 2012).

A condutividade elétrica (C.E.) no Ponto de amostragem 7 variou de 64 μS.cm⁻¹ a 129 μS.cm⁻¹ (Tabela 9) não apresentou correlação significativa com a vazão, no entanto, apresentou uma tendência negativa em relação à vazão. O incremento nos valores da C.E. pode estar associado à menor capacidade de diluição das águas do rio nos períodos mais secos, por exemplo, com o aumento da concentração de íons cloreto proveniente de esgoto doméstico (vindo da dieta humana, pois cada pessoa consome em média de 6g de cloreto por dia), este aumento resulta em concentrações de cloreto que excedem 15mg.L⁻¹ em esgoto bruto (DE SOUSA *et al.*, 2014).

O oxigênio dissolvido (OD) no Ponto de amostragem 7 apresentou uma variação de 91% a 115% sat (Tabela 9) mostrando uma correlação inversa significativa a vazão (r=-0,64, p<0,05). Com a maior vazão observa-se também o incremento na concentração de material particulado em suspensão (Tabela 9), que se eleva com o aumento do escoamento superficial e subsuperficial, fazendo com que aumente o número de partículas no leito do rio, gerando assim um aumento da turbidez. O incremento na turbidez dificulta a entrada de luz solar na coluna d'água o que limita a atividade fotossintética dos produtores primários, ocasionando a diminuição na produção e liberação de OD (ALVARENGA et al., 2012; LEITE, 2016). Além disso, com o incremento do escoamento superficial e do nível de água na calha fluvial, ocorre o transporte de matéria orgânica e a inundação de áreas alagáveis, normalmente ocupadas por bancos de macrófitas aquáticas. Este maior aporte de matéria orgânica à calha fluvial, aliado às maiores temperaturas observadas no período mais chuvoso, acelera os processos degradativos, diminuindo a disponibilidade de oxigênio na coluna d'água (THOMAZ et al., 2007; LAMON, 2014). Afim de analisar esse comportamento do OD com COD, foi feita uma correlação entre essas variáveis, cujo resultado não apresentou correlação significativa (p<0,05), porém, apresentou uma tendência inversamente proporcional.

A alcalinidade no Ponto de amostragem 7 variou de 0,21 meq.L⁻¹ a 0,32 meq.L⁻¹ (Tabela 9) não houve correlação significativa com a vazão. Os principais componentes da alcalinidade são os sais de ácido carbônico, ou seja, bicarbonatos e carbonatos, e os hidróxidos. Os bicarbonatos e, em menor extensão, os carbonatos, que são menos solúveis, dissolvem-se na água devido à sua passagem pelo solo. Se este solo for rico em calcáreo, o gás carbônico da água o solubiliza, transformando-o em bicarbonato (CETESB, 2009).

O material particulado em suspensão (MPS) no Ponto de amostragem 7 variou de 2 mg.L-1 a 53,3 mg.L-1 (Tabela 9) não apresentando nenhuma correlação significativa com a vazão e também não apresentou nenhuma tendência. O MPS tende a apresentar uma correlação positiva com a vazão, devido a contribuição do transporte de MPS através do carreamento de materiais oriundos da erosão das encostas e escoamento superficial. Ao chegar ao leito do rio, essa concentração inicial de MPS proveniente do escoamento superficial é diluído, em seguida, a carga de MPS é aumentada pela contribuição da erosão do canal, e também pela ressuspensão de sedimentos do leito do rio durante os primeiros fluxos (GELLIS, 2013). Porém, na baixa vazão pode ocorrer o incremento de MPS no leito do rio devido aos bloons fitoplanctônicos que em velocidade mais lenta da água resultam em maior acúmulo de biomassa por unidade de tempo de trânsito ou dinâmica (BUKAVECKAS *et al.*, 2011).

Como o presente estudo foi realizado em um período de estiagem prolongada, sem a ocorrência de vazões elevadas, não houve o transbordamento do curso do rio impossibilitando inundações e lavagem das áreas alagáveis adjacentes, erosão do canal e a ressuspensão do sedimento de fundo.

6.1.2. Amostragens únicas realizadas ao longo da bacia hidrográfica do rio Muriaé

Na Tabela 10 estão listados os valores dos parâmetros físico-químicos determinados ao longo do rio Muriaé Pontos de amostragem: 1, 2, 3, 4, 5 e 6, rio Glória Ponto de amostragem I, e rio Carangola Ponto de amostragem II, em setembro de 2019.

Tabela 10. Valor dos parâmetros físico-químicos no rio Muriaé Pontos de amostragem: 1, 2, 3, 4, 5 e 6, no rio Glória Ponto de amostragem I, e no rio Carangola ponto de amostragem II, em setembro/2019.

Pontos de	Vazão	Temp.	nU	C.E.	Alc.	OD	MPS
amostragem	(m³.s ⁻¹)	(°C)	рН	(µS.cm ⁻¹)	(meq.L ⁻¹)	(% sat)	(mg.L ⁻¹)
01	0,4	26,1	6,33	66	0,36	99	6,5
02	3,1	29,8	5,98	78	0,39	88	10,5
03	13,3	28,3	6,04	52	0,22	121	2,5
04	0	29,0	6,63	113	0,21	113	3,8
05	0	28,0	6,88	95	0,75	236	2,5
06	2,3	27,9	7,22	102	0,28	ND	3,0
I	1,4	27,4	7,08	37	0,20	ND	1,0
II	5,9	29,2	7,02	102	0,37	ND	4,3

A vazão apresentou valores bem baixos em todos os Pontos de amostragem ao longo da rede hidrográfica do rio Muriaé, variando de 0 m³.s⁻¹ nos Pontos de amostragem 4 e 5, a 13 m³.s⁻¹ no Ponto de amostragem 3, o que caracteriza o período de estiagem em que foram realizadas as amostragens.

Ao longo da rede hidrográfica do rio Muriaé a temperatura apresentou valores relativamente próximos, é importante destacar que as coletas foram realizadas ao longo de um mesmo dia, tendo um valor médio de 28,2°C.

O pH ao longo da rede hidrográfica do rio Muriaé variou de 5,98 a 7,22 (Tabela 10). O menor valor encontrado é considerado ácido, ocorreu no Ponto de

amostragem 2, que está localizado a jusante da cidade de Muriaé/MG, a cidade com maior contingente populacional da bacia, responsável por despejar uma das maiores cargas de efluentes domésticos sem tratamento ao longo do rio Muriaé (96,1 L.s⁻¹) (Tabela 2), e cujo IQA foi classificado como ruim durante dois anos anteriores a este estudo (Tabela 5). De acordo com Von Sperling (2007), fatores como a dissolução de rochas e a fotossíntese, ou fatores antrópicos como os esgotos domésticos e industriais afetam o pH. A maior carga de matéria orgânica magnifica os processos degradativos, diminuindo o pH natural das águas. Para fins de uso consultivo da água, o Ponto de amostragem 2 foi o único que não se manteve dentro dos padrões permitidos pelo CONAMA 357, para águas doces classes I, II e III, que aceitam valores de pH entre 6,0 e 9,0, nesse caso, o uso recomendado para essa classe de água é apenas navegação e harmonia paisagística (CONAMA, 2005).

A C.E. ao longo da rede hidrográfica do rio Muriaé variou de 37 μS.cm⁻¹ a 113 μS.cm⁻¹ (Tabela 10) apresentando seu maior valor no Ponto de amostragem 4. Apesar da vazão ter se mantido muito baixa em todos os Pontos de amostragem, o Ponto de amostragem 4 está localizado a jusante da cidade de Itaperuna/RJ, a cidade com o segundo maior contingente populacional da bacia, que contribui com a maior carga de efluentes domésticos (161,9 L.s⁻¹) (Tabela 2) e cujo índice de tratamento é zero (Tabela 1) essa carga de efluentes combinada a uma baixa vazão, faz com que os íons se mantenham mais concentrados nesse trecho. Além disso, o rio Carangola (Ponto de amostragem II) cuja foz está localizada a montante do Ponto de amostragem 4, também apresenta valor relativamente elevado de condutividade elétrica. Assim como neste estudo, um estudo realizado por Piratoba *et al.* (2017), no rio Pará no município de Barcarena/PA, mostra que em um período menos chuvoso, os teores da condutividade apresentaram maiores no ponto mais próximo do polo industrial de Barcarena/PA e com maior influência dos efluentes industriais e domésticos.

O OD ao longo da rede hidrográfica do rio Muriaé variou de 88% sat no Ponto de amostragem 2 a 236% sat no Ponto de amostragem 5 (Tabela 10). Os rios com

sistemas lóticos, apresentam via de regra, saturações elevadas de OD, especialmente aquelas que correm em calhas estreitas. A menor saturação ocorreu no Ponto de amostragem 2, conforme foi dito anteriormente, está localizado a jusante da cidade com o maior contingente populacional da bacia, a cidade de Muriaé/MG, que contribui com uma carga de efluente doméstico urbano sem tratamento de 96,1 L.s⁻¹ (Tabela 2), e cujo IQA foi classificado como ruim nos dois anos anteriores a este estudo (Tabela 5). O acréscimo de matéria orgânica, faz com que o ecossistema aquático consuma parte do oxigênio dissolvido durante a sua decomposição (ESTEVES, 2011; PEREIRA *et al.*,2016), ao correlacionar o OD ao COD não houve correlação significava (p<0,05), porém, apresentou uma tendência inversamente proporcional.

O valor do OD foi transformado de porcentagem de saturação para miligramas por litro no Ponto de amostragem 2, com objetivo de comparar aos padrões do CONAMA 357. Tendo assim, o valor de 6,59 mg OD.L⁻¹, o que possibilita enquadrar o rio Muriaé, mesmo após a cidade de Muriaé/MG, levando em consideração somente este parâmetro, na categoria classe I de águas doces do CONAMA 357, na qual a normativa diz que o OD, não deve ser inferior a 6 mg.L⁻¹ O₂ para uso consultivo da água (CONAMA, 2005). O valor de 235% de saturação de oxigênio em Italva (Ponto de amostragem 5) pode ser explicado pela amostragem no final do dia e pela cobertura do sedimento por extensos bancos de macrófitas aquáticas submersas.

Ao longo da rede hidrográfica do rio Muriaé houve uma grande variação da alcalinidade: 0,20 meq. L-1 no Ponto de amostragem I (rio Glória) e 0,75 meq. L-1 no Ponto de amostragem 5 (Tabela 10). O maior valor, que foi encontrado no Ponto de amostragem 5, deve-se, possivelmente, aos impactos gerados por processos de mineração, uma vez que este fica na localidade de Italva/RJ, cuja economia é predominantemente baseada na mineração de cal, mármore e calcário (DE JANEIRO, 2015). Este Ponto de amostragem também apresentou uma vazão nula, indicando que quanto menor o fluxo de água, mais concentrado o íon bicarbonato irá se encontrar, e também é importante destacar a contribuição via lençol freático,

que se torna bem expressiva em períodos de baixas vazões (TEIXEIRA *et al.*, 2010; LEITE, 2016).

Os valores de MPS ao longo da rede hidrográfica do rio Muriaé variaram de 1,0 mg.L⁻¹ a 10,5 mg.L⁻¹ (Tabela 10) indicando que a carga de partículas foi característica de períodos de longa estiagem.

6.2. Nutrientes

6.2.1. Amostragem sazonal realizada no Ponto de amostragem 7 no rio Muriaé, no município de Cardoso Moreira/RJ

Nas tabelas 11 e 12 estão listados os valores mensais das concentrações dos nutrientes determinados no rio Muriaé Ponto de amostragem 7 entre dezembro de 2018 a novembro de 2019, no município de Cardoso Moreira/RJ. A primeira tabela descreve as concentrações de N-NO2⁻ (nitrito), N-NO3⁻ (nitrato), N-NH4⁺ (nitrogênio amoniacal), N-NID (nitrogênio inorgânico dissolvido), N-total (nitrogênio total), COD (carbono orgânico dissolvido), P-PO4³⁻ (ortofosfato) e P-total (fósforo total). A segunda tabela descreve as concentrações de SiO2 (silicato reativo dissolvido) e Cl- (íon cloreto).

Tabela 11. Valor de N-NO₂- (nitrito), N-NO₃- (nitrato), N-NH₄+ (nitrogênio amoniacal), N-NID (nitrogênio inorgânico dissolvido), N-total (nitrogênio total), COD (carbono orgânico dissolvido), P-PO₄³- (ortofosfato) e P-total (fósforo total), no Pontos de amostragem 7 no rio Muriaé, no município de Cardoso Moreira/RJ.

	Vazão	N-NO ₂	N-NO ₃ -	N-NH ₄ ⁺	N-NID	N-total	COD	P-PO ₄ 3-	P-total
	(m³.s ⁻¹)	(µM)	(µM)	(µM)	(µM)	(µM)	(µM)	(µM)	(μM)
Dezembro/2018	35	0,46	28	0,14	28	29	372	2,3	8,1
Janeiro/2019	35	0,13	21	0,09	21	50	204	1,2	2,2
Fevereiro/2019	21	0,4	54	0,12	55	24	222	0,5	2,5
Março/2019	11	0,18	32	0,14	32	41	306	1,2	2,9
Abril/2019	30	0,26	39	0,03	40	45	299	1,7	5,4
Maio/2019	22	6,47	28	0,14	35	50	203	2,8	3,6
Junho/2019	11	NA	NA	NA	NA	61	179	NA	NA
Julho/2019	3	2,12	60	0,29	63	71	171	0,4	2,3
Agosto/2019	2	0,84	37	0,10	38	74	169	1,6	4,4
Setembro/2019	0	0,79	67	0,58	68	53	211	1,3	5,0
Outubro/2019	3	0,31	21	0,30	22	67	521	1,2	6,0
Novembro/2019	1	0,81	4	0,20	6	59	523	2,1	13,1

Tabela 12. Valor de SiO₂ (silicato reativo dissolvido) e Cl⁻ (íon cloreto), no Pontos de amostragem 7 no rio Muriaé, no município de Cardoso Moreira/RJ.

	SiO ₂	CI-
	(μ M)	(µM)
Dezembro/2018	149	162
Janeiro/2019	109	260
Fevereiro/2019	101	264
Março/2019	88	157
Abril/2019	240	229
Maio/2019	165	152
Junho/2019	135	217
Julho/2019	105	283
Agosto/2019	129	306
Setembro/2019	86	212
Outubro/2019	21	689
Novembro/2019	123	451

Ao correlacionarmos as formas de nitrogênio com a vazão no rio Muriaé Ponto de amostragem 7 no município de Cardoso Moreira/RJ, o N-NH₄+ e o N-total

apresentaram correlação inversa significativa, sendo respectivamente: (r=-0,62, p<0,05) e (r=-0,67, p<0,05). O N-NO₂-, N-NO₃- e N-NID não apresentaram correlação significativa com a vazão, porém, apresentaram uma tendência inversa a vazão, com exceção do N-NO₂- que não apresentou tendência nenhuma.

No Ponto de amostragem 7 as concentrações variaram de 4 μ M a 67 μ M para N-NO³⁻; 0,04 μ M a 0,58 μ M para N-NH₄+ e 6 μ M a 68 μ M para N-NID (Tabela 11), esses compostos tiveram suas maiores concentrações em setembro de 2019, justamente quando a vazão foi nula.

Os valores de N-NO²⁻ variaram de 0,13 µM a 6,46 µM (Tabela 11) com padrão de valores relativamente baixos ao longo do período estudado, exceto em maio e julho de 2019. Em maio de 2019 o valor de nitrito se torna bem expressivo, o que pode explicar esse valor é que no mês anterior houve uma maior vazão e com a baixa dessa vazão, que foi no mês de maio de 2019, houve um pico nos valores de nitrito, sugerindo a entrada de material de áreas inundáveis, que são áreas que estão sujeitas a inundações periódicas e estão em estreito contato com o rio, nas áreas inundáveis ocorre uma transferência importante de nutrientes entre a fase aquática e terrestre especialmente por meio das macrófitas aquáticas (JUNK, 1980). Sendo importante lembrar que o nitrito é a forma mais instável dentre o nitrogênio inorgânico, representando uma forma intermediária entre a mais reduzida (nitrogênio amoniacal) e a mais oxidada (nitrato) (ESTEVES, 2011).

Não foi observada uma alteração significativa no nitrogênio amoniacal, mas após o mês de maio de 2019, observa-se um ligeiro incremento nos valores de nitrato, sugerindo fonte na forma de nitrito e sua oxidação para nitrato em função da oxigenação observada na calha fluvial.

Estudos anteriores realizados na bacia hidrográfica do rio Paraíba do Sul (TEIXEIRA, 2010; FIGUEIREDO *et al.*, 2011; LEITE, 2016), mostram que com a baixa vazão esses compostos tendem a ficar mais concentrados devido ao menor efeito de diluição. As maiores fontes de entrada de nitrogênio para os ecossistemas aquáticos continentais se dão por fontes antrópicas, sendo elas: o aporte de

efluentes domésticos e industriais não tratados ou parcialmente tratados e o escoamento agrícola (VALIELA & BOWEN, 2002).

Para os valores de carbono orgânico dissolvido (COD) e para fósforo, foram determinadas as seguintes formas: fósforo total (P-total) e ortofosfato (P-PO₄³⁻). O Ponto de amostragem 7 não apresentou correlações significativas dessas moléculas com a vazão, o COD e o P-total mostraram uma tendência inversa a vazão, já o P-PO₄³⁻ apresentou uma tendência direta a vazão. As concentrações variaram de: 169 μM a 523 μM para COD e 2,2 μM a 13,1 μM para P-total (Tabela 11), as maiores concentrações destas moléculas ocorreram em novembro de 2019, quando a vazão foi de 1 m³.s⁻¹. Já para o P-PO₄³⁻ houve uma variação de 0,4 μM a 2,8 μM, observando uma maior concentração em maio de 2019, quando a vazão atingiu um dos maiores valores registrados no presente estudo 22 m³.s⁻¹.

As fontes naturais de fósforo no ecossistema aquático estão relacionadas ao intemperismo das rochas fosfáticas (apatita detrítica), à precipitação pluviométrica e através da lixiviação do solo pelas águas das chuvas. Já as principais fontes antrópicas de fósforo no ecossistema aquático estão relacionadas ao uso indiscriminado de fertilizantes agrícolas e à emissão de efluentes urbanos e industriais (MARINS et al.,2007). A maior concentração de P-total na baixa vazão pode ser explicada pela menor diluição da carga de efluentes não tratados que são despejados na calha do rio (COMBER et al., 2013). O ortofosfato é a principal forma de fosfato assimilada pelos vegetais aquáticos, microalgas e bactérias, o que faz com que sua presença na água favoreça o crescimento dessas populações (ESTEVES, 2011). Na alta vazão, há o carreamento de partículas de solo, fragmento de rocha, de organismos vivos e em decomposição para a calha do rio, aumentando assim as concentrações de fósforo assimilável (SHARPLEY & HALVORSON, 1994).

Para fins consultivos da água, os padrões de enquadramento das águas doces do CONAMA 357 para fósforo total, classe I e II o limite máximo é de 3,23 μ M, e para classe III o limite máximo é de 4,84 μ M (CONAMA, 2005). O Ponto de amostragem 7 se manteve fora dos padrões do CONAMA nos meses de dezembro

de 2018, abril, setembro, outubro e novembro de 2019, nesses casos, analisando somente esse parâmetro, o uso recomendado é apenas a navegação e harmonia paisagística.

Estudos anteriores realizados na bacia hidrográfica do baixo Paraíba do Sul, apresentaram padrões divergentes para o COD. Figueiredo *et al.* (2011), encontrou uma tendência direta do COD com a vazão e Leite (2016), encontrou uma tendência inversa do COD com a Vazão. O estudo de Leite (2016), apresentou a mesma tendência do presente estudo, onde também foi observado um período de estiagem prolongado, o que indica que o incremento de COD foi de fontes autóctones, de processos internos do canal fluvial; como a atividade do fitoplâncton, o perifíton e das macrófitas aquáticas, que incorporam o CO₂ do meio para sua biomassa, e através da excreção e morte desses organismos o carbono pode ser liberado sob a forma de COD nos ecossistemas aquáticos. O COD também pode retornar à coluna d'água através de processos advectivos verticais do sedimento (ESTEVES, 2011). Além desses fatores, é importante destacar que a entrada de efluentes não tratados pode contribuir para o incremento de COD no leito do rio, e por se tratar de um período de baixa vazão, o COD tende a ficar mais concentrado (HOPE *et al.*, 1994).

No Ponto de amostragem 7 a sílica reativa solúvel (SiO₂) não apresentou correlação significativa com a vazão, porém apresentou uma tendência positiva com a vazão, como esperado em sistemas continentais (ESTEVES, 2011). As concentrações variaram de 21 µM a 240 µM (Tabela 12), sendo que a sua maior concentração ocorreu em abril de 2019 enquanto a vazão atingiu um de seus maiores valores no presente estudo 30 m³.s⁻¹.

E quanto ao íon cloreto (Cl⁻), no Ponto de amostragem 7, este não apresentou correlação significativa com a vazão, porém, apresentou uma tendência negativa a vazão. Sua concentração no Ponto de amostragem 7 variou de 152 μM a 689 μM (Tabela 12), tendo seu maior valor ocorrido em outubro de 2019 quando a vazão expressava um de seus menores valores 3 m³.s.⁻¹. O Cl⁻ está presente nas águas subterrâneas, oriundo da percolação da água através de solos e rochas. Nas

águas superficiais tem como sua principal origem a lixiviação das rochas, esgotos domésticos e industriais (CETESB, 2009). Em um estudo realizado por Ovalle *et al.* (2013), na parte baixa rio Paraíba do Sul, foi observado altos picos de concentração de Cl⁻ em períodos de baixa vazão, sendo associado a ações antrópicas como despejo de efluentes domésticos e industriais não tratados, e fertilizantes.

6.2.2. Amostragens únicas realizadas ao longo da bacia hidrográfica do rio Muriaé

Nas tabelas 13 e 14 estão listados os valores dos nutrientes nos Pontos de amostragem: 1, 2, 3, 4, 5 e 6 no rio Muriaé, no rio Glória ponto de amostragem I e no rio Carangola Ponto de amostragem II, em setembro de 2019. A primeira tabela descreve as concentrações de nitrito, nitrato, nitrogênio amoniacal, nitrogênio inorgânico dissolvido, nitrogênio total, carbono orgânico dissolvido, ortofosfato e fósforo total. A segunda tabela descreve as concentrações de silicato reativo dissolvido e íon cloreto.

Tabela 13. Valor de N-NO₂- (nitrito), N-NO₃- (nitrato), N-NH₄+ (nitrogênio amoniacal), N-NID (nitrogênio inorgânico dissolvido), N-total (nitrogênio total), COD (carbono orgânico dissolvido), P-PO₄³- (ortofosfato) e P-total (fósforo total), no rio Muriaé nos Pontos de amostragem 1, 2, 3, 4, 5 e 6, no rio Glória ponto de amostragem I, e no rio Carangola ponto de amostragem II, em setembro/2019.

Ponto de amostragem	Vazão (m³.s ⁻¹)	N-NO ²⁻ (μM)	N-NO ³⁻ (μM)	N-NH ⁴⁺ (μM)	N-NID (µM)	N-total (µM)	COD (µM)	P-PO ₄ 3- (μΜ)	P-total (µM)
01	0,4	0,69	36	0,45	37	49	213	2,4	5,9
02	3,1	1,93	18	2,18	23	98	227	2,0	13,0
03	13,3	1,29	47	0,07	49	48	185	1,0	3,0
04	0	1,90	92	0,07	94	97	293	1,9	10,3
05	0	0,52	45	0,09	46	54	215	1,5	5,8
06	2,3	0,68	42	0,08	43	49	223	0,9	5,0
1	1,4	1,29	22	0,06	23	25	160	1,2	2,8
II	5,9	2,09	46	0,06	49	49	241	0,5	2,1

Tabela 14. Valor de SiO₂ (silicato reativo dissolvido), Cl⁻ (íon cloreto) no rio Muriaé nos Pontos de amostragem 1, 2, 3, 4, 5 e 6, no rio Glória ponto de amostragem I, e no rio Carangola ponto de amostragem II, em setembro/2019.

Ponto de amostragem	SiO ₂ (µM)	CΙ ⁻ (μΜ)
01	316	100
02	153	133
03	83	122
04	47	646
05	128	424
06	109	452
I	51	114
II	23	904

Ao longo da rede hidrográfica do rio Muriaé as variações das concentrações dos compostos nitrogenados foram de 0,52 μM a 2,09 μM para N-NO₂; 22 μM a 92 μM para N-NO₃; 0,06 μM a 2,18 μM para N-NH₄; 23 μM a 49 μM para N-NID e 25 μM a 98 μM para N-total, tendo os maiores valores: de N-NO₂ no Ponto de amostragem II (rio Carangola), de N-NO₃ no Ponto de amostragem 4, de N-NH₄ no Ponto de amostragem 2, de N-NID no Ponto de amostragem 4 e de N-total no Ponto de amostragem 2 (Tabela 13). Assim, as maiores concentrações das formas nitrogenadas foram encontradas a jusante dos maiores núcleos urbanos, sugerindo uma forte influência destes na dinâmica espacial dos compostos nitrogenados, o que pode estar relacionado ao aporte especialmente de efluentes domésticos, uma vez que estes núcleos urbanos ainda apresentam um incipiente sistema de tratamento sanitário (Tabela 1). Exceto para o nitrito que obteve sua maior concentração no rio Carangola, cujo Ponto de amostragem se encontra a jusante de um frigorífico cujo efluente é depositado no rio Carangola, o que pode justificar as maiores concentrações de nitrito para este Ponto de amostragem.

O município de Muriaé/MG (Ponto de amostragem 2) como já mencionado anteriormente, apresentou um IQA classificado como ruim nos anos de 2017 e 2018 (Tabela 5) tratando apenas 33,1% do esgoto doméstico urbano (Tabela 1). Já o município de Itaperuna/RJ (Ponto de amostragem 4) apresenta um índice de

tratamento de esgoto doméstico urbano de 0% (Tabela 1) e ainda recebeu uma multa que chegou a mais de R\$ 1,5 milhão em 2011 por não construir a Estação de Tratamento de Efluentes (ETE) do bairro Presidente Kenedy (REPÚBLICA, 2021). Esses fatores evidenciam a precariedade do saneamento na bacia hidrográfica do rio Muriaé e reforçam a necessidade de implantação de um sistema de saneamento efetivo dessa bacia.

Mesmo com esses indicativos, para fins consultivos da água, os resultados obtidos no presente estudo podem enquadrar as águas da rede hidrográfica do rio Muriaé, segundo a normativa do CONAMA 357, como classe I para N-NO $_2$ (limite máximo 21,72 μ M), para N-NO $_3$ (limite máximo 161,3 μ M) e para N-NH $_4$ + (limite máximo 205,6 μ M) (em pH menor igual a 7,5) (CONAMA, 2005).

O COD ao longo da rede hidrográfica do rio Muriaé apresentou uma variação de 160 µM a 293 µM, com sua maior concentração no Ponto de amostragem 4 que está localizado a jusante da cidade de Itaperuna/RJ, e conforme dito anteriormente, é uma das maiores cidades da bacia e cujo índice de saneamento é zero (Tabela 1), além disso, o Ponto de amostragem 4 está localizado a jusante da foz do rio Carangola (Ponto de amostragem II), que apresentou uma concentração de COD de 241 µM, a segunda maior concentração dos Pontos de amostragem analisados ao longo da bacia. O que também foi um fator contribuinte para o incremento de COD no Ponto de amostragem 4, além da carga de efluentes sem tratamento que é despejada pela cidade de Itaperuna/RJ.

O P-PO4³⁻ e o P-total ao longo da rede hidrográfica do rio Muriaé apresentaram as respectivas variações: 0,5 μM a 2,4 μM; e 2,1 μM a 13 μM, sendo que as maiores concentrações desses compostos foram encontradas, respectivamente, nos Pontos de amostragem 1 e 2 (Tabela 13). Esses Pontos de amostragem estão localizados, respectivamente, a montante e a jusante da cidade com maior contingente populacional da bacia, a cidade de Muriaé/MG, e conforme foi dito anteriormente, essa cidade conta com tratamento de apenas 33,1% do esgoto doméstico urbano (Tabela 1), e o IQA é classificado como razoável e em alguns momentos chegou a ser classificado como ruim (Tabela 5). Os padrões de

qualidade da água para fósforo total, só se mantiveram dentro dos padrões do CONAMA nos Pontos de amostragem 3, no rio Glória (Ponto de amostragem I) e no rio Carangola (Ponto de amostragem II). Para fósforo total o rio Muriaé apresentou uma qualidade da água muito baixa, observando essa categoria isoladamente sem contar com os demais fatores que contribuem para o IQA, o destino recomendado segundo CONAMA para essa categoria é somente à navegação e à harmonia paisagística.

Ao longo da rede hidrográfica do rio Muriaé a concentração de SiO₂ variou de 23 μM no Ponto de amostragem II a 316 μM no Ponto de amostragem 1 (Tabela 14). O Ponto de amostragem 1 está localizado a montante da cidade com o maior contingente populacional da bacia em estudo, a cidade de Muriaé/MG, e apresentou uma vazão quase nula 0,04 m³.s.⁻¹. É importante destacar que a montante do município de Muriaé/MG está o Município de Miraí/MG, onde está localizada a Mineradora que em 2007 ocorreu a ruptura do maciço que formava a Barragem de São Francisco, barragem que é destinada à contenção dos finos do beneficiamento de bauxita, liberando 2 milhões de metros cúbicos desse material (FIOCRUZ, 2020). Os minérios de bauxita brasileira apresentam nas suas frações finas um alto grau de SiO₂ que está presente no argilomineral caulinita que é um silicato de alumínio hidratado (RACHEL *et al.*, 2012). A fonte extra de silicato nas águas do rio Muriaé pode ser contraposta ao valor encontrado nos rios Glória e Carangola, que apresentaram valores de silicato abaixo de 50 μM.

Ao longo da rede hidrográfica do rio Muriaé, o Cl⁻ apresentou variação de 100 μM no Ponto de amostragem 1 a 904 μM no Ponto de amostragem II (Tabela 14). O Ponto de amostragem II fica no rio Carangola próximo a sua foz no rio Muriaé, a jusante deste ponto está localizada a comunidade do Avaí onde residem cerca de 50 famílias e há um frigorífico onde é produzido charque, cujo efluente é destinado para o rio Carangola, sendo um potencial poluidor (PRADO *et al.*, 2005). O cloreto de sódio (NaCl) é o principal produto utilizado para a fabricação de charques, o efluente desse tipo de indústria é composto basicamente da mistura de salmoura com a carne processada (MELLO, 2013). O que pode indicar os valores elevados

para o íon cloreto nesse Ponto de amostragem, porém mesmo com essa maior concentração de Cl⁻ no Ponto de amostragem II, os resultados obtidos neste estudo se enquadram na normativa CONAMA 357 para uso consultivo da água, cujo padrão máximo permitido de Cl⁻ em águas doces classe I, II e III é de 7042,3 µM (CONAMA, 2005).

6.3. Vazão e fluxos de Massa

No Ponto de amostragem 7, no rio Muriaé, no município de Cardoso Moreira/RJ, os maiores fluxo de massa de MPS e COD foram registrados no mês de dezembro de 2018 atingindo 3107 t.mês⁻¹ de MPS e 405 t.mês⁻¹ de COD (Tabela 15).

Tabela 15. Vazões mensais e fluxos de massa entre dezembro/2018 e novembro/2019, MPS (material particulado em suspensão) e COD (carbono orgânico dissolvido), no ponto de amostragem 7 no rio Muriaé, no município de Cardoso Moreira/RJ.

	Vazão	MPS	COD
	(m³.mês ⁻¹)	(t.mês ⁻¹)	(t.mês ⁻¹)
Dezembro/2018	90.720.000	3107	405
Janeiro/2019	90.720.000	1479	222
Fevereiro/2019	54.432.000	490	145
Março/2019	28.512.000	435	105
Abril/2019	77.760.000	2449	279
Maio/2019	57.024.000	442	139
Junho/2019	28.512.000	228	61
Julho/2019	7.488.288	86	15
Agosto/2019	6.417.792	67	13
Setembro/2019	0	0	0
Outubro/2019	7.776.000	280	49
Novembro/2019	2.592.000	138	16

Na tabela 16, é possível observar que o nitrogênio amoniacal, o fósforo total e o ortofosfato, apresentam seus maiores valores de fluxo de massa também em dezembro de 2018, onde a vazão foi de 90.720.000 m³.mês-¹ e o maior valor de fluxo de massa de nitrogênio total foi encontrado em janeiro de 2019 quando a vazão obteve o mesmo valor do mês de dezembro de 2018, 90.720.000 m³.mês-¹. O nitrato obteve o maior valor de fluxo de massa em abril de 2019, atingindo 190 t.mês-¹, já o nitrito apresentou o maior valor de fluxo de massa em maio de 2019, 16,97 t.mês-¹, quando a vazão não foi uma das maiores, atingindo 57.024.000 m³.mês-¹, esse padrão observado para o N-NO2- é típico desse íon, que tem sua concentração diluída com a entrada das águas da chuva (CORRIVEAU *et al.*, 2010).

Tabela 16. Fluxos de massa de nutrientes entre dezembro/2018 e novembro/2019, no ponto de amostragem 7 no rio Muriaé, no município de Cardoso Moreira/RJ.

	Vazão	N-NO ₂ -	N-NO ₃	N-NH₄ ⁺	N-total	P-PO ₄ 3-	P-total
	(m³.mês ⁻¹)	(t.mês ⁻¹)					
Dezembro/2018	90.720.000	1,92	156	0,23	36,3	19,7	22,9
Janeiro/2019	90.720.000	0,54	117	0,15	64,1	9,9	6,2
Fevereiro/2019	54.432.000	1,00	182	0,12	18,4	2,7	4,2
Março/2019	28.512.000	0,24	57	0,07	16,2	3,2	2,5
Abril/2019	77.760.000	0,93	190	0,05	48,9	12,7	13
Maio/2019	57.024.000	16,97	100	0,14	40	14,8	6,4
Junho/2019	28.512.000	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Julho/2019	7.488.288	0,73	28	0,04	7,5	0,3	0,5
Agosto/2019	6.417.792	0,25	15	0,01	6,6	1	0,9
Setembro/2019	0	0	0	0	0	0	0
Outubro/2019	7.776.000	0,11	10	0,04	7,2	0,8	1,4
Novembro/2019	2.592.000	0,10	1	0,01	2,1	0,5	1,0

Figueiredo (1999), realizou um estudo onde foram feitas amostragens no Ponto de amostragem 7, no rio Muriaé, no município de Cardoso Moreira/RJ, sendo o mesmo Ponto de amostragem utilizado no presente estudo, entre outubro de 1997 e janeiro de 1998, em períodos de baixa, média e alta vazão (Tabela 17). Como as amostragens do presente estudo ocorreram em períodos de baixa vazão, foi possível observar através do estudo de Figueiredo (1999) o comportamento das

variáveis e seus respectivos fluxos de massa em anos anteriores e em diferentes vazões.

Ao observar a tabela 17 onde está representado o estudo realizado por Figueiredo (1999), percebe-se que no período de alta vazão o fluxo de massa de todas as variáveis foi maior, com exceção para o nitrito, que foi maior na média vazão, tendo o mesmo comportamento apresentado no presente estudo (Tabela 16).

Comparando os dados da Tabela 17, estudo realizado por Figueiredo (1999), ao presente estudo (Tabela 16), é possível observar que apesar das amostragens do presente estudo terem sido realizadas em período de baixa vazão, os valores de nitrito e o nitrato foram maiores do que os valores encontrados por Figueiredo (1999), sendo eles: 2,44 t.mês⁻¹ de nitrito e 132 t.mês⁻¹ de nitrato, e no presente estudo os valores foram de: 16,97 t.mês⁻¹ de nitrito e 190 t.mês⁻¹ de nitrato. O que indica que apesar da baixa vazão, está havendo um maior transporte de nitrito e nitrato com passar dos anos, lembrando que os dados de Figueiredo (1999) foram amostrados há cerca de vinte anos atrás, o que evidencia o incremento de nitrito e nitrato no rio Muriaé com o passar dos anos.

Tabela 17. Vazões e fluxos de massa no ponto de amostragem 7, trabalho realizado por Figueiredo (1999), entre outubro/1997 a janeiro/1998 em período de baixa, média e alta vazão, no ponto de amostragem 7 no rio Muriaé, no município de Cardoso Moreira/RJ.

Fonte: Adaptado Figueiredo (1999).

	Vazão	MPS	COD	N-NO ₂ -	N-NO ₃ -	N-NH ₄ ⁺	N-total
	(m³.mês ⁻¹)	(t.mês ⁻¹)	(t.mês ⁻¹)				
Baixa	36.288.000	544	122	0,15	4	0,36	18,4
Média	396.576.000	17449	1323	2,44	96	7,77	192,6
Alta	554.688.000	95961	3348	1,40	132	48,92	432,5

Nas tabelas 18 e 19 estão listadas as vazões mensais e os fluxos de massa ao longo da rede hidrográfica do rio Muriaé nos Pontos de amostragem: 1, 2, 3, 4, 5 e 6 no rio Muriaé, I no rio Glória e II no rio Carangola. É possível observar que os

maiores fluxos de massa de MPS, COD, nitrito e nitrato foram encontrados no Ponto de amostragem 3 que está localizado a montante da cidade de Itaperuna/RJ, onde foi registrada a maior vazão, 34.447.680 m³.mês⁻¹, tendo os seguintes valores de fluxo de massa: 86 t.mês⁻¹ de MPS, 76 t.mês⁻¹ de COD, 2,04 t.mês⁻¹ de N-NO₂⁻ e 101 t.mês⁻¹ de N-NO₃⁻.

O nitrogênio amoniacal apresentou o maior fluxo de massa no Ponto de amostragem 2 que foi de 0,31 t.mês⁻¹ (Tabela 19), este Ponto de amostragem está localizado a jusante da cidade de Muriaé/MG, e apesar de apresentar uma vazão mais baixa comparada aos demais Pontos de amostragem, como visto anteriormente, o Ponto de amostragem 2 foi o que apresentou os piores parâmetros de qualidade da água.

O fósforo total apresentou seu maior fluxo de massa, que foi igual em dois Pontos de amostragem, que foram os Pontos de amostragem 2 e 3 tendo um valor de 10,3 t.mês⁻¹ (Tabela 19).

Já o ortofosfato e o nitrogênio total apresentaram seus maiores valores de fluxo de massa no Ponto de amostragem II no rio Carangola, sendo eles: 45,1 t.mês⁻¹ de N-total e 10,3 t.mês⁻¹ de P-PO₄³⁻ (Tabela 19), onde foi encontrada a segunda maior vazão, 15.163.200 m³.mês⁻¹, porém é importante lembrar que esse Ponto de amostragem está localizado a jusante de um frigorífico cujo efluente é despejado no rio Carangola.

Tabela 18. Vazões mensais e fluxos de massa no rio Muriaé Pontos de amostragem: 1, 2, 3, 4, 5 e 6, no rio Glória Ponto de amostragem I, e no rio Carangola Ponto de amostragem II, em setembro/2019.

Pontos de	Vazão	MPS	COD	
amostragem	(m³.mês ⁻¹)	(t.mês ⁻¹)	(t.mês ⁻¹)	
01	1.140.480	7	3	
02	7.905.600	83	22	
03	34.447.680	86	76	
04	0	0	0	
05	0	0	0	
06	5.961.600	18	16	
I	3.628.800	4	7	
II	15.163.200	64	44	

Tabela 19. Fluxos de massa de nutrientes no rio Muriaé Pontos de amostragem: 1, 2, 3, 4, 5 e 6, no rio Glória Ponto de amostragem I, e no rio Carangola ponto de amostragem II, em setembro/2019.

Pontos de	Vazão	N-NO ₂ -	N-NO ₃ -	N-NH ₄ +	N-total	P-PO ₄ 3-	P-total
amostragem	(m³.mês ⁻¹)	(t.mês ⁻¹)					
01	1.140.480	0,04	3	0,01	0,8	0,3	0,2
02	7.905.600	0,70	9	0,31	10,9	1,5	3,2
03	34.447.680	2,04	101	0,04	23,1	3,2	3,2
04	0	0	0	0	0	0	0
05	0	0	0	0	0	0	0
06	5.961.600	0,19	16	0,01	4,1	0,5	0,9
I	3.628.800	0,22	5	0,00	1,3	0,4	0,3
II	15.163.200	1,46	44	0,02	45,1	10,3	0,7

6.4. Comparação com dados da ANA

6.4.1. Parâmetros físico-químicos

Na Figura 10 é possível observar que os valores de vazão foram muito reduzidos no ano do presente estudo, Ponto de amostragem 7 no rio Muriaé, no município de Cardoso Moreira/RJ, comparado aos anos anteriores obtidos pela ANA (2020) no rio Muriaé.

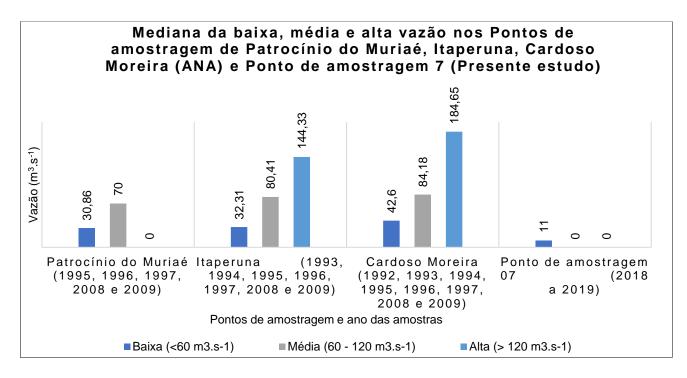


Figura 10. Mediana da baixa, média e alta vazão nos Pontos de amostragem de Patrocínio do Muriaé/MG, Itaperuna/RJ, Cardoso Moreira/RJ dados da ANA (2020) no rio Muriaé, e Ponto de amostragem 7 (presente estudo) no rio Muriaé, no município de Cardoso Moreira/RJ.

Na tabela 20 estão listados os valores das medianas dos parâmetros físicoquímicos nos Pontos de amostragem da ANA (2020) de Patrocínio do Muriaé/MG, Itaperuna/RJ e Cardoso Moreira/RJ, no rio Muriaé, e do presente estudo, Ponto de amostragem 7 no rio Muriaé, no município de Cardoso Moreira/RJ.

Tabela 20. Mediana dos parâmetros físico-químicos dos Pontos de amostragem da ANA no rio Muriaé e do Ponto de amostragem 7 (presente estudo) no rio Muriaé, no município de Cardoso Moreira/RJ.

Fonte: Adaptado (ANA, 2020).

Ponto de	Temp.	рН	C.E.	OD	MPS
amostragem	(°C)	рп	(µS.cm ⁻¹)	(% sat)	(mg.L ⁻¹)
Patrocínio do Muriaé	23,3	6,80	42,1	82,3	12,5
Itaperuna	24,0	6,90	55,0	90,7	10,7
Cardoso Moreira	24,4	7,10	75,1	92,3	9,8
07	27,0	6,78	82,2	99,9	13,4

Ao observar o boxplot da temperatura (Figura 11), comparando os dados do presente estudo aos dados obtidos pela ANA, é possível perceber que o Ponto de amostragem 7 foi o que obteve o maior valor de mediana (Tabela 20) estando bem a cima dos demais Pontos de amostragem, o que indica um período de temperaturas mais elevadas. A análise estatística indicou que houve diferença significativa da temperatura entre os Pontos de amostragem de Itaperuna e o Ponto de amostragem 7 (p<0,05).

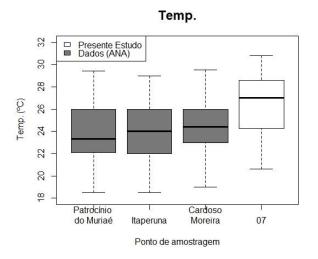


Figura 11. Boxplot da temp. (temperatura) nos Pontos de amostragem da ANA no rio Muriaé nos anos de (2009, 2008, 1997, 1996, 1995, 1994, 1993 e 1992) comparados aos dados obtidos no presente estudo, Ponto de amostragem 7 (dezembro/2018 a novembro/2019), no rio Muriaé, município de Cardoso Moreira/RJ.

Houve diferença significativa do pH entre os Pontos de amostragem de Cardoso Moreira e Patrocínio do Muriaé (p<0,05). Cardoso Moreira apresentou valores mais elevados do que Itaperuna e Patrocínio do Muriaé, esses dados foram observados através de um cálculo de média dos primeiros e últimos anos dos dados das séries históricas, havendo assim uma pequena tendência de aumento nos valores de pH nos três Pontos de amostragem da ANA.

Ao comparar os dados do presente estudo aos dados da ANA através do boxplot do pH (Figura 12) observou-se que o maior valor de mediana foi encontrado no Ponto de amostragem de Cardoso Moreira e o menor valor foi encontrado no Ponto de amostragem 7 (Tabela 20). O pH é um importante indicador de qualidade da água, este em ambientes não poluídos tende a ser quase neutro ou ligeiramente alcalino (JONNALAGADDA & MHERE, 2001), o que indica uma menor qualidade da água no Ponto de amostragem 7 comparado aos demais Pontos de amostragem em anos anteriores, indicando assim um processo de degradação da bacia em estudo.

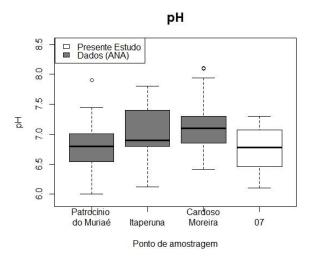


Figura 12. Boxplot do pH nos Pontos de amostragem da ANA no rio Muriaé nos anos de (2009, 2008, 1997, 1996, 1995, 1994, 1993 e 1992) comparados aos dados obtidos no presente estudo, Ponto de amostragem 7 (dezembro/2018 a novembro/2019), no rio Muriaé, município de Cardoso Moreira/RJ.

Houve diferença significativa da C.E. entre os Pontos de amostragem de Cardoso Moreira e Itaperuna, Cardoso Moreira e Patrocínio do Muriaé, Itaperuna e o Ponto de amostragem 7, Itaperuna e Patrocínio do Muriaé, e entre o Ponto de amostragem 7 e Patrocínio do Muriaé, ou seja, entre todos os Pontos de amostragem (p<0,05). É importante destacar, que na parte mineira da bacia os valores de C.E. foram menores.

Ao analisar o boxplot da C.E. (Figura 13) observou-se um comportamento crescente partindo do Ponto de amostragem a montante do rio Muriaé, que está localizado em Patrocínio do Muriaé, até o Ponto de amostragem 7, que está localizado a jusante do rio Muriaé, esse valor mais alto no Ponto de amostragem 7 pode ter ocorrido, pois como o período de amostragem nesse Ponto foi caracterizado por baixas vazões, no geral, nesse período há uma maior concentração de efluentes não tratados na calha do rio, e altas concentrações de C.E. é um indicativo da presença de efluentes domésticos (DE SOUSA *et al.*, 2014). Também é importante destacar a diferença temporal entre as amostragens

realizadas no Ponto de amostragem 7, feitas no presente estudo, das amostragens realizadas pela ANA (2020), tendo a influência do crescimento populacional nesse período e a contínua falta de tratamento dos efluentes domésticos.

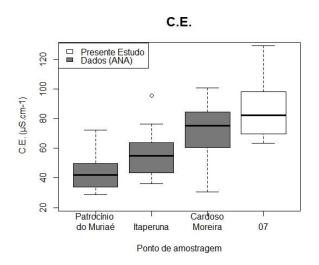


Figura 13. Boxplot da C.E. (condutividade elétrica) nos Pontos de amostragem da ANA no rio Muriaé nos anos de (2009, 2008, 1997, 1996, 1995, 1994, 1993 e 1992) comparados aos dados obtidos no presente estudo, Ponto de amostragem 7 (dezembro/2018 a novembro/2019), no rio Muriaé, município de Cardoso Moreira/RJ.

Houve diferença significativa do OD entre os Pontos de amostragem de Cardoso Moreira e Patrocínio do Muriaé, Itaperuna e Patrocínio do Muriaé, e entre o Ponto de amostragem 7 e Patrocínio do Muriaé (p<0,05).

Ao analisar o boxplot do OD (Figura 14) o Ponto de amostragem 7 apresentou uma mediana maior que os demais Pontos de amostragem (Tabela 20). O OD é produzido por produção primária aquática, cuja produção está diretamente relacionada a disponibilidade de nutrientes, temperatura e luz (VENKITESWARAN et al., 2007), que são justamente os parâmetros que obtiveram maior mediana comparado aos demais Pontos de amostragem, a luz está relacionada a menor turbidez da água, como os dados foram amostrados em um ano de baixas vazões,

comparado aos anos de amostragem da ANA, a turbidez tende a ser menor, facilitando assim a entrada de luz, o que pode justificar os valores mais elevados de OD no Ponto de amostragem 7 comparado aos demais.

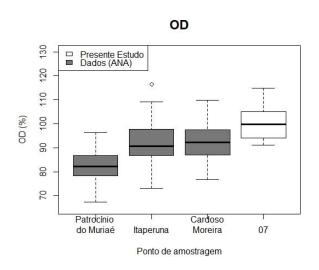


Figura 14. Boxplot do OD (oxigênio dissolvido) nos Pontos de amostragem da ANA no rio Muriaé nos anos de (2009, 2008, 1997, 1996, 1995, 1994, 1993 e 1992) comparados aos dados obtidos no presente estudo, Ponto de amostragem 7 (dezembro/2018 a novembro/2019), no rio Muriaé, município de Cardoso Moreira/RJ.

Ao comparar os valores de MPS no boxplot (Figura 15) o Ponto de amostragem 7 foi o que apresentou a maior mediana (Tabela 20), o que não era esperado, pois como foi um ano atípico de baixas vazões, e a concentração de MPS está diretamente relacionada a vazão do rio (RESTREPO & KJERFVE, 2000) era de se esperar medianas mais elevadas nos Pontos de amostragem que apresentaram maiores vazões. A análise estatística também não apresentou diferença significativa do MPS entre os Pontos de amostragem (p<0,05), demostrando uma tendência à valores menores na porção mineira da bacia.

Porém, ao observar a Figura 15 é possível notar os outliers nos Pontos de amostragem de Itaperuna e Cardoso Moreira, marcando que houveram valores bem

elevados de MPS, muito acima das medianas, que podem estar relacionados aos eventos das cheias históricas ocorridas nessas localidades.

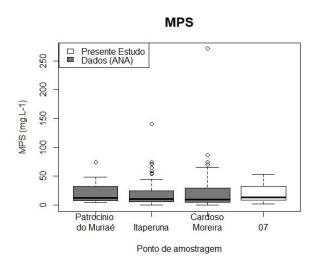


Figura 15. Boxplot do MPS (material particulado em suspensão) nos Pontos de amostragem da ANA no rio Muriaé nos anos de (2009, 2008, 1997, 1996, 1995, 1994, 1993 e 1992) comparados aos dados obtidos no presente estudo, Ponto de amostragem 7 (dezembro/2018 a novembro/2019), no rio Muriaé, município de Cardoso Moreira/RJ.

6.4.2. Nutrientes

Na tabela 21 estão listados os valores das medianas dos nutrientes (N-NO₂-, N-NO₃-, N-NH₄+, N-total e P-total) nos Pontos de amostragem da ANA (2020), na localidade de Patrocínio do Muriaé, Itaperuna e Cardoso Moreira, e do presente estudo, Ponto de amostragem 7.

Tabela 21. Mediana de N-NO2- (nitrito), N-NO3- (nitrato), N-NH4+ (nitrogênio amoniacal), N-total (nitrogênio total) e P-total (fósforo total) nos Pontos de amostragem da ANA e no Ponto de amostragem 7 (presente estudo) no rio Muriaé, no município de Cardoso Moreira/RJ.

Fonte: Adaptado (ANA, 2020).

Ponto de	N-NO ₂	N-NO ₃ -	N-NH ₄ ⁺	N-total	P-total
amostragem	(µM)	(µM)	(µM)	(µM)	(µM)
Patrocínio do Muriaé	0,54	9,29	0,02	28,57	1,94
Itaperuna	0,29	12,15	0,02	22,86	1,61
Cardoso Moreira	0,29	10,00	0,02	23,57	1,61
07	0,46	32,03	0,14	51,47	4,41

Houve diferença significativa do N-NO2⁻ entre os Pontos de amostragem de Cardoso Moreira e Patrocínio do Muriaé, e entre Itaperuna e Patrocínio do Muriaé (p<0,05). Ao analisar o boxplot dos valores de N-NO2⁻ (Figura 16) é perceptível que o Ponto de amostragem com maior mediana foi o Ponto de amostragem de Patrocínio do Muriaé (Tabela 21). O N-NO2⁻ pode ser encontrado acumulado em águas poluídas por efluentes industriais, agrícolas e urbanos (EDDY & WILLIAMS, 1987). Apesar de Patrocínio do Muriaé não contar com saneamento urbano, esta é a cidade com menor contingente populacional banhada pelo rio Muriaé (Tabela 1), o que faz com que contribua com uma carga bem mais baixa de efluentes urbanos sem tratamento comparada as demais cidades banhadas pelo rio Muriaé (5,3 L.s⁻¹) (Tabela 2), o que sugere uma outra fonte contribuinte de nitrito, que pode ser agrícola, por exemplo.

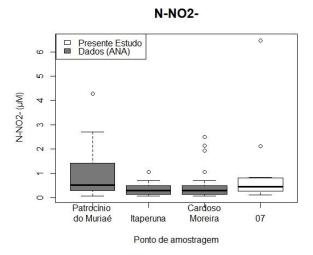


Figura 16. Boxplot dos valores de N-NO₂- (nitrito) nos Pontos de amostragem da ANA no rio Muriaé nos anos de (2009, 2008, 1997, 1996, 1995, 1994, 1993 e 1992) comparados aos dados obtidos no presente estudo, Ponto de amostragem 7 (dezembro/2018 a novembro/2019), no rio Muriaé, município de Cardoso Moreira/RJ.

Houve diferença significativa do N-NO₃- entre os Pontos de amostragem de Cardoso Moreira e o Ponto de amostragem 7, Itaperuna e o Ponto de amostragem 7, e entre Patrocínio do Muriaé e o Ponto de amostragem 7 (p<0,05).

Ao analisar o boxplot do N-NO₃- (Figura 17) percebe-se que as concentrações de N-NO₃- foram muito maiores no Ponto de amostragem 7 (Tabela 21), levando em consideração que esse período foi um período atípico de baixas vazões. E tratando-se do N-NO₃-, esta é uma molécula que costuma apresentar suas maiores concentrações em períodos de baixas vazões (OVALLE *et al.*, 2013). Além disso é importante destacar que os dados coletados no Ponto de amostragem 7 tem um período de no mínimo dez anos de diferença dos dados da ANA (2020), o que é um período considerável para que ocorram várias mudanças na dinâmica da bacia, principalmente relacionada ao crescimento demográfico atrelado a falta de saneamento urbano, que segundo a Ceivap (2019), é uma das principais fontes de degradação da bacia do rio Muriaé.

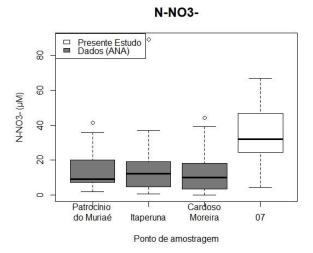


Figura 17. Boxplot dos valores de N-NO₃- (nitrato) nos Pontos de amostragem da ANA no rio Muriaé nos anos de (2009, 2008, 1997, 1996, 1995, 1994, 1993 e 1992) comparados aos dados obtidos no presente estudo, Ponto de amostragem 7 (dezembro/2018 a novembro/2019), no rio Muriaé, município de Cardoso Moreira/RJ.

Houve diferença do significativa do N-NH₄⁺ entre os Pontos de amostragem de Cardoso Moreira e o Ponto de amostragem 7, Itaperuna e o Ponto de amostragem 7, e entre Patrocínio do Muriaé e o Ponto de amostragem 7 (p<0,05).

Ao analisar o boxplot do N-NH₄⁺ (Figura 18) nota-se que o Ponto de amostragem 7 apresenta um valor de mediana bem maior que que os demais Pontos de amostragem (Tabela 21). Como dito anteriormente, o período de amostragem referente ao Ponto de amostragem 7 é caracterizado por baixas vazões comparadas aos demais Pontos de amostragem, o que sugere uma concentração maior dos compostos nitrogenados na calha do rio, oriundo principalmente do despejo de esgotos domésticos sem tratamento prévio das cidades ao longo da bacia (SILVIA *et al.*, 2001). É importante destacar a diferença temporal entre as amostragens e o crescimento populacional da bacia atrelado a falta de saneamento.

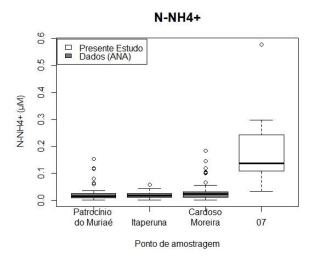


Figura 18. Boxplot dos valores de N-NH₄+ (nitrogênio amoniacal) nos Pontos de amostragem da ANA no rio Muriaé nos anos de (2009, 2008, 1997, 1996, 1995, 1994, 1993 e 1992) comparados aos dados obtidos no presente estudo, Ponto de amostragem 7 (dezembro/2018 a novembro/2019), no rio Muriaé, município de Cardoso Moreira/RJ.

Houve diferença significativa do N-total entre os Pontos de amostragem de Cardoso Moreira e o Ponto de amostragem 7, Itaperuna e o Ponto de amostragem 7, e entre Patrocínio do Muriaé e o Ponto de amostragem 7 (p<0,05).

Ao observar o boxplot do N-total (Figura 19) é possível perceber que o Ponto de amostragem 7 foi o que apresentou a maior mediana (Tabela 21), conforme grande parte dos compostos nitrogenados aqui analisados, cujo resultado tem correlação direta ao período de baixa vazão em que essas amostras foram coletadas, diferente dos períodos em que foram coletados os dados da ANA. Compostos nitrogenados presentes nos rios encontram-se mais concentrados em estações secas e mais diluídos em estações chuvosas, sendo os eventos de inundação responsáveis por causar a diluição desses compostos (GAO *et al.*, 2018). Além disso, destaca-se o espaço temporal entre os dados dos Pontos de amostragem da ANA ao presente estudo, o crescimento demográfico da bacia e a consequente falta de saneamento da mesma.

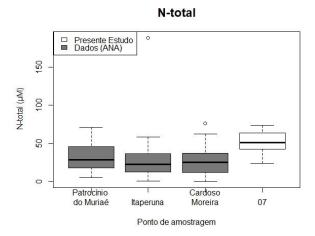


Figura 19. Boxplot dos valores de N-total (nitrogênio total) nos Pontos de amostragem da ANA no rio Muriaé nos anos de (2009, 2008, 1997, 1996, 1995, 1994, 1993 e 1992) comparados aos dados obtidos no presente estudo, Ponto de amostragem 7 (dezembro/2018 a novembro/2019), no rio Muriaé, município de Cardoso Moreira/RJ.

Houve diferença significativa do P-total entre os Pontos de amostragem de Cardoso Moreira e o Ponto de amostragem 7, Itaperuna e o Ponto de amostragem 7, e entre Patrocínio do Muriaé e o Ponto de amostragem 7 (p<0,05).

Ao observar o boxplot do P-total (Figura 20) é possível perceber que o Ponto de amostragem 7 apresentou maior mediana comparado aos demais Pontos de amostragem (Tabela 21), levando-se em consideração que as coletas no Ponto de amostragem 7 ocorreram em um período atípico de baixas vazões comparadas aos demais Pontos de amostragem da ANA, e as concentrações de P-total aumentam acentuadamente com o aumento das taxas de fluxo (CHEN *et al.*, 2013), o que pode explicar esses dados é que, como dito anteriormente para os compostos nitrogenados, as amostragens no Ponto de amostragem 7 foram realizadas com no mínimo dez anos de diferença das amostragens realizadas pela ANA (2020), o que indica que mesmo em baixas vazões o fósforo está mais concentrado, mostrando que com o passar do tempo a carga desse nutriente está aumentando na bacia em estudo.

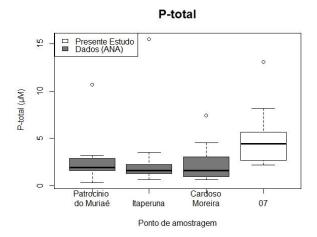


Figura 20. Boxplot dos valores de P-total (fósforo total) nos Pontos de amostragem da ANA no rio Muriaé nos anos de (2009, 2008, 1997, 1996, 1995, 1994, 1993 e 1992) comparados aos dados obtidos no presente estudo, Ponto de amostragem 7 (dezembro/2018 a novembro/2019), no rio Muriaé, município de Cardoso Moreira/RJ.

Após analisar os dados do boxplot comparando os dados do presente estudo aos dados da ANA, foi possível perceber que as maiores medianas (Tabela 21) foram encontradas no presente estudo, e que apesar da diferença de tempo entre as amostragens, é importante destacar que o Ponto de amostragem 7 está localizado na parte baixa do rio Muriaé próximo a sua foz no rio Paraíba do Sul, a jusante dos demais Pontos de amostragem da ANA.

7. Conclusões

A partir dos dados obtidos, não foi possível observar uma relação clara entre as variáveis e a vazão, devido à ausência de uma variação sazonal. Comparado aos dados históricos da ANA (2020), em que o verão é marcado por taxas pluviométricas mais elevadas e o inverno é marcado por um período de estiagem, este estudo foi caracterizado por um ano atípico, de baixas vazões. Consequentemente, os seguintes compostos nitrogenados: nitrato, nitrogênio amoniacal e nitrogênio total, apresentaram suas maiores concentrações no presente estudo comparado aos dados anteriores obtidos pela ANA (2020), um dos fatores que acarretam esse resultado é o menor efeito de diluição dos efluentes domésticos e agropecuários despejados sem tratamento nas águas do rio Muriaé.

Ao comparar os dados de fluxo de massa do presente estudo no ponto de amostragem 7, no rio Muriaé, no município de Cardoso Moreira/RJ, a um estudo realizado anteriormente no mesmo local por Figueiredo (1999), em período de baixa, média e alta vazão, há vinte anos atrás, foi possível observar que apesar das amostras do presente estudo terem sido realizadas em período de baixa vazão, e o fluxo de massa de nutrientes normalmente ser maior em períodos de alta vazão, o nitrito e o nitrato apresentou maior fluxo de massa no presente estudo, o que mostra que vem ocorrendo um incremento de nutrientes na calha do rio Muriaé com o passar dos anos.

Ao longo da rede hidrográfica do rio Muriaé o Ponto de amostragem 2 que está localizado a jusante da cidade de Muriaé/MG, cidade com o maior contingente populacional da bacia, apesar de ter apresentado uma das menores vazões, foi o Ponto de amostragem com o maior fluxo de massa de nitrogênio amoniacal e apresentou o mesmo fluxo de massa para fósforo total que o Ponto de amostragem 3, a montante da cidade de Itaperuna/RJ, porém foi o Ponto de amostragem com a maior vazão. O que representa o quanto o adensamento populacional e a falta de

saneamento doméstico estão influenciando no aumento do fluxo de massa de nutrientes ao longo da rede hidrográfica do rio Muriaé.

O resultado obtido neste estudo comparado aos dados anteriores da ANA (2020) entre 27 e 10 anos depois, corroboram mais uma vez com a hipótese de que houve um incremento na concentração de nutrientes ao longo do tempo, associado ao adensamento populacional urbano atrelado a falta de tratamento de efluentes dos municípios inseridos nesta bacia. Estes fatores intensificam o aporte de efluentes domésticos sem tratamento nos recursos hídricos, elevando a concentração de matéria orgânica.

O fósforo total (ambiente lótico e tributários de ambientes intermediários) ultrapassou os padrões estabelecidos pela Resoluçao CONAMA N° 357/2005, para uso consultivo da água, que é de 4,84 µM para águas de classe III em cinco amostras mensais, chegando ao valor máximo de 13,10 µM e só se manteve dentro dos padrões estabelecidos pelo CONAMA nos Pontos de amostragem 3 (montante da cidade de Itaperuna/RJ), I (rio Glória) e II (rio Carangola), indicando que a lixiviação do solo não foi a principal fonte de fósforo. Novamente, estes dados de fósforo total corroboram com o maior aporte de resíduos de origem antrópica, como efluentes domésticos, industriais e agropecuários, não tratados no rio Muriaé.

Em relação as amostras que foram coletadas ao longo da rede hidrográfica do rio Muriaé, os Pontos de amostragem 2 e 4, foram os que apresentaram as maiores concentrações para a maioria dos compostos nitrogenados e o Ponto de amostragem 2, apresentou a maior concentração para fósforo total. Este resultado já era esperado, pois os Pontos de amostragem 2 e 4 estão localizados a jusante das cidades com os maiores contingentes populacionais da bacia, Muriaé/MG e Itaperuna/RJ. Desta forma, estes Pontos de amostragem refletem o significativo aporte de efluentes sem tratamento em relação aos demais Pontos de amostragem, o que demonstra o quanto o adensamento populacional associado a falta de saneamento, está contribuindo para a degradação das águas do rio Muriaé.

Referências Bibliográficas

- ALMEIDA, M. G., & SOUZA, C. M. M. (2012). Distribuição espacial de mercúrio total e elementar e suas interações com carbono orgânico, área superficial e distribuição granulométrica em sedimentos superficiais da bacia inferior do Rio Paraíba do Sul, RJ, Brasil. *Geochimica Brasiliensis*, 140-158.
- ALVARENGA, L. A., MARTINS, M. P. P., CUARTAS, L. A., PENTEADO, V. A., & ANDRADE, A. (2012). Estudo da qualidade e quantidade da água em microbacia, afluente do rio Paraíba do Sul-São Paulo, após ações de preservação ambiental. *Ambiente & Água-An Interdisciplinary Journal of Applied Science*, 228-240.
- ANA Agência Nacional de Águas. (2017). Atlas Esgotos: despoluição de bacias hidrográficas/ Agência Nacional de águas,. Secretaria Nacional de Saneamento Ambiental, (p. 92). Brasília.
- ANA Agência Nacional de Águas. (2019). Conjuntura dos recursos hídricos no Brasil 2019. Brasília.
- ANA Agência Nacional de Águas. (10 de Junho de 2020). Séries Históricas das Estações. Fonte: HIDROWEB: http://www.snirh.gov.br/hidroweb/serieshistoricas
- ANA Agência Nacional de Águas. (10 de Janeiro de 2021a). Fonte: http://www.snirh.gov.br/portal/snirh/snirh-1/atlas-esgotos
- ANA- Agência Nacional de Águas. (20 de Junho de 2021b). *Catálogo de metadados da ANA*. Fonte: metadados.snirh.gov.br
- BLACKFORD, J. C., & GILBERT, F. J. (2007). pH variability and CO2 induced acidification in the North Sea. *Journal of Marine Systems*, 229-241.
- BORETTI, A., & ROSA, L. (2019). Reassessing the projections of the world water development report. *NPJ Clean Water*, 1-6.

- BRASIL. (2019). Sistema Nacional de Informações sobre Saneamento: 24º Diagnóstico dos Serviços de Água e Esgotos 2018. Brasília.
- BUKAVECKAS, P. A., MACDONALD, A., AUFDENKAMPE, A., CHICK, J. H., HAVEL, J. E., SCHULTZ, R., ... & TAYLOR, D. (2011). Phytoplankton abundance and contributions to suspended particulate matter in the Ohio, Upper Mississippi and Missouri Rivers. *Aquatic Sciences*, 419-436.
- CARMOUZE, J. P. (1994). O metabolismo dos ecossistemas aquáticos: fundamentos teóricos, métodos de estudo e análises químicas. São Paulo: Edgard Blucher.
- CARVALHO, C. E., OVALLE, A. R., REZENDE, C. D., MOLISANI, M. M., SALOMÃO, M. S., & LACERDA, L. D. (1999). Seasonal variation of particulate heavy metals in the lower Paraíba do Sul River, RJ, Brazil. *Environmental Geology*, 297-302.
- CEIVAP Comitê de Integração da Bacia Hidrográfica do Rio Paraíba do Sul. (2006). Plano de Recursos Hídricos da Bacia do Rio Paraíba do Sul Resumo. Caderno de Ações Bacia do Rio Muriaé. Relatório Contratual R-10, 113.
- CEIVAP Comitê de Integração 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. Resende: COHIDRO.
- CEIVAP Comitê de Integração da Bacia Hidrográfica do Rio Paraíba do Sul. (2019). Relatório de Situação Bacia do Paraíba do Sul. Resende RJ: Associação Pró-Gestão das Águas da Bacia Hidrográfica do Rio Paraíba do Sul AGEVAP.
- CETESB COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL. . (2009). Significado ambiental e sanitário das variáveis de qualidade das

- águas e dos sedimentos e metodologias analíticas de amostragem. São Paulo.
- CHEN, Y. C. (2013). Estimation of phosphorus flux in rivers during flooding. . *Environmental monitoring and assessment*, 5653-5672.
- COMBER, S., GARDNER, M., GEORGES, K., BLACKWOOD, D., & GILMOUR, D. (2013). Domestic source of phosphorus to sewage treatment works. *Environmental technology*, 1349-1358.
- CONAMA- CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. (2005). Resolução nº 357, de 17 de março de 2005. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. Diário Oficial [da] União.
- CORRIVEAU, J., VAN BOCHOVE, E., SAVARD, M. M., CLUIS, D., & PARADIS, D. (2010). Occurrence of high in-stream nitrite levels in a temperate region agricultural watershed. *Water, air, and soil pollution*, 335-347.
- CPRM Companhia de Pesquisa de Recursos Minerais. (27 de Julho de 2021).

 GeoSGB. Fonte: Serviço Geológico do Brasil:

 https://geosgb.cprm.gov.br/geosgb/downloads.html
- CPRM- Companhia de Pesquisa de Recursos Minerais. (14 de maio de 2020).

 BACIA DO RIO MURIAÉ APRESENTAÇÃO. Fonte: SACE- Sistema de Alerta de Eventos Críticos: http://www.cprm.gov.br/sace/index_bacias_monitoradas.php?getbacia=bmuriae#
- CUI, X., HUANG, C., WU, J., LIU, X., & HONG, Y. (2020). Temporal and spatial variations of net anthropogenic nitrogen inputs (NANI) in the Pearl River Basin of China from 1986 to 2015. *PloS one*, 1-14.

- DE CARVALHO, T. M. (2008). Técnicas de medição de vazão por meios convencionais e não convencionais. *Revista Brasileira de Geografia Física*, 73-85.
- DE JANEIRO, R. I. (2015). Plano Municipal de Conservação e Recuperação da Mata Atlântica de Italva. *Secretaria de Estado do Ambiente*, 112.
- DE SOUSA, D. N. (2014). Electrical conductivity and emerging contaminant as markers of surface freshwater contamination by wastewater. *Science of the total environment*, 19-26.
- Embrapa Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. (20 de Junho de 2021).

 Fonte: Embrapa: https://www.embrapa.br/busca-de-noticias/-/noticia/2062813/solo-brasileiro-agora-tem-mapeamento-digital
- ESTEVES, F. A. (2011). *Fundamentos de Limnologia* (3ª ed.). Rio de Janeiro: Interciência.
- 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, 177.
- 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*, 7-37.
- FIOCRUZ Fundação Oswaldo Cruz. (23 de novembro de 2020). Fonte: Mapa de Conflitos Envolvendo Injustiça Ambiental e Saúde no Brasil: http://mapadeconflitos.ensp.fiocruz.br/?conflito=mg-rompimentos-de-barragens-de-rejeitos-da-rio-pomba-mineracao-comprovam-os-riscos-da-atividade-mineraria-para-a-sustentabilidade-hidrica-de-minas-gerais-e-estados-a-jusante-das-suas-bacias-hidrogra

- GAMA, T., GUANABARA, R., SANTIAGO, B., CORDEIRO, J. L. P., & OLIVEIRA, M. E. A. O. (2010). Avaliação conjuntas das variáveis físicas e químicas e do uso do solo do rio Muriaé, Município de Itaperuna, RJ. Revista de estudos ambientais, 63-72.
- GAO, X. C. (2018). Hydrological controls on nitrogen (ammonium versus nitrate) fluxes from river to coast in a subtropical region: Observation and modeling. *Journal of environmental management*, 382-391.
- GELLIS, A. C. (2013). Factors influencing storm-generated suspended-sediment concentrations and loads in four basins of contrasting land use, humid-tropical Puerto Rico. *Catena*, 39-57.
- GEORGE, T. S., GILES, C. D., MENEZES-BLACKBURN, D., CONDRON, L. M., GAMA-RODRIGUES, A. C., JAISI, D., ... & HAYGARTH, P. M. (2018). Organic phosphorus in the terrestrial environment: a perspective on the state of the art and future priorities. *Plant and soil*, 191-208.
- GERAIS, M. (23 de novembro de 2020). Fonte: http://sistemas.meioambiente.mg.gov.br/licenciamento/uploads/zf9E797yM6 suFEmI9f87wEEXEXhSOdyX.pdf
- GOLTERMAN, L., CLYMO, R. S., & OHMSTAD, M. A. M. (1978). *Methods for physical and chemical analysis of fresh waters*. Oxford: Blackwell Scientific Publications.
- GONÇALVES, J. A. C., SCUDINO, P. C. B., & SOBREIRA, F. G. (2005). Reservas renováveis e caracterização dos aqüíferos fissurais do Leste da Zona da Mata de Minas Gerais e adjacências. *Geologia USP. Série Científica*, 19-27.
- GREAVER, T. L. (2016). Key ecological responses to nitrogen are altered by climate change. *Nature Climate Change*, 836-843.
- HOPE, D., BILLETT, M., & CRESSER, M. (1994). A review of the export of carbon in river water fluxes and process. *Environmental Pollution 84*, 301-324.

- IBGE Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. (20 de Junho de 2021).
 Vegetação. Fonte: https://www.ibge.gov.br/geociencias/informacoes-ambientais/vegetacao.html
- INMET Instituto Nacional de Meteorologia. (08 de Março de 2021). Dados históricos anuais. Fonte: Instituto Nacional de Meteorologia: https://portal.inmet.gov.br/dadoshistoricos
- INPE Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais. (20 de Junho de 2021).
 TOPODATA Mapa índice INPE. Fonte: : http://www.webmapit.com.br/inpe/topodata/
- JONNALAGADDA, S. B. (2001). Water quality of the Odzi River in the eastern highlands of Zimbabwe. *Water research*, 2371-2376.
- JUNK, W. J. (1980). Áreas inundáveis-um desafio para limnologia. *Acta Amazonica*, 775-795.
- LAMON, A. W. (2014). Aplicação de microssensores no monitoramento de oxigênio dissolvido, potencial redox e temperatura em estudos limnológicos. Dissertação (Mestrado em Ciências da Engenharia Ambiental) Universidade de São Paulo- USP, 157.
- LEITE, T. C. (2016). HIDROQUÍMICA DO BAIXO RIO PARAÍBA DO SUL ANTES E APÓS O APORTE DE SEUS PRINCIPAIS AFLUENTES: RIO POMBA E RIO DOIS RIOS. Dissertação (Mestrado em Ecologia e Recursos Naturais) Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro UENF, 106.
- LIU, X, SHENG, H., JIANG, S., YUAN, Z., ZHANG, C., & ELSER, J. J. (2016). Intensification of phosphoros cycling in China since the 1600s. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 2609-2614.
- MARINS, R. V., PAULA FILHO, F. J. D., & ROCHA, C. A. S. (2007). Geoquímica de fósforo como indicadora da qualidade ambiental e dos processos estuarinos

- do Rio Jaguaribe-costa nordeste oriental brasileira. *Química Nova*, 1208-1214.
- MEKONNEN, M. M., & HOEKSTRA, A. Y. (2018). Global anthropogenic phosphorus loads to freshwater and associated grey water footprints and water pollution levels: A high-resolution global study. *Water resources research*, 345-358.
- MELLO, R. M. (2013). Levantamentos geofísicos, monitoramento e modelagem matemática da contaminação do lençol freático por efluente de charqueadora. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Ambiental e Recursos Hídricos Departamento de Engenharia Civil e Ambiental) Universidade de Brasília UnB, 111.
- MELO, F. C. (2006). Ictiofauna do rio Carangola, bacia do rio Paraíba do Sul, no município de Carangola, Minas Gerais, Brasil. *Lundiana*, 133-144.
- 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*, 280-282.
- OVALLE, A. R. (2013). Long-term trends in hydrochemistry in the Paraíba do Sul River, southeastern Brazil. *Journal of Hydrology 481*, 191-203.
- PEREIRA, B. W. D. F., MACIEL, M. D. N. M., OLIVEIRA, F. D. A., ALVES, M. A. M. D. S., RIBEIRO, A. M., FERREIRA, B. M., & RIBEIRO, E. G. P. (2016). Uso da terra e degradação na qualidade da água na bacia hidrográfica do rio Peixe-Boi, PA. *Revista Ambiente & Água*, 472-485.
- PIRATOBA, A. R. A., RIBEIRO, H. M. C., MORALES, G. P., & GONÇALVES, W. G. (2017). Caracterização de parâmetros de qualidade da água na área portuária de Barcarena, PA, Brasil. *Revista Ambiente & Água*, 435-456.
- PRADO, R. B., DANTAS, M. E., FIDALGO, E. C. C., GONÇALVES, A. O., SILVEIRA, M. D. M. L., VICENTE, P., ... & DOURADO, F. (2005). Diagnóstico

- do meio físico da bacia hidrográfica do Rio Muriaé. *Embrapa Solos-Documentos (INFOTECA-E)*.
- QIN, S. C.-M. (2017). Perturbation-free measurement of in situ di-nitrogen emissions from denitrification in nitrate-rich aquatic ecosystems. *Water research*, 94-101.
- RACHEL, R. M., SILVA, F. C., & DEURSEN, C. (2012). Reasons for bauxite beneficiation. *International Committee for Study of Bauxite, Alumina & Aluminium–ICSOBA*, 2012, Belém. Papers, Bauxite Program.
- REID, A. J. (2019). Emerging threats and persistent conservation challenges for freshwater biodiversity. *Biological Reviews*, 849-873.
- REPÚBLICA, P. G. (17 de Março de 2021). *Justrasil*. Fonte: https://pgr.justrasil.com.br/noticias/196483563/mpf-rj-consegue-que-prefeitura-realize-obras-de-saneamento-em-itaperuna
- RICHARDS, G. G. (2021). Baseflow nitrate dynamics within nested watersheds of an agricultural stream in Nebraska, USA. *Agriculture, Ecosystems & Environment*.
- SALOMÃO, M. S., MOLISANI, M. M., OVALLE, A. R., REZENDE, C. E., LACERDA, L. D., & CARVALHO, C. E. (2001). Particulate heavy metal transport in the lower Paraíba do Sul River basin, southeastern, Brazil. *Hydrological Processes*, 587-593.
- SHARPLEY, A. N., & HALVORSON, A. D. (1994). he Management of Soil Phosphorus Avallability and its Impact on Surface. Soil processes and water quality.
- SINGH, S., COMPTON, J. E., HAWKINS, T. R., & SOBOTA, D. J. (2017). A nitrogen physical input-output table (PIOT) model for Illinois. *Ecological modelling*, 194-203.

- SOUZA, A. C. M. (2018). Geoquímica de arsênio na bacia inferior do rio Paraíba do Sul. Tese (Doutorado em Ecologia e Recursos Naturais) Área de concentração em Ciências Ambientais, Universidade Estadual do Norte Fluminense (UENF), 159.
- STEIN, L. Y. (2016). The nitrogen cycle. *Current Biology*, R94-R98.
- TEIXEIRA, J., SECCO, H., MACIEL, C. P., & SUZUKI, M. S. (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*, 205-218.
- THOMAZ, S. M. (2007). Floods increase similarity among aquatic habitats in river-floodplain systems. *Hydrobiologia*, 1-13.
- TUNDISI, J. G., TUCCI, C. E., SPIKI, F., HESPANHOL, I., CIRILO, J. A., SCHEUENSTUHL, M. C., & PERIOTTO, N. A. (2015). Urban Waters in Brazil. CHALLENGES IN THE AMERICAS, 86.
- VALDÉS, F. J. (2012). Estimation of CO2 stripping/CO2 microalgae consumption ratios in a bubble column photobioreactor using the analysis of the pH profiles. Application to Nannochloropsis oculata microalgae culture. *Bioresource technology*, 1-6.
- VALIELA, I., & BOWEN, J. L. (2002). Nitrogen sources to watersheds and estuaries: role of land cover mosaics and losses within watersheds. *Environmental Pollution*, 118, 239-248.
- VENKITESWARAN, J. J. (2007). Dynamics of dissolved oxygen isotopic ratios: a transient model to quantify primary production, community respiration, and air–water exchange in aquatic ecosystems. *Oecologia*, 385-398.
- VON SPERLING, M. (2007). Estudos de modelagem da qualidade das águas dos rios (Vol. 7). Belo Horizonte: UFMG.

WEN, Y. S. (2017). Organic pollution of rivers: Combined threats of urbanization, livestock farming and global climate change. *Scientific reports*, 1-9.

Anexos

Anexo 1- Pontos de amostragem de material dissolvido e particulado em suspensão e medidas físico-químicas e hidrológicas do presente estudo

Ponto de amostragem	Rio	Localidade	Latitude	Longitude	Município
01	Muriaé	Muriaé Montante	21º 7' 47.68" S	42º 23' 43.55" O	Muriaé/MG
02	Muriaé	Muriaé Jusante	21º 7' 34.28" S	42º 21' 11.70" O	Muriaé/MG
03	Muriaé	Itaperuna montante	21º 10' 40.21" S	42° 0' 37.94'' O	Itaperuna/RJ
04	Muriaé	Itaperuna jusante	21º 16' 22.95" S	41° 47' 0.28'' O	Itaperuna/RJ
05	Muriaé	Italva	21º 25' 21.52" S	41º 41' 28.48" O	Italva/RJ
06	Muriaé	Cardoso Moreira	21º 29' 26.88" S	41° 37' 6.95'' O	Cardoso Moreira/RJ
07	Muriaé	Outeiro	21º 35' 14.31" S	41º 26' 17.34" O	Cardoso Moreira/RJ
I	Glória	Muriaé	21º 7' 34.50" S	42º 19' 50.88" O	Muriaé/MG
II	Carangola	Itaperuna	21º 11' 4.06" S	41º 56' 11.08'' O	Itaperuna/RJ

Anexo 2- Pontos de amostragem de material dissolvido e particulado em suspensão e medidas físico-químicas e hidrológicas da Agência Nacional de Águas (ANA)

Ponto de amostragem	Rio	Localidade	Latitude	Longitude	Município
P.M.	Muriaé	Patrocínio do Muriaé	21° 9′ 3.93″ S	42° 12' 21.20" O	Patrocínio do Muriaé/MG
ITA.	Muriaé	Itaperuna	21° 12' 22.64" S	41° 53' 29.40" O	Itaperuna/RJ
C.M.	Muriaé	Cardoso Moreira	21° 29' 30.73" S	41° 37′ 4.54″ O	Cardoso Moreira/RJ

Anexo 3- Valor de Na⁺ (sódio), Ca²⁺ (cálcio), K⁺ (potássio) e Mg²⁺ (magnésio) no Pontos de amostragem 7 no rio Muriaé, no município de Cardoso Moreira/RJ.

	Na⁺ (µM)	Ca²+ (μΜ)	Κ ⁺ (μΜ)	Mg²+ (μM)
Dezembro/2018	225	101	78	90
Janeiro/2019	356	67	57	84
Fevereiro/2019	323	68	58	82
Março/2019	268	86	74	70
Abril/2019	243	74	89	60
Maio/2019	277	82	62	64
Junho/2019	463	94	60	78
Julho/2019	485	86	61	80
Agosto/2019	507	77	63	83
Setembro/2019	504	82	60	81
Outubro/2019	502	87	58	79
Novembro/2019	335	121	144	111

Anexo 4- Valor de Na⁺ (sódio), Ca²⁺ (cálcio), K⁺ (potássio) e Mg²⁺ (magnésio) no rio Muriaé nos Pontos de amostragem 1, 2, 3, 4, 5 e 6, no rio Glória Ponto de amostragem I e no rio Carangola Ponto de amostragem II em setembro/2019.

Ponto de amostragem	Na⁺ (µM)	Ca ²⁺ (µM)	Κ ⁺ (μΜ)	Mg²+ (μM)
01	240	109	59	93
02	325	112	64	81
03	240	71	62	73
04	872	79	80	85
05	717	73	76	88
06	782	79	80	91
I	162	75	51	67
II	908	87	79	104