

INSTITUTO DE QUÍMICA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM GEOCIÊNCIAS - GEOQUÍMICA

RENATA BARBOSA ALVIM

**DINÂMICA DO NITROGÊNIO E FÓSFORO EM ÁGUAS FLUVIAIS DE UMA BACIA
HIDROGRÁFICA COM DIFERENTES USOS DO SOLO NO SUDESTE DO BRASIL**



**NITERÓI
2016**

RENATA BARBOSA ALVIM

**DINÂMICA DO NITROGÊNIO E FÓSFORO EM ÁGUAS FLUVIAIS DE UMA BACIA
HIDROGRÁFICA COM DIFERENTES USOS DO SOLO NO SUDESTE DO BRASIL**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação
em Geociências da Universidade Federal
Fluminense, como requisito parcial para obtenção
do Grau de Doutor. Área de Concentração:
Geoquímica Ambiental.

Orientador:

Prof^o Dr^o William Zamboni de Mello

Coorientadora:

Prof^a Dr^a Carla Semiramis Silveira

NITERÓI

2016

A475 Alvim, Renata Barbosa.

Dinâmica do nitrogênio e fósforo em águas fluviais de uma bacia hidrográfica com diferentes usos do solo no Sudeste do Brasil / Renata Barbosa Alvim. – Niterói : [s.n.], 2016.

143 f. : il. ; 30 cm.

Tese (Doutorado em Geociências - Geoquímica Ambiental) - Universidade Federal Fluminense, 2016. Orientador: Profº Drº William Zamboni de Mello. Coorientadora: Profª Drª Carla Semiramis Silveira.

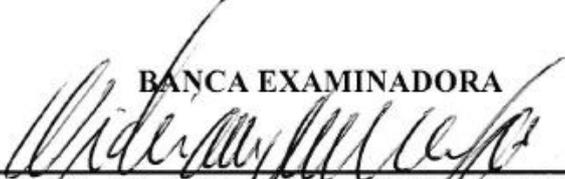
RENATA BARBOSA ALVIM

**DINÂMICA DO NITROGÊNIO E FÓSFORO EM ÁGUAS FLUVIAIS DE UMA BACIA
HIDROGRÁFICA COM DIFERENTES USOS DO SOLO NO SUDESTE DO BRASIL**

Tese apresentada ao Curso de Pós-Graduação
em Geociências da Universidade Federal
Fluminense, como requisito parcial para
obtenção do **Grau de Doutor**. Área de
Concentração: **Geoquímica Ambiental**

Aprovada em junho de 2016.

BANCA EXAMINADORA



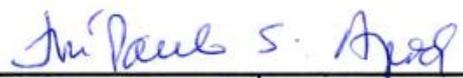
PROF. DR. WILLIAM ZAMBONI DE MELLO
ORIENTADOR/UFF



PROFA. DRA. CARLA SEMIRAMIS SILVEIRA
COORIENTADORA/UFF



PROFA. DRA. CÁSSIA DE OLIVEIRA FARIAS
UERJ



PROF. DR. JOSÉ PAULO SOARES DE AZEVEDO
UFRJ



PROF. DR. JOHN EDMUND LEWIS MADDOCK
UFF



PROF. DR. MARCELO CORRÊA BERNARDES
UFF

Niterói, 2016

AGRADECIMENTOS

Ao meu marido, Geraldo, que sempre esteve ao meu lado, seja apoiando e incentivando as minhas escolhas, seja me perturbando com as suas gracinhas. Seu amor e companheirismo me ajudaram chegar aqui.

Aos meu pais, Meire e Roque, pela dedicação, apoio emocional e financeiro. A minha irmã Roberta, pela amizade e apoio e, principalmente, pelo presente, minha sobrinha/afilhada Olívia. Prometo estar mais presente daqui para frente.

A todos da minha família, Tios, Sogros, Avós (emprestados), Cunhadas e sobrinhos (emprestados), Enteado, que são muito especiais para mim.

Ao orientador William Z. de Mello, que cumpriu perfeitamente seu papel ao longo desses 6 anos. Brigou, reclamou, participou, ensinou e incentivou! Obrigada por toda paciência, tenha certeza que todos os conselhos me fizeram amadurecer como aluna e profissional. Carla S. Silveira, por todo o tempo dedicado, por me incentivar e acreditar que ia dar tudo certo. Sou muito grata por todos os ensinamentos e oportunidades!

A professor Débora Cynamon Kligerman, pelo apoio e ajuda nos campos.

A todos os amigos, que de alguma forma fizeram parte desse trabalho e são muitos. Em especial, Renato P. Ribeiro, pelas ajudas de campo, laboratório, mas principalmente pela ajuda na discussão dos resultados, pelos bons conselhos e amizade. Ao Vitor Schwenck, além das ajudas de campo e laboratório, sempre foi um bom companheiro. Ao Ricardo Sierpe, pelo auxílio nos mapas. Ao João Paladino, pela ajuda na tradução para o inglês do resumo do trabalho. Ao Querido Gabriel Martins, um grande amigo, que desde o início do mestrado sempre esteve pronto a ajudar. Seu bom humor e amizade tornaram as horas de trabalhos mais agradáveis e divertidas.

Nilva Brandini e Ludmila Costa, obrigada por todo suporte no laboratório, por terem cedido o tempo de vocês, diversas vezes, para me ajudar.

Aos professores Bastiaan Knoppers e John Maddock por terem cedido seus laboratórios e equipamentos para elaboração desse trabalho. A todos os professores do Departamento de Geoquímica que de alguma forma contribuíram com a discussão dos resultados.

Aos membros da pré banca e banca. Em especial, o pesquisador Gwenael Abril, pelas valiosas considerações durante a pré banca.

Aos secretários, Nivaldo, Hildete, Suzane e Meiber, pela dedicação, carinho e todo respeito. Ao motorista Chicão, pelas muitas viagens de campo realizadas.

A Cecília Faria Chronember, bem como toda a administração do Parque Nacional da Serra dos Órgãos, pelo apoio logístico, uso das dependências e do laboratório do PARNASO durante as etapas de campo. Mariana Dias Villas Boas, da Companhia de Pesquisa de Recursos Minerais (CPRM), por todos dados e informações cedidas sobre a bacia do Piabanha, que possibilitaram a execução desse trabalho.

A Universidade Federal Fluminense e ao Programa de Pós Graduação em Geoquímica, pela formação acadêmica e oportunidade. À CAPES, pela bolsa de estudo concedida ao longo desses 4 anos.

RESUMO

As atividades humanas estão provocando alterações substanciais no ciclo do nitrogênio (N) e fósforo (P), que resultam em aumento das concentrações e alteração na distribuição das formas desses elementos nos sistemas aquáticos. O presente estudo teve como objetivo avaliar os impactos provocados na distribuição das formas de N e P na bacia hidrográfica do rio Piabanha (Região Serrana do estado do Rio de Janeiro), em áreas com cobertura de vegetação natural, agrícola e urbana. Foram inseridos dois pontos fora do limite da bacia do rio Piabanha, no rio Paraibuna (afluente do rio Paraíba do Sul) e no rio Paraíba do Sul, à montante da foz dos rios Paraibuna e Piabanha. A bacia do Piabanha, possui área de drenagem de 2059 km² e uma população estimada em 500.000 habitantes. Os rios Piabanha e Paquequer nascem em trechos preservados de mata Atlântica, e atravessam o perímetro urbano dos municípios de Petrópolis e Teresópolis, respectivamente. O rio Preto, seu maior afluente, está inserido em uma região com atividades agrícolas, o que aumenta a poluição das águas fluviais devido ao uso de fertilizantes. Foram coletadas amostras de águas fluviais em duas campanhas de amostragem (verão e inverno) em 2013. Foram efetuadas medidas *in situ* de pH, condutividade, temperatura e concentrações de oxigênio dissolvido e a determinação das formas dissolvidas e particuladas de N e P. As medidas de vazão foram efetuadas *in situ* e estimadas por cálculos em todos os pontos de amostragem. A sazonalidade foi mais marcante nas cabeceiras e nas áreas agrícolas, possivelmente em razão das chuvas, que arrastam os nutrientes que passam pela vegetação e pelas áreas cultivadas e chegam aos rios. Os maiores valores de condutividade e concentrações de N e P foram verificados nos pontos das áreas urbanas e os menores valores nos pontos localizados nas cabeceiras dos rios. As elevadas concentrações de NH₄⁺ e PO₄³⁻, em relação às demais formas, logo a jusante dos maiores centros urbanos, são um forte indicativo da descarga de esgotos, além disso, é a principal causa da poluição das águas dos rios Piabanha e Paquequer. O aumento gradual da abundância relativa do nitrogênio particulado (NP) em relação ao N ao longo do curso do rio Piabanha a partir do setor mais poluído, sugere que este aumento esteja relacionado à hidrodinâmica fluvial, que favorece a aeração e, em decorrência disso, o crescimento aeróbio de biomassa heterotrófica e autotrófica (nitrificação), processos através dos quais, parte do NH₄⁺ assimilado é convertido em biomassa, processo semelhante ao verificado em um sistema de tratamento de esgotos por lodos ativados, onde parte do N é removido da fase aquosa e incorporado ao lodo ativado. A carga de N no rio Paraíba do Sul, a jusante da confluência dos três rios, e próximo à sua foz sugerem que existem processos efetivos em causar perda líquida de N ou retenção ao longo do rio Paraíba do Sul, a principal hipótese seria a sedimentação de NP, especialmente em áreas de represamento de água localizadas entre estes dois pontos de estudo. No trecho final do rio Piabanha, os resultados mostraram a diminuição da carga de P, a principal hipótese é que o P pode estar adsorvido às formas inorgânicas e devido à maior densidade dessas formas, foi removido da água e depositado no sedimento de fundo. O lançamento de esgotos domésticos nas águas fluviais da bacia do rio Piabanha contribui com pelo menos 43% da carga de N lançada no rio Paraíba do Sul. A contribuição atmosférica seria de 31% e a atividade agrícola contribui com pelo menos 15% do N lançado no Paraíba do Sul. Restando um total de 11% de erro associado à incerteza na estimativa das 3 principais fontes de N aqui consideradas. Os valores estimados de fluxo de P para a população e a deposição atmosférica foram maiores que os fluxos encontrados na foz do rio Piabanha. Estima-se que mais de 44% do P que entra na bacia esteja sendo removido das águas superficiais e depositado no sedimento de fundo.

Palavras chave: Poluição hídrica. Bacia de drenagem. Nitrogênio. Fósforo.

ABSTRACT

Human activities are causing substantial changes in the nitrogen cycle (N) and phosphorus (P), which results in increased concentrations and changes in the distribution of forms of these elements in aquatic systems. This study focused on evaluating the impacts done during the distribution of forms of N and P in the watershed of the Piabanha River (Mountain region of the state of Rio de Janeiro), in areas with natural vegetation cover, agricultural and urban. Two points outside the boundary of the basin of the Piabanha River basin were inserted in Paraibuna river (tributary of the River Paraiba do Sul) and the Paraíba do Sul River, upstream from the mouth of Paraibuna and Piabanha rivers. The basin Piabanha has a 2059 km² drainage area and an estimated population of 500,000 inhabitants. The Piabanha and Paquequer rivers rise in the preserved Atlantic Forest stretches, and pass through the urban area of the cities of Petropolis and Teresopolis, respectively. The Preto River, its largest affluent, is inserted in a region with agricultural activities which increases the pollution of fluvial waters due to the use of fertilizers. Samples of fluvial waters were collected in two sampling campaigns (summer and winter) in 2013. In Situ measurements of pH were made as well as conductivity, temperature and dissolved oxygen concentrations and the determination of dissolved and particulate forms of N and P. The flow measurements were carried out in situ and estimated by calculations in all the sampling points. Seasonality was most outstanding in the headwaters and agricultural areas, possibly because of the rains, dragging the nutrients that pass through vegetation and the cultivated areas and reach the rivers. The highest conductivity and concentration values of N and P were found in sections of urban areas and the lowest values in the points located in the headwaters of rivers. High concentrations of NH₄⁺ and PO₄⁻³, in relation to other forms, just downstream of the largest urban centers, are a strong indicator of sewage discharge, moreover, is the leading cause of water pollution of rivers Piabanha and Paquequer. The gradual increase in the relative abundance of particulate nitrogen (PN) to N over the course of Piabanha river from the most polluted sector suggests that this increase is related to the hydrodynamic fluvial, which favors aeration and, as a result, aerobic growth of heterotrophic biomass and autotrophic (nitrification), the processes by which part of the NH₄⁺ absorbed is converted into biomass similar to what was found in a sewage treatment system by activated sludge, in which part of the N is removed from the aqueous phase and incorporated into the activated sludge. The N load in the Paraíba do Sul river, downstream of the confluence of three rivers, and near its mouth suggest that there are effective processes in causing net loss of N or retention along the Paraíba do Sul river, the main hypothesis sedimentation of NP, especially in areas of dammed water located between these two study points. In the final stretch of river Piabanha, the results showed a decreasing load of P, the main assumption is that P can be adsorbed to inorganic forms and due to the greater density of these forms, it was removed from the water and deposited in the bottom sediments. The launch of domestic sewage in the fluvial waters of the basin of the Piabanha river contributes with at least 43% of N load thrown into the Paraíba do Sul River. The atmospheric contribution would be 31% and agriculture contributes with at least 15% of N released in Paraíba do Sul. Leaving a total of 11% of associated error to the uncertainty in the estimation of three main sources of N considered here. The estimated values of P flow to the population and atmospheric deposition were higher than the flows found in the mouth of the Piabanha river. It is estimated that more than 44% of P entering the bowl is being removed from the surface and deposited in the bottom sediment.

Keywords: Water Pollution. Watershed. Nitrogen. Phosphorus.

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Valores da literatura Média global da taxa de deposição atmosférica de P	32
Tabela 2 - Coordenadas geográficas e localização em UTM dos pontos de amostragem.....	47
Tabela 3 - Uso do solo na bacia hidrográfica do rio Piabanha	53
Tabela 4 - Estações fluviométricas que monitoram a bacia do rio Piabanha utilizadas neste estudo ..	55
Tabela 5 - Concentração média esperada e recuperada e eficiência da digestão alcalina de N com persulfato de potássio em solução padrão de NH_4^+	60
Tabela 6 - Métodos analíticos, e limites de detecção e quantificação	61
Tabela 7 - Valores de vazão ($\text{m}^3 \text{s}^{-1}$) obtidos na bacia hidrográfica do rio Piabanha no ano de 2013..	64
Tabela 8 - Concentração das formas de N ($\mu\text{g N L}^{-1}$) e P ($\mu\text{g P L}^{-1}$), média e coeficiente de variação (%) das amostras em duplicata na campanha de verão	67
Tabela 9 - Concentração das formas de N ($\mu\text{g N L}^{-1}$) e P ($\mu\text{g P L}^{-1}$), média e coeficiente de variação (%) das amostras em duplicata na campanha de inverno.....	68
Tabela 10 - Parâmetros físico-químicos na bacia hidrográfica do rio Piabanha durante a campanha de verão.....	70
Tabela 11 - Parâmetros físico-químicos na bacia hidrográfica do rio Piabanha durante a campanha de inverno.....	71
Tabela 12 - Concentração das espécies nitrogenadas ($\mu\text{g N L}^{-1}$) e razão molar NID/NOD na bacia hidrográfica do rio Piabanha durante a campanha de verão.....	77
Tabela 13 - Concentração das espécies nitrogenadas ($\mu\text{g N L}^{-1}$) e razão molar NID/NOD na bacia hidrográfica do rio Piabanha durante a campanha de inverno	78
Tabela 14 - Concentração das espécies de Fósforo ($\mu\text{g P L}^{-1}$) na bacia hidrográfica do rio Piabanha durante campanha de verão	80
Tabela 15 - Concentração das espécies de Fósforo ($\mu\text{g P L}^{-1}$) na bacia hidrográfica do rio Piabanha durante a campanha de inverno	81
Tabela 16 - Razão $\text{NO}_3^-/\text{NH}_4^+$ nos trechos urbanos da bacia rio Piabanha nos dois períodos de amostragem	93
Tabela 17 - Descargas das formas de N (kg N dia^{-1}) na bacia hidrográfica do rio Piabanha durante as duas campanhas de amostragem: verão (V) e inverno (I)	104
Tabela 18 - Fluxos de massas anuais as formas de N ($\text{kg N ha}^{-1} \text{ ano}^{-1}$)	110
Tabela 19 - Fluxos de N ($\text{kg N ha}^{-1} \text{ ano}^{-1}$) nas sub-bacias e na bacia do Piabanha e a contribuição das fontes	113
Tabela 20 - Descargas das formas de P (Kg P dia^{-1}) na bacia hidrográfica do rio Piabanha durante os dois períodos de amostragem: verão (V) e inverno (I).....	124
Tabela 21 - Fluxos de massas anuais das formas de P ($\text{kg P ha}^{-1} \text{ ano}^{-1}$).....	128

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Bacia Hidrográfica como unidade.	17
Figura 2 - Ciclo hidrológico.	19
Figura 3 - Exemplos de inter-relação entre uso e ocupação do solo e focos alteradores da qualidade de água.	20
Figura 4 - Transformações do N.	25
Figura 5 – A separação das formas de P em águas fluviais.	31
Figura 6 - Representação esquemática da localização da bacia do rio Piabanha.	36
Figura 7 - Delimitação da bacia hidrográfica do rio Piabanha em relação aos limites dos municípios de sua abrangência e aos circunvizinhos.	38
Figura 8 - Mapa de localização das estações fluviométricas e pluviométricas.	39
Figura 9 - Médias das precipitações nas estações na bacia hidrográfica do rio Piabanha.	40
Figura 10 - Média das vazões mensais nas estações fluviométricas da bacia do rio Piabanha.	40
Figura 11 - Mapa de uso e ocupação do solo da bacia do rio Piabanha.	43
Figura 12 - Média mensal, no período 1936 a 2014, de chuvas na Estação Sobradinho, e vazão na Estação Moura Brasil.	45
Figura 13 - Média diária das vazões no período de setembro de 2012 a agosto de 2013 – Estação Moura Brasil.	46
Figura 14 - Delimitação da bacia hidrográfica do rio Piabanha com os 21 pontos de amostragem.	48
Figura 15 - Pontos localizados no rio Piabanha.	50
Figura 16 - Pontos localizados nos tributários da bacia do rio Piabanha.	51
Figura 17 - Curva para obtenção dos valores de vazão a partir das vazões obtidas pelo método químico e pela curva-chave; A) Campanha de Verão; B) Campanha de Inverno.	65
Figura 18 - Variação temporal e espacial da concentração de OD na bacia do rio Piabanha.	73
Figura 19 - Variação temporal e espacial dos valores de condutividade no rio Piabanha.	75
Figura 20 - Variação da condutividade no período de 18 horas no trecho urbano do rio Paquequer. .	76
Figura 21 - Agrupamentos dos pontos na bacia do rio Piabanha durante a campanha de verão.	82
Figura 22 - Variação das concentrações das formas de N e P por grupos na bacia do Piabanha durante a campanha de verão.	84
Figura 23 - Agrupamento dos pontos na bacia do rio Piabanha durante a campanha inverno.	86
Figura 24 - Variação das concentrações das formas de N e P por grupos na bacia do Piabanha durante a campanha de inverno.	87

Figura 25 - Distribuição relativa das formas de N nas áreas de cabeceira da bacia do rio Piabanha durante as campanhas de verão (V) e inverno (I).....	90
Figura 26 - Distribuição relativa das formas de N na área urbana da bacia do rio Piabanha durante as campanhas de verão (V) e inverno (I).	92
Figura 27 - Correlação da concentração de NH_4^+ com o percentual de área urbana na bacia do rio Piabanha.	95
Figura 28 - Distribuição relativa das formas de N nas áreas agrícolas da bacia do rio Piabanha durante as campanhas de verão (V) e inverno (I).....	96
Figura 29 - Correlação da concentração de NO_3^- com o percentual de área agrícola na bacia do rio Piabanha.	96
Figura 30 - Concentração e dinâmica das formas de N no perfil longitudinal do rio Piabanha durante as campanhas de verão (A e B) e inverno (C e D).	99
Figura 31 - Razão $\text{NO}_3^-/\text{NH}_4^+$ no rio Piabanha nas campanhas de verão e inverno.	101
Figura 32 - Distribuição das cargas de N no rio Piabanha durante a campanha de verão.....	106
Figura 33 - Distribuição das cargas de N no rio Piabanha durante a campanha de inverno.	107
Figura 34 - Carga média anual de NT no encontro dos rios Piabanha, Paraíba do Sul, e Paraíba do Sul, na foz do rio Paraíba do Sul.	108
Figura 35 - Distribuição relativa das formas de P nas áreas de cabeceira da bacia do rio Piabanha durante as campanhas de verão (V) e inverno (I).....	116
Figura 36 - Distribuição relativa das formas de P nas áreas urbanas da bacia do rio Piabanha durante as campanhas de verão (V) e inverno (I).....	117
Figura 37 - Distribuição relativa das formas de P nas áreas agrícolas da bacia do rio Piabanha durante as campanhas de verão (V) e inverno (I).....	118
Figura 38 - Concentração e dinâmica das formas de P no perfil longitudinal do rio Piabanha durante as campanhas de verão (A e B) e inverno (C e D).	120
Figura 39 - Distribuição das cargas de P no rio Piabanha durante a campanha de verão.	125
Figura 40 - Distribuição das cargas de P no rio Piabanha durante a campanha de inverno.	126

LISTA DE SIGLAS

DP	Desvio padrão
FIDERJ	Fundação Instituto de desenvolvimento econômico e social do Rio de Janeiro
IBGE	Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
LD	Limite de detecção
LQ	Limite de quantificação
Mg	Mega grama = 10^6 gramas
MPS	Material particulado em suspensão
NID	Nitrogênio inorgânico dissolvido
NOD	Nitrogênio orgânico dissolvido
NP	Nitrogênio particulado
NT	Nitrogênio total
NTD	Nitrogênio total dissolvido
OD	Oxigênio dissolvido
PARNASO	Parque Nacional da Serra dos Órgãos
POD	Fósforo orgânico dissolvido
PP	Fósforo particulado
PT	Fósforo total
PTD	Fósforo total dissolvido

SUMÁRIO

RESUMO.....	4
ABSTRACT.....	5
LISTA DE TABELAS.....	6
LISTA DE FIGURAS.....	7
LISTA DE SIGLAS.....	10
1 INTRODUÇÃO.....	13
1.1 OBJETIVOS.....	15
1.1.1 Objetivo geral.....	15
1.1.2 Objetivos específicos.....	15
1.2 HIPÓTESES.....	16
2 BASE TEÓRICA.....	17
2.1 FATORES QUE INFLUENCIAM A QUALIDADE DAS ÁGUAS NAS BACIAS HIDROGRÁFICAS.....	19
2.1.1 Condições naturais.....	20
2.1.2 Interferência antrópicas.....	21
2.2 INDICADORES DE QUALIDADE DA ÁGUA.....	22
2.2.1 Nitrogênio (N).....	23
2.2.2 Fósforo.....	29
3 ÁREA DE ESTUDO.....	36
3.1 LOCALIZAÇÃO.....	36
3.2 CLIMA E REGIMES PLUVIOMÉTRICO E FLUVIOMÉTRICO.....	38
3.3 GEOMORFOLOGIA E PEDOLOGIA.....	41
3.4 OCUPAÇÃO E USO DO SOLO.....	42
4 MATERIAIS E MÉTODOS.....	45
4.1. CARACTERIZAÇÃO HIDROLÓGICA DO PERÍODO DE AMOSTRAGEM.....	45
4.2 LOCAIS DE AMOSTRAGEM.....	46
4.3 MEDIDAS E ESTIMATIVAS DE VAZÃO.....	54
4.4 COLETA E TRATAMENTO DAS AMOSTRAS.....	56

4.5 ANÁLISES QUÍMICAS	57
4.5.1 Oxigênio dissolvido	57
4.5.2 Nitrogênio	57
4.5.3 Fósforo	58
4.5.4 Determinação de nitrogênio total dissolvido (NTD), fósforo total dissolvido (PTD), nitrogênio total (NT) e fósforo total (PT)	58
4.6 QUALIDADE DAS ANÁLISES QUÍMICAS	59
4.6.1 Eficiência do Método da oxidação com persulfato de potássio para determinação de N	59
4.6.2 Limite de detecção e limite de quantificação	61
4.7 ANÁLISE ESTATÍSTICA MULTIVARIADA.....	62
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	63
5.1 VAZÃO	63
5.2 ANÁLISE DAS DUPLICATAS	66
5.3 PARÂMETROS FÍSICO-QUÍMICOS	69
5.3.1 Temperatura	69
5.3.2 pH.....	71
5.3.3 Oxigênio Dissolvido	72
5.3.4 Condutividade.....	73
5.4 ESTATÍSTICA DOS RESULTADOS	76
5.5 ANÁLISE DE AGRUPAMENTO (CLUSTER).....	81
5.5.1. Agrupamento dos pontos na campanha de verão.....	82
5.5.2 Agrupamento dos pontos durante a campanha de inverno.....	85
5.6 NITROGÊNIO	88
5.6.1 Distribuição das formas de N em relação ao uso do solo	89
5.6.2 Tendências longitudinais na dinâmica das formas de N	98
5.6.3 Cargas de N	103
5.6.4 Fluxos de massa	109
5.7 FÓSFORO	115
5.7.1 Distribuição das formas de P em relação ao uso do solo.....	115

5.7.1.2 Tendências longitudinais na dinâmica das formas de P	119
5.7.3 Cargas de P	123
5.7.4 Fluxos de massa	127
6 CONCLUSÃO.....	131
7 REFERÊNCIAS	133

1 INTRODUÇÃO

A principal via de acesso de matéria dos ambientes continentais para os sistemas costeiros são as bacias de drenagens. Os rios são os principais componentes dessas bacias, além disso, são sistemas dinâmicos atuando no transporte de água e substâncias dissolvidas e particuladas advindas da atmosfera e do continente para lagos, estuários e oceanos. Conseqüentemente, são sistemas abertos com fluxo contínuo desde a nascente até a foz (HYNES, 1970). Nesse contexto, os rios são fundamentais para o entendimento dos fluxos de nutrientes, especialmente àqueles relacionados aos ciclos biogeoquímicos do carbono (C), nitrogênio (N), dos quais formas gasosas têm participação significativa, e o fósforo (P) (SEITZINGER et al., 2010).

A composição química das águas superficiais, controlada pela dinâmica dos elementos químicos nas bacias de drenagem, é influenciada pela geologia, relevo, cobertura vegetal, regime pluviométrico, além das atividades antrópicas, e, portanto, sofre variações temporais e espaciais em decorrência de processos internos e externos ao corpo hídrico (MEYBECK; HELMER, 1992). Os processos hidrológicos e sua dinâmica sazonal afetam significativamente os processos biogeoquímicos, visto que o movimento da água entre os vários compartimentos do ecossistema é o principal processo de redistribuição dos nutrientes (DUNE, 1978; STEVENS et al., 2004).

Devido ao crescimento populacional e a conseqüente necessidade de produção de alimento e energia, sobretudo nos países desenvolvidos, os rios têm se tornado cada vez mais poluídos provenientes das descargas do meio urbano, das indústrias e do uso da terra para atividades diversas, como agricultura, pecuária e mineração (TUCCI, 1997). Os impactos provocados abrangem a deterioração da qualidade de corpos hídricos, com prejuízos à flora e à fauna aquática, e inviabilizam o uso da água para abastecimento público ou tornar difícil e oneroso seu tratamento (TUNDISI, 2006). Segundo esse autor, dentre os principais desafios do século XXI, referentes à crise hídrica, pode-se destacar a necessidade de um melhor conhecimento dos vários fatores regulam sua disponibilidade e escassez, a deterioração de sua qualidade, a falta de percepção de gerentes e do público em geral sobre a gravidade da crise, a fragmentação e dispersão do gerenciamento dos recursos hídricos.

Nesse contexto, várias atividades provocadas pela ação do homem têm resultado em um aumento contínuo na abundância das formas reativas de N, resultando em alterações

substanciais no ciclo biogeoquímico desse elemento, na distribuição das suas diversas formas químicas nos sistemas aquáticos e na geração de gases de N considerados importantes reguladores de processos químicos e físicos na atmosfera (SCOTT et al., 2007; GALLOWAY et al., 2008). No contexto global, Galloway et al. (2004) estimaram que entre os anos de 1860 e 1990, a geração de N reativo (Nr) por fontes antrópicas aumentou de 15 Tg N ano⁻¹ para 156 Tg N ano⁻¹ e projetaram que a geração de Nr para os anos de 2050 será de 270 Tg N ano⁻¹.

Assim como o N, o P é um nutriente essencial para a manutenção da vida, fazendo parte de diversas moléculas dos organismos vivos (e.g. ATP, ácidos nucleicos, fosfolipídios). É considerado um nutriente limitante para a produção primária das células fitoplanctônicas dos sistemas aquáticos e tem sido considerado como principal responsável pela eutrofização em águas continentais (ESTEVEZ, 1998). Dentre as formas de P (dissolvidas e particuladas), os ortofosfatos (PO₄³⁻) assumem grande relevância por ser a principal forma de P assimilada pelos organismos aquáticos (SCHLESINGER, 1997).

O N e P presentes nas águas naturais podem ser de origem natural ou antrópica, no entanto muitos corpos d'água estão sofrendo alterações que levam a um aumento nas concentrações de N e P, resultando na eutrofização dos ecossistemas aquáticos, que pode ter impacto negativo sobre a qualidade das águas utilizadas para abastecimento populacional (GALLOWAY et al., 2003).

Com o crescimento esperado da população nos países em desenvolvimento nas próximas décadas, espera-se aumentar substancialmente, entre 2000 e 2050, as descargas de N e P, provenientes dos lançamentos de esgoto, nas águas superficiais. Embora existam incertezas no quantitativo, os dados sugerem que, em muitos países cujas cidades não dispõem de redes de coleta de esgotos e tratamento adequado dos mesmos, excretas humanas que são lançadas diretamente em águas superficiais. No entanto, faltam dados para desenvolver uma abordagem consistente para todos os países (VAN DRECHT et al., 2009).

A necessidade de estudos de ecossistemas aquáticos impactados por atividades antrópicas é maior principalmente para os países de clima tropical. Estudos relacionados às consequências das elevações deposicionais de N concentraram-se nas regiões temperadas (MATSON et al., 1999; MOSIER, 2002), onde as modificações do ciclo do N têm sido bem documentadas. No Brasil, existem alguns trabalhos relacionados aos diversos impactos negativos provocados pelo elevado aporte de N aos ecossistemas fluviais (FILOSO et al., 2006; MARTINELLI et al., 2010; ANDRADE et al., 2011, WATANABE et al., 2012; ALVIM et al., 2014). No entanto, o enfoque das pesquisas sobre P está voltado para o entendimento da sua

dinâmica no solo e nos estuários (SANTOS et al., 2007; PAULA FILHO et al., 2012; BERBEL et al., 2015; PAGLIOSA et al., 2015), e praticamente escasso para os sistemas fluviais.

Tendo em vista a necessidade do conhecimento dos efeitos das atividades antrópicas nos ecossistemas fluviais, esse estudo tem como objetivo entender a dinâmica das formas de N e P em uma bacia hidrográfica de relevo montanhoso e com diferentes usos do solo. Trata-se da bacia do rio Piabanha, inserida na região serrana do estado do Rio de Janeiro. A bacia do Piabanha, cujos principais rios constituintes são o Piabanha, o Paquequer e o Preto, possui uma área de drenagem de 2059 km² e uma população total estimada em cerca de 500.000 habitantes. A vegetação original da região é de Mata Atlântica. Suas nascentes estão localizadas na região da Serra dos Órgãos, trecho central da Serra do Mar no estado do Rio de Janeiro. A agricultura e desenvolvimento urbano são as principais ocupações na bacia, o que aumenta a poluição das águas fluviais potencialmente provocadas pelas descargas de esgotos e pelo uso de fertilizantes no setor agrícola.

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Objetivo geral

No presente estudo serão avaliados os efeitos dos diferentes usos do solo, assim como da sazonalidade relacionada à vazão dos rios, sobre a dinâmica das formas de N e P no que tange às suas mudanças nas águas fluviais de uma bacia hidrográfica na Região Serrana do estado do Rio de Janeiro, em áreas de cabeceira com cobertura florestal natural, agrícola e urbana.

1.1.2 Objetivos específicos

1. Determinar as variações espaciais das formas de N e P, dissolvido e particulado, nas águas fluviais do rio Piabanha e em seus principais afluentes;
2. Determinar as variações sazonais das formas de N e P, dissolvido e particulado, nas águas fluviais do rio Piabanha e em seus principais afluentes;
3. Relacionar a distribuição das formas de N e P com os diferentes usos do solo na bacia hidrográfica do rio Piabanha e identificar seus principais fatores de controle;

4. Determinar as cargas e os fluxos de N e P nas águas fluviais da bacia do Piabanha e identificar seus principais fatores de controle.

1.2 HIPÓTESES

Tendo em vista que a composição das águas fluviais é o reflexo da interação dos diversos componentes bióticos, do ambiente físico (e.g. relevo e clima) e das diversas formas de influências antropogênicas nas bacias de drenagem, espera-se mudanças nos processos biogeoquímicos do N e P devido às mudanças na cobertura florestal pelo processo de urbanização e desenvolvimento das atividades agrícolas. A distribuição das formas de N e P nas águas fluviais deverá apresentar padrões diferentes que poderão ser relacionados ao uso da terra. Portanto, espera-se que as maiores concentrações e fluxos de N e P sejam encontradas nos trechos dos rios próximos aos principais centros urbanos da bacia, em virtude do lançamento de esgotos domésticos, e as menores concentrações e fluxos nas cabeceiras com cobertura florestal natural.

2 BASE TEÓRICA

O estudo de bacias hidrográficas tem sido de fundamental relevância devido à falta de planejamento do uso e ocupação do solo rural e urbano. Observa-se, comumente, uma série de problemas relacionados à urbanização desses solos que direta ou indiretamente causam problemas ao gerenciamento de bacias hidrográficas. Diversos trabalhos foram realizados com o intuito de avaliar os impactos causados pelas atividades antrópicas nesses sistemas (JORDAN et al., 1997; FOHRER et al., 2001).

A bacia hidrográfica é uma área de captação natural da água de precipitação que faz convergir o escoamento para um único ponto de saída. Compõe-se de um conjunto de superfícies vertentes e de uma rede de drenagem formada por cursos de água que confluem até resultar em um leito único no seu exutório (TUCCI, 1997) (Figura 1).

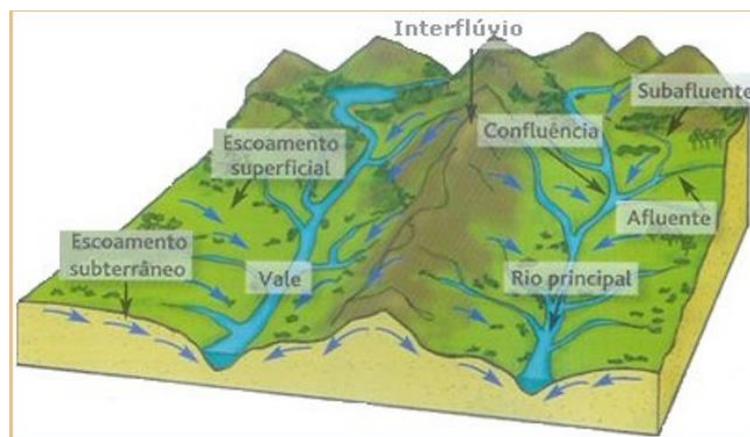


Figura 1 - Bacia Hidrográfica como unidade.

Os corpos de água estão interconectados pelo ciclo hidrológico, um fenômeno natural de circulação fechada da água entre a superfície terrestre e a atmosfera (MEYBECK, HELMER, 1992). Os fatores que impulsionam o ciclo hidrológico são fundamentalmente a energia térmica solar, que também resulta na força dos ventos, que transportam vapor d'água para os continentes, a força da gravidade responsável pelos fenômenos da precipitação, da infiltração e deslocamento das massas de água (TUNDISI, 2006). As fases que constituem o ciclo hidrológico são mostradas na Figura 2 e podem ser descritas como Von Sperling (1995) e Tundisi (2006):

a) *Precipitação*: ocorre a partir de complexos fenômenos de aglutinação e respectivo crescimento das pequenas gotículas em nuvens com a presença significativa de umidade e núcleos de condensação (partículas em suspensão), ou seja, compreende toda a água que cai da atmosfera sobre a superfície terrestre, podendo ser líquida (chuva) ou sólida (neve ou granizo).

b) *Drenagem ou escoamento*: movimento de deslocamento da água na superfície da Terra. Este processo pode dar origem a córregos, lagos e rios e eventualmente, atinge o mar. A quantidade de água que escoar depende da intensidade da chuva e da capacidade de infiltração do solo. Quando a água da chuva atinge o solo, parte infiltra e parte escoar por caminhos preferenciais, favorecidos pelo relevo pré-existente até atingir os cursos d'água, atuando como agente modelador do terreno através dos processos erosivos naturais. Salienta-se que a presença de cobertura vegetal na superfície do solo evita ou diminui os processos erosivos, pois a mesma contribui com o processo de infiltração, além de diminuir a energia cinética relativa ao impacto da água sobre o mesmo. Durante o escoamento subsuperficial e superficial, ocorre um processo de lixiviação e erosão que transporta material retirado da rocha e do solo até os corpos d'água. Estes compostos podem incluir desde ácidos húmicos até compostos orgânicos sintéticos como detergentes, pesticidas e solventes, além de metais como alumínio e silício.

c) *Infiltração*: corresponde a porção de água que atravessa a superfície solo, o fluxo não saturado neste meio poroso abastece a zona saturada ou a água subterrânea. A água subterrânea é grandemente responsável pelo abastecimento dos corpos d'água superficiais, principalmente nos períodos secos. Um solo coberto com vegetação (com menor impermeabilização advinda da urbanização) é capaz de desempenhar as seguintes funções:

- reduzir o escoamento superficial (menos enchentes nos períodos chuvosos);
- aumentar a infiltração (maior abastecimento dos rios nos períodos secos).

d) *Evaporação*: processo de transformação da água líquida para a fase gasosa (vapor d'água). A maior parte da evaporação se dá a partir dos oceanos, muito embora ocorra evaporação de lagos e represas e em grau muito menor, os rios.

e) *Transpiração*: processo de evaporação da água das folhas das plantas. Este mecanismo é importante, considerando-se que em uma área coberta com vegetação a superfície das folhas para evaporação é bastante elevada.

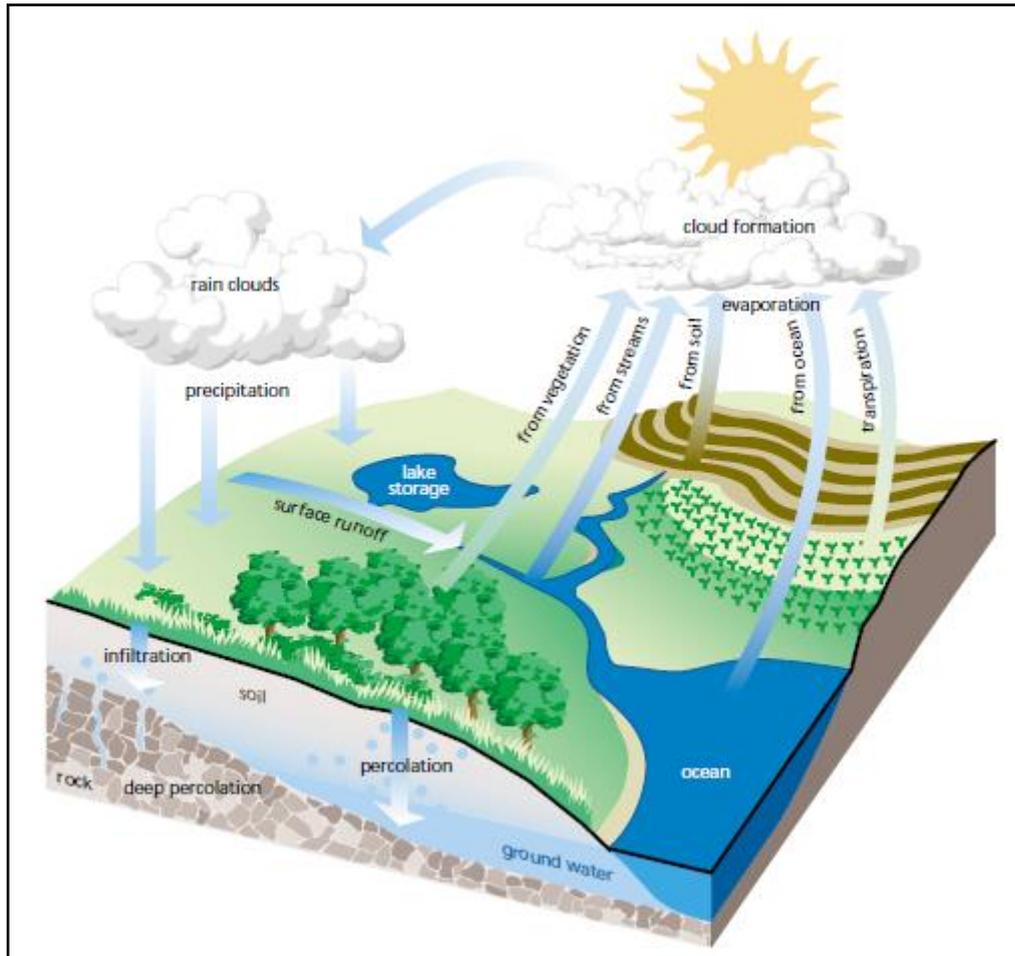


Figura 2 - Ciclo hidrológico.

Fonte: UNITED STATES DEPARTMENT OF AGRICULTURE, 2001.

2.1 FATORES QUE INFLUENCIAM A QUALIDADE DAS ÁGUAS NAS BACIAS HIDROGRÁFICAS

A qualidade da água é função das condições naturais e do uso e da ocupação do solo na bacia hidrográfica (VON SPERLING, 1995) (Figura 3).

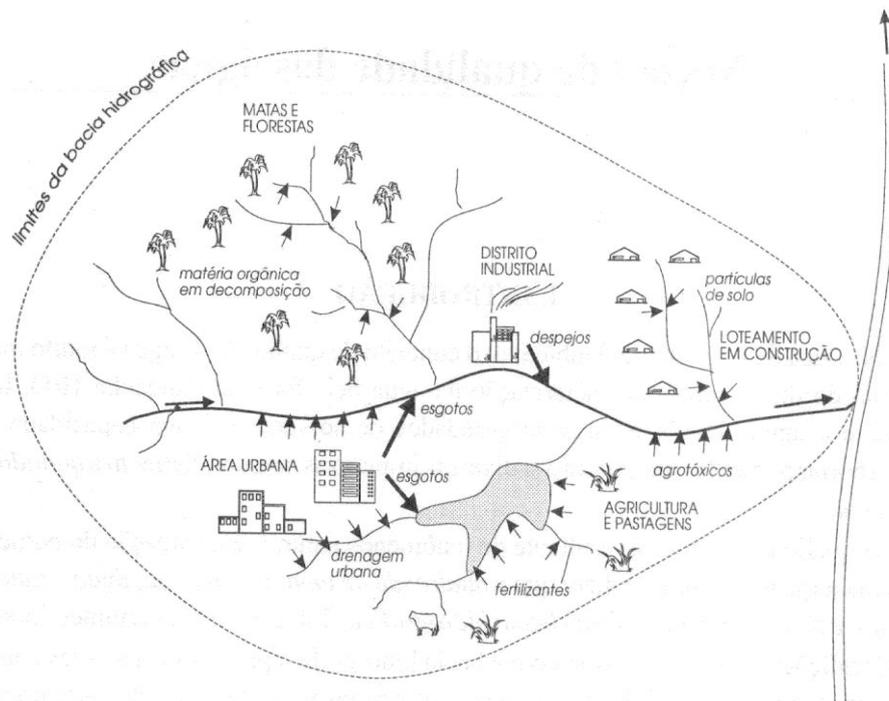


Figura 3 - Exemplos de inter-relação entre uso e ocupação do solo e focos alteradores da qualidade de água.

2.1.1 Condições naturais

Mesmo com a bacia hidrográfica preservada nas suas condições naturais, a qualidade das águas é afetada pelo escoamento superficial e pela infiltração no solo, resultantes da precipitação atmosférica e do aporte natural derivado das rochas e solos (VON SPERLING, 1995). O efeito depende do tempo de contato e da composição química das partículas e substâncias presentes no solo. Assim, a incorporação de partículas de solo ou oriundas da dissolução de rochas ocorre, mesmo na condição em que a bacia hidrográfica esteja totalmente preservada em suas condições naturais (ex.: ocupação do solo com matas e florestas). Neste caso, têm grande influência a cobertura e a composição do solo, que em geral, não causam danos de grande importância, a não ser quando os mesmos forem intensificados pelas atividades antrópicas.

Entre as contribuições naturais de materiais para as águas dos rios, citam-se a decomposição de vegetais e animais, a interação com rocha e solo e a erosão das margens, as quais, em condições normais, são absorvidas pelos processos naturais de equilíbrio do ecossistema.

2.1.2 Interferência antrópicas

Com o crescimento acelerado da indústria e o conseqüente crescimento das cidades, os corpos d'água passam a ser sobrecarregados com os usos e a intensificação dos mesmos. O uso da terra para a urbanização descontrolada ou o desmatamento, liberação acidental (ou não autorizada) de substâncias químicas, descarga de efluentes não tratados, resíduos ou lixiviação de líquidos nocivos de depósitos de resíduos sólidos, o uso descontrolado e excessivo de fertilizantes e pesticidas têm efeitos a longo prazo sobre recursos hídricos superficiais e subterrâneos (MEYBECK; HELMER, 1992).

Entre as maiores fontes de nutrientes para os ecossistemas aquáticos destacam-se as áreas agrícolas, especialmente aquelas onde não existem manejo adequado do uso do solo. Com o crescimento populacional, há uma pressão por maior produção de alimentos, com isso, o uso de fertilizantes é cada vez maior e muitas vezes aplicados em quantidades superiores àquelas necessárias ao cultivo. Os principais problemas de poluição em países tropicais e subtropicais em desenvolvimento são causados pelo desmatamento e conversão de terras desmatadas à agricultura, e pela erosão de terras agrícolas. Além da perda de solo, a conversão de mata nativa à agricultura acarreta mudanças na composição química do solo, que podem levar à perda significativa de substâncias estocadas, com conseqüente liberação para as águas (NOVOTNY; OLEM, 1993).

A maioria dos rios que atravessa as cidades brasileiras tem suas águas deterioradas, sendo esse considerado um dos grandes problemas ambientais brasileiros. Essa deterioração ocorre porque a maioria das cidades brasileiras não possui rede de coleta e sistemas de tratamento de esgotos domésticos, lançando *in natura* o esgoto nos rios (TUCCI et al., 2001). Ainda, conforme esses autores, em alguns lugares existe rede coletora, porém sem estações de tratamento e em outros casos, as estações de tratamento existentes não operam com a eficiência desejada, pois existem ligações clandestinas e ligações de esgoto aos sistemas pluviais.

Os esgotos domésticos contêm aproximadamente 99,9% de água e a fração restante inclui sólidos orgânicos e inorgânicos, suspensos e dissolvidos, bem como microrganismos (VON SPERLING, 1995). Dentre os componentes do esgoto doméstico, capazes de promover a eutrofização dos corpos de água estão o nitrogênio (N) e o fósforo (P). Este aspecto é ainda mais importante quando se considera que a maioria das estações de tratamento de esgoto não é capaz de remover uma fração significativa de N e P (VON SPERLING, 1995). O processo puramente biológico e mecânico que pode remover de 20 a 25% do fósforo inicial enquanto

que, estações de tratamento por lodo ativado podem remover aproximadamente 55% de fósforo, em alguns casos especiais (ORGANIZATION FOR ECONOMIC CO-OPERATION AND DEVELOPMENT, 1982). Segundo Oliveira e Von Sperling (2005), a eficiência de remoção de N, para as diferentes tecnologias de tratamento de esgotos, pode ser de até 60%.

Conforme afirmam Tucci et al. (2001), o tratamento de efluentes industriais no Brasil tem-se processado de forma mais sistemática, já que os programas de controle destes efluentes por parte das instituições ambientais dispõem de instrumentos legais para pressionarem as empresas no sentido de adotarem sistemas de tratamento. Os efluentes industriais têm características altamente variáveis e podem incluir nutrientes, sólidos em suspensão, bactérias, materiais que consomem oxigênio e toxinas, porém dentre estes a carga orgânica, geralmente expressa em demanda química de oxigênio (DQO) e os sedimentos em suspensão, são os mais impactantes (PERRY; VANDERKLEIN, 1996). No caso de efluentes industriais, a indústria alimentícia é considerada a mais significativa em termos de contribuição de carga orgânica e nutrientes (ESTEVES, 1998).

As mudanças no uso do solo, como o desenvolvimento urbano que altera a cobertura vegetal original, podem resultar em alterações no ciclo hidrológico, como por exemplo, a redução da infiltração da água no solo, o aumento do escoamento superficial pelo acúmulo de água que deixa de infiltrar, a diminuição do nível do lençol freático por falta de alimentação e a redução da evapotranspiração.

2.2 INDICADORES DE QUALIDADE DA ÁGUA

A qualidade da água resulta do conjunto de suas características biológicas, físicas e químicas. O grau de aceitabilidade da água para um uso específico (agricultura, abastecimento público, industrial, recreação, etc.) depende da composição, da concentração e da influência das características mencionadas sobre o uso. O uso de indicadores físico-químicos da qualidade da água consiste no emprego de variáveis que traduzem as suas principais características, físicas, químicas e biológicas, e que se correlacionam com as alterações ocorridas na bacia de drenagem, sejam essas de origem antrópica ou natural.

A maioria dos estudos realizados procura focar a exportação de nutrientes de bacias de drenagem, analisando a relação entre o uso da bacia para a agricultura e a exportação de N e P (JORDAN et al., 1997; GROFFMAN et al., 2004; PETERSON et al., 2011; BARTOLI et

al., 2012; WATANABE et al., 2012; BUSTAMANTE et al., 2015). Assim como a composição dos principais íons dissolvidos na água de um rio é importante para a produtividade primária, visto que o N e o P são elementos que podem ser limitantes para ecossistemas naturais.

2.2.1 Nitrogênio (N)

O N desempenha um papel importante nos processos ecológicos terrestres e aquáticos, no entanto, apesar de extremamente abundante na atmosfera sob a forma de N_2 , é frequentemente o nutriente limitante do crescimento das plantas, uma vez que conseguem usá-lo sob duas formas, o íon NH_4^+ e o íon NO_3^- , cuja ocorrência não é tão abundante. Isso ocorre devido ao tipo de ligação química que mantém unidos os dois átomos de N na estrutura do N_2 , somente alguns tipos de organismos, principalmente bactérias, são capazes de “fixar” o N_2 da atmosfera e torná-lo disponível para as plantas (SCHLESINGER, 1997).

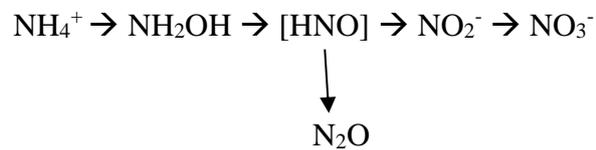
É considerado um elemento versátil devido tanto à sua variação nos estados de oxidação, i.e. de -3 (NH_3) a +5 (NO_3^-), quanto à variação nas suas formas, ora orgânicas, ora inorgânicas. As formas de N encontradas no ambiente aquático são: as iônicas NH_4^+ , NO_2^- e NO_3^- e o somatório dessas formas representa o nitrogênio inorgânico dissolvido (NID); o nitrogênio orgânico dissolvido (NOD – presente na ureia, aminas, proteínas e ácidos nucleicos) e nitrogênio particulado (NP) (MEYBECK, 1982; KRAPIVIN; VAROTSOS, 2008).

O ciclo do nitrogênio é considerado um dos ciclos mais importantes nos ecossistemas terrestres, uma vez que uma variedade de seres vivos capitaliza o potencial das transformações de N entre esses estados de oxidação e usam a energia liberada pelas mudanças no potencial redox para manter seus processos de vida, além de compor várias estruturas celulares (SCHLESINGER, 1997). Os cinco processos fundamentais associados ao ciclo do N, ilustrados na Figura 4, estão descritos a seguir:

- (i) Fixação de N - é processo pelo qual o N_2 é convertido a amônia (NH_3) por bactérias, dentre as quais destacam-se as cianobactérias (SCHLESINGER, 1997; MARTINELLI, 2007);
- (ii) Absorção de N - depois que a NH_3 é produzida pelas bactérias fixadoras de N, ela rapidamente é incorporada na forma de proteína e outros compostos orgânicos nitrogenados. As enzimas responsáveis pela conversão do NH_3 em N-orgânico (aminoácidos) são a *glutamina sintetase* (GS) e *glutamato sintase* (GOGAT) (LIKENS, 1981);

(iii) Mineralização do N (ou amonificação) - é a conversão do N-orgânico ao íon amônio (NH_4^+) pelas bactérias saprófitas. Essas bactérias, utilizam as proteínas e os aminoácidos como fonte de energia e liberam o excesso de N sob a forma de NH_4^+ , ou seja, são responsáveis pela decomposição de materiais orgânicos mortos;

(iv) Nitrificação - é a conversão do NH_4^+ a NO_3^- sob condições aeróbicas. Esse processo ocorre em duas etapas, parte do NH_4^+ produzido no processo de decomposição é convertido a NO_2^- , por meio de bactérias quimioautotróficas, dentre as quais destacam-se as *Nitrosomonas*. Em seguida, o NO_2^- é oxidado a NO_3^- pelas bactérias do gênero *Nitrobacter*. Vale ressaltar que durante a oxidação do NH_4^+ a NO_2^- , o N_2O surge como subproduto (HUTZINGER, 1982). As principais etapas da nitrificação são (HUTZINGER, 1982):



(v) Desnitrificação - é o conjunto de reações metabólicas desempenhadas por bactérias anaeróbicas facultativas que utilizam NO_3^- , no lugar do oxigênio, como receptor de elétrons em ambientes anóxicos, reduzindo-o até N_2 (HUTZINGER, 1982).



Os microorganismos, em particular as bactérias, têm o papel mais importante nos processos de transformação do N. Essas transformações tendem a ser bem mais rápidas que os processos geoquímicos, pois são processos mediados por microorganismos e a velocidade é determinada pelos fatores ambientais que influenciam a atividade microbiana, tais como: temperatura, umidade, pH e disponibilidade de oxigênio.

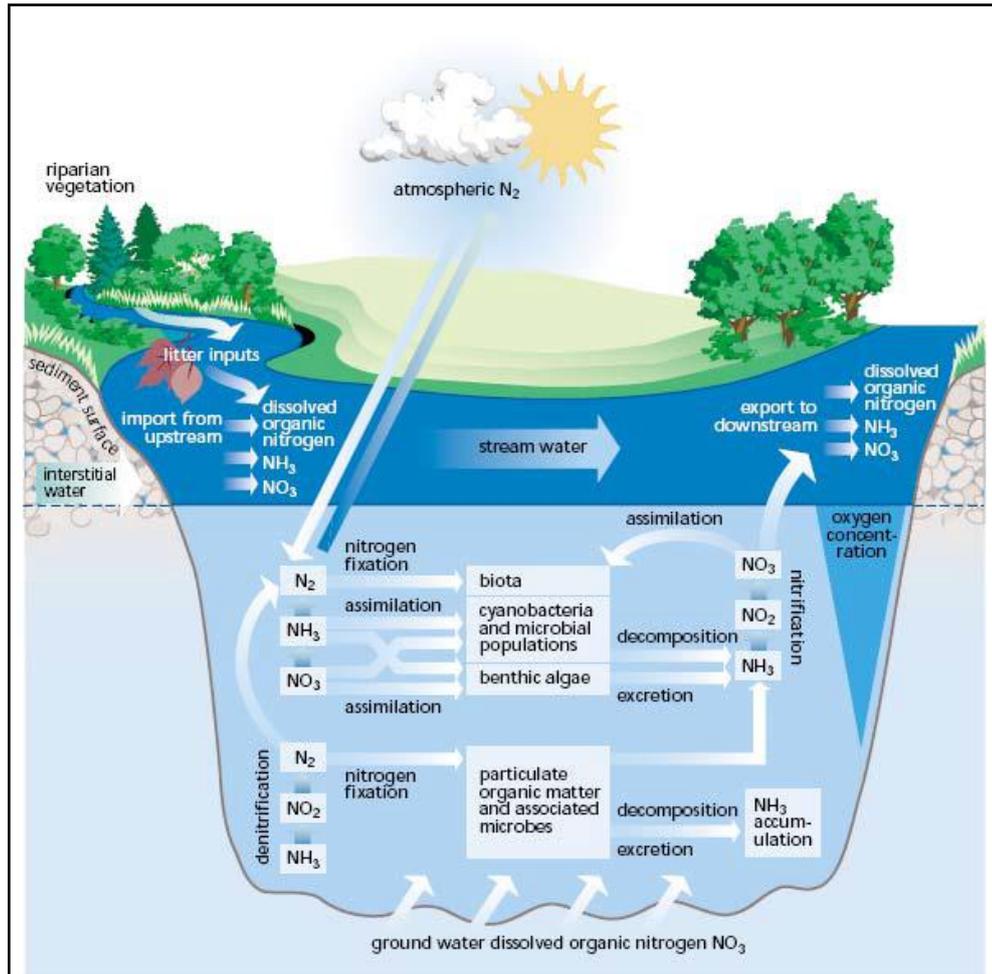


Figura 4 - Transformações do N.

Fonte: UNITED STATES DEPARTMENT OF AGRICULTURE, 2001.

As fontes de N podem estar associadas à origem natural (constituintes de proteínas e vários outros compostos biológicos) e à origem antrópica (despejos domésticos e industriais, excrementos de animais e fertilizantes) (VON SPERLING, 1995).

O principal estoque desse elemento é a atmosfera, onde o N_2 constitui 78% de sua composição (atmosfera seca). Sua abundância na atmosfera é da ordem de $3,9-4,0 \times 10^9$ Tg N. O tempo de residência médio de uma molécula de N_2 na atmosfera é de 10 milhões de anos (UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY, 2010).

Durante as últimas décadas, a produção mundial de N reativo por seres humanos tem sido maior do que a produção a partir de todos os sistemas terrestres naturais. O aumento global na produção N reativo tem três causas principais: (1) o cultivo generalizado de legumes, arroz e outras culturas que promovem a conversão de N_2 para N orgânico através da fixação biológica de nitrogênio; (2) a combustão de combustíveis fósseis, que converte tanto atmosférico, N_2 , e

fósseis N para NO_x (NO + NO₂)¹ reativo; e (3) o processo de Haber-Bosch, o qual, de uma forma geral, equivale à transformação realizada pelas bactérias fixadoras de N, ou seja, a síntese de amônia a partir do N₂, só que sob pressão e temperatura elevadas. O aumento da taxa global de fixação de N, provocado processo de Haber-Bosch foi de 0 antes de 1910 a mais de 100 Tg N ano⁻¹ em 2000, com cerca de 85%, utilizado na produção de fertilizantes (GALLOWAY et al., 2003) e, portanto, liberado para a atmosfera.

Além disso, as atividades humanas aumentaram significativamente a transferência dos gases traços nitrogenados da superfície para a atmosfera e para os sistemas aquáticos, uma vez que os processos de nitrificação e desnitrificação são intensificados (SCHLESINGER, 1997).

A atmosfera recebe N principalmente como emissões de NO_x, NH₃ e N₂O dos ecossistemas aquáticos e terrestres e de NO_x provenientes da queima de biomassa ou combustíveis fósseis. As deposições atmosféricas constituem uma das principais etapas da ciclagem e redistribuição dos vários elementos químicos sobre a superfície do planeta. NO_x e NH_x podem se acumular na troposfera, no entanto, devido ao curto tempo de permanência na atmosfera e por não ter potencial para formar N₂ por desnitrificação, quase todos N emitida por esses gases são transferidos de volta para a superfície da terra dentro de horas ou dias (GALLOWAY et al., 2003). Segundo Phoenix et al. (2006), em meados da década de 90 quase 32% de toda a área com cobertura de Floresta Atlântica recebeu um aporte atmosférico de N na faixa de 10-15 kg N ha⁻¹ ano⁻¹, a previsão para meados do século XXI é que cerca de 95% e 68% da Floresta Atlântica devam receber aportes atmosféricos respectivamente superiores a 10 e 15 kg N ha⁻¹ ano⁻¹.

Baseado em modelos, Filoso et al. (2006) estimaram os valores de deposição atmosférica no Brasil para a década de 1990. A deposição de NO_y (NO_x + NO₃ + N₂O₅ + HNO₂ + HNO₃ + HNO₄ + partículas de NO₃⁻ + nitratos orgânicos)² na maior parte do Brasil variou entre 1,0 e 2,5 kg ha⁻¹ ano⁻¹, ao longo da costa na região Norte e Nordeste, os valores

¹ NO: monóxido de nitrogênio;

NO₂: dióxido de nitrogênio.

² NO₃ = trióxido de nitrogênio

N₂O₅ = pentóxido de dinitrogênio

HNO₂ = ácido nitroso

HNO₃ = ácido nítrico

HNO₄ = ácido peroxinítrico

Partículas de NO₃⁻: NH₄NO₃, NaNO₃

Nitratos orgânicos = Nitratos de alquila (RONO₂), peroxialquila (ROONO₂) e peroxiacila [RC(O)OONO₂], nitrato de peroxiacetila PAN [CH₃C(O)OONO₂].

foram menores, variando entre 0,5 e 1,0 kg ha⁻¹ ano⁻¹. Em regiões altamente urbanizadas e industrializadas do país, como estado São Paulo, os valores de deposição chegaram a 5,0 kg ha⁻¹ ano⁻¹. O valor médio de deposição atmosférica de NO_y, assumido para todo o país, foi de 1,75 kg ha⁻¹ ano⁻¹, a deposição total de NO_y o Brasil ascende a 1,4 Tg N ano⁻¹.

As maiores estimativas de deposições de NH_x foram estimadas para o Sul e Sudeste, onde as atividades agrícolas são predominantes. Nestas regiões, a deposição de NH_x variou entre 5,0 e 20,0 kg ha⁻¹ ano⁻¹. Enquanto que na maior parte da Amazona, as taxas estavam abaixo de 1,0 kg ha⁻¹ ano⁻¹. A queima de combustíveis fósseis, a queima de biomassa (provocada por incêndios naturais e antrópicos), a aplicação de fertilizantes e resíduos animais foram as principais atividades que contribuíram para essas emissões.

Na bacia do rio Guayas, no Equador, uma bacia com atividades agrícolas, a deposição atmosférica foi responsável por 8% das entradas de nitrogênio total (NT), os fluxos variaram de 3 a 7 kg ha⁻¹ ano⁻¹. O uso de fertilizantes sintéticos foi responsável por 50% das entradas de N (BORBOR-CORDOVA et al., 2006). Na bacia do rio de Contas, a maior bacia hidrográfica inteiramente contida no Estado da Bahia, com uma área total de 55.000 km², o aporte atmosférico foi de 0,30 kg ha⁻¹ ano⁻¹, representando 9% do fluxo total de N na bacia, as áreas agrícolas foram responsáveis por aproximadamente 49% do fluxo de N (1,60 kg ha⁻¹ ano⁻¹) (DE PAULA et al., 2010).

Os resultados obtidos por Filoso et al. (2006) sugerem que a fixação biológica natural ainda seja a principal fonte de N no Brasil, no entanto os aportes antrópicos já são praticamente equivalentes. Os corpos hídricos são enriquecidos por N através da lixiviação por conta do excesso de fertilizantes. O consumo de fertilizantes nitrogenados no Brasil aumentou cerca de 30 vezes de 1960 a 2002, o que corresponde a um aumento de 0,07 para 1,5 Tg N ano⁻¹ (FILOSO et al., 2006).

Em relação à distribuição das formas de N, estudos tem demonstrado que o NOD é a forma predominante encontrada em córregos e rios que drenam florestas, tropicais e temperadas, relativamente intactas (VITOUSEK et al., 1997; PERAKIS; HEDIN, 2002). Com o aumento da perturbação humana, os fluxos totais de N em rios aumentam e a contribuição de NID aumenta, principalmente sob a forma de NO₃⁻ (HOWARTH et al., 1996). No entanto, em locais onde não há tratamento de esgoto, o NH₄⁺ é a principal forma inorgânica (VON SPERLING, 1995).

Meybeck (1982) mostrou que os níveis naturais de NO₃⁻, em grandes rios não poluídos do mundo, variam amplamente de 16 a 240 µg N L⁻¹. Parte dessa variação está relacionada à

transformação para outras formas de N. As concentrações encontradas em rios de regiões de clima tropical (Nigéria, Brasil, entre outros) foram menores que às encontradas em rios de regiões de clima temperados (Canadá, Finlândia, entre outros). Para NH_4^+ , os níveis variaram de 7 a $40 \mu\text{g N L}^{-1}$. Em águas naturais, a razão NH_4^+/NID é maior em rios (entre 25 e 80%) que contenham menores quantidades de N mineral ($\text{NID} < 50 \mu\text{g N L}^{-1}$). Em rios que apresentam níveis médios de NID, essa proporção geralmente cai abaixo de 25%, com um valor médio de 15%. Para níveis mais elevados de NID ($\text{NID} > 300 \mu\text{g N L}^{-1}$), que são encontradas em rios com influência antrópica, esta razão é altamente variável, podendo chegar a 100%. Esta dispersão é devido às diferentes fontes de nitrogênio, como por exemplo, resíduos urbanos que são ricos em NH_4^+ , enquanto que o escoamento agrícola é rico em NO_3^- (MEYBECK, 1982).

Segundo Martinelli et al. (2006), o desenvolvimento econômico na região da América Latina – Caribe tem demonstrado impacto no ciclo do N devido às práticas agrícolas e à urbanização. Em 2002, essa região era responsável pelo consumo de aproximadamente 5 milhões de toneladas de N do fertilizante, equivalente a 6% do consumo global. Três países - Brasil, México e Argentina - são responsáveis por quase 70% do consumo total de fertilizantes N. Devido à migração das zonas rurais para os centros urbanos, a maioria das cidades cresceu muito rapidamente nestas últimas três décadas, em contrapartida este aumento não foi seguido por coleta e tratamento de esgotos eficazes. Como consequência, a maior parte do esgoto doméstico é despejado sem tratamento em corpos de água, acarretando em graves problemas de poluição dos sistemas fluviais (MARTINELLI et al., 2006).

No Brasil, segundo dados da Pesquisa Nacional de Saneamento Básico (PNSB), em 2008, havia coleta de esgotos por rede geral em 55% dos municípios brasileiros, dos quais 69% tratavam seus esgotos. Nos municípios restantes o esgoto é descartado *in natura* nos rios, o que têm provocado, além de outros impactos negativos, um aumento na abundância das formas reativas de N. Este fato acarreta alterações substanciais no ciclo biogeoquímico desse elemento (especialmente na hidrosfera, mas com reflexos para a atmosfera), na distribuição das suas diversas formas nos sistemas aquáticos (fluviais, estuarinos e costeiros) e na geração de gases de N considerados importantes reguladores de processos químicos e físicos na atmosfera

De acordo com as bases atuais da biogeoquímica, as alterações no ciclo do N provavelmente podem provocar maiores impactos nos ecossistemas tropicais do que os já observados nas áreas temperadas (DOWNING et al., 1999). O enriquecimento de N nos rios, provenientes das atividades antrópicas, intensificará os processos de nitrificação e desnitrificação, que por sua vez aumentará a produção do N_2O , contribuindo assim para

aumento anual desse gás na atmosfera (SCHLESINGER, 1997). Segundo a United States Environmental Protection Agency (1997), os impactos das atividades humanas ao ciclo do N contribuem para o aumento das concentrações globais de N_2O , um potente gás estufa, na atmosfera, assim como aumentaram as concentrações regionais de outros óxidos de N (incluindo o óxido nítrico, NO) que conduzem à formação do *smog* fotoquímico.

2.2.2 Fósforo

O P é um nutriente essencial a todas as formas de vida. Ele está presente nos minerais formadores de rochas, solos e sedimentos, e não está diretamente disponível para os organismos. A conversão das formas indisponíveis para os ortofosfatos dissolvidos, que podem ser diretamente assimilados, ocorre por meio de reações químicas e bioquímicas em várias fases do ciclo de fósforo global. A produção de biomassa alimentada pela biodisponibilidade do P resulta na deposição de matéria orgânica, em solos e sedimentos, onde atua como uma fonte de nutrientes para as comunidades microbianas (SCHLESINGER, 1997).

Rios e córregos são os principais meios de transferência de P para os oceanos e para muitos lagos (as águas subterrâneas são meio de transporte de fósforo dissolvido, mas não são quantificadas). Os processos biogeoquímicos que ocorrem durante o transporte fluvial podem modificar as formas de P, com consequências para a sua reatividade química e disponibilidade biológica. Devido à adsorção das partículas, a maior parte do P nos rios está associada às partículas em suspensão, a elas incorporado por meio de processo de sorção. O fosfato tende a se unir fortemente a partículas finamente granuladas (SCHLESINGER, 1997). A sedimentação destas partículas, juntamente com a sedimentação de partículas orgânicas contendo P, serve para removê-lo da água, transportando-o para o sedimento de fundo.

Em termos de qualidade de água, o P encontra-se comumente em baixa disponibilidade comparada aos outros macronutrientes. Pode ser encontrado nas águas de rios como ortofosfato (PO_4^{-3}) dissolvido na água e aderido às partículas inorgânicas (predominantemente íons ortofosfatos, $FeHPO_4^+$, $CaH_2PO_4^+$, adsorvidos a agregados inorgânicos e minerais) em suspensão, na forma de moléculas orgânicas dissolvidas e na forma orgânica particulada (compostos orgânicos, fosfatases e fosfolipídios, etc.; adsorvidos a agregados orgânicos e organismos vivos), principalmente nas bactérias e em partículas detriticas. (FOX, 1989; SCHLESINGER, 1997; HOUSE; DENISON, 2002).

De uma forma simplificada, as formas de P nas águas naturais podem ser divididas em (Figura 5):

- P solúvel reativo: também denominado fósforo solúvel inorgânico ou ortofosfato, é a forma diretamente disponível para as plantas e algas. Compreende as espécies: H_2PO_4^- , HPO_4^{2-} e PO_4^{3-} .
- Fósforo orgânico particulado: consiste principalmente de organismos vivos (plantas, animais, algas e bactérias), bem como detritos orgânicos.
- Fósforo orgânico dissolvido: compreende compostos orgânicos dissolvidos ou coloidais que contêm fósforo, cuja principal origem é a decomposição do fósforo orgânico particulado. Não constitui formas diretamente disponíveis aos organismos aquáticos.
- Fósforo inorgânico particulado: compreende minerais fosfatados, ortofosfato adsorvido (ex: em argilas) e fosfato complexado em sólidos (ex: precipitados de carbonato de cálcio e hidróxidos de ferro).

As formas de P, dissolvidas e particuladas, podem mudar de uma para outra como respostas aos mecanismos biogeoquímicos. Por exemplo, a decomposição microbiana ou dessorção química pode converter o P particulado a P dissolvido. Da mesma forma, organismos podem transformar o P dissolvido em formas de P particulado orgânico. Como resultado, P nas massas de água está presente em formas orgânicas e inorgânicas e é continuamente reciclado. Todas as formas desse elemento são importantes, entretanto, os ortofosfatos assumem a maior relevância por ser a principal forma de fosfato assimilada pelos vegetais aquáticos (HOUSE; DENISON, 2002; WHITERS; JARVIE, 2008).

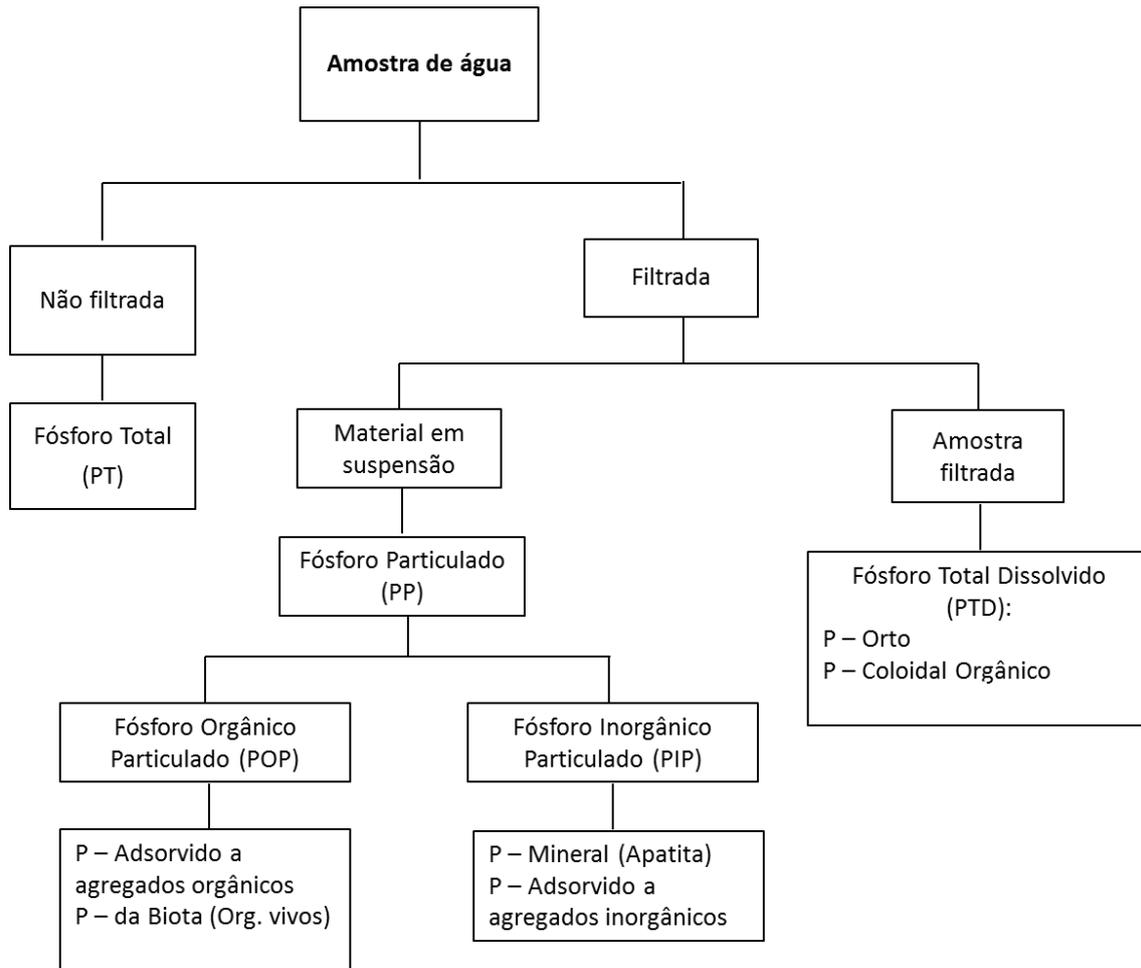


Figura 5 – A separação das formas de P em águas fluviais.

O P presente em ecossistemas aquáticos tem origem em fontes naturais e antrópicas. As fontes naturais de P, que podem ser a lixiviação natural dos materiais de origem do solo, a deposição atmosférica, vegetação ripária, e erosão das margens dos rios, são importantes quando as contribuições antrópicas são baixas e/ou ausentes. A principal fonte natural de P para os ecossistemas aquáticos são os minerais formadores de rochas, principalmente a apatita, e sua liberação ocorre através do processo de intemperismo. Estas fontes fornecem geralmente pequenas quantidades de P aos rios ($< 0.1 \text{ kg P ha}^{-1} \text{ ano}^{-1}$) e são predominantemente na forma de partículas (partículas de solo, poeira e serapilheira) (HOUSE; DENISON, 2002; WITHERS; JARVIE, 2008).

A deposição atmosférica também é uma fonte natural importante de P. O transporte atmosférico de P é diferente do C e N, uma vez que esse elemento não apresenta fase gasosa na atmosfera, logo, está restrito, principalmente, a aerossóis. De acordo com a literatura, os

principais componentes de P emitidos para a atmosfera, e posteriormente depositados são a poeira de solos e desertos, aerossóis marinhos, partículas de aerossóis biológicos primários, cinzas de vulcões, queima de biomassa, e a combustão de petróleo e carvão (MAHOWALD et al., 2008; TIPPING et al., 2014).

Na Tabela 1 estão compilados os resultados, obtidos na literatura, da média global da taxa de deposição atmosférica do P. Graham e Duce (1979), a partir de medições diretas, propuseram dois valores para a taxa de deposição atmosférica, a média de $0,22 \text{ kg ha}^{-1} \text{ ano}^{-1}$, porém quando os dados calculados para locais de altas latitudes foram omitidos, a média global foi igual a $0,27 \text{ kg ha}^{-1} \text{ ano}^{-1}$. Mahowald et al. (2008) sugeriram que essa discrepância pode ser explicada pela emissão e deposição envolvendo partículas relativamente grandes ($> 10 \mu\text{m}$), que não foram consideradas em suas simulações.

Tipping et al. (2014) estimaram que a média global da taxa de deposição atmosférica de P foi igual a $0,43 \text{ kg P ha}^{-1} \text{ ano}^{-1}$, no entanto eles consideram que a média geométrica é o valor a ser considerado, que foi igual a $0,27 \text{ kg P ha}^{-1} \text{ ano}^{-1}$. Esses autores estimaram para a América do Sul, uma taxa de deposição atmosférica de P foi igual a $0,43 \text{ kg P ha}^{-1} \text{ ano}^{-1}$. No entanto, devido à restrição quanto ao número de dados para estimativas na América do Sul, Tipping et al. (2014) recomendam utilizar a média geométrica global.

Tabela 1 - Valores da literatura Média global da taxa de deposição atmosférica de P

Taxa de deposição atmosférica de P ($\text{kg P ha}^{-1} \text{ ano}^{-1}$)	Referência
0,22	GRAHAM, DUCE (1979) (<i>apud</i> TIPPING, et al 2014)
0,27	GRAHAM, DUCE (1979) (<i>apud</i> TIPPING, et al 2014)
0,63	NEWMAN (1995) <i>apud</i> TIPPING, et al 2014
0,33	GIBSON et al (1995)
0,25	TSUKADA et al (2006)
0,28	MAHOWALD et al (2008)
0,43	TIPPING et al (2014)
0,27	TIPPING et al (2014)

Embora as concentrações de P sejam baixas, quando comparadas, por exemplo aos de N, diversas atividades humanas conduzem ao aporte desse elemento nas águas naturais.

O P é um nutriente essencial para o plantio (fertilizantes) e criação de gado em áreas com atividade agrícola, no entanto, quando exportado destas áreas durante as ocorrências de enxurradas, pode atingir os ambientes aquáticos, promovendo seu enriquecimento nos corpos hídricos, contribuindo para o processo de eutrofização (SHARPLEY et al., 1999). Em bacias rurais com atividades agrícolas, o P pode estar presente no escoamento, na forma dissolvida e particulada, entretanto, as concentrações relativas dessas formas no escoamento irão variar com o uso da terra (solo inativo, pastagem e agricultura). Normalmente, a exportação de P em pequenas bacias hidrográficas agrícolas é dominada por formas particuladas, enquanto que as formas dissolvidas são predominantes em bacias maiores devido à influência de descargas de esgotos (WITHERS; JARVIE, 2008). Em estudo realizado no rio Dommel (Bélgica e Holanda), o fluxo de P encontrado nas áreas agrícolas, onde as pastagens agrícolas da Holanda são consideradas uma das mais fertilizadas do mundo, foi da ordem de $0,82 \text{ kg ha}^{-1} \text{ ano}^{-1}$ (PIETERSE et al., 2003).

Em áreas urbanas, os produtos químicos contendo P e, sobretudo, as cargas veiculadas pelos esgotos (atividades fisiológicas e detergentes), podem contribuir para uma elevação dos teores de P no meio aquático. Em estações de tratamento de esgoto com sistema convencional de lodos ativados, as concentrações médias de P nos efluentes, com destino aos cursos de água, geralmente variam de $<0,001$ a $0,020 \mu\text{g P L}^{-1}$. Além disso, os rios que recebem esses efluentes também mostram variações diurnas, com concentrações máximas de P que ocorrem ao meio-dia e durante a noite, refletindo padrões típicos no uso doméstico da água no início da manhã e à noite (WITHERS; JARVIE, 2008).

No entanto, em países como o Brasil, por exemplo, grande parte das cidades não possui serviço de tratamento de esgoto, que são descartados diretamente nos rios. Os esgotos domésticos representam comumente a principal fonte de P em corpos d'água. No esgoto doméstico, o P apresenta-se na forma de fosfato inorgânico (polifosfatos e ortofosfatos), cuja origem principal são os detergentes e outros produtos químicos domésticos, e orgânica, de origem fisiológica (VON SPERLING, 1995).

2.2.2.1 Mecanismos físicos, químicos e biológicos de transferência do P na interface sedimento-água

Ao longo do curso de um rio, diversos processos físicos, químicos e biológicos podem alterar as formas do P. Withers e Jarvie (2008) compilaram os resultados de diversos trabalhos que mostram os principais processos responsáveis pela absorção e pelo lançamento de P em rios.

As reações de sorção (adsorção/dessorção) são definidas como as interações de íons em solução com a fase sólida do solo (óxidos, hidróxidos, argilominerais, carbonatos e matéria orgânica). A adsorção ocorre quando o íon fosfato é sorvido pelo componente do solo, promove assim a fixação do P. O P dissolvido interage fortemente com as partículas, tais como aluminossilicatos (argilas), e óxidos de metal e hidróxidos, particularmente de ferro (Fe) e de alumínio (Al). A dessorção acontece quando o P é liberado do sedimento para a coluna d'água (HOUSE; DENISON, 2002; WITHERS; JARVIE, 2008).

As reações de precipitação mineral, que fixam o P nos sedimentos, também regulam as concentrações de P dissolvido nas águas intersticiais e sedimentos. Estas reações de precipitação incluem (i) precipitação do ferro e fosfato nas águas intersticiais para produzir hidróxidos férricos Fe III e fosfatos; e (ii) precipitação do mineral de fosfato ferroso, sob condições anaeróbicas em águas altamente eutróficas, com elevadas concentrações de P dissolvidos e matéria orgânica abundante, muitas vezes ligada a descargas de efluentes de esgoto (HOUSE; DENISON, 2002; WITHERS; JARVIE, 2008).

Essas reações são influenciadas pelo pH. Em meio ácido (pH baixo), ocorre o predomínio das formas de P ligadas ao Fe. Com a diminuição da acidez ocorre a redução destas formas de P e o surgimento de maiores teores das formas ligadas ao Al. Em pH mais alto, caráter básico, ocorre a ligação do P ao cálcio.

As comunidades bentônicas e fitoplanctônicas também contribuem com a dinâmica do P em água devido à sua capacidade de assimilar as duas frações de P, orgânicos e inorgânicos, removendo-o da coluna d'água, especialmente em riachos rasos.

Muitos estudos de balanço de massa mostraram que os fluxos de entrada de P nos sistemas fluviais não correspondem àqueles medidos em suas fozes, ou seja, o P tende a ser retido dentro dos sistemas fluviais, possivelmente durante o período de vazões baixas, em momentos de maior risco de eutrofização (WITHERS; JARVIE, 2008). Essa retenção ocorre como resultado de uma combinação de processos biogeoquímicos e físicos, que removem e/ou

transformam temporariamente o P durante o transporte, permitindo a assimilação biótica e abiótica. Além disso, essa retenção não resulta somente em mudanças na quantidade P nos sistemas aquáticos, mas pode alterar também a forma de P transportado, com implicações para a biodisponibilidade (WITHERS; JARVIE, 2008).

O maior fluxo anual do ciclo de P é o exercido pelo transporte fluvial. Em geral, os rios mundiais transportam para os oceanos aproximadamente 21 Tg P ano⁻¹. Apenas cerca de 10% desse aporte fluvial fica disponível para o uso da biota marinha, o restante está ligado a partículas de solo que são pesadas e se sedimentam rapidamente logo que chegam ao mar. Do material que chega solubilizado, grande parte está na forma de fosfato (PO₄³⁻) que possui baixa solubilidade no ambiente alcalino do oceano (SCHLESINGER, 1997).

3 ÁREA DE ESTUDO

3.1 LOCALIZAÇÃO

A bacia hidrográfica do rio Piabanha é uma das sub-bacias formadoras do rio Paraíba do Sul, com uma área de drenagem de 2.059 km² (Figura 6). Está localizada no reverso da Serra do Mar e abrange sete municípios fluminenses – Areal, Petrópolis, Teresópolis, São José do Vale do Rio Preto, Paraíba do Sul, Paty do Alferes e Três Rios (Figura 7), onde vivem cerca de 500 mil pessoas (INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA, 2010).

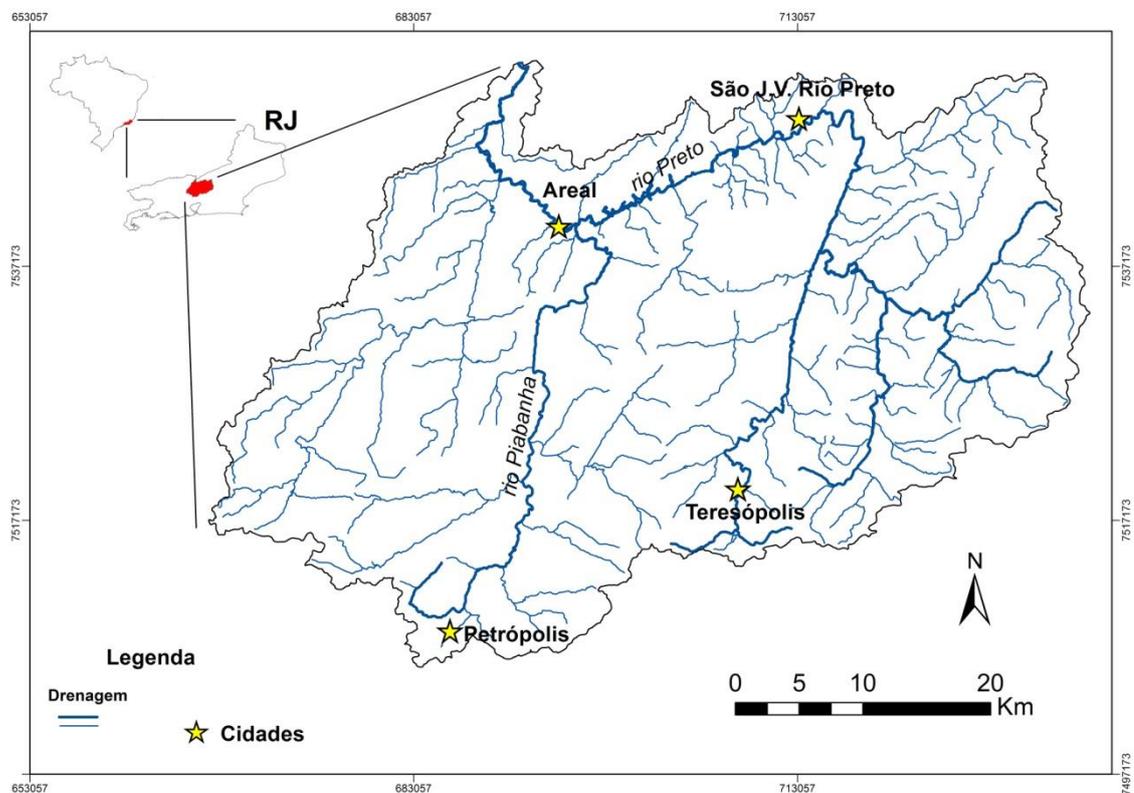


Figura 6 - Representação esquemática da localização da bacia do rio Piabanha.

O rio Piabanha nasce na Serra do Mar a 1.546 metros de altitude, especificamente na Pedra do Retiro em Petrópolis, e drena em direção ao médio vale do rio Paraíba do Sul, pela margem direita, totalizando 80 km de extensão. O rio percorre Petrópolis, o maior município da Região Serrana com, aproximadamente, 296 mil habitantes, cuja população se concentra nas margens e estreitos vales ao longo do rio e seus principais afluentes. Além desse município, o

rio banha os municípios de Areal, com 11 mil habitantes, e Três Rios, com população de 72 mil habitantes (INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA, 2010).

Até o ano de 2012, o sistema de esgoto do município de Petrópolis era composto por três estações de tratamento: ETE Palatinato (tratamento primário e secundário), ETE Quitandinha (tratamento preliminar e secundário) e ETE Posse (preliminar, reator anaeróbico, biofiltro aerado e decantador secundário), além de outras 13 pequenas estações, cinco Biodigestores e um Biosistema, que juntos tratavam 41,5 milhões de litros de esgoto por dia, correspondentes a 67% dos esgotos urbanos. Em meados desse ano, foi inaugurada a ETE Piabanha (tratamento preliminar), que trata mais 11 milhões de litros/dia, elevando para 83% o percentual de esgotos urbanos tratados em Petrópolis.

A maior sub-bacia do rio Piabanha é a sub-bacia do rio Preto, com uma área de drenagem de 1.053 km². A extensão do canal fluvial do rio Preto é de aproximadamente 54 km, e por sua vez é o maior afluente pela margem direita do rio Piabanha. Percorre os municípios de Teresópolis e São José do Vale do Rio Preto, com 163 mil e 20 mil habitantes, respectivamente (INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA, 2010). O rio Paquequer é o principal afluente da margem esquerda do rio Preto, nasce em uma unidade de conservação ambiental, o Parque Nacional da Serra dos Órgãos (PARNASO), atravessa a cidade de Teresópolis, onde recebe elevada carga de águas residuais urbanas, totalizando 38 km de extensão.

A segunda maior sub-bacia do rio Piabanha é a sub-bacia do rio Fagundes e drena uma área de aproximadamente 364 km². O rio Fagundes conflui com o rio Piabanha próximo de sua foz, no município de Três Rios e sua ocupação é predominantemente rural, com presença de pastagens e pequenos núcleos urbanos (DE PAULA, 2011).

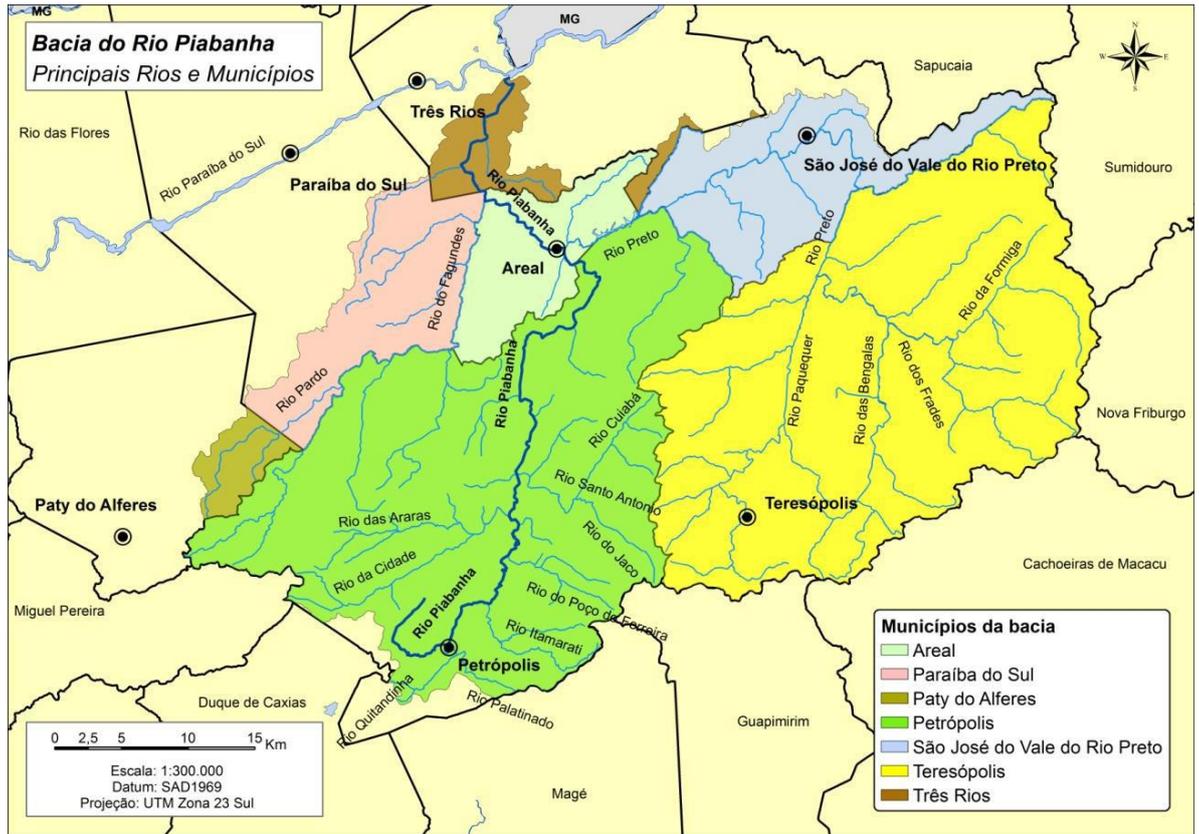


Figura 7 - Delimitação da bacia hidrográfica do rio Piabanha em relação aos limites dos municípios de sua abrangência e aos circunvizinhos.

3.2 CLIMA E REGIMES PLUVIOMÉTRICO E FLUVIOMÉTRICO

O clima na região serrana é tropical de altitude úmido, ao longo das estações do ano o inverno é seco e o verão é chuvoso, com altos índices pluviométricos e temperaturas médias baixas. A elevada pluviosidade da região pode estar associada aos mecanismos dinâmicos, de massas de ar polares e oceânicas, e fatores estáticos orográficos proporcionados pela orientação NE/SW da Serra do Mar (FIDERJ, 1978).

A Figura 8 apresenta a localização das estações pluviométricas (P) e fluviométricas (Q) na bacia hidrográfica do rio Piabanha. Os dados pluviométricos (P) foram obtidos nas estações PARNASO, Sobradinho e Pedro do Rio, e os dados de vazão (Q) foram obtidos a partir das estações Sobradinho, Pedro do Rio e Moreli. Os dados estão disponíveis no site Hidroweb da Agência Nacional de Águas (ANA).

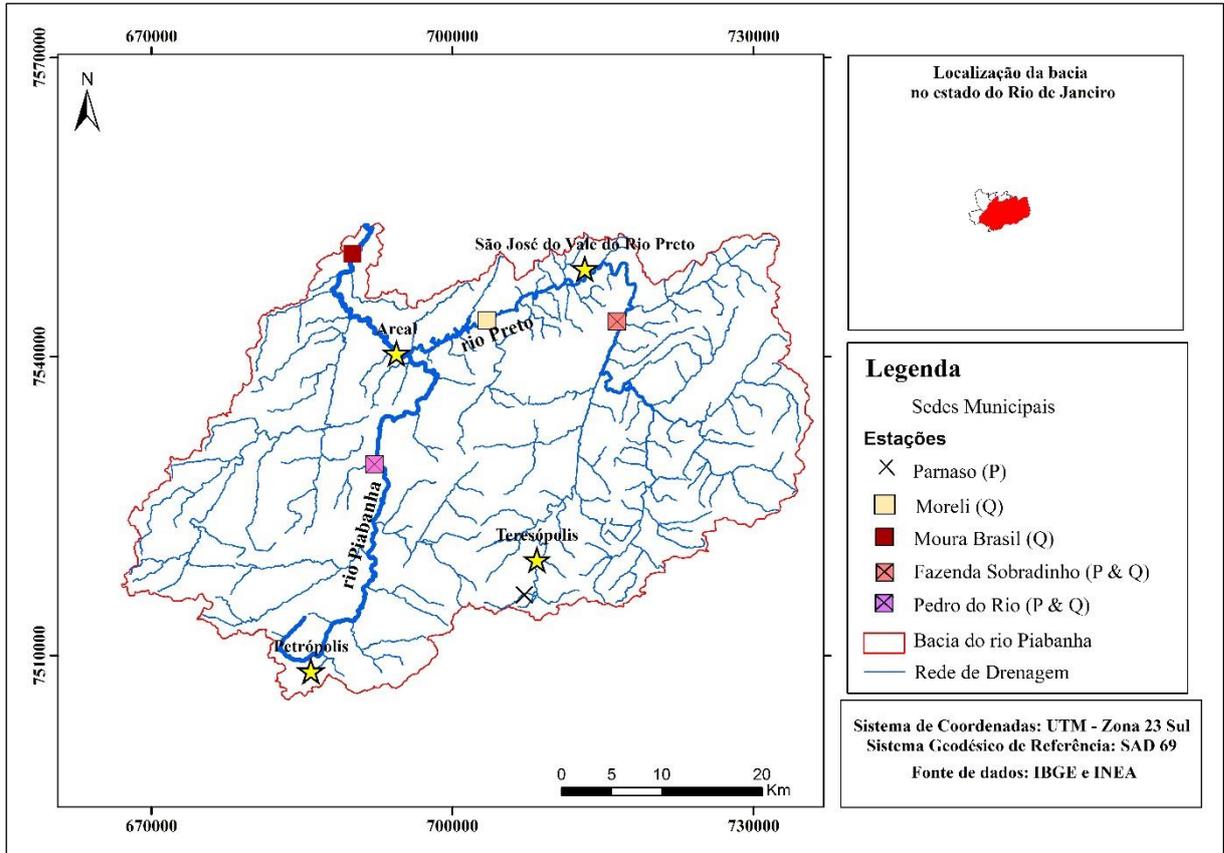


Figura 8 - Mapa de localização das estações fluviométricas e pluviométricas.

A Figura 9 apresenta as médias mensais de chuva acumulada para o período de 2007 a 2013 na estação PARNASO, 1936 a 2013 na estação Sobradinho e de 1938 a 2013 na estação Pedro do Rio. Durante o período de chuvas (outubro a março), as maiores médias pluviométricas são verificadas nos meses de dezembro (220 - 450 mm) e janeiro (235 - 473 mm). Durante o período seco (maio a agosto), as menores médias pluviométricas são verificadas nos meses de julho (18 a 89 mm) e agosto (20 - 69). Nas encostas íngremes tem as maiores médias pluviométricas anuais, 167 e 234 mm, nas cidades de Petrópolis e Teresópolis, respectivamente. Os maiores índices pluviométricos são observados no PARNASO e em Petrópolis.

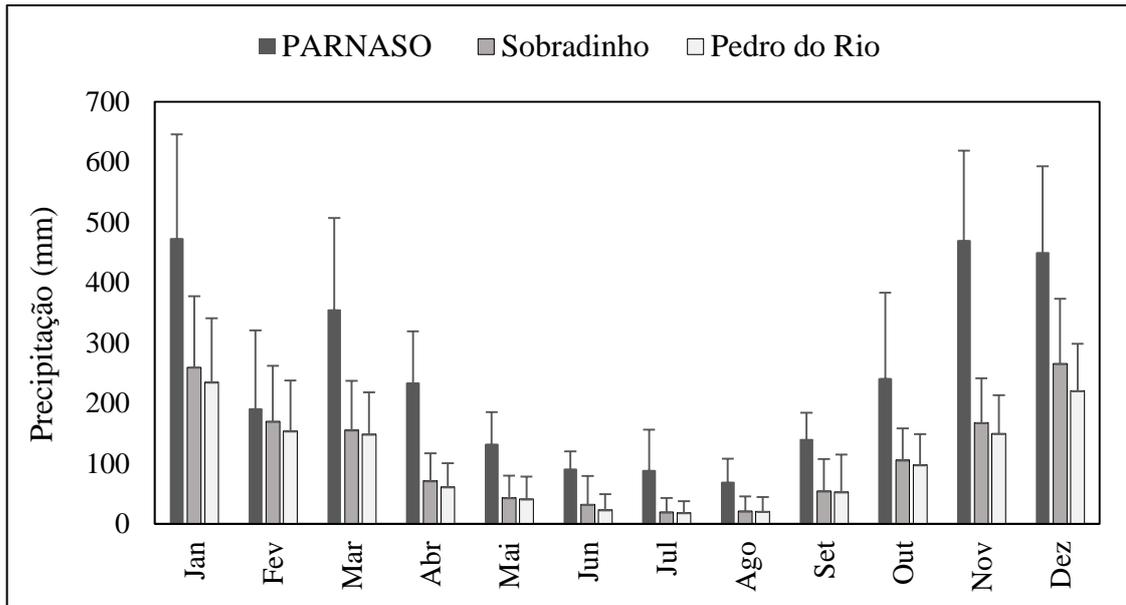


Figura 9 - Médias das precipitações nas estações na bacia hidrográfica do rio Piabanha.

A Figura 10 apresenta as médias mensais de vazão acumulada para o período de 1936 a 2014 na estação Sobradinho, de 1938 a 2014 na estação Pedro do Rio e de 1932 a 2014 na estação Moura Brasil. O regime fluviométrico acompanha o regime pluviométrico, as maiores vazões são verificadas nos meses de outubro a abril e as menores vazões são verificadas nos meses de maio a agosto.

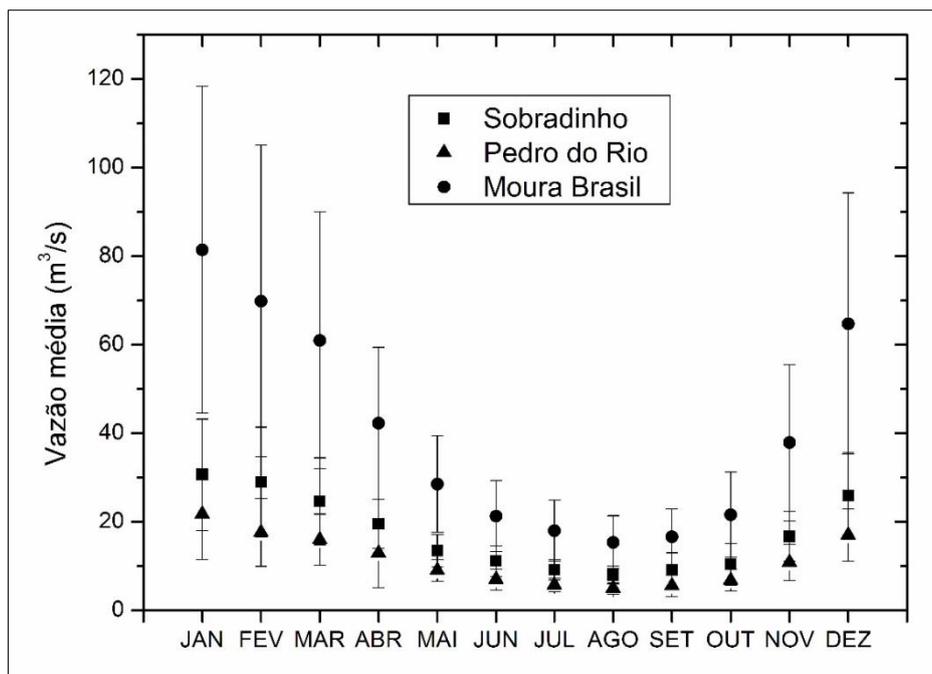


Figura 10 - Média das vazões mensais nas estações fluviométricas da bacia do rio Piabanha.

3.3 GEOMORFOLOGIA E PEDOLOGIA

Geomorfologicamente a região está situada na Unidade Serra dos Órgãos (RADAMBRASIL, 1983). O reverso deste conjunto topográfico é definido por seu aspecto morfoestrutural, caracterizado por lineações de vales estruturais de cristas serranas, maciços graníticos, morros com desníveis altimétricos acentuados e alvéolos intermontanos. Essas feições refletem áreas de dobramentos remobilizados sob forma de blocos justapostos, com sistemas reticulados de falhas. Estes reversos, pela sua localização, extensão e posição geográfica, apresentam formas de uso e ocupação inadequadas que incluem desmatamentos e o desenvolvimento de atividades agropecuárias e urbanas em núcleos intermontanos, expandindo-se às vertentes íngremes. A região tem expressiva amplitude topográfica, vertentes predominantemente retilíneas a côncavas e escarpadas com topos e cristas (PROJETO RADAMBRASIL, 1983).

Sua drenagem se desenvolve obdecendo ao controle estrutural, apresentando-se com três disposições: a) Rios oriundos da escarpa principal voltada para o Atlântico; b) Rios do reverso da serra, seguindo as lineações de falhas e fraturas; e c) Rios que drenam para a baixada campista. Alicerçada em gnaisses granitóides e migmatitos, a Serra dos Órgãos é composta pelas escarpas, escalonadas e fetonadas e pelo seu reverso.

A bacia do rio Piabanha apresenta relevo montanhoso e muito acidentado de modo geral no curso médio e superior, com afloramentos rochosos e altitudes que ultrapassam os 2.000 m. As áreas montanhosas representa 67% do domínio na bacia, o domínio Montanhoso ocupa cerca de 50% da bacia e o domínio de Pães de Açúcar e Morros Elevados ocupa mais de 17,8%. Outros domínios significativos são o de Planícies Fluviais, que ocupam 25% da área da bacia e o de áreas de colinas (7,3%) que dominam a porção baixa da bacia, no extremo noroeste.

As Florestas Montana e Sub-montana se estendem sobre litologia pré-cambriana e revestem as formações superficiais de textura argilosa correspondentes aos Cambissolos, do tipo álico, concentrados nas escarpas e na maior parte dos seus reversos (PROJETO RADAMBRASIL, 1983).

Em algumas colinas e morros, recobertos por formações superficiais mais espessas e evoluídas que as anteriores, classificadas como Latossolos, a floresta primitiva foi devastada ocorrendo vegetação secundária e pastagens, que favorecem a atuação dos processos morfogenéticos onde os movimentos de massa são constantes. Além disso, são encontrados também Podzólicos, Cambissolos e Litossolos com afloramentos rochosos nas vertentes mais

íngremes, normalmente ocupando locais de difícil acesso, quase sempre constituindo áreas de preservação ambiental (PROJETO RADAMBRASIL, 1983).

3.4 OCUPAÇÃO E USO DO SOLO

A sua ocupação remonta ao período colonial do início do século XIX. Os principais núcleos urbanos, Petrópolis e Teresópolis (que, juntos têm mais de 350.000 habitantes) instalaram-se em regiões intermontanas, em fundo de vales nos exíguos terraços fluviais, por vezes atingindo as encostas íngremes expandindo-se pelos vales dos rios Piabanha e Preto, respectivamente (GONÇALVES, 2008; LOU, 2010).

A proximidade com o município do Rio de Janeiro favoreceu o crescimento urbano acentuado e inadequado para as condições ambientais da bacia. Além dos conhecidos problemas com situações de risco de erosão das encostas e de inundação na calha dos rios, a qualidade dos recursos hídricos é prejudicada pelo lançamento de esgotos *in natura*. Alguns municípios inseridos na bacia não possuem estação de tratamento dos esgotos, e as vazões naturais dos rios são muito baixas para a diluição das cargas lançadas, resultando em altos índices de poluição (GONÇALVES, 2008; LOU, 2010).

Em 2014 foi divulgado o diagnóstico do uso do solo e cobertura vegetal realizado pela Instituto Estadual do Ambiente (INEA). Na Figura 11 verifica-se as áreas de vegetação, que engloba florestas em diferentes estágios de sucessão e áreas de reflorestamento, áreas de pastagem, agricultura, afloramentos rochosos e ocupação urbana.

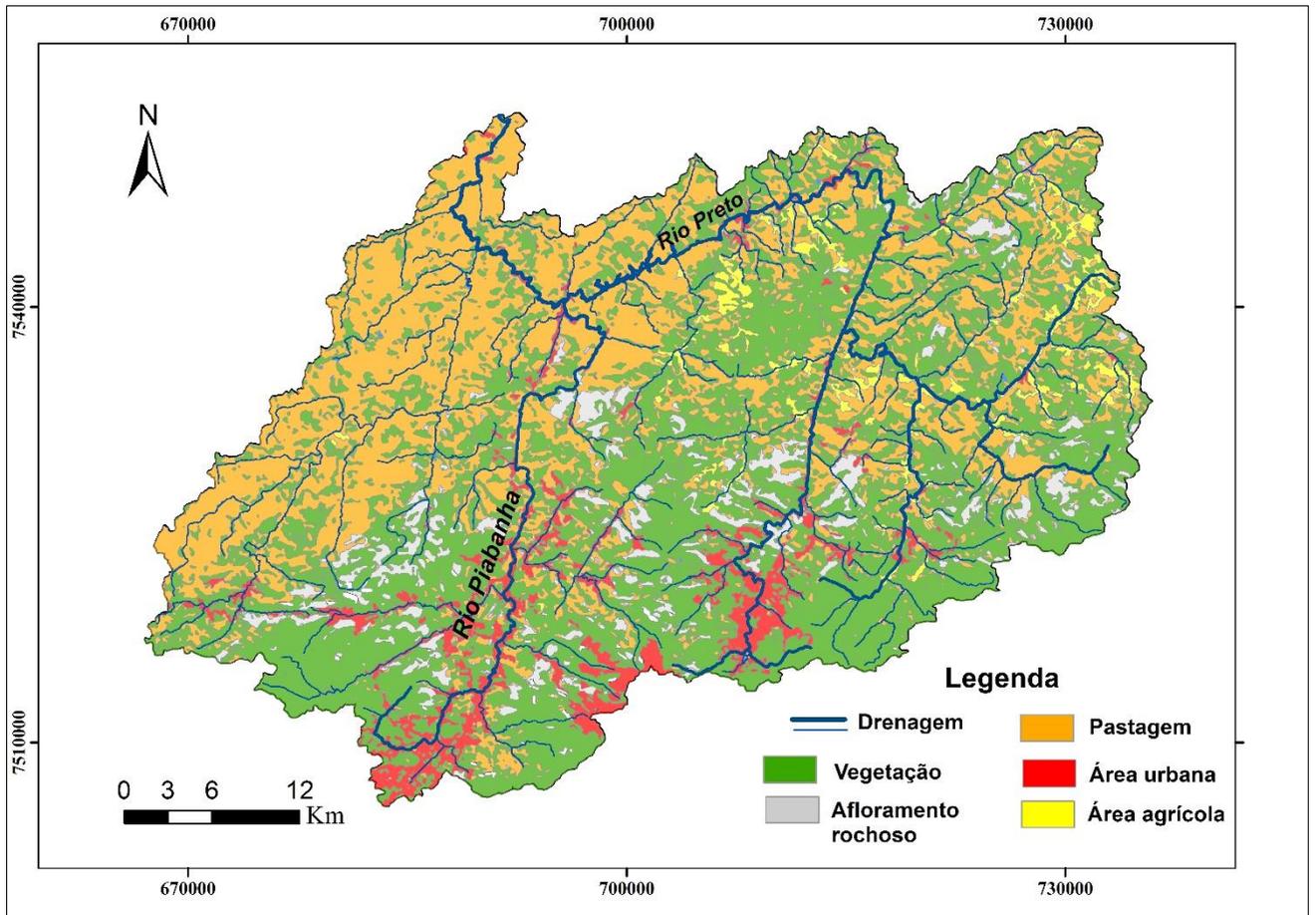


Figura 11 - Mapa de uso e ocupação do solo da bacia do rio Piabanha

A principal classe dentro da bacia é a floresta, que abrange cerca de 50% de sua extensão e se concentram no alto das serras na porção sul da bacia, no reverso da Serra do Mar. As áreas de pastagem correspondem a cerca de 35% da bacia.

As áreas urbanas representam cerca de 6% da área da bacia, tendo destaque as duas principais cidades da região: Teresópolis e Petrópolis. Os municípios de Teresópolis e Areal estão totalmente incluídos dentro da bacia, enquanto Petrópolis e São José do Vale do Rio Preto possuem, aproximadamente, 95% e 85%, respectivamente, de suas áreas dentro da bacia. Já Paraíba do Sul, Três Rios e Paty de Alferes possuem menos de 25% de suas áreas na bacia, respectivamente, 23%, 18% e 14% (ROSÁRIO, 2013).

A área de agricultura se encontra principalmente na porção nordeste da bacia com cerca de 3% da bacia em área. Os afloramentos rochosos ocorrem em cerca de 5% da bacia. A classe de afloramento rochoso espalha-se pontualmente por toda a região e, muitas vezes, é subestimada por conta da presença de vegetação rasteira sobre a mesma. A classe cultivo

também pode ter sido subestimada. Essa classe seria melhor mapeada numa escala de maior detalhamento (1:5.000 até 1:10.000), pois, na região, há muita agricultura familiar, um tipo de cultivo que normalmente ocupa loteamentos menores. Além disso, uma análise temporal também seria importante, já que, em determinadas épocas do ano, as áreas que estavam sendo utilizadas como cultivo transformam-se em áreas de pastagem ou somente em vegetação rasteira, com o objetivo de recuperar o solo para plantações futuras. Essa técnica é denominada pousio (ROSÁRIO, 2013).

A agricultura é a principal atividade econômica na área rural da bacia do Piabonha, onde a produção rural está associada à olericultura (OLIVEIRA, 2007). Além disso, é comum o uso de fertilizantes orgânicos (esterco) e químicos (geralmente NPK) nos solos da bacia, e a aplicação de pesticidas foliares que resulta em dispersão de contaminantes no solo e nas águas superficiais e subterrâneas (OLIVEIRA, 2007). Segundo Filoso et al. (2006), o uso de fertilizantes nitrogenados no Brasil mais do que dobrou entre 1995 e 2002, em locais desenvolvidos do Brasil, como o estado de São Paulo por exemplo, as entradas de N a partir da aplicação de fertilizantes são elevadas.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. CARACTERIZAÇÃO HIDROLÓGICA DO PERÍODO DE AMOSTRAGEM

As amostras de águas fluviais foram coletadas na bacia hidrográfica do rio Piabanha em duas campanhas de amostragem, em períodos distintos no ano de 2013. A primeira campanha foi realizada durante o verão, de 22 de fevereiro a 1º de março, no período de maior vazão, e a segunda foi realizada durante o inverno, de 8 a 16 de agosto. A Figura 12 apresenta as médias mensais de chuva e vazão acumuladas para o período de 1936 a 2014, e as médias mensais nos anos de 2012 e 2013 (meses que antecederam as coletas do presente estudo), para a Estação Sobradinho (Figura 12A) e Estação Moura Brasil (Figura 12B)

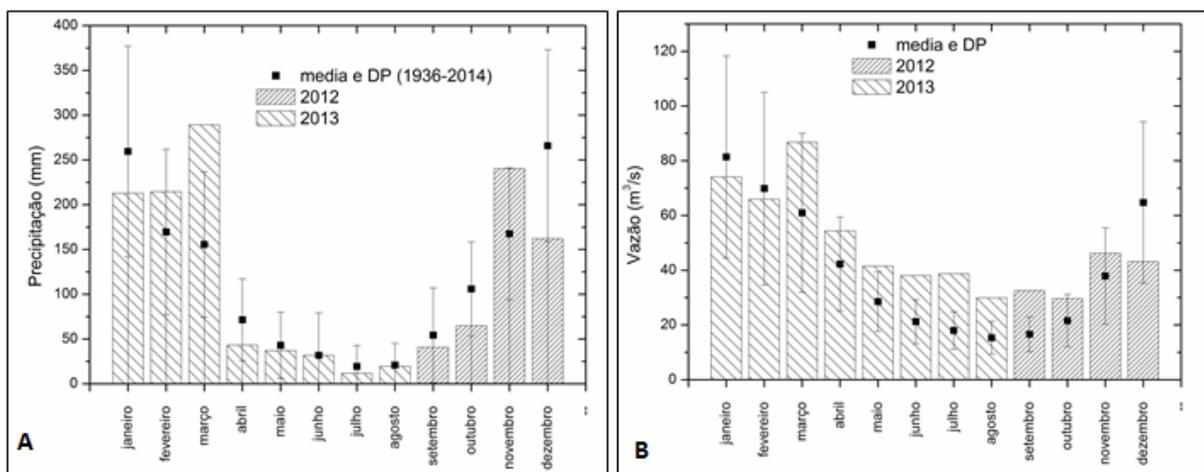


Figura 12 - Média mensal, no período 1936 a 2014, de chuvas na Estação Sobradinho, e vazão na Estação Moura Brasil.

A Figura 13 apresenta a vazão diária na foz do rio Piabanha (Estação Moura Brasil) no período de setembro de 2012 a agosto de 2013, e as áreas selecionadas representam os períodos das duas campanhas de amostragem. A vazão média representada pela integração da área do gráfico foi igual a $53,4 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$, enquanto que a média aritmética anual para esse período foi igual a $46,8 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$.

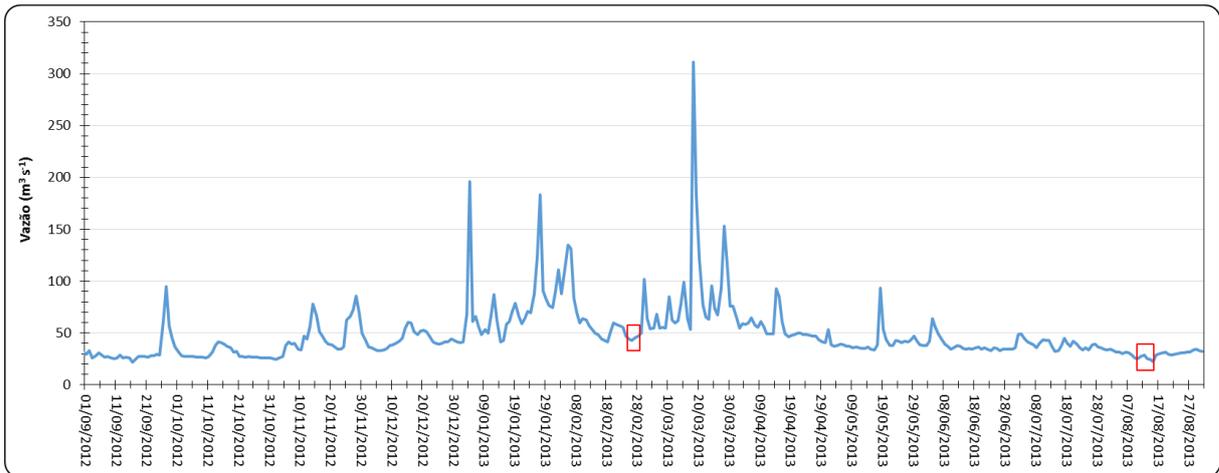


Figura 13 - Média diária das vazões no período de setembro de 2012 a agosto de 2013 – Estação Moura Brasil.

4.2 LOCAIS DE AMOSTRAGEM

Para retratar os diferentes usos do solo na bacia hidrográfica do rio Piabanha, foram selecionados 21 pontos de amostragem, cujas localizações encontram-se detalhadas na Tabela 2 e no mapa da Figura 14. A delimitação da área de estudo e as coordenadas geográficas dos pontos de amostragem foram feitas a partir de cartas topográficas (Nova Friburgo, Teresópolis, Petrópolis, Itaipava e Três Rios), na escala 1:50.000 e de um GPS (GPS V - Garmin). A caracterização espacial da bacia do rio Piabanha foi feita através do software Arcgis 10.3 e a partir de dados do Instituto Estadual do Ambiente (2014) e do Serviço Geológico do Brasil (COMPANHIA DE PESQUISA DE RECURSOS MINERAIS, 2001, 2012). O critério de seleção dos pontos considerou locais de áreas com pouca ou nenhuma influência antrópica, área urbana, áreas com atividades agrícolas e/ou pecuária.

Tabela 2 - Coordenadas geográficas e localização em UTM dos pontos de amostragem

Ponto	Rio	Município	Longitude	Latitude	Altitude
PB01	Piabanha	Petrópolis	684540	7513021	974
PB02	Piabanha	Petrópolis	689475	7513557	770
PB03	Piabanha	Pedro do Rio	692437	7529360	654
PB04	Piabanha	Areal	695804	7539685	453
PB06	Piabanha	Alberto Torres	690067	7543951	324
PB08	Piabanha	BR 040	689894	7550330	272
FG07	Fagundes	Alberto Torres	689662	7543590	324
PT13	Preto	São J V R Preto	714817	7538198	697
PT12	Preto	São J V R Preto	718199	7546936	620
PT11	Preto	São J V R Preto	708555	7546496	525
PT05	Preto	Areal	695904	7540422	454
PQ16	Paquequer	PARNASO	706435	7515428	1120
PQ15	Paquequer	Teresópolis	708283	7523220	868
PQ14	Paquequer	Teresópolis	714669	7538109	722
BG20	Bengala	Teresópolis	714807	7520702	850
BG19	Bengala	Teresópolis	720044	7534493	784
FR18	Frades	Teresópolis	726490	7528013	922
FR17	Frades	Teresópolis	720359	7534595	787
BG21	Córrego Sujo	Teresópolis	720097	7535150	781
PN10	Paraibuna	Chiador	691299	7555902	260
PS09	Paraíba do Sul	Três Rios	684852	7552665	268

Fontes: Medidas efetuadas *in situ* com GPS (Sistema de Posicionamento Global). Datum WGS84

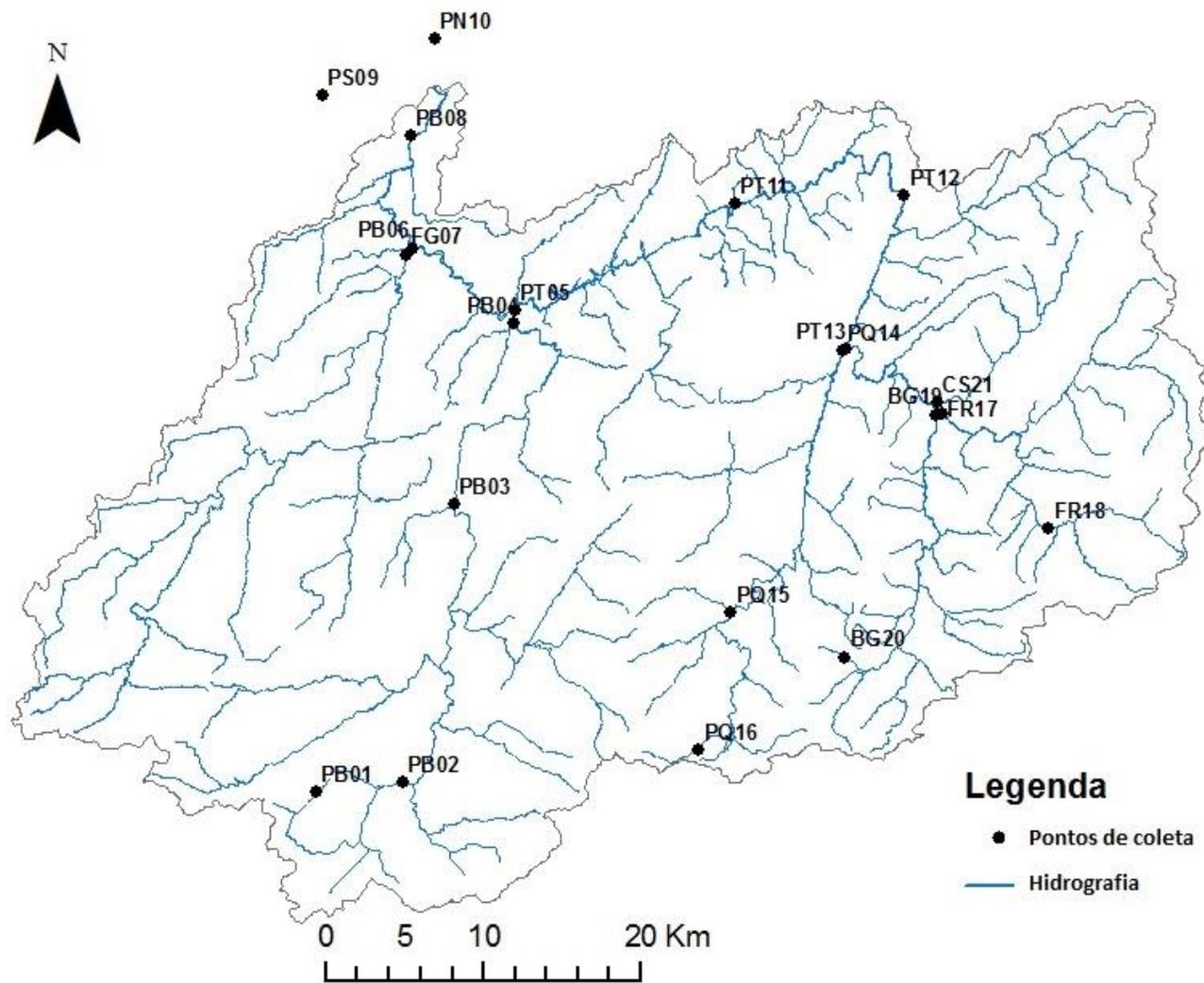


Figura 14 - Delimitação da bacia hidrográfica do rio Piabanha com os 21 pontos de amostragem.

No rio Piabanha, foram distribuídos 6 pontos, que representam os pontos com a sigla PB (Figura 15). Os demais pontos estão distribuídos em rios pertencentes à bacia do Piabanha (Figura 16): os 4 pontos com a sigla PT representam o rio Preto, os 3 pontos com a sigla PQ representam o rio Paquequer, o ponto FG representa o rio Fagundes, os 2 pontos com a sigla BG representam o rio Bengalas, os 2 pontos com a sigla FR representam o rio Frades e o ponto CS representa o Córrego Sujo. Além disso, para comparar os dados obtidos na foz do rio Rio Piabanha, foram inseridos dois pontos fora do limite da bacia do rio Piabanha, um deles (PN10), localizado próximo à foz do rio Piabanha, no rio Paraibuna (afluente da margem esquerda do rio Paraíba do Sul) e o outro ponto (PS09), localizado no rio Paraíba do Sul à montante da foz dos rios Paraibuna e Piabanha. Cada um desses pontos foi considerado uma sub-bacia, onde hidrologicamente puderam ser identificadas através da sua área de contribuição. Algumas sub-bacias estão contidas umas nas outras e o ponto PB08 representa o ponto mais a jusante da bacia do rio Piabanha.

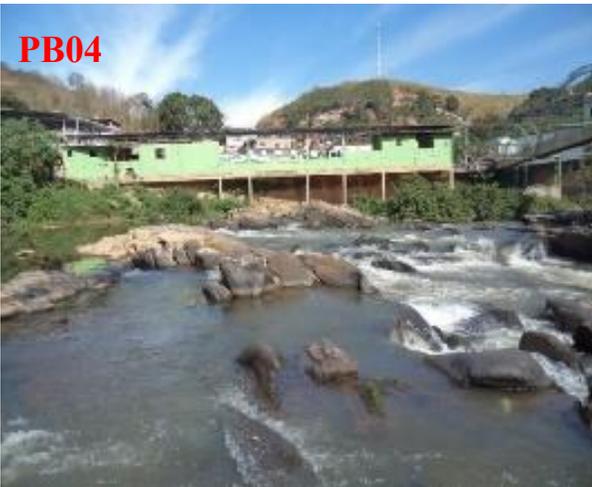


Figura 15 - Pontos localizados no rio Piabanha.

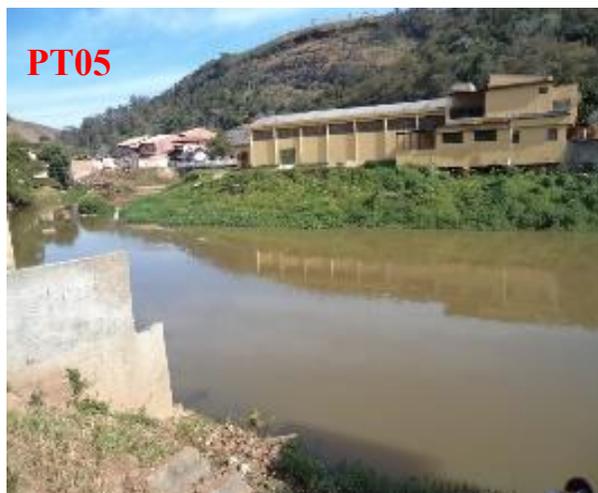


Figura 16 - Pontos localizados nos tributários da bacia do rio Piabanha.



Continuação...

A partir do diagnóstico do uso do solo e cobertura vegetal realizado pelo INEA e da análise espacial, foram calculadas as áreas com os tipos e usos do solo encontrados nas sub-bacias, que estão apresentados na Tabela 3.

Tabela 3 - Uso do solo na bacia hidrográfica do rio Piabanha

Pontos	Área (Km ²)	Ocupação Urbana (%)	Vegetação (%)	Pastagem (%)	Agricultura (%)	Afloramento Rochoso (%)
PB01	0,69	0,00	100	0,00	0,00	0,00
PB02	55,3	36,7	55,9	4,72	0,00	2,73
PB03	426	17,9	62,2	13,4	0,09	6,40
PB04	503	15,8	57,3	19,8	0,08	6,96
PB06	1601	7,92	56,3	26,9	3,61	5,27
PB08	2050	6,45	51,0	34,8	2,85	4,94
FG07	372	1,24	35,8	58,3	0,15	4,53
PT13	407	1,21	61,9	26,5	6,45	3,96
PT12	806	5,06	59,3	24,8	5,17	5,73
PT11	877	4,92	58,2	25,9	5,56	5,40
PT05	1067	4,33	56,4	29,3	5,38	4,62
PQ16	1,80	0,56	82,2	5,00	0,00	12,2
PQ15	81,8	28,3	64,9	3,06	0,00	3,82
PQ14	270	12,9	59,4	16,2	2,66	8,93
BG20	3,12	0,00	99,0	0,96	0,00	0,00
BG19	134	3,05	76,2	14,7	3,97	2,09
FR18	54,5	0,00	72,1	14,8	0,00	13,1
FR17	187	0,45	56,7	27,6	9,22	6,00
CS21	51,2	0,00	50,0	44,7	3,36	1,95

4.3 MEDIDAS E ESTIMATIVAS DE VAZÃO

A vazão ou descarga de um rio representa o volume de água que passa através de uma seção transversal por unidade de tempo. Existem diversas formas para se obter a vazão de um curso d'água, no entanto, a escolha do método empregado dependerá dos vários fatores tais como vazão propriamente dita, da morfologia do canal fluvial e da frequência das medições. No presente trabalho, os valores de vazão foram obtidos por medições diretas (instantâneas) e por estimativas, através das seguintes técnicas:

- Método da adição de sal;
- Cotas de estações fluviométricas;
- Estimativa, utilizando os dados de vazão e área das sub bacias dos locais de amostragem.

O método da adição de sal (ou método químico), utilizado por Hind et al. (1998), baseia-se na injeção instantânea de uma massa conhecida de um traçador, em geral o cloreto de sódio (NaCl), nas águas do rio cuja descarga se quer determinar. A dispersão do traçador dissolvido é quantificada através da medição da condutividade da água com o auxílio do condutivímetro, que registra a passagem da pluma do sal lançado. Na execução da técnica, uma massa conhecida do traçador é lançada nas águas do rio, em seguida é feita a leitura da variação da condutividade em local à jusante do ponto de lançamento em intervalos de tempo de 0 a 10 segundos. A leitura é finalizada no momento no qual a condutividade da água volta ao valor inicial. Hind et al. (1998) indicam a necessidade de se ter uma distância mínima entre os pontos de injeção de sal e de medida da condutividade para garantir a homogeneidade da solução. Essa distância depende da velocidade da água do rio, da turbulência do fluxo, da presença de obstáculos e do modo de injeção do sal e pode variar de metros a quilômetros. O cálculo da vazão por diluição de sal baseia-se na conservação da massa do soluto entre o ponto de injeção e o ponto de medição da condutividade elétrica. Pela integração da curva tempo x condutividade, obtém-se a vazão instantânea. Devido à necessidade da adição de NaCl, este método é adequado somente para vazões baixas.

A outra técnica para obtenção de valores de vazão foi a utilização da curva-chave de um rio a partir das cotas, adequado para rios com alta vazão. Segundo Porto et al. (2001) a curva chave é a relação da altura do nível da água, chamada de cota, com a descarga líquida, a vazão, em uma seção transversal do rio. Para obter curvas-chaves é necessário certo número de pares

cota-vazão medidas em condições reais, sendo que a relação é obtida a partir da interpolação destes pontos. Uma vez determinada a curva-chave, pode-se estimar a vazão do rio apenas monitorando o nível d'água (PORTO et al., 2001).

Em quatro locais inseridos na bacia do Piabanha, com áreas de drenagem diferentes, os valores de vazão foram obtidos a partir de valores de cotas e curva-chave das estações fluviométricas (Tabela 4). As medidas das alturas das réguas linimétricas (cotas) foram efetuadas durante as campanhas de amostragem no verão e inverno de 2013. A equação de regressão da curva-chave da estação Moura Brasil (PB08) foi obtida na empresa que a opera, FURNAS. Para as estações Pedro do Rio, Morelli e Fazenda Sobradinho foi necessário construir a equação da curva-chave a partir das séries históricas obtidas no HidroWeb – Sistemas de Informações hidrológicas, desenvolvido pela Agência Nacional de Águas.

Tabela 4 - Estações fluviométricas que monitoram a bacia do rio Piabanha utilizadas neste estudo

Código	Estação	Localização*	
		Longitude	Latitude
58405000	Pedro do Rio (PB03)	692437	7529360
58440000	Moura Brasil (PB08)	689894	7550330
58420000	Fazenda Sobradinho	716334	7543452
58425000	Moreli	703401	7543619

*Coordenada UTM, datum SAD 69

Vale ressaltar que as estações Fazenda Sobradinho e Moreli, ambas localizadas no rio Preto, não fazem parte dos pontos de coletas, no entanto como estão inseridas na bacia hidrográfica do rio Piabanha foram utilizadas para compor os dados de vazão.

No entanto, não foi possível a aplicação destes métodos em alguns locais, devido à falta de estações fluviométricas, dificuldade de acesso e/ou largura do rio. Neste caso, foi empregado um modelo linear de estimativa das vazões, que relacionou os dados de vazão às áreas de drenagem na bacia. Nesta estimativa considerou-se que as bacias relacionadas apresentam características hidrológicas semelhantes, permitindo assim, a projeção dos cálculos das vazões. O cálculo das áreas de drenagem de cada ponto foi feito através de um Sistema de Informação Geográfica (GIS). O *software* utilizado foi o ArcGIS 9.3, empregado com superposição de

dados hipsométricos, limite da bacia do Piabanha, drenagem e pontos de amostragem para obter as sub-bacias com a área de drenagem de cada ponto.

4.4 COLETA E TRATAMENTO DAS AMOSTRAS

Alguns cuidados especiais foram adotados para evitar contaminação e para melhor conservação das amostras de água coletadas. Os frascos foram lavados com detergente Extran e enxaguados com água destilada, posteriormente, foram deixados por 24 horas em banho contendo ácido clorídrico (HCl) 10 M, e em seguida, lavados com água deionizada. As amostras de água fluvial foram coletadas em frascos de polietileno de 1L previamente descontaminados mantidas em caixa de isopor contendo gelo e transportadas até o laboratório do PARNASO.

No final de cada dia de amostragem, uma alíquota não filtrada das amostras foi congelada para posterior análises nos laboratórios do Departamento de Geoquímica da Universidade Federal Fluminense. Uma segunda alíquota foi filtrada através de membranas de acetato de celulose de 0,22 μm de diâmetro de poro e imediatamente armazenadas (e congeladas) em *freezer* para posterior análises. Em frascos de DBO, com volume conhecido, foram coletadas amostras de água, para determinação de oxigênio dissolvido (OD) pelo método de Winkler (CARMOUZE, 1994). Durante as amostragens foram realizadas medições *in situ* dos parâmetros físico-químicos, como condutividade, pH e temperatura por meio de um medidor multiparâmetros Hanna Instruments, modelo HI9828.

Durante a campanha de inverno, efetuou-se medidas contínuas de condutividade no rio Paquequer, em local dentro do trecho urbano do município de Teresópolis, por um período de 18 horas. As medições começaram às 11:00 do dia 13 agosto e seguiram até às 11:00 do dia 14, com uma pausa no período entre 00:00 e 06:00.

Em 30% do total de pontos de amostragem foram coletadas amostras em duplicata para controle das análises, ou seja, foram coletadas duas amostras no mesmo ponto. Durante a segunda campanha, 1 ponto de amostragem (PB08) foi selecionado para coleta de amostra em 3 setores do rio Piabanha, ao longo de uma linha perpendicular à margem do rio.

4.5 ANÁLISES QUÍMICAS

4.5.1 Oxigênio dissolvido

Para a determinação do oxigênio dissolvido (OD) foi utilizado o método de Winkler (CARMOUZE, 1994). O método consiste na fixação do oxigênio através da adição das soluções de cloreto de manganês II ($\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) e iodeto de potássio (KI) em meio alcalino, na amostra. Após a fixação, é adicionado à amostra uma solução de ácido sulfúrico, que promove a redução do íon Mn^{+3} e a oxidação do íon iodeto (I^-) a I_2 . A concentração de OD na amostra equivale à concentração de iodo elementar (I_2) presente na mesma, determinada pela técnica de titulação utilizando uma solução de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (tiosulfato de sódio) como titulante, na presença de solução indicadora de amido (CARMOUZE, 1994).

4.5.2 Nitrogênio

O íon amônio (NH_4^+) foi determinado pelo método colorimétrico do azul de indofenol (GRASSHOFF et al., 1983), que consiste na reação do íon NH_4^+ com o fenol ($\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$), citrato de sódio ($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) e trione (ácido dicloroisocianúrico; $\text{C}_3\text{Cl}_2\text{N}_3\text{NaO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) para formação de um complexo de coloração azul. As medidas de absorvância das soluções-padrão e amostras foram determinadas em um espectrofotômetro Shimadzu UV-1800 em comprimento de onda 630 nm, usando cubetas de quartzo de 10 mm.

O íon nitrito (NO_2^-) foi determinado pelo método espectrofotométrico baseado na reação de Griess, que consiste na formação do complexo de diazotização após a reação da sulfanilamida em meio ácido com o N-(1-Naftil), formando um corante cuja intensidade da cor é proporcional à concentração de NO_2^- (GRASSHOFF et al., 1983). As medidas de absorvância das soluções-padrão e amostras foram determinadas em um espectrofotômetro Shimadzu UV-1800 em comprimento de onda 540 nm.

O íon nitrato (NO_3^-) foi determinado através da sua redução a NO_2^- em coluna contendo grânulos de cádmio (GRASSHOFF et al., 1983). Esta coluna, em vidro, é uma amálgama de cádmio-cobre, que aumenta a eficiência de redução do NO_3^- a NO_2^- . Neste método o cuidado com o controle do pH da coluna é extremamente importante para que se obtenha eficiência

satisfatória (CARMOUZE, 1994). O NO_2^- reduzido foi determinado pelo método da diazotação, conforme descrito anteriormente.

4.5.3 Fósforo

O fosfato (fósforo inorgânico dissolvido, PID, ou ortofosfato – PO_4^{3-}) foi determinado pelo método colorimétrico do azul de molibdênio (GRASSHOFF et al., 1983). Este método baseia-se na reação do fosfato com o heptamolibdato de amônio ($(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$) e o tartarato de antimônio e potássio ($\text{K}(\text{SbO})\text{C}_6\text{HO}_6$), formando um ácido heteropolar, o ácido fosfomolibdico. Esse complexo é reduzido pelo ácido ascórbico ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$) a um complexo azul intenso. As medidas de absorvância das soluções-padrão e amostras foram determinadas em triplicata em um espectrofotômetro Shimadzu UV-1800 em comprimento de onda 880 nm, usando cubetas de quartzo de 10 mm.

4.5.4 Determinação de nitrogênio total dissolvido (NTD), fósforo total dissolvido (PTD), nitrogênio total (NT) e fósforo total (PT)

No presente trabalho, as determinações foram conduzidas em amostras filtradas e não filtradas. As frações orgânica e particulada foram estimadas por diferença. Nas amostras filtradas foram determinadas simultaneamente as formas de NTD e PTD e nas amostras não filtradas, foram determinadas simultaneamente as formas de NT e PT. Em ambas as amostras, foi utilizado o método de digestão da amostra com uma solução oxidante de persulfato de potássio ($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$), sob temperatura de 100 a 110°C por 60 minutos em panela de pressão, no qual as formas de N são oxidadas ao íon NO_3^- e as formas de P ao íon PO_4^{3-} .

Após a digestão, o NO_3^- foi determinado pelo método já descrito. O NT (dissolvido e particulado) foi determinado na forma do íon NO_2^- , pelo método colorimétrico citado anteriormente. O PT (dissolvido e particulado) foi determinado na forma do íon PO_4^{3-} , pelo método colorimétrico citado anteriormente.

O nitrogênio orgânico dissolvido (NOD) foi determinado pela diferença entre o NTD e as formas inorgânicas dissolvidas ($\text{NID} = \text{NO}_2^- + \text{NO}_3^- + \text{NH}_4^+$), conforme representação abaixo:

$$\text{NTD} = \text{NID} + \text{NOD}$$

$$\text{NOD} = \text{NTD} - \text{NID}$$

O nitrogênio particulado (NP) foi determinado pela diferença entre o NT e o NTD, conforme representação abaixo:

$$\text{NT} = \text{NTD} + \text{NP}$$

$$\text{NP} = \text{NT} - \text{NTD}$$

O PT engloba as frações de P dissolvido e particulado. O fósforo orgânico dissolvido (POD) é determinado pela diferença entre o PTD e o fósforo inorgânico dissolvido (PID, nesse trabalho representado por PO_4^{3-}). O P particulado (PP) foi determinado através da diferença entre o PT e o PTD. Operacionalmente as frações dissolvidas e particuladas de P são representadas por equações que as diferenciam individualmente:

$$\text{PTD} = \text{POD} + \text{PID}$$

$$\text{POD} = \text{PTD} - \text{PID}$$

$$\text{PT} = \text{PP} + \text{PTD}$$

$$\text{PP} = \text{PT} - \text{PTD}$$

4.6 QUALIDADE DAS ANÁLISES QUÍMICAS

4.6.1 Eficiência do Método da oxidação com persulfato de potássio para determinação de N

Existem diversos métodos para determinar o teor de nitrogênio orgânico (dissolvido e particulado) em amostras ambientais. Segundo Carmouze (1994), há métodos que baseiam-se na mineralização da matéria orgânica por digestão química, fotoquímica ou por combustão à temperatura elevada e subsequente determinação da(s) forma(s) de nitrogênio e/ou fósforo produzido(s).

No caso do N orgânico, os métodos mais empregados baseiam-se na oxidação da matéria orgânica por um forte agente oxidante (persulfato de potássio) ou na digestão de Kjeldhal, este método baseia-se na digestão das amostras, em meio ácido (ácido sulfúrico) com a utilização de catalisadores (tais como sulfato de cobre), e transforma o N orgânico em NH_4^+ . (CARMOUZE, 1994). Segundo Eaton (1995), a técnica que utiliza persulfato de potássio é a mais adequada, uma vez que não requer a utilização de ácidos fortes ou metais tóxicos, além de

não produzir despejos tóxicos quando comparado ao método Kjeldahl. Além disso, Ameel et al. (1993) ressaltam que o método utiliza um pequeno volume de amostra, pode ser utilizado em águas com baixas concentrações de nutrientes ($0,04 \text{ mg L}^{-1}$) e que a determinação de fósforo total (dissolvido e particulado) pode ser feita simultaneamente na mesma digestão.

Para assegurar a qualidade dos resultados obtidos com a utilização método da oxidação com o persulfato de potássio, foi feita uma avaliação da eficiência da metodologia empregada. Para tal, foram preparadas soluções padrão de NO_3^- para a curva analítica e 3 padrões de soluções de NH_4^+ para proceder a digestão. Essas soluções foram analisadas em triplicata. Os valores de eficiência da digestão dos compostos de N como NTD foram calculados segundo a equação:

$$\% \text{ Eficiência} = \frac{\text{Concentração encontrada}}{\text{Concentração esperada}} \times 100$$

Na Tabela 5 estão compilados os valores das concentrações médias recuperadas de N a partir de soluções padrão de NH_4^+ . A eficiência da recuperação para a solução padrão de $10,0 \mu\text{mol L}^{-1}$ foi de 97%, para a solução padrão de $40,0 \mu\text{mol L}^{-1}$ foi de 100% e para a solução padrão de $80,0 \mu\text{mol L}^{-1}$ foi de 102%. A recuperação média das 3 soluções padrão foi de 100%. Esses valores corroboram as recuperações encontradas para NTD de testes realizados por outros estudos utilizando a técnica de oxidação com persulfato de potássio (SCUDLARK et al., 1998; ZHANG et al., 2013; DE SOUZA, 2013). Esse mesmo teste foi realizado por De Souza (2013) em amostras contendo ureia, que obteve resultados satisfatórios, obtendo uma eficiência de 94% (± 11).

Tabela 5 - Concentração média esperada e recuperada e eficiência da digestão alcalina de N com persulfato de potássio em solução padrão de NH_4^+

Concentração média esperada ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	Concentração média recuperada ($\mu\text{mol L}^{-1}$; n = 6)	Eficiência %	Desvio Padrão
10,0	9,60	96	$\pm 0,19$
40,0	39,5	99	$\pm 0,58$
80,0	80,6	101	$\pm 2,00$

4.6.2 Limite de detecção e limite de quantificação

O limite de detecção (LD) é a menor concentração que pode ser distinguida com um certo nível de confiança. Toda técnica analítica tem um limite de detecção que deve ser calculado principalmente em amostras com baixos níveis do analito. Existem diversas formas de calculá-lo, no presente estudo ele foi calculado segundo a equação:

$$LD = X + tDP$$

Sendo: X = média dos brancos (água deionizada)

DP = desvio padrão dos brancos da curva

t = valor t de Student (para n = 7, t = 3,143)

Na prática, o limite de quantificação (LQ) corresponde à concentração mínima que podemos quantificar com total garantia:

$$LQ = 10 \cdot LD$$

Os valores dos LD e LQ referente às técnicas analíticas empregadas na determinação das espécies estudadas no presente estudo, encontram-se na Tabela 6:

Tabela 6 - Métodos analíticos, e limites de detecção e quantificação

Espécie	Método analítico	LD (n=7)	LQ (n=7)
NH ₄ ⁺	Espectrofotometria	2,0	20,0
NO ₂ ⁻	Espectrofotometria	1,0	10,0
NO ₃ ⁻	Redução por coluna de Cd	6,0	60,0
NTD	Digestão alcalina com K ₂ S ₂ O ₈	2,0	20,0
NT	Digestão alcalina com K ₂ S ₂ O ₈	2,0	20,0
PO ₄ ³⁻	Espectrofotometria	0,1	1,0
PTD	Digestão alcalina com K ₂ S ₂ O ₈	1,0	10,0
PT	Digestão alcalina com K ₂ S ₂ O ₈	1,0	10,0

Unidades de LD e LQ: formas de N = µg N L⁻¹; formas de P = µg P L⁻¹;

4.7 ANÁLISE ESTATÍSTICA MULTIVARIADA

É uma técnica de agrupamento de dados, que consiste em reconhecer entre eles um grau de similaridade suficiente para reuni-los em um mesmo conjunto (VALENTIN, 2000). O Método da Variância Mínima, também chamado de Método de Wards, reúne um grupo a outro se esta reunião proporcionar o menor aumento da variância intragrupo. O método é altamente eficiente na formação dos grupos (VALENTIN, 2000). No presente estudo, foi utilizada a Análise de Agrupamentos por meio do programa Statistic 8.0, o método adotado foi o Método Wards e os parâmetros utilizados foram condutividade e concentração dos compostos de N e P.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 VAZÃO

A Tabela 7 apresenta os valores de vazão obtidos a partir das três técnicas adotadas nesse estudo para as campanhas de verão (fevereiro) e inverno (agosto) de 2013. Os resultados estão apresentados seguindo o curso de cada rio estudado na bacia do rio Piabanha. Os valores estimados foram calculados a partir da equação da reta da regressão linear obtida a partir das vazões medidas (pelo método do sal e pelas cotas das estações fluviométricas; item 4.5) e as respectivas áreas de drenagem, na qual considerou-se a intercepção passando pelo zero, tanto para o mês de fevereiro quanto para o mês de agosto (Figura 17).

O coeficiente de determinação (R^2) indica o quanto o modelo estatístico da regressão se ajusta aos valores observados e quanto mais próximo de 1 significa que mais a regressão a eles se ajusta. Desta forma, foi possível utilizar os valores de vazão estimados uma vez que os coeficientes de determinação das regressões lineares calculadas para os meses de fevereiro e agosto foram, nos dois casos, iguais a 0,96. Para os pontos PN10 e PS09 não foram estimados valores de vazão uma vez que esses pontos não estão inseridos na bacia.

Tabela 7 - Valores de vazão ($m^3 s^{-1}$) obtidos na bacia hidrográfica do rio Piabanha no ano de 2013

Pontos	km ² Área de drenagem	Fevereiro de 2013			Agosto de 2013		
		Cotas	Adição de sal*	Estimado	Cotas	Adição de sal*	Estimado
PB01	0,69	-	-	0,02	-	-	0,01
PB02	55,7	-	-	1,28	-	-	0,72
PB03	430	9,3	-	9,9	5,20	6,58	5,60
PB04	508	-	-	11,7	-	-	6,60
PB06	1608	-	-	37,0	-	-	20,9
PB08	2059	52,0	-	47,4	30,0	-	26,8
Moreli	930	19,6	-	21,4	10,5	-	12,1
FG07	373	-	-	8,60	-	-	4,90
PT13	408	-	-	9,40	-	-	5,30
PT12	807	-	-	18,6	-	-	10,5
PT11	879	-	-	20,2	-	-	11,4
PT05	1070	-	-	24,6	-	-	13,9
Sobradinho	719	12,5	-	16,5	7,61	-	9,30
PQ16	1,96	-	0,12	0,05	-	0,02	0,03
PQ15	82,1	-	-	1,89	-	-	1,07
PQ14	270	-	6,40	6,21	-	4,53	3,51
FR18	54,5	-	-	1,25	-	-	0,71
FR17	188	-	-	4,32	-	-	2,44
BG20	3,12	-	0,13	0,07	-	0,03	0,04
BG19	134	-	-	3,09	-	-	1,75
CS21	51,3	-	0,75	1,18	-	0,58	0,67
PN10	8560	161	-	-	121	-	-
PS09	21600	268	-	-	127	-	-

*Medição direta instantâneas

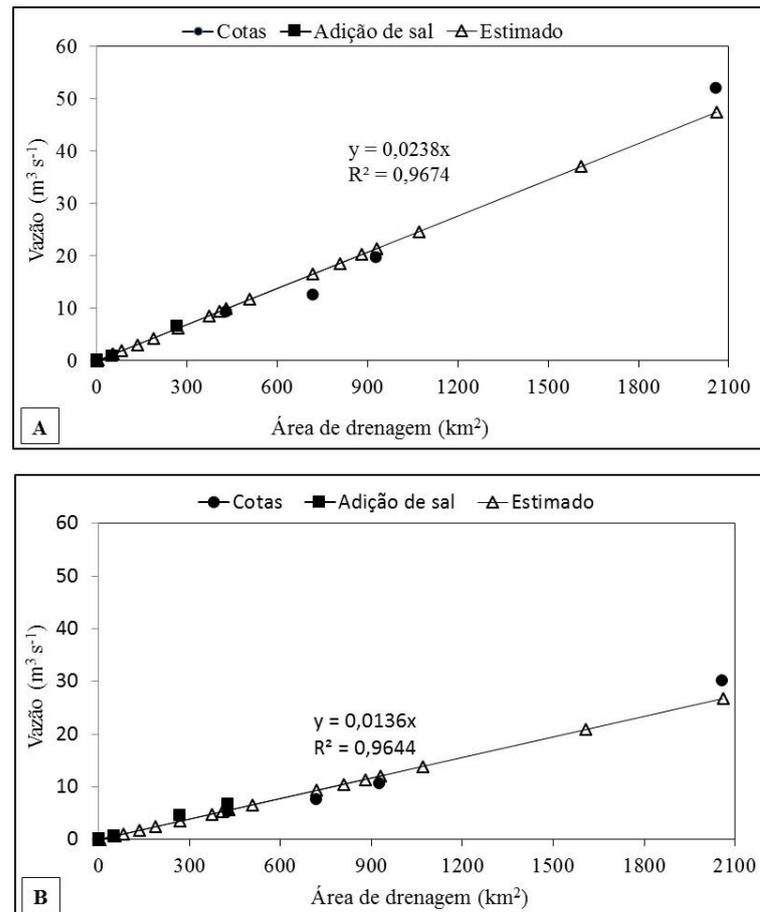


Figura 17 - Curva para obtenção dos valores de vazão a partir das vazões obtidas pelo método químico e pela curva-chave; A) Campanha de Verão; B) Campanha de Inverno.

A fim de adotar uma forma padrão dos resultados de vazão, foram utilizados nesse estudo os dados obtidos a partir da estimativa citada anteriormente. No entanto, em três pontos de amostragem (PQ16, BG20 e CS21) optou-se por usar os resultados obtidos na medição direta pelo método do sal. Nos pontos localizados próximos às cabeceiras (PQ16 e BG20), onde a vazão foi inferior a $0,15 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$, o erro associado tende a ser alto, ou seja, maior a divergência entre os valores medidos e os calculados. No ponto localizado no córrego Sujo (CS21), a divergência entre os valores medidos e calculados pode ser atribuído ao uso da água para irrigação da agricultura. Segundo estudos realizados por Brum (2010), são retirados por dia cerca de 16.000 m^3 de água para irrigação agrícola em sua bacia, principalmente quando não ocorrem eventos de precipitação ou quando estes não ultrapassam aos 2 mm de chuva.

Com base nos valores de vazão medidos diretamente pelo método do sal e naqueles medidos a partir das cotas (régua) das estações fluviométricas, os erros relativos das medidas obtidas a partir dos cálculos das regressões lineares variaram de -46% a $+58\%$ em fevereiro de

2013 (n = 8) e de -15% a +50% em agosto de 2013 (n = 9). As medianas para esses dois períodos foram 8% e 16%, respectivamente. Entretanto, os erros superiores a $\pm 30\%$ foram 6 de um total de 17, sendo que desses, 5 estão associados a valores de vazão inferiores a $1 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ e, somente em 1 desses pontos a vazão foi superior a $10 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$.

5.2 ANÁLISE DAS DUPLICATAS

A coleta de duplicatas foi realizada nas duas campanhas de amostragem. As duplicatas, que representaram 30% do total de amostras em cada campanha, foram coletadas, no mesmo local, horário e dia. As concentrações das formas de N e P, a média e o coeficiente de variação para as campanhas de fevereiro e março de 2013 estão compiladas nas Tabelas 8 e 9, respectivamente. Na maioria dos casos, o coeficiente de variação, em valor relativo (expresso em percentual) da diferença entre o maior e menor valor em relação à média aritmética dos dois valores. Em um dos casos, na campanha de agosto de 2013, houve coleta em triplicata, nesse caso o coeficiente de variação representa o valor relativo do desvio padrão sobre a média aritmética dos três valores.

Tabela 8 - Concentração das formas de N ($\mu\text{g N L}^{-1}$) e P ($\mu\text{g P L}^{-1}$), média e coeficiente de variação (%) das amostras em duplicata na campanha de verão

Amostra	NH_4^+	NO_2	NO_3^-	NTD	NT	PO_4^{3-}	PTD	PT
PB01A	35,2	2,50	161	329	367	10,7	28,2	34,4
PB01B	36,4	2,50	172	326	341	10,6	26,5	26,4
Média	35,8	2,50	167	328	354	10,7	27,8	30,4
C.V. (%)	$\pm 3,4$	$\pm 0,0$	$\pm 6,6$	$\pm 0,9$	$\pm 7,3$	$\pm 1,3$	$\pm 6,1$	± 26
PB08A	85,2	36,1	1399	1760	2825	52,1	91,2	110
PB08B	84,4	36,9	1380	1774	2960	51,7	89,4	101
Média	84,8	36,5	1390	1767	2893	51,9	90,3	106
C.V. (%)	$\pm 0,9$	$\pm 2,2$	$\pm 1,4$	$\pm 0,8$	$\pm 4,7$	$\pm 0,8$	$\pm 2,0$	$\pm 9,1$
PS09A	58,8	9,18	792	1170	1980	21,1	60,6	81,6
PS09B	57,4	9,28	776	1171	2000	22,1	58,9	75,2
Média	58,1	9,23	784	1170	1990	21,5	59,8	78,4
C.V. (%)	$\pm 2,4$	$\pm 1,1$	$\pm 2,0$	$\pm 0,1$	$\pm 1,0$	$\pm 4,7$	$\pm 2,8$	$\pm 8,2$
PT12A	105	41,6	1188	1628	1811	33,6	47,6	76,8
PT12B	104	41,0	1166	1710	1908	33,6	49,1	81,6
Média	105	41,4	1177	1668	1860	33,6	48,4	79,2
C.V. (%)	$\pm 1,2$	$\pm 1,5$	$\pm 1,9$	$\pm 4,9$	$\pm 5,2$	$\pm 0,0$	$\pm 3,1$	$\pm 6,1$
PQ16A	32,1	2,72	102	515	586	14,3	25,4	30,4
PQ16B	33,1	2,61	98,8	506	542	14,8	27,1	33,6
Média	32,6	2,72	101	511	564	14,3	26,3	32,0
C.V. (%)	$\pm 3,1$	$\pm 4,0$	$\pm 3,4$	$\pm 1,8$	$\pm 7,8$	$\pm 3,1$	$\pm 6,5$	± 10
BG20A	35,2	2,58	103	460	481	16,6	22,8	29,8
BG20B	37,0	2,69	99	479	469	15,6	25,4	32,1
Média	36,1	2,61	101	469	475	16,1	24,0	31,0
C.V. (%)	$\pm 5,0$	$\pm 4,2$	$\pm 3,9$	$\pm 4,1$	$\pm 2,5$	$\pm 6,2$	± 11	$\pm 7,4$

C.V.: Coeficiente de variação.

Tabela 9 - Concentração das formas de N ($\mu\text{g N L}^{-1}$) e P ($\mu\text{g P L}^{-1}$), média e coeficiente de variação (%) das amostras em duplicata na campanha de inverno

Amostra	NH_4^+	NO_2^-	NO_3^-	NTD	NT	PO_4^{3-}	PTD	PT
PB01A	18,6	2,25	209	459	541	7,2	12,2	23,6
PB01B	18,0	2,25	201	448	536	7,6	11,7	22,8
Média	18,3	2,25	205	454	539	7,40	12,0	23,2
C.V. (%)	$\pm 3,0$	$\pm 0,0$	$\pm 3,9$	$\pm 2,4$	$\pm 0,9$	$\pm 6,5$	$\pm 3,8$	$\pm 3,6$
PB08A	116	59,1	1558	2384	2777	53,5	90,2	125
PB08B	109	56,0	1589	2401	2807	50,2	93,5	129
PB08C	106	58,6	1590	2408	2793	52,8	89,1	127
Média	110	57,9	1579	2397	2792	52,2	90,9	127
C.V. (%)	$\pm 4,6$	$\pm 2,8$	$\pm 1,2$	$\pm 0,5$	$\pm 0,5$	$\pm 3,4$	$\pm 2,5$	$\pm 1,5$
PS09A	103	13,1	836	2229	2669	35,4	47,9	71,6
PS09B	101	12,8	841	2229	2652	34,7	46,3	68,0
Média	102	13,0	838	2229	2660	35,1	47,1	68,8
C.V. (%)	$\pm 2,2$	$\pm 2,3$	$\pm 0,6$	$\pm 0,0$	$\pm 0,6$	$\pm 1,9$	$\pm 3,4$	$\pm 5,2$
PT12A	311	58,2	1191	2792	2932	32,3	77,1	118
PT12B	302	55,8	1201	2819	2966	32,8	78,8	120
Média	307	57,0	1196	2806	2949	32,6	77,9	119
C.V. (%)	$\pm 3,1$	$\pm 4,3$	$\pm 0,8$	$\pm 1,0$	$\pm 1,2$	$\pm 1,5$	$\pm 2,2$	$\pm 1,7$
PQ15A	4407	25,4	158	5121	6180	302	464	501
PQ15B	4410	27,2	151	5153	6154	315	478	510
Média	4409	26,3	155	5137	6167	309	471	506
C.V. (%)	$\pm 0,1$	$\pm 7,0$	$\pm 4,4$	$\pm 0,6$	$\pm 0,4$	$\pm 4,2$	$\pm 3,0$	$\pm 1,8$
PQ16A	14,8	1,23	221	476	544	15,6	28,1	30,1
PQ16B	15,3	1,54	225	482	540	16,0	28,4	29,9
Média	15,0	1,60	223	479	542	15,8	28,2	30,0
C.V. (%)	$\pm 3,0$	± 19	$\pm 1,8$	$\pm 1,3$	$\pm 0,7$	$\pm 2,5$	$\pm 1,0$	$\pm 0,7$
BG20A	6,41	1,28	150	364	453	11,8	13,7	25,1
BG20B	6,32	1,31	154	357	445	12,4	14,0	26,5
Média	6,37	1,30	152	361	449	12,0	13,8	25,7
C.V. (%)	$\pm 1,4$	$\pm 2,3$	$\pm 2,6$	$\pm 1,9$	$\pm 1,8$	$\pm 5,0$	$\pm 2,2$	$\pm 5,6$

C.V.: Coeficiente de variação.

Os resultados mostram que em 97% das variáveis e casos, o coeficiente de variação foi igual ou menor do que 10%. Esse valor só foi superado no caso do PT na amostra PB01 da campanha de fevereiro de 2013 e no caso do NO_2^- na amostra PQ16 da campanha de agosto de 2013. Nesse último caso, contudo, as concentrações foram muito próximas ao limite de detecção do método ($1,0 \mu\text{g L}^{-1}$). No caso dessas amostras, os valores adotados foram as médias aritméticas dos valores obtidos.

5.3 PARÂMETROS FÍSICO-QUÍMICOS

Os parâmetros físico-químicos medidos durante as campanhas de fevereiro (período de verão) e agosto (período de inverno) de 2013 na bacia hidrográfica do rio Piabanha, bem como as datas e os horários das coletas, encontram-se nas Tabelas 10 e 11, respectivamente.

5.3.1 Temperatura

A temperatura das águas fluviais, nos locais de amostragem, variou de 18,2 a 27,8 °C durante a campanha de verão e, de 14,1 a 22,0 °C durante a campanha de inverno. A temperatura de águas fluviais é influenciada por fatores tais como latitude, altitude, estação do ano, período do dia, profundidade e presença ou ausência de cobertura vegetal. A variação observada durante cada campanha reflete a variação de altitude, o grau de exposição à luz solar dos pontos de amostragem e a hora do dia em que as medições foram realizadas. Variações de temperatura fazem parte do regime climático normal e corpos de água naturais apresentam variações sazonais e diurnas. Os rios estudados no presente estudo são turbulentos, portanto não apresentam variações verticais de temperatura.

Tabela 10 - Parâmetros físico-químicos na bacia hidrográfica do rio Piabanha durante a campanha de verão

Rio	Amostra	Temperatura (°C)	pH	OD (mg L ⁻¹)	Condutividade (µS cm ⁻¹)	Horário
<i>Piabanha</i>	PB01	18,8	6,62	7,30	18,0	09:40
	PB02	23,4	6,98	6,86	144	12:00
	PB03	23,9	6,69	6,70	90,1	13:40
	PB04	26,7	7,46	6,67	88,4	15:30
	PB06	26,4	7,54	6,78	75,1	14:05
	PB08	25,7	6,43	6,92	69,0	09:40
<i>Fagundes</i>	FG07	25,9	6,56	6,54	39,7	15:00
<i>Preto</i>	PT13	21,7	6,64	7,04	47,0	10:15
	PT12	23,7	7,52	7,02	59,2	13:50
	PT11	24,1	6,92	6,87	60,2	12:40
	PT05	25,9	6,35	6,54	64,0	14:45
<i>Paquequer</i>	PQ16	18,2	5,30	7,02	8,40	15:45
	PQ15	20,8	6,72	6,69	93,3	08:30
	PQ14	22,4	7,08	6,00	83,5	11:00
<i>Bengalas</i>	BG20	19,8	5,80	6,94	14,3	09:00
	BG19	22,8	6,35	6,74	42,5	12:30
<i>Frades</i>	FR18	21,7	6,83	6,79	16,1	12:30
	FR17	22,1	6,73	6,89	51,3	10:03
<i>Córrego sujo</i>	CS21	25,4	6,50	6,66	41,5	11:19
<i>Paraibuna</i>	PN10	27,8	6,13	6,5	38,1	12:05
<i>Paraíba do Sul</i>	PS09	27,5	7,43	3,64	72,5	11:00

Tabela 11 - Parâmetros físico-químicos na bacia hidrográfica do rio Piabanha durante a campanha de inverno

Rio	Amostra	Temperatura (°C)	pH	OD (mg L ⁻¹)	Condutividade (µS cm ⁻¹)	Horário
Piabanha	PB01	16,3	6,09	7,29	19,9	10:00
	PB02	18,3	7,11	7,23	208	12:10
	PB03	18,9	7,09	6,94	129	14:20
	PB04	18,7	7,73	8,19	127	10:20
	PB06	20,9	7,21	7,29	82,8	16:20
	PB08	19,9	7,46	7,57	76,4	11:05
<i>Fagundes</i>	FG07	19,5	7,17	6,8	37,5	17:00
<i>Preto</i>	PT13	17,9	6,99	7,45	48,0	14:50
	PT12	17,9	7,05	7,87	64,6	11:50
	PT11	17,9	6,67	7,82	69,8	10:35
	PT05	19,4	6,36	6,73	69,0	09:30
<i>Paquequer</i>	PQ16	14,1	6,26	7,61	8,80	16:20
	PQ15	16,4	7,40	2,62	129	08:50
	PQ14	19,9	6,77	5,55	106	15:20
<i>Bengalas</i>	BG20	16,3	7,31	7,47	17,8	09:10
	BG19	16,3	7,07	7,24	40,3	09:10
<i>Frades</i>	FR18	16,7	7,4	7,53	18,6	15:30
	FR17	16,5	6,53	7,45	56,6	09:40
<i>Córrego sujo</i>	CS21	16,8	7,16	7,48	36,6	10:30
<i>Paraibuna</i>	PN10	20,9	7,38	7,51	43,2	14:00
<i>Paraíba do Sul</i>	PS09	22,0	7,63	7,14	81,7	13:00

5.3.2 pH

Os valores de pH nas águas da bacia do rio Piabanha variaram de 5,3 a 7,5 durante o período de verão e de 6,1 a 7,6 durante o período de inverno. A faixa de variação dos valores foi superior na campanha de verão. No total dos pontos de amostragem, os valores de pH foram maiores durante a campanha de inverno (n = 15) do que na campanha de verão (n = 5). Vale

ressaltar que as alterações de pH podem ser explicadas, além de outros fatores, em virtude da maior influência da água de chuva no controle das águas fluviais. Os dois menores valores de pH verificados no período de verão, 5,3 (PQ16) e 5,8 (BG20) podem ser atribuídos à influência da forte chuva ocorrida na noite anterior às coletas nesses dois pontos. Rodrigues et al. (2007) mostraram que em média o pH da chuva nas proximidades do PQ16 é 5,3. Costa (1997), em estudo realizado durante o período de verão, a ca. 740 m de altitude, no rio Campo Belo (maciço do Itatiaia, RJ) verificou significativa correlação entre as concentrações de H^+ (calculadas a partir do pH) e a pluviosidade

5.3.3 Oxigênio Dissolvido

A Figura 18 mostra a variação espacial e sazonal das concentrações de oxigênio dissolvido (OD) nas águas fluviais na bacia do rio Piabanha. Durante a campanha de verão, a concentração de OD variou de 3,4 a 7,2 $mg L^{-1}$, com média aritmética de 6,6 $mg L^{-1}$. Na campanha de inverno, variou de 2,6 a 8,2 $mg L^{-1}$, com média aritmética de 7,9 $mg L^{-1}$. A solubilidade do oxigênio (O_2) varia conforme a altitude, em virtude das variações da pressão atmosférica e da temperatura. Ao nível do mar, a temperatura de 20 °C, a concentração de saturação de O_2 em água doce é de 9,1 $mg L^{-1}$. Nessa mesma temperatura, a 1.000 m de altitude a concentração de O_2 é de 8,0 $mg L^{-1}$. A Figura 18 mostra que, exceto nos pontos PQ15 e PQ14, as concentrações de OD foram maiores no inverno, que pode ser explicado em decorrência das temperaturas mais baixas das águas fluviais nesta época do ano.

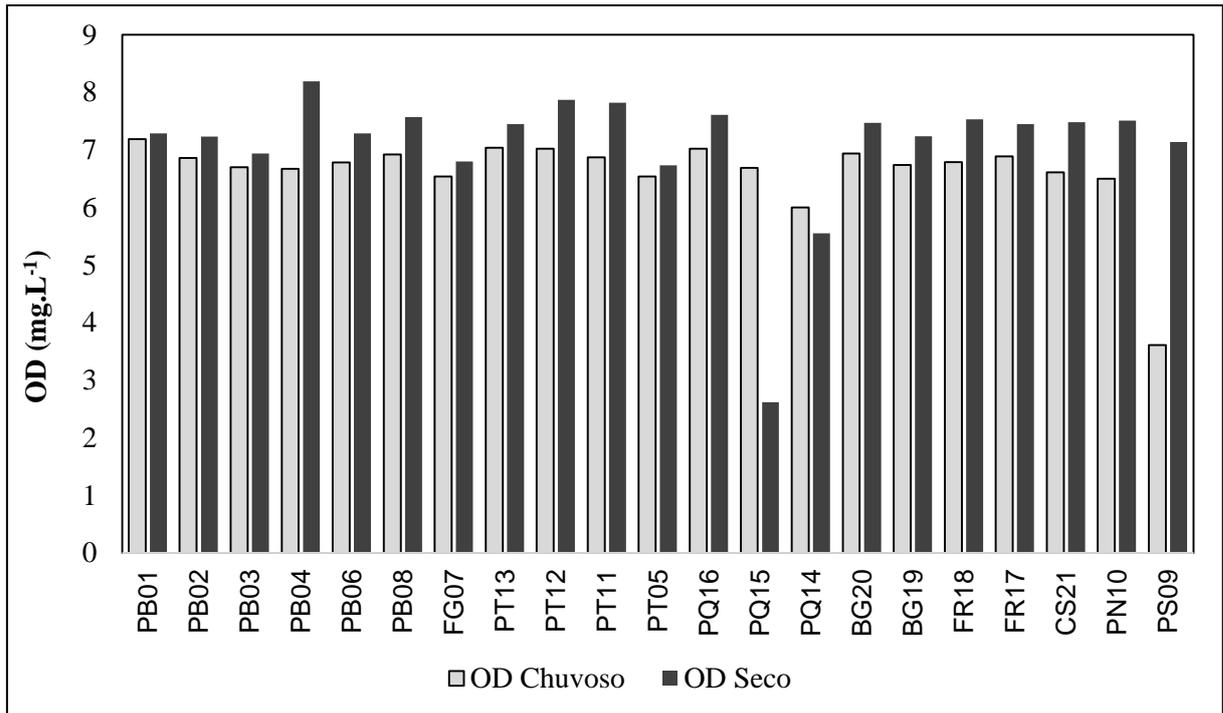


Figura 18 - Variação temporal e espacial da concentração de OD na bacia do rio Piabanha.

Na campanha de inverno, a menor concentração de OD, 2,62 mg L⁻¹ (Tabela 11) foi verificada nas águas do rio Paquequer, pouco a jusante do centro urbano da cidade de Teresópolis (PQ15), que pode ser atribuída à elevada carga de águas residuais urbanas lançadas ao rio. Na campanha de verão, no ponto localizado no rio Paraíba do Sul (PS09) a concentração de OD (3,4 mg L⁻¹) foi muito menor que aquela determinada na campanha de inverno. Nesse caso, esse valor é atribuído às características do local de coleta na campanha de verão, onde a velocidade da água era baixa, condição que teria propiciado menor reposição de O₂.

No rio Paraíba do Sul, em local próximo de Campos dos Goytacazes, Silva et al. (2001) reportaram valores de OD maiores no período de baixas vazões, quando a concentração média foi de 10,1 mg L⁻¹. Esses autores relacionaram esta tendência à diminuição de material particulado em suspensão, que conduziu a uma maior transparência da coluna de água e, conseqüentemente, a um aumento da produtividade primária.

5.3.4 Condutividade

A determinação da condutividade elétrica permite verificar a influência das atividades humanas sobre os corpos hídricos, como lançamentos de efluentes domésticos e industriais e atividades agropecuárias, face à proporcionalidade entre esse parâmetro e a abundância de íons dissolvidos em água. Os resultados apresentaram uma ampla variação espacial desse parâmetro nas águas fluviais da bacia do rio Piabanha.

Na campanha de verão, os valores variaram entre 8,4 e 144 $\mu\text{S cm}^{-1}$ e a média aritmética foi de 53,2 $\mu\text{S cm}^{-1}$. Na de inverno, os valores variaram entre 8,8 e 208 $\mu\text{S cm}^{-1}$ e a média aritmética foi de 70,0 $\mu\text{S cm}^{-1}$. Em ambos períodos, o menor valor foi observado na cabeceira do rio Paquequer (PQ16) e o maior valor foi observado no rio Piabanha, no ponto à jusante do centro urbano da cidade de Petrópolis (PB02). Vendramini et al. (2013) também encontraram, na foz do rio Piracicaba, valores mais altos durante o período de estiagem, confirmando a influência sazonal dessas espécies nas águas do referido rio, no entanto, o valor máximo (345 μScm^{-1}) foi superior ao observado no presente trabalho.

A Figura 19 mostra a variação da condutividade ao longo do rio Piabanha nas duas campanhas de amostragem. Há um crescimento acentuado da condutividade entre o ponto localizado na cabeceira e aquele situado a jusante do centro urbano da cidade de Petrópolis, num percurso de aproximadamente 15 km, e é atribuído à descargas de esgoto. A partir daí os resultados mostram uma estabilização entre os dois pontos subsequentes e uma diminuição contínua até a proximidade da foz no rio Paraíba do Sul. Tal queda nos valores de condutividade pode ser atribuída à diluição resultante da descarga de seus afluentes que apresentam valores de condutividade menores. No ponto localizado no trecho 55-65 km a diluição é provocada pelo deságue do rio Preto e no trecho 65-75 km a diluição se deve ao deságue do rio Fagundes (FG07). Comportamento semelhante foi observado por Queiroz et al. (2012) ao longo do rio Paquequer, onde a condutividade cresceu acentuadamente entre a cabeceira, que está inserida em uma Unidade de Conservação, o Parque Nacional da Serra dos Órgãos (PARNASO), e o centro urbano de Teresópolis, e decresceu quase que continuamente até a sua foz no rio Preto. Nesse caso, a descontinuidade foi atribuída à descarga do córrego Fischer no Paquequer, córrego receptor de efluente de um aterro sanitário. O aumento acentuado da condutividade no rio Paquequer foi atribuída à descarga de esgotos domésticos não tratados que o rio recebe ao atravessar o município de Teresópolis.

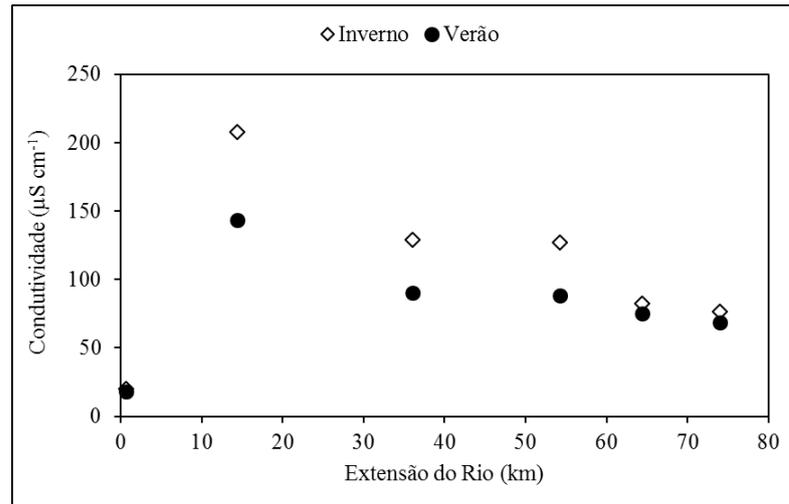


Figura 19 - Variação temporal e espacial dos valores de condutividade no rio Piabanha.

Em estudo realizado nas águas do rio Soberbo (cuja cabeceira é adjacente à do Paquequer.), Panagoulas (2000) encontrou comportamento semelhante aos rios Piabanha e Paquequer para a condutividade. Em seu estudo, a condutividade variou de $16 \mu\text{S cm}^{-1}$, no alto curso do rio, atingiu uma média de $27 \mu\text{S cm}^{-1}$ no médio curso (trecho de ocupação do solo por habitação), atingindo o baixo curso com média de $122 \mu\text{S cm}^{-1}$. Esta variação foi atribuída a atividades antrópicas, como o despejo de efluentes domésticos e industriais no baixo curso do rio Soberbo.

Nos pontos FR17, rio Frades, e CS21, córrego Sujo, localizados em áreas com atividades agrícolas, observou-se um comportamento inverso aos outros pontos de amostragem, isto é, os valores de condutividade foram ligeiramente maior e semelhantes, respectivamente, no verão em relação ao inverno.

Durante a campanha de inverno, a fim de se identificar potenciais efeitos do lançamento das águas residuais urbanas no rio Paquequer e suas flutuações ao longo do dia, efetuou-se medidas contínuas de condutividade no rio Paquequer, em local dentro do trecho urbano do município de Teresópolis, no período de 24 horas. A Figura 20 apresenta esses resultados. Apesar da ausência de medidas no período de 01:00 às 05:00 da manhã, verificou-se que o menor valor de condutividade ocorreu às 06:30 da manhã e o maior valor, no início da tarde, por volta das 14:00, com uma amplitude diurna de $83 \mu\text{S cm}^{-1}$. Essa variação da condutividade é atribuída às flutuações na descarga de esgotos domésticos associadas ao uso da água nas residências. Esse experimento não foi conduzido nas cabeceiras nem próximo à foz do rio Paquequer. Nas cabeceiras, em dias de ausência de chuva, não é esperada variação diurna (24

h) da condutividade, e a partir do centro urbano, a amplitude da variação observada deve gradualmente diminuir em função da diluição.

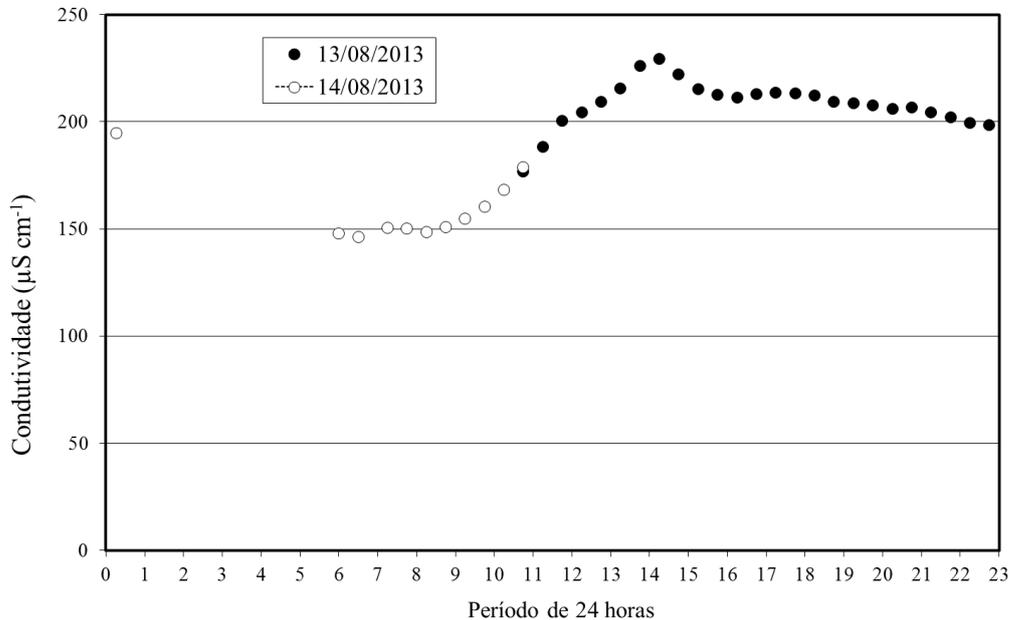


Figura 20 - Variação da condutividade no período de 18 horas no trecho urbano do rio Paquequer.

5.4 ESTATÍSTICA DOS RESULTADOS

As concentrações das formas de N nos 21 pontos amostrados durante a campanha de verão de 2013 encontram-se compiladas na Tabela 12. As concentrações apresentaram variação espacial, atingindo diferenças de até 2 ordens de grandeza, sendo elas: NH_4^+ de 32,3 a 3544 $\mu\text{g N L}^{-1}$ (média = 444 $\mu\text{g N L}^{-1}$), NO_2^- de 2,5 a 227 $\mu\text{g N L}^{-1}$ (média = 45,6 $\mu\text{g N L}^{-1}$), NO_3^- de 101 a 1606 $\mu\text{g N L}^{-1}$ (média = 814 $\mu\text{g N L}^{-1}$), NP de 6,09 a 1561 $\mu\text{g N L}^{-1}$ (média = 562 $\mu\text{g N L}^{-1}$) e NOD de 91,5 a 936 $\mu\text{g N L}^{-1}$ (média = 298 $\mu\text{g N L}^{-1}$).

As concentrações das formas de N nos 21 pontos amostrados, durante a campanha de inverno de 2013, encontram-se compilados na Tabela 13. Assim como no verão, foram verificadas variações espaciais nos valores de concentração, contudo, com diferenças de até 3 ordens de grandeza: NH_4^+ de 6,4 a 7238 $\mu\text{g N L}^{-1}$ (média = 930 $\mu\text{g N L}^{-1}$), NO_2^- de 1,3 a 303 $\mu\text{g N L}^{-1}$ (média = 52 $\mu\text{g N L}^{-1}$), NO_3^- de 152 a 2144 $\mu\text{g N L}^{-1}$ (média = 783 $\mu\text{g N L}^{-1}$), NP de 63 a 2126 $\mu\text{g N L}^{-1}$ (média = 584 $\mu\text{g N L}^{-1}$) e NOD de 171 a 1889 $\mu\text{g N L}^{-1}$ (média = 743 $\mu\text{g N L}^{-1}$).

Tabela 12 - Concentração das espécies nitrogenadas ($\mu\text{g N L}^{-1}$) e razão molar NID/NOD na bacia hidrográfica do rio Piabanha durante a campanha de verão

Rio	Amostra	NOD	NH_4^+	NO_2^-	NO_3^-	NP	NID/NOD	NTD	NT
<i>Piabanha</i>	PB01	123	35,8	2,50	167	25,8	1,7	328	354
	PB02	448	3544	227	781	1561	10	5000	6561
	PB03	129	948	128	1055	1079	17	2259	3338
	PB04	91,5	352	145	1606	880	23	2195	3075
	PB06	268	189	83,2	1439	1112	6,4	1979	3092
	PB08	255	84,8	36,5	1390	1126	5,9	1767	2893
<i>Fagundes</i>	FG07	277	57,7	3,91	234	263	1,1	573	836
<i>Preto</i>	PT13	239	45,0	4,34	889	73,1	3,9	1177	1250
	PT12	344	105	41,4	1177	192	3,8	1668	1860
	PT11	262	90,5	24,3	1145	1044	4,8	1521	2565
	PT05	154	174	24,1	1172	910	8,9	1524	2434
<i>Paquequer</i>	PQ16	375	32,6	2,72	101	52,5	0,4	511	564
	PQ15	260	2517	49,9	520	402	12	3347	3749
	PQ14	362	793	141	1313	377	6,2	2609	2986
<i>Frades</i>	FR18	152	32,3	2,50	144	81,6	1,2	331	413
	FR17	346	62,8	4,13	1210	153	3,7	1623	1776
<i>Bengala</i>	BG20	329	36,1	2,61	101	6,09	0,4	469	475
	BG19	325	60,9	5,97	739	364	2,5	1132	1496
<i>Córrego sujo</i>	CS21	291	40,6	3,58	692	944	2,5	1027	1971
<i>Paraibuna</i>	PN10	261	72,7	16,5	428	344	2,0	777	1121
<i>Paraíba do Sul</i>	PS09	319	58,1	9,23	784	820	2,7	1170	1990

Tabela 13 - Concentração das espécies nitrogenadas ($\mu\text{g N L}^{-1}$) e razão molar NID/NOD na bacia hidrográfica do rio Piabanha durante a campanha de inverno

Rio	Amostra	NOD	NH_4^+	NO_2	NO_3^-	NP	NID/NOD	NTD	NT
<i>Piabanha</i>	PB01	228	18,3	2,25	205	85,0	1,0	454	539
	PB02	171	7238	105	487	2126	46	8001	10127
	PB03	444	4270	126	792	1740	12	5633	7373
	PB04	1133	1286	303	2144	1469	3,3	4866	6335
	PB06	1115	218	87,2	1342	856	1,5	2762	3618
	PB08	646	110	57,9	1579	395	2,7	2397	2792
<i>Fagundes</i>	FG07	424	48,4	5,02	250	170	0,7	727	897
<i>Preto</i>	PT13	1014	50,6	8,70	745	193	0,8	1819	2012
	PT12	1247	307	57,0	1196	143	1,3	2806	2949
	PT11	1138	193	74,3	1188	295	1,3	2593	2888
	PT05	692	258	40,3	1401	228	2,5	2391	2619
<i>Paquequer</i>	PQ16	238	15,0	1,60	223	63,0	1,0	479	542
	PQ15	548	4409	26,3	155	1030	8,4	5137	6167
	PQ14	1889	738	132,3	1207	706	1,1	3966	4672
<i>Frades</i>	FR18	365	11,4	1,54	158	50,5	0,5	535	586
	FR17	357	63,9	9,52	927	822	2,8	1357	2179
<i>Bengala</i>	BG20	200	6,37	1,30	152	88,0	0,8	361	449
	BG19	527	91,5	8,70	461	211	1,1	1088	1299
<i>Córrego sujo</i>	CS21	838	26,3	2,87	413	871	0,5	1280	2151
<i>Paraibuna</i>	PN10	1121	77,7	22,4	581	290	0,6	1802	2092
<i>Paraíba do Sul</i>	PS09	1275	102	13,0	838	431	0,7	2229	2660

As espécies nitrogenadas mostraram características distintas entre os corpos d'água, tanto com relação à forma predominante quanto nos valores de concentração, o que provavelmente estão associadas aos diferentes tipos de atividades que são praticadas nos trechos das sub-bacias correspondentes. Foi possível observar que a hidrogeoquímica da bacia do rio Piabanha apresentou influência do ciclo hidrológico. Durante a campanha de verão, período caracterizado pela maior ocorrência de chuvas, os valores de vazão foram maiores, enquanto que as concentrações das espécies nitrogenadas foram menores, na maioria dos casos estudados, do que aquelas encontradas durante o inverno, período caracterizado pela estiagem. Esse comportamento caracteriza um processo de diluição em função do aumento da vazão provocado pelas chuvas, conforme também observado por Andrade et al. (2011) e Vendramini et al. (2013), entretanto padrão distinto daquele observado por Silva et al. (2001) na porção baixa do rio Paraíba do Sul.

As maiores concentrações de N foram verificadas nas áreas urbanas da bacia do rio Piabanha, sendo esses valores superiores em até três ordens de grandeza aos valores das áreas florestadas, onde foram encontrados os menores valores. Biggs et al. (2004), estudando a distribuição de N em diferentes bacias localizadas no Estado de Rondônia, constataram que as populações urbanas têm forte impacto sobre as concentrações de NTD, uma vez que os maiores valores foram observados em bacias hidrográficas urbanizadas quando comparadas às bacias hidrográficas não urbanizadas.

As concentrações das formas de P nos 21 pontos amostrados durante a campanha de verão de 2013 encontram-se compiladas na Tabela 14. As concentrações das formas de P mostraram variações espaciais inferiores àquelas verificadas para as formas de N, sendo elas: PT de 30 a 513 $\mu\text{g P L}^{-1}$ (média = 114 $\mu\text{g P L}^{-1}$), PO_4^{3-} de 9 a 338 $\mu\text{g P L}^{-1}$ (média = 52 $\mu\text{g P L}^{-1}$), POD de 8 a 43 $\mu\text{g P L}^{-1}$ (média = 21 $\mu\text{g P L}^{-1}$) e PP de 3 a 156 $\mu\text{g P L}^{-1}$ (média = 41 $\mu\text{g N L}^{-1}$).

Tabela 14 - Concentração das espécies de Fósforo ($\mu\text{g P L}^{-1}$) na bacia hidrográfica do rio Piabanha durante campanha de verão

Rio	Amostra	PO_4^{3-}	POD	PP	PTD	PT
<i>Piabanha</i>	PB01	10,7	17,1	2,57	27,8	30,4
	PB02	338	19	156	357	513
	PB03	85,5	42,5	76,7	128	205
	PB04	143	19,0	74,7	162	237
	PB06	75,1	20,5	65,1	95,6	161
	PB08	51,9	38,3	15,7	90,3	106
<i>Fagundes</i>	FG07	9,4	20,7	15,5	30,1	45,6
<i>Preto</i>	PT13	23,3	20,6	13,7	43,8	57,6
	PT12	33,6	14,8	30,8	48,4	79,2
	PT11	20,8	19,2	55,1	40,0	95,1
	PT05	19,2	20,0	40,7	39,3	80,0
<i>Paquequer</i>	PQ16	14,3	12,0	5,69	26,3	32,0
	PQ15	105	35	76,9	140	217
	PQ14	19,5	21,3	79,1	40,8	120
<i>Frades</i>	FR18	20,6	11,1	5,16	31,6	36,8
	FR17	23,3	12,9	58,9	36,2	95,1
<i>Bengalas</i>	BG20	16,1	7,9	6,97	24,0	31,0
	BG19	20,1	11,5	25,9	31,6	57,6
<i>Córrego sujo</i>	CS21	17,0	16,9	38,1	33,9	72,0
<i>Paraibuna</i>	PN10	17,0	18,4	6,95	35,4	42,4
<i>Paraíba do Sul</i>	PS09	21,5	38,3	18,6	59,8	78,4

As concentrações das formas de P nos 21 pontos amostrados durante a campanha de inverno de 2013 encontram-se compiladas na Tabela 15. As concentrações de PT variaram de 23 a 686 $\mu\text{g P L}^{-1}$ (média = 161 $\mu\text{g P L}^{-1}$), PO_4^{3-} de 4 a 513 $\mu\text{g P L}^{-1}$ (média de 85 $\mu\text{g P L}^{-1}$), POD de 2 a 140 $\mu\text{g P L}^{-1}$ (média = 40 $\mu\text{g P L}^{-1}$) e PP de 2 a 95 $\mu\text{g P L}^{-1}$ (média = 36 $\mu\text{g N L}^{-1}$).

Tabela 15 - Concentração das espécies de Fósforo ($\mu\text{g P L}^{-1}$) na bacia hidrográfica do rio Piabanha durante a capnhanha de inverno

Rio	Amostra	PO_4^{3-}	POD	PP	PTD	PT
<i>Piabanha</i>	PB01	7,40	4,60	11,2	12,0	23,2
	PB02	513	77,9	94,7	591	686
	PB03	189	133	16,4	322	339
	PB04	336	140	24,6	476	501
	PB06	48,3	41,4	75,2	89,7	165
	PB08	52,2	38,7	36,1	90,9	127
<i>Fagundes</i>	FG07	4,78	9,66	25,3	14,4	39,7
<i>Preto</i>	PT13	19,1	5,20	29,6	24,3	53,9
	PT11	48,3	33,0	46,1	81,3	127
	PT12	32,6	45,3	41,1	77,9	119
	PT05	23,7	13,6	79,4	37,2	117
<i>Paquequer</i>	PQ16	15,8	12,4	1,80	28,2	30,0
	PQ15	309	162	35,0	471	506
	PQ14	80,8	65,1	61,5	146	207
<i>Frades</i>	FR18	10,8	4,40	44,5	15,2	59,7
	FR17	10,8	5,16	39,4	16,0	55,3
<i>Bengala</i>	BG20	12,0	1,80	11,9	13,8	25,7
	BG19	10,0	5,92	21,4	16,0	37,3
<i>Córrego sujo</i>	CS21	16,7	14,7	19,6	31,4	51,0
<i>Paraibuna</i>	PN10	16,2	4,27	22,6	20,5	43,1
<i>Paraíba do Sul</i>	PS09	35,1	12,3	21,7	47,1	68,8

5.5 ANÁLISE DE AGRUPAMENTO (CLUSTER)

A análise de cluster foi feita com a finalidade de agrupar por similaridade os 19 pontos inseridos na bacia do rio Piabanha. Os dados utilizados foram a condutividade elétrica, o OD (Tabelas 11 e 10) e as concentrações das formas de N (Tabelas 12 e 13) e P (Tabelas 14 e 15).

Foram construídos dois agrupamentos (para os casos, modo Q, pelo método Ward's com distância Euclidiana), sendo um para cada período de amostragem. Nesse caso, a hipótese é que alguns fatores climáticos influenciem nos processos físicos de superfície e biogeoquímicos resultando em alterações entre o período de verão e inverno, e acarretando em alterações nas concentrações e nas formas predominantes de N e P, que podem interferir na similaridade entre esses pontos. Os dados de temperatura e pH não foram utilizados visto que os números não diferem muito entre si, além disso, a variação da temperatura da água entre os pontos é atribuída, em parte, ao horário de coleta, especialmente nas áreas mais expostas à luz solar.

5.5.1. Agrupamento dos pontos na campanha de verão

No agrupamento dos pontos para a coleta realizada durante a campanha de verão (Figura 21), verificou-se a formação de três grandes grupos, classificados como A, B e C e o ponto PB12, considerado outlier. A Figura 22 mostra a variação das concentrações de N e P em cada um desses grupos criados no cluster para a campanha de verão. Quanto menor a distância entre os casos, maior a similaridade entre os mesmos. Supõe-se que a diferença nesses grupos esteja associada ao impacto causado às águas fluviais pelos diferentes usos do solo.

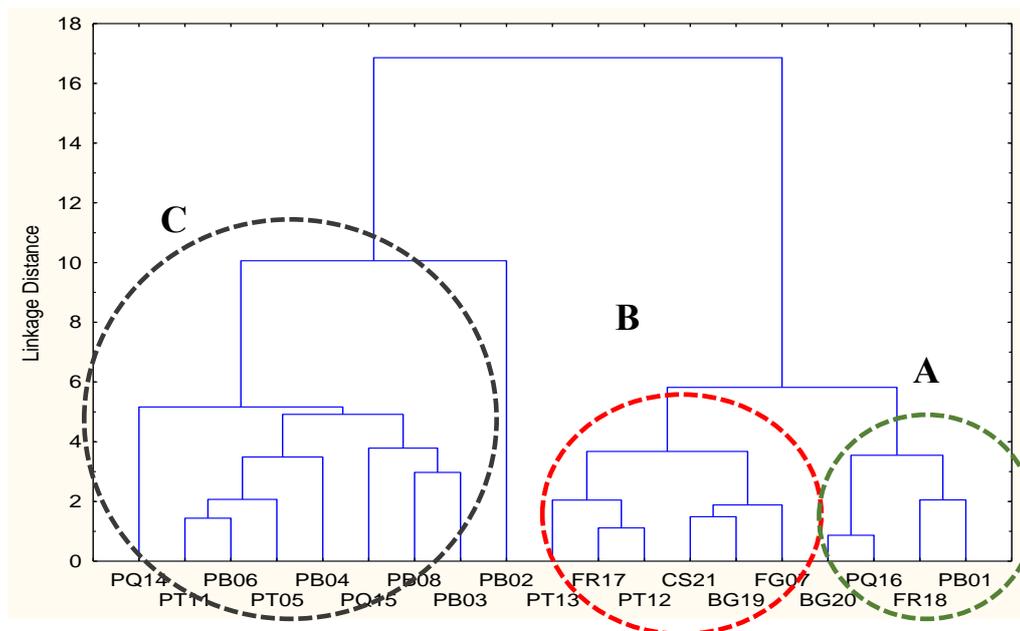


Figura 21 - Agrupamentos dos pontos na bacia do rio Piabanha durante a campanha de verão.

O grupo A, compreende os pontos do alto curso dos rios Piabanha (PB01), Paquequer (PQ16), Frades (FR18) e Bengalas (BG20). Esses pontos estão localizados próximos às cabeceiras desses rios e em áreas com cobertura de floresta nativa, nesse caso excetuando o ponto FR18, que apesar de estar localizado próximo à cabeceira, é uma área com cobertura de gramíneas onde a mata nativa já havia sido removida. Com relação às variáveis utilizadas na elaboração do cluster, os pontos que compõem o grupo A apresentam valores mais altos para OD (comum em locais de altitudes mais altas e águas limpas) e baixa condutividade elétrica. Na Figura 22-A observou-se que esses pontos apresentam as menores concentrações de N e P, características de locais com pouca influência antrópica. Além disso, não existe muita variação nas concentrações, exceto para as variáveis NOD e NP, que tiveram as maiores amplitudes. O comportamento das formas de N e P serão discutidos nos itens 5.6 e 5.7 desse trabalho.

O grupo B compreende os grupos com concentrações de nutrientes com valores intermediários entre os grupos A e C. A partir dos dados de uso do solo (compilados na Tabela 3), de outros trabalhos desenvolvidos na região (OLIVEIRA, 2007; BRUM, 2010; DE PAULA, 2011) e das pesquisas de campo realizadas durante o período de desenvolvimento desse trabalho, constatou-se que a ocupação dessas sub-bacias é predominante rural, com pequenos núcleos urbanos e práticas agrícolas. Entretanto, o ponto PT12 representa a mistura dos rios Paquequer, com influência predominantemente urbana, e o rio Preto, que está a jusante de rios com atividades agrícolas. Portanto, a composição das águas nesse local representa a mistura de fontes e de processos que estão ocorrendo ao longo desses rios. Por outro lado, no rio Fagundes, representado pelo ponto FG07, pode ter atividades ligadas às pastagens e agricultura.

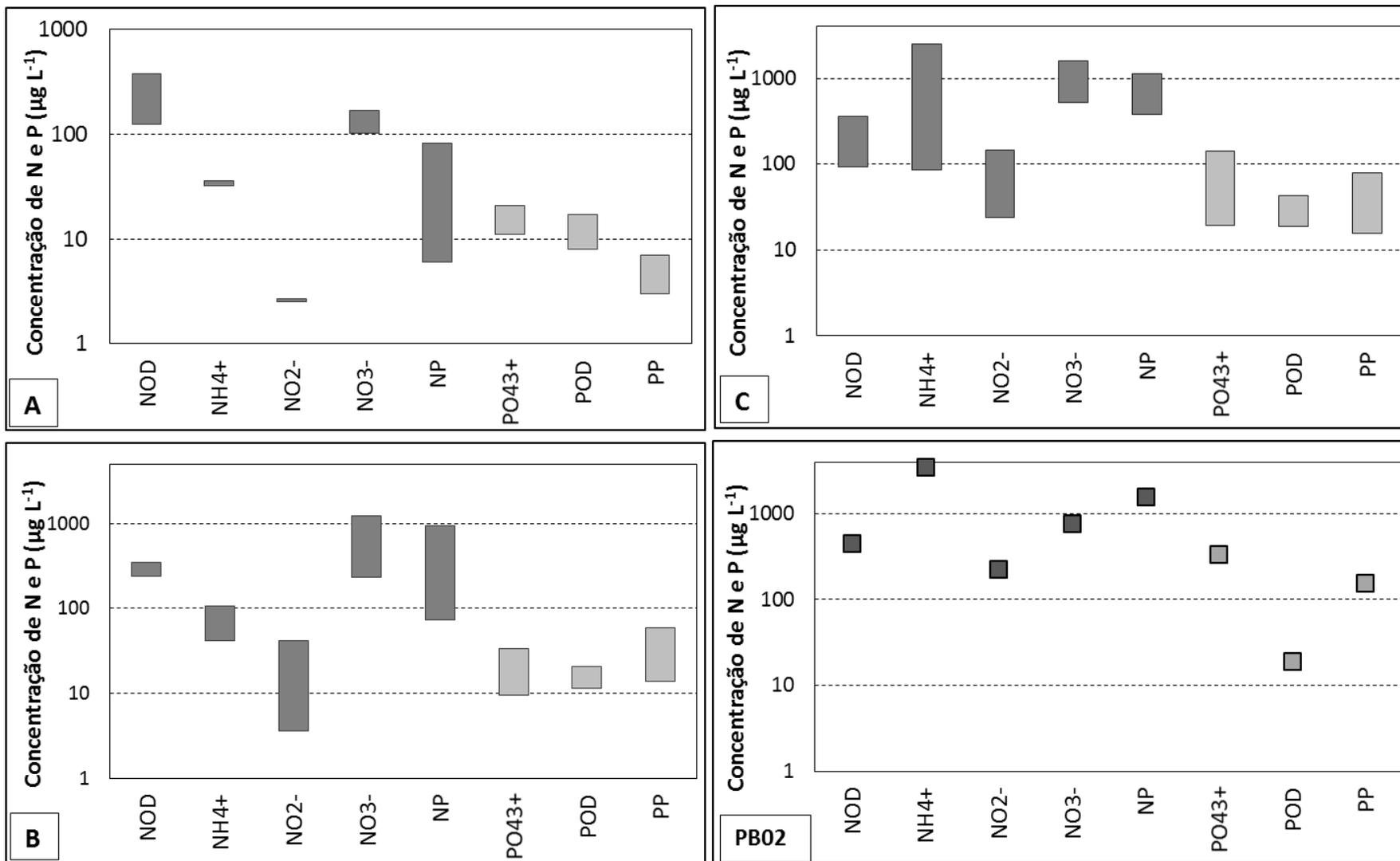


Figura 22 - Variação das concentrações das formas de N e P por grupos na bacia do Piabanha durante a campanha de verão.

O grupo C compreende os pontos situados no médio e baixo curso dos rios Preto, Paquequer e Piabanha. Foi o grupo com o maior número de pontos, que apresentam características comuns, o de estar a jusante e próximo dos principais centros urbanos da bacia do Piabanha. Os pontos da sigla PB situam-se no rio Piabanha, sequencialmente do PB03 localizado em Pedro do Rio, distrito do município de Petrópolis, ao PB08, o mais próximo à foz do Piabanha. Os pontos PQ15 e PQ14, localizados no rio Paquequer a jusante da cidade de Teresópolis, o segundo maior centro urbano da bacia do Piabanha, sendo o primeiro o mais próximo dessa cidade. Os pontos PT11 e PT05 são pontos localizados, no rio Preto, no trecho central das cidades de São José do Vale do Rio Preto e Areal, respectivamente. A similaridade entre esses pontos é o fato de potencialmente sofrerem a influência, em diferentes intensidades, das descargas de esgotos domésticos dos principais centros urbanos da bacia do Piabanha. O ponto PB02 se destaca no grupo e tem como característica principal o fato de ser o mais próximo ao maior centro urbano da bacia do Piabanha, que é a cidade de Petrópolis.

5.5.2 Agrupamento dos pontos durante a campanha de inverno

No cluster formado pelas variáveis obtidas na campanha de inverno, verificou-se o deslocamento de alguns pontos, quando comparado ao cluster da campanha de verão, o que resultou na formação de um número maior de grupos (Figura 23), o que mostra a influência da vazão nas formas de N e P.

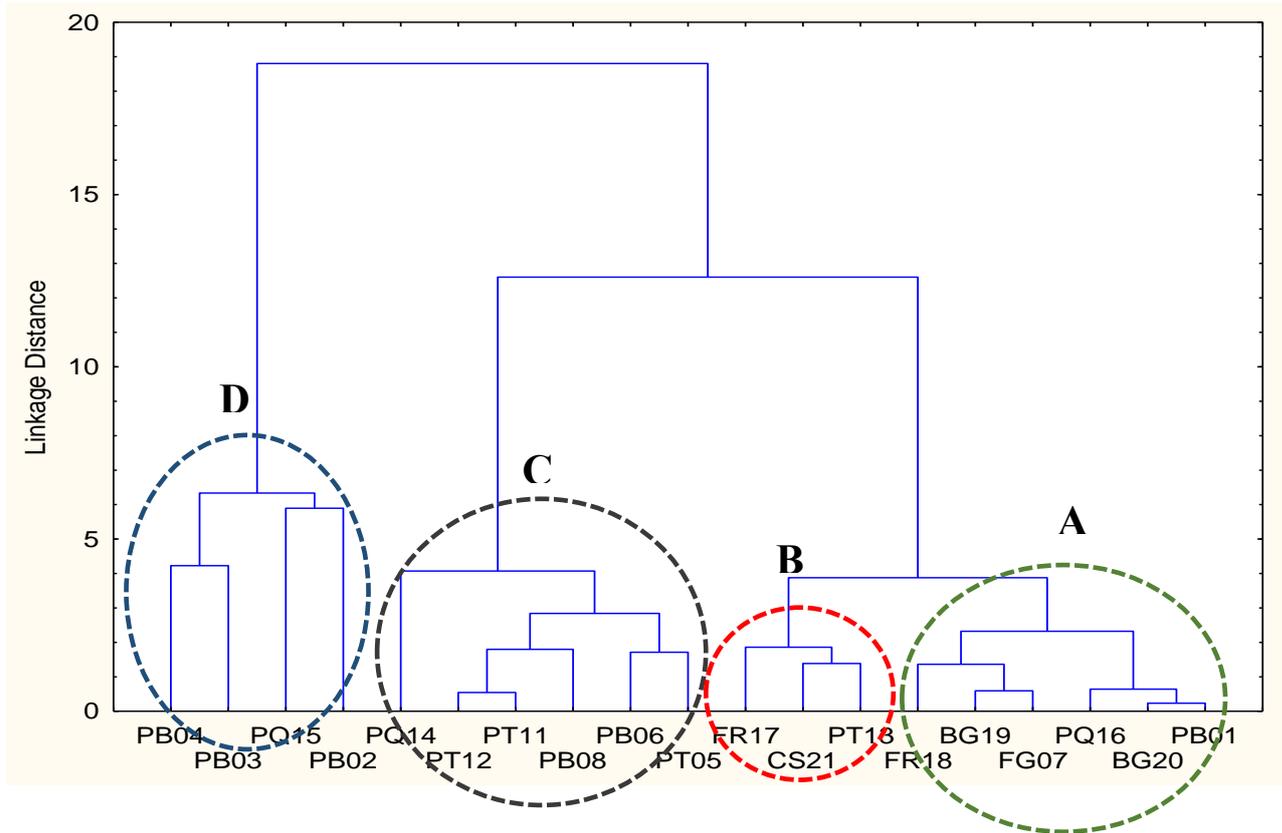


Figura 23 - Agrupamento dos pontos na bacia do rio Piabanha durante a campanha inverno.

O grupo A está dividido em dois sub-grupos. Os pontos PB01, PQ16 e BG20, estão localizados próximos à cabeceira dos rios (alto curso) e em áreas com cobertura de floresta nativa. Observou-se significativa similaridade entre os casos, uma vez que a distância entre os mesmos é pequena. Além da localização, a similaridade entre esses pontos também pode ser explicada pelas variáveis, que apresentaram valores baixos tanto para a condutividade elétrica, quanto para as concentrações das formas de N e P. Os pontos FG07, FR18 e BG19 formam o outro sub-grupo de A. O ponto FG07 está localizado no rio Fagundes, próximo à foz no rio Piabanha, sua bacia pode apresentar atividades ligadas à pecuária e/ou agricultura. O ponto FR18 apesar da proximidade com a cabeceira do rio Frades, está localizado em uma área com cobertura de gramíneas onde a mata nativa foi removida. Por outro lado, o ponto BG19 está localizado em área com atividades agrícolas. Pelo cluster, observa-se que a similaridade entre esses pontos não é tão pronunciada como acontece com os pontos do outro sub-grupo de A. Além disso, pela Figura 24-A, observa-se que as concentrações das formas de N e P diferem entre si, devido às diferenças, principalmente no tipo de uso do solo, entres esses pontos.

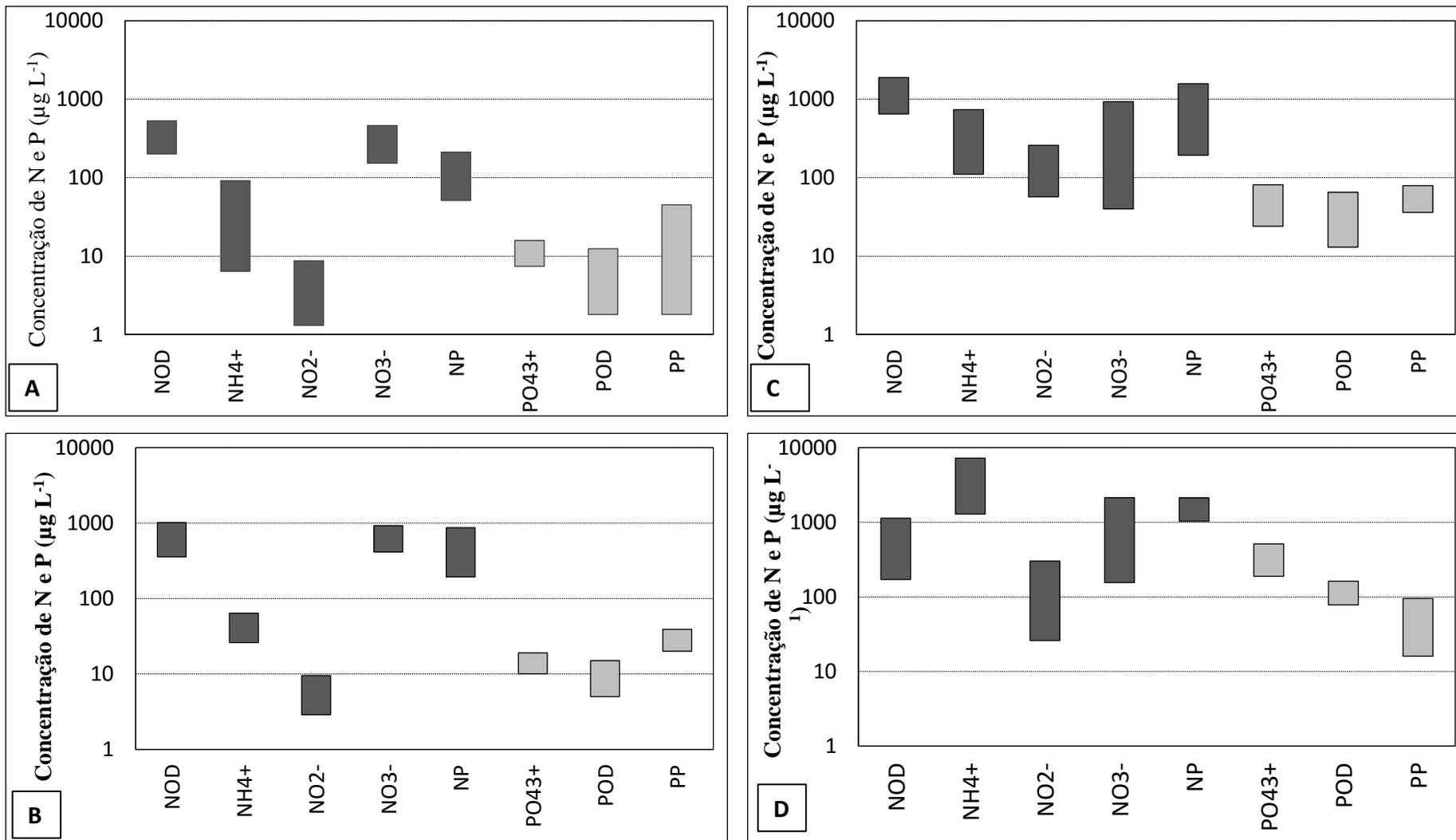


Figura 24 - Variação das concentrações das formas de N e P por grupos na bacia do Piabanha durante a campanha de inverno.

O grupo B compreende os pontos com bacia de drenagem pequena em relação ao tamanho total da bacia e localizados em áreas com atividades agrícolas. Na Figura 24-B, verifica-se que não existe muita variação nas concentrações das formas de N e P, e NO_3^- e PP foram as formas com as maiores concentrações.

Os pontos do grupo C estão localizados no baixo curso dos rios Preto, Paquequer e Piabanha. O ponto PQ14 está localizado na foz do rio Paquequer. Os pontos PT11, PT12 e PT05, no rio Preto, estão localizados no trecho central das cidades de São José do Vale do Rio Preto e Areal, respectivamente, e estão a jusante de trechos com atividades agrícolas e pequenos centros urbanos. Os pontos PB06 e PB08 estão localizados próximos à foz do rio Piabanha.

No grupo D estão os pontos localizados no trecho dos maiores centros urbanos da bacia do rio Piabanha. Os pontos PB02 e PQ15, que formam um sub-grupo, estão a jusante do perímetro urbano dos dois maiores municípios da bacia, Petrópolis e Teresópolis. Esses pontos apresentam valores elevados de condutividade e para as concentrações de N e P, além de baixo OD. No outro sub-grupo de D estão os pontos PB03 e PB04, no rio Piabanha, que estão localizados nos centros urbanos de Pedro do Rio e do município de Areal, respectivamente. Na Figura 24-D, verificou-se que esses pontos apresentam valores de NH_4^+ e PO_4^{3-} , formas de N e P, respectivamente, presentes no esgoto bruto (von Sperling, 1995).

Verificou-se que o agrupamento do período de inverno possibilitou caracterizar melhor a contribuição das fontes em função do uso do solo. Durante esse período, a vazão dos rios tende a ser mais baixa e as concentrações das formas analisadas de N e P mais elevadas, uma vez que o efeito de diluição é menos acentuado. Essa análise espacial somada às observações de campo, possibilitou para a discussão dos resultados de N e P, a divisão dos pontos de amostragem por áreas em relação ao uso do solo: áreas de cabeceira, que incluiu os pontos (PB01, PQ16 e BG20) localizados em áreas com presença de floresta nativa; área urbana, que incluiu os pontos (PB02, PB03, PB04 e PQ15) localizados a jusante dos maiores centros urbanos da bacia do Piabanha; área agrícola, que incluiu os pontos (PT13, FR17, BG19 e CS1) localizados com baixa densidade populacional e com práticas agrícolas. Para os demais pontos, não foi possível caracterizar uma fonte antrópica potencial, visto que esses estão localizados no médio e baixo curso dos rios, quando a composição das águas representa uma mistura de fontes e processos que estão ocorrendo nos rios.

5.6 NITROGÊNIO

5.6.1 Distribuição das formas de N em relação ao uso do solo

Com base nos usos do solo da bacia do rio Piabanha apresentados na Tabela 3, no conhecimento da área de estudo e nos resultados obtidos no cluster, a bacia foi dividida em três setores: cabeceira, urbano e agrícola, de forma que possa relacionar os diferentes usos do solo à dinâmica e distribuição das formas de N.

As áreas de cabeceira com cobertura de floresta nativa foram representadas pelos pontos PB01, PQ16 e BG20, sendo que o ponto PQ16 está localizado dentro de uma unidade de conservação federal, o Parque Nacional da Serra dos Órgãos. As menores concentrações das espécies nitrogenadas, para os dois períodos de amostragem, foram verificadas nesses locais (Tabelas 12 e 13).

Dentre as formas inorgânicas de N, o NO_2^- apresentou a menor concentração nos dois períodos de amostragem. Normalmente, esse íon, encontra-se presente no ambiente em concentrações traço, devido à sua rápida oxidação a NO_3^- pelas bactérias nitrificantes (WRAGE et al., 2001). Durante a campanha de inverno, verificou-se que as concentrações de NH_4^+ e NO_2^- (Tabela 13) foram menores quando comparado aos valores do verão, ao passo que o NO_3^- teve comportamento inverso, i.e. as concentrações foram maiores durante o inverno.

Durante o verão as concentrações de NOD variaram de 123 a 375 $\mu\text{g N L}^{-1}$, no entanto, nos pontos PQ16 e BG20, os valores de concentração foram semelhantes e 3 vezes superior ao valor encontrado em PB01. Durante o inverno, verificou-se que a concentração de NOD foi maior, em relação ao verão, no ponto PB01 e nos pontos PQ16 e BG20 as concentrações de NOD foram menores. Vale ressaltar que no dia anterior às coletas nos pontos PQ16 e BG20, durante a campanha de verão, houve um evento de chuva forte (80 mm), e como mencionado anteriormente, as amostras desses locais mostraram valores baixos de pH, sugerindo influência do aporte de chuva nesses locais de cabeceira. Portanto, esse evento explicaria a ocorrência das maiores concentrações de NOD, durante o verão, nos pontos PQ16 e BG20, atribuído ao transporte da superfície dos solos para os rios dessas substâncias via *runoff* (LEWIS et al., 1999).

Em estudo realizado no rio Campo Belo, no setor de pouca influência antrópica, abrangendo matas da floresta ombrófila, fora dos limites do Parque Nacional do Itatiaia, Rocha-Silva (2005) verificou que as concentrações de NOD foram maiores no período de maior vazão e sugeriu que o aumento do escoamento superficial pode remover o material do solo e lançá-lo diretamente ao corpo hídrico.

A distribuição das espécies nitrogenadas, para os dois períodos de amostragem, está apresentada na Figura 25. A principal diferença para os dois períodos de amostragens foi a fração de NOD. Durante o verão, o NOD foi a forma predominante nos rios Paquequer e Bengalas (66 e 69%, respectivamente), que corrobora a hipótese da influência da precipitação na região nas águas fluviais (DE SOUZA et al., 2015), enquanto que a forma predominante no rio Piabanha foi o íon NO_3^- (47%).

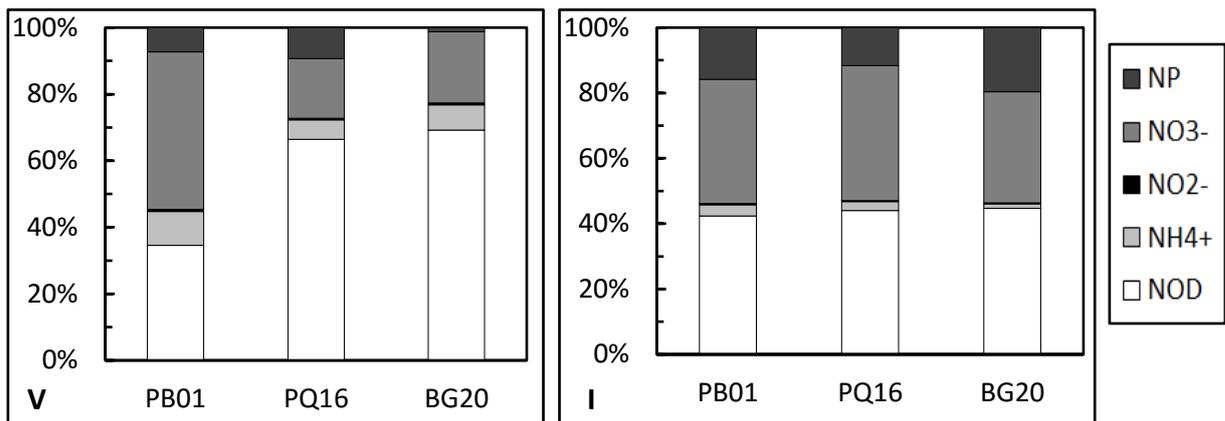


Figura 25 - Distribuição relativa das formas de N nas áreas de cabeceira da bacia do rio Piabanha durante as campanhas de verão (V) e inverno (I).

Durante o inverno, o NOD foi a forma predominante nos três pontos localizados nas áreas de cabeceira, o NO_3^- foi a segunda forma mais abundante. No entanto, a distribuição das formas inorgânicas e orgânicas dissolvidas nos pontos dos rios Piabanha (PB01) e Paquequer (PQ16) foram as mesmas, o NID e o NOD corresponderam, cada um deles 42% de N no rio Piabanha, e no rio Paquequer, o NID e o NOD corresponderam, cada um deles a 44% do N. No rio Bengalas, 45% do N estavam sob a forma de NOD e 35% sob a forma de NID.

No ponto PQ16, na campanha de verão, 27% do NTD estavam sob a forma de NID e 73% sob a forma de NOD. Em áreas com cobertura de Mata Atlântica da Serra dos Órgãos (Parque Nacional da Serra dos Órgãos), de Souza et al. (2015), verificaram que NOD é um importante componente da deposição de NTD em regiões de florestas tropicais. Esses autores constataram que a concentração de NOD na água de chuva aumentou 380%, em relação à precipitação, ao passar pelo dossel da floresta (transprecipitação), provavelmente devido aos processos biológicos que ocorrem dentro da copa das árvores. Em estudo realizado no Parque Nacional da Serra dos Órgãos, Perry (2011) verificou que o NOD compreendeu 52% do fluxo total de N na transprecipitação e 81% do NTD no solo. No entanto, não se sabe qual o papel da

serapilheira na ciclagem do N, se esse N orgânico que chega até o piso florestal pode ser, ao menos em parte, incorporado à serapilheira ou se seria lixiviado para as águas fluviais.

O NO_3^- foi a principal forma de NID, representou 74% e 93% das formas inorgânicas nas campanhas de verão e inverno, respectivamente. De Souza et al. (2015) verificaram que o dossel da floresta é uma fonte insignificante de NO_3^- , na água de chuva, para o solo. O N, sob a forma de NO_3^- , ao ser depositado sobre o piso da floresta, pode ser absorvido pelo sistema radicular das plantas e fixado na biomassa vegetal, que pode, posteriormente, ser depositado na forma de serapilheira (VITOUSEK, 1984). No verão, a temperatura é mais alta em todos os compartimentos – superfície de folhas, serapilheira, solo e água fluvial – o que resulta em maiores taxas de nitrificação, uma vez que esse processo depende da temperatura.

Neill et al. (2001) compararam rios de uma pequena bacia hidrográfica (~10 km²) na região da Amazônia (Rondônia) que drenam áreas de floresta e áreas de pastagem, onde observou nas áreas florestadas que 54-65% do N estavam sob a forma de NOD e, com relação às formas inorgânicas, o NO_3^- predominou.

As áreas urbanas da bacia do rio Piabanha estão representadas pelos pontos PB02, PB03, PB04, no rio Piabanha, e PQ15, no rio Paquequer, onde foram encontradas as maiores concentrações de N, principalmente sob a forma de NH_4^+ . Além das entradas de N via precipitação e deposição seca, diversos trabalhos associam a entrada desse elemento aos corpos hídricos às atividades antrópicas (MARTINELLI et al., 1999; FILOSOFO et al., 2003; ANDRADE et al., 2011; BARTOLI et al., 2012). Elevada concentração de NH_4^+ em águas fluviais representa um forte indicador de contaminação recente provocada por lançamento de esgotos domésticos sem tratamento prévio (VON SPERLING, 1995).

Durante o verão (Tabela 12), a maior concentração de NH_4^+ (3544 $\mu\text{g N L}^{-1}$) foi observada no rio Piabanha, a jusante do centro urbano de Petrópolis (PB02). Em contrapartida, a menor concentração, no setor urbano, de NH_4^+ (352 $\mu\text{g N L}^{-1}$) também foi encontrada no rio Piabanha, no município de Areal (PB04). Por outro lado, foi o setor urbano da bacia que apresentou a maior concentração de NO_3^- (1606 $\mu\text{g N L}^{-1}$).

Durante o inverno (Tabela 13), as concentrações de N foram maiores, em relação ao verão, nessas áreas da bacia do Piabanha. Dentre as formas de N, houve aumento das concentrações de NP e NH_4^+ e diminuição das concentrações de NO_2^- e NO_3^- em relação aos valores de verão. O NH_4^+ foi a forma de N que apresentou os maiores aumentos na concentração, no ponto PB02, o seu valor mais que dobrou em relação ao verão, nos pontos PB03 e PB04, as concentrações de NH_4^+ foram quatro vezes maiores que aquelas observadas

durante o verão e no ponto PQ15, o aumento da concentração em relação ao verão foi de quase duas vezes.

Esses valores mais elevados das concentrações de N na campanha de inverno têm relação com o período de menor vazão. A correlação inversa de algumas variáveis com a vazão é um comportamento comum observado na maioria dos rios e está relacionada ao fator de maior diluição no período das chuvas. Além disso, no período de estiagem (inverno), as chuvas apresentam maiores concentrações de NID, o que poderia contribuir para as maiores concentrações dessas formas durante esse período (DE MELLO, 2001).

A distribuição das formas relativas de N nas áreas urbanas da bacia do rio Piabanha, para os dois períodos de amostragem, está representada na Figura 26. Durante o verão, o NH_4^+ foi a forma predominante nos pontos PB02, abarcando 54% do N, e PQ15, abarcando 67% do N. No ponto PB03, a contribuição de NP e NO_3^- foram as mesmas, 32% do N cada uma das formas, e o NH_4^+ abarcou 28%. No ponto PB04, o NO_3^- foi a forma predominante, 52% das formas de N e o NH_4^+ contribuiu com 11% para as formas de N. Durante o inverno, o NH_4^+ foi a forma predominante de N nos pontos PB02, PB03 e PQ15, com 71%, 58% e 71% do N. No ponto PB04, com 44% das formas de N, o NO_3^- foi a forma predominante.

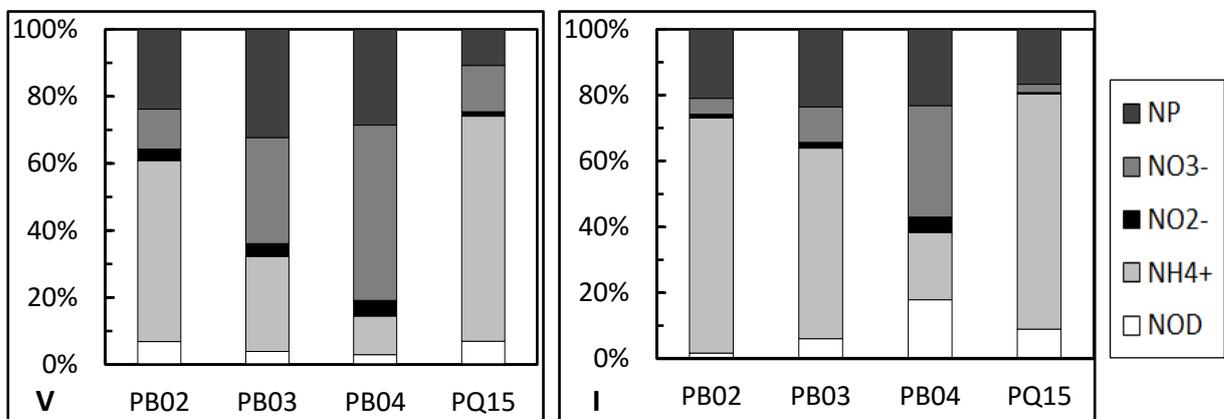


Figura 26 - Distribuição relativa das formas de N na área urbana da bacia do rio Piabanha durante as campanhas de verão (V) e inverno (I).

As diferenças nas formas predominantes nos pontos localizados no rio Piabanha (PB02, PB03 e PB04), podem ser explicadas pela topografia do rio e pela vazão. Como a vazão é maior durante o período de verão, a maior turbulência resulta em maior aeração nas águas fluviais e assim intensifica o processo de nitrificação, que é a oxidação do NH_4^+ em NO_3^- . Além disso, os pontos PB02 e PQ15, onde foram encontradas as maiores concentrações de NH_4^+ na bacia, estão

a jusante dos maiores centros urbanos da bacia, Petrópolis e Teresópolis, respectivamente, e a montante desses pontos, as águas apresentam características de águas não poluídas por fontes superficiais.

Considerando que a carga de esgoto que os rios receberam nesse intervalo de tempo entre as duas campanhas foi a mesma, no entanto, com a menor vazão durante o inverno, as águas fluviais estão menos diluídas, que resulta em maiores concentrações da matéria orgânica. No presente estudo não foram realizadas análises de C, demanda química e biológica de oxigênio (DQO e DBO), no entanto, devido aos elevados valores de NH_4^+ conjectura-se que a carga orgânica que os rios recebem a montante desses pontos seja elevada. Além da menor diluição das formas de N durante o período de menor vazão, a turbulência é menor e conseqüentemente, menor a aeração das águas fluviais. Nessas condições, a maior parte do OD presente na água é, preferencialmente, consumido na oxidação da matéria orgânica e torna-se menos disponível para as reações de oxidação do N, retardando o processo de nitrificação. Com a gradual redução da matéria orgânica ao longo do rio, cresce a disponibilidade de oxigênio dissolvido para as reações de oxidação da matéria orgânica, bem como da nitrificação. Processo semelhante foi verificado em um reator biológico, subdividido em zonas de aeração sequenciais e interligadas, de uma estação de tratamento de esgoto por lodo ativado na região metropolitana do Rio de Janeiro (RIBEIRO et al., 2015). Sendo assim, a hipótese que durante o inverno o processo de nitrificação nas águas fluviais dos trechos de maior carga orgânica é retardado, explica os elevados aumentos das concentrações de NH_4^+ e diminuição das concentrações de NO_3^- , comparando o período de inverno ao período de verão.

Os valores da razão $\text{NO}_3^-/\text{NH}_4^+$ nos trechos urbanos da bacia obtidos para as campanhas de verão e inverno (Tabela 16) sugerem a redução da taxa de nitrificação no período de inverno em relação ao de verão. Rios que apresentam altas taxas de nitrificação, tendem a ter concentrações de NO_3^- mais elevadas (PETERSON et al., 2001). Contudo, além das concentrações das formas de N, a carga de matéria orgânica também estaria interferindo na distribuição das espécies N.

Tabela 16 - Razão $\text{NO}_3^-/\text{NH}_4^+$ nos trechos urbanos da bacia rio Piabanha nos dois períodos de amostragem

	PB02	PB03	PB04	PQ15
Campanha de verão	0,22	1,11	4,56	0,21
Campanha de inverno	0,07	0,19	1,67	0,04

Pellerin et al. (2004) e Gravelle et al. (2009) observaram em bacias de ecossistemas temperados que quanto maior o grau de ocupação da bacia, maior é a contribuição das formas inorgânicas de N, isto é, NID é a forma predominante nas bacias com diferentes alterações antrópicas. Em estudo realizado em bacias hidrográficas urbanas na América do Norte, onde cerca de 90% do esgoto urbano é tratado, Groffman et al. (2004) observaram que a forma predominante de N foi o NO_3^- , as concentrações variaram de 500 a $4.200 \mu\text{g N L}^{-1}$, enquanto que as concentrações de NH_4^+ variaram de 50 a $280 \mu\text{g N L}^{-1}$. Essa distribuição é característica de rios que recebem efluentes de estações de tratamento de esgoto de lodos ativados, onde o NH_4^+ é convertido a NO_3^- em reator biológico. Comportamento inverso ao encontrado por Martinelli et al. (1999) na bacia do rio Piracicaba (altamente urbanizada), com concentrações de NH_4^+ na ordem de $4500 \mu\text{g N L}^{-1}$, que foi relacionada ao lançamento de esgotos não tratados no rio. Na Venezuela, o rio Tuy, altamente impactado por uso do solo urbano e industrial, a elevada concentração de NID foi atribuída ao NH_4^+ , espécie dominante abarcando 60% de toda composição inorgânica (BUSTAMANTE et al., 2015).

Os resultados da Figura 27 mostram a correlação das concentrações de NH_4^+ com o percentual de área urbana na bacia (Tabela 3) para os dois períodos de amostragem, onde verificou-se que as maiores concentrações desse íon foram obtidas nos locais com maior percentual de ocupação urbana. Os resultados corroboram a hipótese de que a forma inorgânica reduzida de N é predominante em bacias hidrográficas influenciadas por lançamento de esgoto não tratado, parcial e/ou inadequadamente tratado (VON SPERLING, 1995; BUSTAMANTE et al., 2015). Portanto, nos setores urbanos da bacia do Piabanha, essa seja a principal fonte de N nas águas fluviais, visto que tanto no rio Piabanha quanto o rio Paquequer os valores de concentração aumentaram significativamente ao atravessar os centros urbanos.

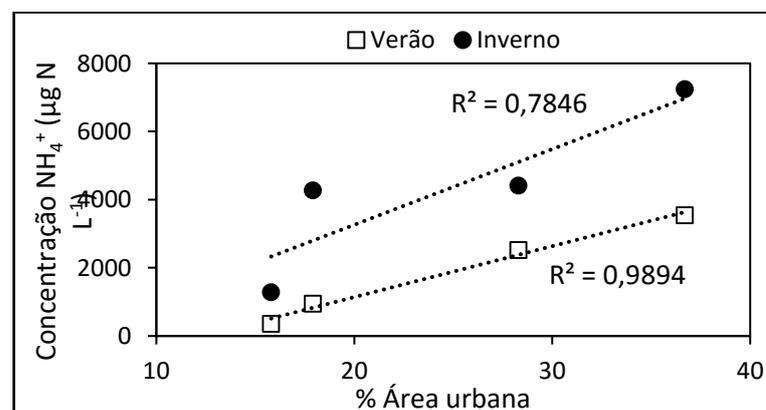


Figura 27 - Correlação da concentração de NH_4^+ com o percentual de área urbana na bacia do rio Piabanha.

Atualmente, uma das preocupações associada à elevada abundância de N em sistemas aquáticos, em geral, está na intensificação das taxas de produção microbiana e de emissão de óxido nitroso (N_2O) para atmosfera (KROSE; SEITZINGER, 1998; SEITZINGER et al., 2000, ALVIM et al., 2014). Em estudo realizado nas águas fluviais da bacia hidrográfica do rio Paquequer, Alvim et al (2014) encontraram forte correlação entre as concentrações de NH_4^+ e os fluxos de emissão de N_2O , sugerindo que as maiores emissões desse gás estejam relacionadas ao lançamento de esgotos em áreas urbanas.

Os pontos localizados em áreas com atividades agrícolas intensiva foram PT13 (rio Preto), FR17 (rio Frades), BG19 (rio Bengalas) e CS21 (córrego Sujo). Observou-se uma variação nas concentrações de N em relação à sazonalidade. Nos pontos PT13, FR17 e BG19 as concentrações de NOD, NH_4^+ , e NO_2^- foram maiores na campanha de inverno, e as concentrações de NO_3^- foram maiores na campanha de verão. No ponto CS21, a concentração de NOD foi maior no inverno e a concentração de NH_4^+ , NO_2^- e NO_3^- foi maior no verão. As maiores concentrações de NO_3^- no setor agrícola durante o verão, indicam que o material depositado no solo, principalmente os fertilizantes nitrogenados, são removidos pelo escoamento superficial para os rios durante o período de chuvas, o que pode contribuir mais significativamente para o aumento das concentrações de NO_3^- nas águas da bacia do rio Piabanha. As concentrações foram menores durante o inverno nos pontos BG29 e CS21. Os processos de erosão do solo podem contribuir para a entrada do NP nos rios (SUBRAMANIAN, 2008). Além disso, os processos de erosão são mais intensos quando os solos não apresentam cobertura vegetal e ficam mais expostos às precipitações. Os rios da bacia do rio Piabanha apresentam grande parte do seu solo em áreas desmatadas, o que proporciona uma redução da capacidade de infiltração da água no solo e como consequência o aumento da erosão superficial. Tais fatos podem explicar as maiores concentrações de NP nos meses de chuva (durante o verão) em alguns locais da bacia, e redução nos períodos mais secos (durante o inverno).

A Figura 28 mostra a distribuição das formas de N nas áreas agrícolas da bacia nos dois períodos de amostragem. Durante o verão, o NO_3^- foi a forma predominante de N nos pontos PT13 (71%), FR17 (68%) e BG19 (50%) e no CS21, o NP predominou (48%). Durante o inverno, o NO_3^- foi a forma predominante do N no ponto FR17 (43%), nos pontos PT13 (50%) e BG19 (41%) o NOD foi a forma predominante e no ponto Córrego Sujo CS21, o NP abarcou 41% do N.

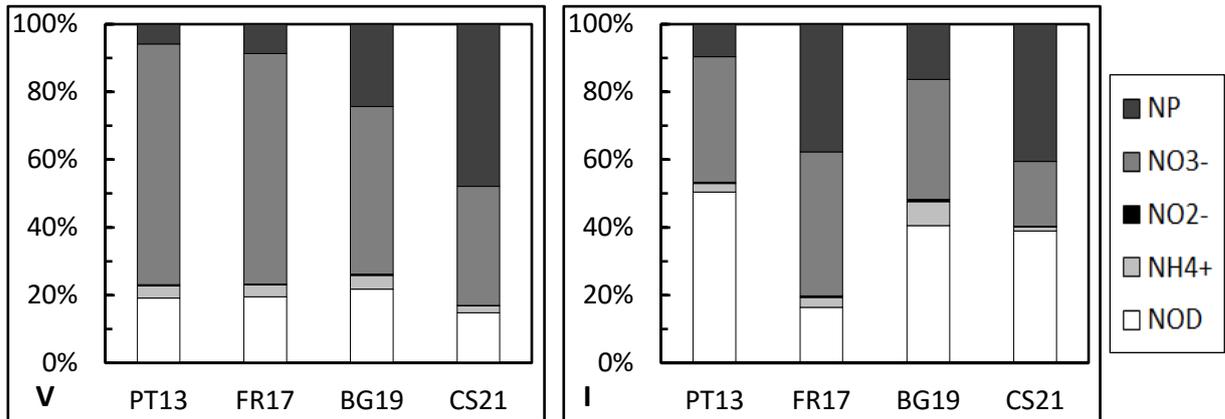


Figura 28 - Distribuição relativa das formas de N nas áreas agrícolas da bacia do rio Piabanha durante as campanhas de verão (V) e inverno (I).

Meissner et al. (1999), em estudo realizado na Alemanha, mostraram que a agricultura é diretamente responsável por mais de 50% do N lixiviado para córregos e rios, devido principalmente ao arraste de constituintes formadores do solo (erosão), através do escoamento superficial e sub-superficial. Estudos realizados por Pekárová et al. (1996) e de Castro e Mendonça (2002) demonstraram que as concentrações de NO_3^- foram mais altas em áreas com atividades agrícolas. Por outro lado, Filoso et al. (2003) no rio Piracicaba, em uma área de drenagem com maior cobertura de pastagem e agricultura combinada à baixa densidade populacional, a forma predominante do N foi o NOD.

Na Figura 29, verificou-se na correlação entre o percentual de área agrícola na bacia do Piabanha (Tabela 3) com as concentrações de NO_3^- , que quanto maior a ocupação agrícola, maior as concentrações desse íon em águas fluviais.

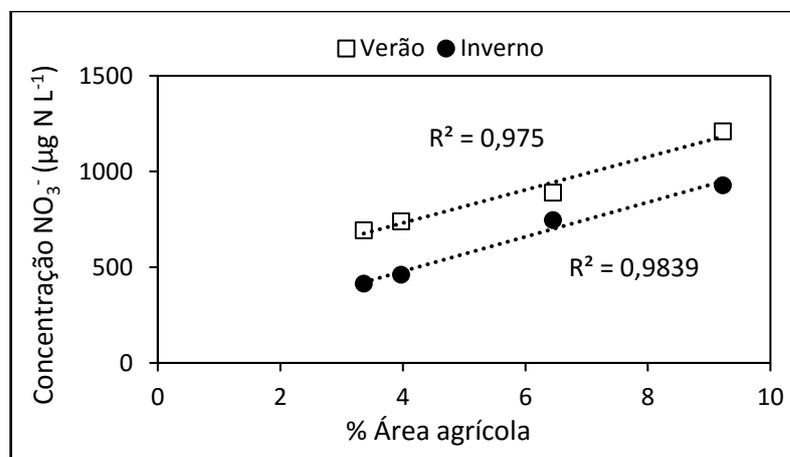


Figura 29 - Correlação da concentração de NO_3^- com o percentual de área agrícola na bacia do rio Piabanha.

Em áreas agrícolas, para aumentar a produtividade e a manutenção da fertilidade do solo, é muito frequente a adição de N ao solo, com adubações de NPK (nitrogênio, fósforo e potássio). Em solos ricos em matéria orgânica, ou com restos de cultura, os microrganismos heterotróficos decompõem os resíduos orgânicos, o que contribui para a conversão de formas de nitrogênio orgânico para NH_4^+ - processo conhecido como mineralização. O NH_4^+ não assimilado pela cultura está sujeito ao processo de nitrificação, cujo produto final é o NO_3^- . No entanto, quando o N é adicionado em excesso ao solo, ele normalmente não é removido pelas culturas, levando à sua perda por lixiviação, principalmente na forma de NO_3^- .

O aumento de NO_3^- nas bacias também pode ser explicado pelas características pedológicas, uma vez que sua carga é de mesmo sinal negativo que o da carga líquida apresentada pela maioria dos solos, o que o torna mais facilmente deslocado. Assim, a fixação de ânions nos solos é mais difícil que os cátions, em função das cargas negativas predominantes, sendo as formas oxidadas muito sujeitas às perdas.

A região da bacia do rio Piabanha está inserida sobre um contexto de solos argissolos vermelho-amarelo e cambissolos (PROJETO RADAMBRASIL, 1983), o que resulta em uma maior capacidade de troca iônica (CTC), do que teria em latossolos, e como consequência a capacidade de reter nutrientes advindos das áreas agrícolas. No entanto, como as argilas têm comumente carga negativa, o NO_3^- é menos retido pelo solo devido à sua carga negativa, o que pode resultar na sua perda para as águas superficiais, em contrapartida, o NH_4^+ , que tem carga oposta à carga das argilas, deve ser mais retido pelo solo.

Nos trabalhos realizados por Filoso et al. (2006), na bacia do rio Piracicaba, e Rocha-Silva (2005), na bacia do rio Campo Belo, os autores observaram que em regiões onde a bacia drena maior percentual de áreas de florestas e pastos combinados com baixa densidade populacional, a proporção NOD:NT nas águas fluviais é maior. No presente estudo, os resultados encontrados assemelham-se aos reportados por esses autores, ou seja, foram constatados que a razão NOD:NT diminuiu de áreas de floresta para as áreas agrícolas e urbanas. Nas áreas próximas às cabeceiras a razão NOD:NT variou de 0,39 a 0,66, nas áreas agrícolas essa razão variou de 0,15 a 0,22 e nas áreas urbana, de maior influência humana, a razão variou de 0,04 a 0,07.

Durante a campanha de verão, a razão molar NID/NOD, foram observados valores entre 0,4 a 1,7 nos pontos amostrados nas áreas de cabeceiras, no entanto, vale ressaltar que em dois desses três pontos localizados em cabeceiras a razão foi menor que 1, ou seja, indicando predomínio do NOD. Durante a campanha de inverno, os valores foram entre 0,8 a 1,0. O

predomínio de NOD nas áreas florestadas pode ter relação com o evento de chuva forte no dia anterior à coleta das amostras de águas fluviais. Em florestas tropicais, o aumento da concentração de NOD na transprecipitação (água da chuva após travessia do dossel da floresta), como observado por Filoso et al. (1999) e de Souza et al. (2015), pode estar relacionado à complexidade da estrutura das copas das árvores, diversidade das plantas, presença de bactérias e líquens nas superfícies das folhas e galhos das árvores, e decomposição de folhas e organismos vivos nas copas (FILOSO et al., 1999). Nas áreas agrícolas os valores das razões NID/NOD foram intermediários, quando comparados aos valores das áreas de cabeceira e urbana, e variaram de 2,5 a 3,9 no verão, e no inverno, os valores variaram de 0,5 a 2,8. Nas áreas urbanas foram reportadas as maiores razões de NID/NOD, durante a campanha de verão os valores variaram de 10 a 23, durante a campanha de inverno, os valores variaram de 8,4 a 46.

Esses resultados mostram que quanto maior o grau de ocupação da bacia, maior é a contribuição das formas inorgânicas de N. Nas áreas urbanas, as concentrações de NID são elevadas principalmente devido às concentrações de NH_4^+ . Na bacia La Plata, segundo maior sistema fluvial da América do Sul que abrange os países Argentina, Bolívia, Brasil, Paraguai e Uruguai, a razão NID/NOD variou de 0,7 a 34. Em particular, as concentrações muito elevadas de NID foram observados nos rios da bacia do rio Piracicaba, que estão localizados em áreas densamente povoadas, e recebem a maior parte da carga de esgoto não tratado (BUSTAMANTE et al., 2015). Sugerindo que as razões NID/NOD indicam que as formas inorgânicas de N são predominantes em bacias hidrográficas influenciadas principalmente por lançamento de esgoto não tratado (BUSTAMANTE et al., 2015).

5.6.2 Tendências longitudinais na dinâmica das formas de N

Para uma melhor compreensão do comportamento biogeoquímico do N em águas fluviais, foi analisado o padrão longitudinal das formas das espécies de N ao longo do rio Piabanha (Figura 30) para as campanhas de verão (A e B) e inverno (C e D). A cabeceira do rio Piabanha (PB01) está inserida em local com cobertura de vegetação natural. O perímetro urbano do município de Petrópolis está localizado nos primeiros 15 km do rio.

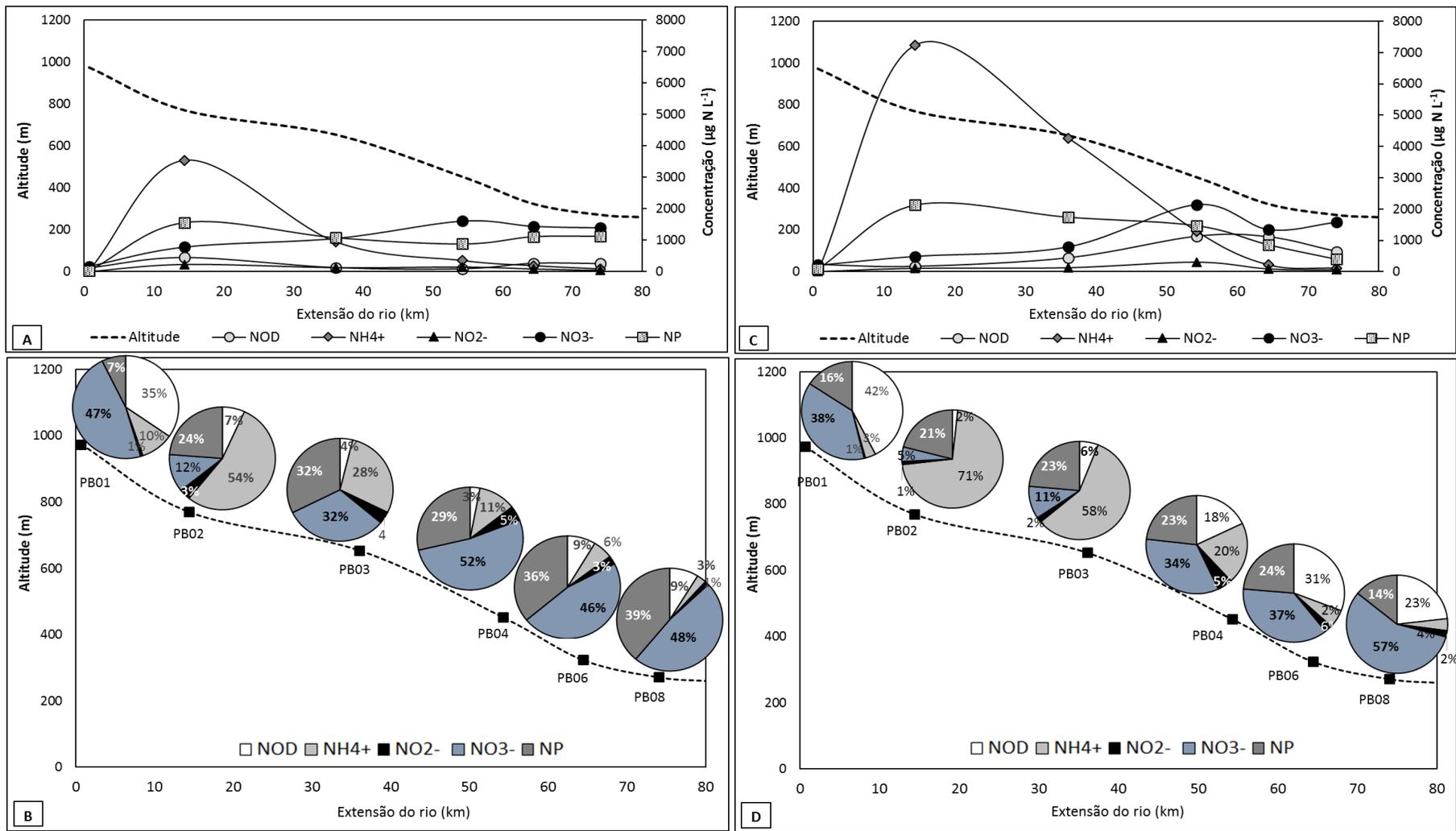


Figura 30 - Concentração e dinâmica das formas de N no perfil longitudinal do rio Piabanha durante as campanhas de verão (A e B) e inverno (C e D).

As mudanças nas formas de ocupação do solo, principalmente pela ocupação urbana, combinadas à topografia da bacia e à biogeoquímica do N no sistema fluvial, ficaram evidentes na distribuição e nas concentrações das formas de N, desde a cabeceira à foz do rio do Piabanha.

As concentrações das formas de N na cabeceira foram baixas, quando comparadas aos outros pontos do rio Piabanha. Na cabeceira do rio, o NO_3^- foi a forma predominante de N durante a campanha de verão (Figura 30 – B), e o NOD na campanha de inverno (Figura 30 – D). A jusante do perímetro urbano de Petrópolis (PB02), verificou aumento acentuado na concentração de N, principalmente sob a forma de NH_4^+ , que foi a forma predominante de N.

No trecho seguinte (15-35 km), a concentração de NH_4^+ diminui concomitante com aumento da concentração de NO_3^- , que caracteriza o processo de nitrificação. No entanto, durante o verão o NO_3^- foi a forma predominante de N no ponto PB03 e, durante o inverno, a maior fração de N estava sob a forma de NH_4^+ .

A declividade, 6 m km^{-1} , e o leito rochoso nesse trecho do rio Piabanha (entre os pontos PB02 e PB03) são suficientes para provocar turbulência nas águas fluviais. No entanto, a declividade do rio Piabanha somada à maior vazão durante o verão provocam maior turbulência nas águas fluviais. Em rios com quantidades significativas de matéria orgânica, devido principalmente ao lançamento de esgotos domésticos, há um aumento da demanda de oxigênio o que resulta em menores concentrações de OD nas águas fluviais. O consumo de oxigênio por esses processos, em condições naturais, é compensado pelo oxigênio produzido na aeração das águas pela turbulência. Portanto, a maior aeração e temperaturas mais elevadas, características do período de verão, são condições propícias à intensificação dos processos de nitrificação nesse trecho do rio.

Garnier et al. (2006), em estudo realizado no rio Sena (França), verificaram um aumento súbito da concentração de NH_4^+ em um trecho do rio a jusante da saída do efluente de uma estação de tratamento de esgoto por lodo ativado. Posteriormente, verificaram a diminuição da concentração de NH_4^+ concomitante ao aumento na concentração de NO_3^- , que foi atribuído ao processo de nitrificação. Alvim et al. (2014) reportaram correlação significativa entre o grau de saturação de N_2O e as concentrações de NH_4^+ nas águas fluviais do rio Paquequer, no qual também foi observado diminuição gradual de NH_4^+ e aumento de NO_3^- . Tais observações sugeriram o predomínio do processo de nitrificação (WRAGE et al., 2001) no processo de produção de N_2O .

A Figura 31 mostra a razão das concentrações de NO_3^- e NH_4^+ ($\text{NO}_3^-/\text{NH}_4^+$) ao longo do rio Piabanha durante os dois períodos de amostragem. No alto curso do rio (0–15 km), a

razão $\text{NO}_3^-/\text{NH}_4^+$ no inverno (0,07) é inferior ao valor da razão no verão (0,22). Esses resultados mostram rápida oxidação do NH_4^+ a NO_3^- a jusante do ponto PB02 (~ km 15) durante o verão. No inverno, esses resultados indicam que, preferencialmente o oxigênio foi consumido na degradação da matéria orgânica e depois foi consumido na oxidação do NH_4^+ a NO_3^- . A jusante do ponto PB04 (55 km), a maior inclinação da curva de inverno sugere que as taxas de nitrificação são mais elevadas durante o inverno. A taxa de nitrificação é um processo metabólico controlado pela disponibilidade de NH_4^+ e de O_2 . Com a maior concentração de NH_4^+ no baixo curso do rio, especialmente no ponto PB04 onde a concentração no inverno foi 3,6 vezes maior do que no verão, poderia explicar a maior taxa de nitrificação no trecho entre os pontos PB04 e PB06 no inverno. Além disso, no inverno, as temperaturas nas águas fluviais foram menores o que resultou em maiores concentrações de OD, o que deve favorecer também o aumento na taxa de oxidação do NH_4^+ a NO_3^- .

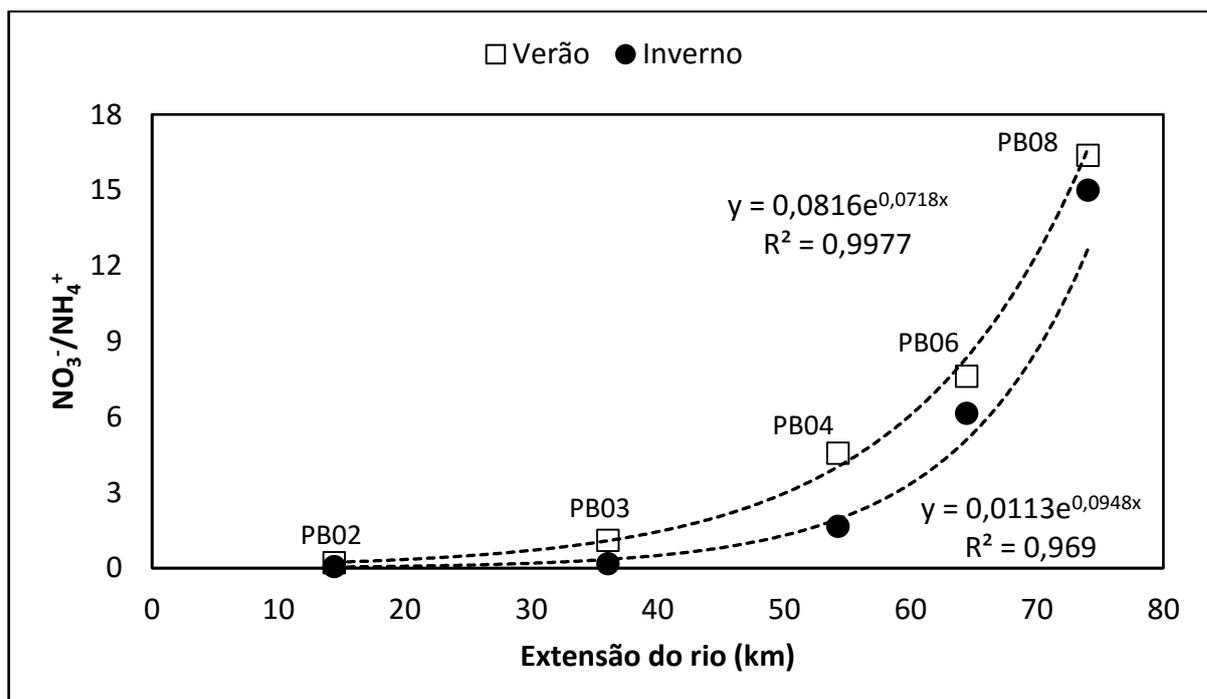


Figura 31 - Razão $\text{NO}_3^-/\text{NH}_4^+$ no rio Piabanha nas campanhas de verão e inverno.

Ressalta-se ainda, o aumento gradual da contribuição de NP para as formas de N no curso do rio Piabanha. Durante a campanha de verão os valores variaram de 7%, próximo à nascente, a 39%, próximo à foz no rio Paraíba do Sul. Uma das hipóteses para esse aumento do NP na contribuição relativa de N está relacionada à hidrodinâmica fluvial, que favorece a aeração e, em decorrência disso, o crescimento aeróbio de biomassa heterotrófica e autotrófica

(nitrificação), processos através dos quais uma parte do NH_4^+ assimilado é convertido em biomassa (estrutura celular), processo semelhante ao verificado em um sistema de tratamento de esgoto de lodos ativados, onde parte do N é removido da fase aquosa e incorporado ao lodo, que são estruturas de bactérias heterotróficas (COSTA, 2009). A baixa densidade dessa matéria orgânica particulada formada, associada à turbulência das águas fluviais do sistema em questão, favorece sua permanência em suspensão, podendo, entretanto, se depositar em setores de águas calmas. Poucos são os estudos que descrevem a distribuição de NP em ambientes de água doce, porém esta forma de N pode representar uma fração considerável do N. Por outro lado, estudos realizados em sistemas de tratamento de esgotos em escala de bancada demonstram claramente esse comportamento (LEE et al., 2008; BERNAT et al., 2011). Bernat et al. (2011) reportaram que a produção de biomassa pode ser responsável de 16 a 26% do NT removido em reator em escala de bancada alimentado com uma mistura de esgoto e sobrenadante de digestor anaeróbio de lodo. A assimiliação por biomassa fitoplanctônica, parece ser pouco provável nas águas do Piabanha devido à elevada turbidez, especialmente no verão, que impede a penetração da luz do sol.

Contudo, durante o inverno, a concentração de NP diminui no trecho 35-75 km e a contribuição relativa para o N foi menor que aquela verificada no verão. Essas diferenças podem estar relacionadas ao MPS, que durante o verão é maior e pode contribuir para o maior número de partículas de N em suspensão.

Ao longo do rio Piabanha, a jusante do perímetro urbano de Petrópolis até a sua foz no rio Paraíba do Sul, verificou-se, nos dois períodos de amostragem, decréscimo das concentrações de NTD e NT, assim como com a condutividade elétrica. Esse decréscimo das concentrações e condutividade é resultado da diluição gradual das águas fluviais provocada pelo deságue dos afluentes de águas com menores concentrações de N e valores de condutividade.

Contudo, durante a campanha de verão, verificou-se aumento da concentração de NT entre os pontos PB04 e PB06 (55-65 km). A concentração de NP e a vazão na foz do rio Preto (PT05), afluente do rio Piabanha no trecho 55-65 km (entre os pontos PB04 e PB06) foram maiores quando comparados aos valores ponto PB04 (ponto do rio Piabanha a montante da foz do rio Preto). Além disso, Brandão (2015) verificou aumento da concentração do material particulado em suspensão (MPS) nesse trecho do rio Piabanha. A combinação da maior contribuição hídrica e maior concentração de NP do rio Preto pode ter resultado no aumento da concentração dessa forma de N no rio Piabanha (PB06), ponto a jusante do deságue do rio Preto.

Por outro lado, durante a campanha de inverno, verificou-se a diminuição da concentração de NT, que pode ter sido provocada por diluição do rio Preto (PT05), onde a concentração de NP no ponto PT05 foi menor que a concentração no ponto PB04.

5.6.3 Cargas de N

Foram calculadas, para cada ponto de amostragem, as cargas das formas nitrogenadas na bacia hidrográfica do rio Piabanha, que representam o produto das concentrações pelas vazões medidas e estimadas nesses pontos. Os valores encontram-se compilados na Tabela 16.

Durante o verão, a carga de N variou de 0,5 a 11.840 kg N dia⁻¹, na foz da bacia (PB08), NID abarcou 53% da carga de N, NOD abarcou 9% e NP, 39%. No inverno, a carga de N variou de 0,4 a 6.460 kg N dia⁻¹, na foz da bacia, NID abarcou 63% da carga de N, NOD abarcou 23% e o NP, 14%.

Tabela 17 - Descargas das formas de N (kg N dia⁻¹) na bacia hidrográfica do rio Piabanha durante as duas campanhas de amostragem: verão (V) e inverno (I)

		NOD		NH ₄ ⁺		NO ₂		NO ₃ ⁻		NP		NTD		NT	
		V	I	V	I	V	I	V	I	V	I	V	I	V	I
<i>Piabanha</i>	PB01	0,17	0,18	0,05	0,01	0,00	0,00	0,23	0,16	0,04	0,07	0,45	0,35	0,49	0,42
	PB02	49,6	10,7	392	453	25,2	6,55	86,4	30,5	173	133	554	501	727	634
	PB03	110	214	810	2062	109	61,0	901	383	922	840	1930	2720	2852	3560
	PB04	92,3	646	355	733	147	173	1620	1222	888	837	2215	2775	3103	3613
	PB06	856	2014	604	393	266	158	4600	2425	3555	1547	6326	4989	9882	6536
	PB08	1045	1494	347	254	149	134	5689	3652	4609	914	7230	5544	11839	6458
<i>Fagundes</i>	FG07	206	178	42,9	20,3	2,90	2,10	174	105	196	71,1	425	305	621	376
<i>Preto</i>	PT13	193	465	36,5	23,2	3,52	3,98	720	341	59,3	88,6	953	833	1013	921
	PT12	552	1131	168	278	66,4	51,7	1889	1085	309	130	2676	2545	2985	2675
	PT11	457	1124	158	190	42,5	73,4	2000	1173	1825	291	2658	2561	4483	2853
	PT05	328	832	370	310	51,3	48,5	2492	1684	1934	274	3242	2874	5176	3148
<i>Paquequer</i>	PQ16	3,89	0,41	0,34	0,03	0,03	0,00	1,05	0,39	0,54	0,11	5,30	0,83	5,85	0,94
	PQ15	42,5	50,5	411	407	8,14	2,43	84,8	14,3	65,7	95,0	546	474	612	569
	PQ14	195	573	426	224	75,6	40,1	705	366	202	214	1401	1203	1603	1418
<i>Frades</i>	FR18	16,5	22,3	3,50	0,70	0,27	0,09	15,6	9,67	8,83	3,09	35,9	32,8	44,7	35,8
	FR17	129	75,2	23,4	13,5	1,54	2,01	451	195	57,1	173	605	286	662	459
<i>Bengala</i>	BG20	3,69	0,52	0,41	0,02	0,03	0,00	1,14	0,39	0,07	0,23	5,27	0,94	5,34	1,16
	BG19	86,9	79,5	16,3	13,8	1,59	1,31	197	69,6	97,3	31,9	302	164,2	399	196
<i>Córrego sujo</i>	CS21	29,7	48,3	4,14	1,52	0,37	0,17	70,6	23,8	96,3	50,2	105	73,8	201	124
<i>Paraibuna</i>	PN10	3627	11722	1011	812	230	234	5948	6070	4780	3035	10816	18839	15596	21873
<i>Paraíba do Sul</i>	PS09	7380	13992	1345	1119	214	143	18162	9196	18985	4730	27100	24461	46085	29191

Observou-se que dos 19 locais de amostragem na bacia do Piabanha, a carga de N foi maior durante o verão em 90% desses locais. Considerando que o maior aporte de N na bacia do Piabanha seja o lançamento de esgoto doméstico, que a população residente não tenha sofrido alteração durante os períodos de amostragens e que as cargas de entrada de N são as mesmas, ou seja, são iguais ao longo da bacia, as cargas de N na foz da bacia não deveriam ser diferentes nos dois períodos de amostragem. Por outro lado, alguns fatores poderiam explicar a menor carga de N no inverno: i) durante o inverno, como a vazão é menor, menos turbulência nas águas fluviais, o que resulta na maior sedimentação das partículas orgânicas e mais tempo de residência da água na bacia; (ii) durante o verão, o aumento da descarga e da turbulência nas águas fluviais promove a ressuspensão do sedimento de fundo, que resultou na maior concentração do MPS (BRANDÃO, 2015), esse aumento do MPS promoveu o aumento da concentração de NP durante o verão ($1126 \mu\text{g N L}^{-1}$) quando comparado ao período de inverno ($395 \mu\text{g N L}^{-1}$); (iii) durante o inverno, que caracteriza um período de estiagem, o aporte atmosférico de N via deposição úmida é menor.

A Figura 32 mostra a variação das cargas de N, bem como a contribuição acumulativa de seus constituintes ao longo das áreas de drenagem dos pontos no curso do rio Piabanha durante o verão. O crescimento da carga de N ao longo do curso do Piabanha denota aporte de N por toda a extensão da bacia principalmente através do aporte atmosférico, lançamentos de domésticos, efluentes industriais e fertilizantes nitrogenados diretamente nos cursos d'água.

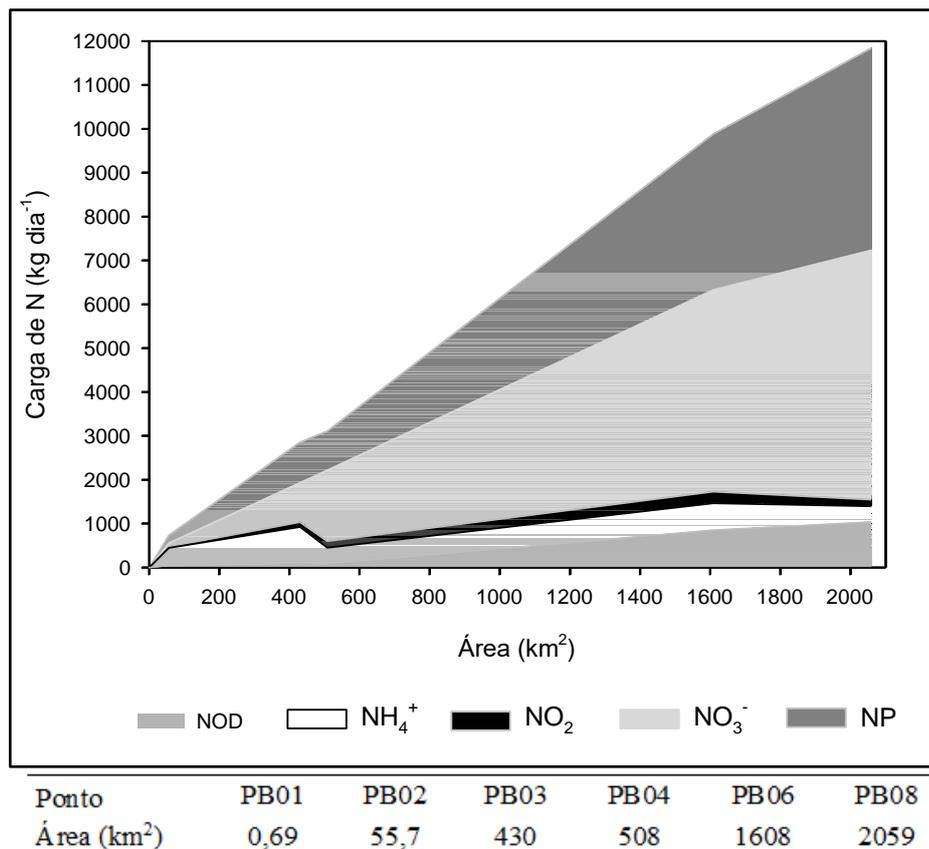


Figura 32 - Distribuição das cargas de N no rio Piabanha durante a campanha de verão.

A Figura 33 mostra a variação das cargas de N, bem como a contribuição acumulativa de seus constituintes, ao longo das áreas de drenagem dos pontos no curso do rio Piabanha durante a campanha de inverno. Observou-se que a partir do ponto PB06 (1608 km²) até a foz do rio Piabanha (PB08 – 2059 km²) a diminuição da carga de N, que sugere que uma parcela do N está sendo removido do sistema aquático. A remoção temporária ou retenção de N do sistema aquático podem estar relacionadas a processos de formação de gases de N, nitrogênio molecular (N₂) e óxido nitroso (N₂O), e transferência para a atmosfera, como os processos de nitrificação e desnitrificação, ou por sedimentação de partículas de N nos trechos com menor turbulência das águas fluviais (BERNOT; DODD, 2005). Alvim et al. (2014), em estudo realizado na bacia do Paquequer, verificaram perda de N na forma de N₂O, no entanto, essa perda correspondeu a menos 0,01% da carga de NTD. A remoção de N pode ter acontecido via sedimentação das partículas, uma vez que verificou-se nesse trecho do rio Piabanha, entre os pontos PB06 e PB08, a diminuição da carga de NP. Brandão (2105), em trabalho realizado simultaneamente ao presente trabalho, observou nesse mesmo trecho do rio, a diminuição do MPS, que corrobora a hipótese de sedimentação das partículas de N. Esse trecho do rio é

caracterizado por baixa declividade, $5,4 \text{ m km}^{-1}$, essa característica é importante para entender a possível sedimentação durante o período de menor vazão. Áreas de baixada apresentam rios com fluxos de menor energia cinética, comprometendo o transporte de partículas dentro do seu canal fluvial (SOUZA et al., 2003). Além disso, durante o inverno, com a menor vazão, a turbulência das águas fluviais é menor, tais fatores podem ter contribuído para a sedimentação do NP.

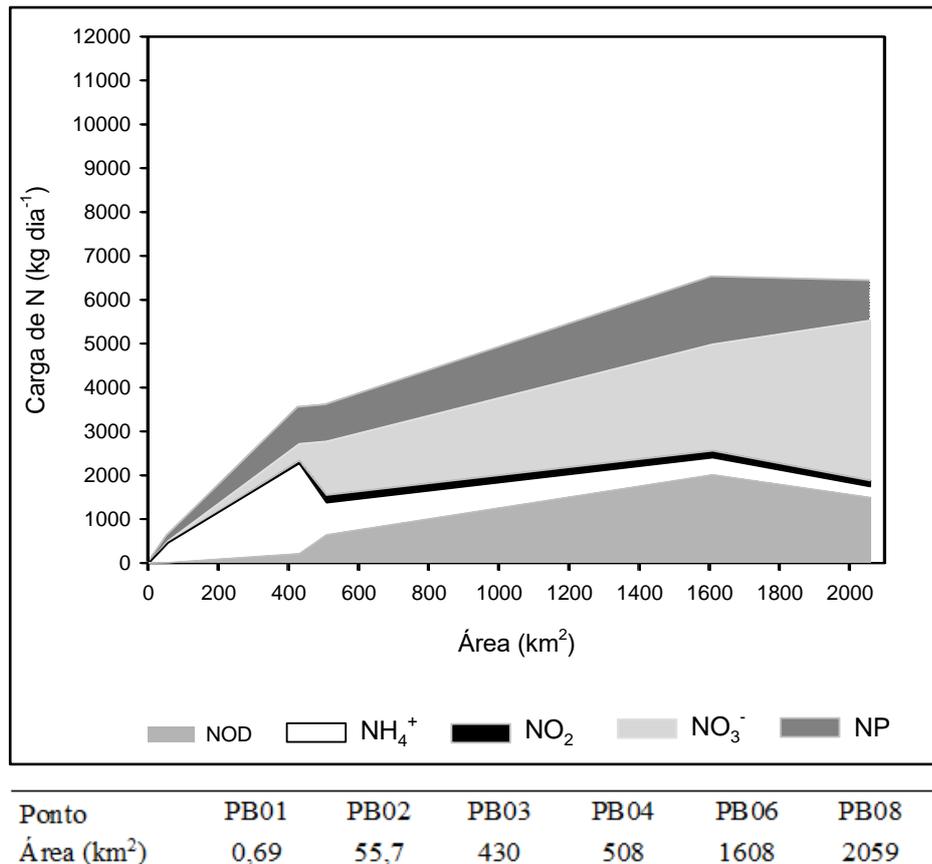


Figura 33 - Distribuição das cargas de N no rio Piabanha durante a campanha de inverno.

O crescimento da carga de N, entre os pontos PB04 (508 km^2) e PB06 (1608 km^2), na campanha de inverno foi menos acentuado que aquele observado na campanha de verão. Esse comportamento, possivelmente, pode ser atribuído a uma represa localizada nesse trecho do rio e que durante os períodos de maior vazão, as comportas são abertas para evitar cheias e durante os períodos de menor vazão isso não acontece. A redução na velocidade da água faz com que a represa funcione como decantador natural, provocando a sedimentação do material

transportado. O represamento das águas fluviais durante os períodos de menor vazão, poderia explicar esse menor aumento da carga de N durante a campanha de inverno.

O esquema da Figura 34 mostra o comportamento da carga média anual de N dos três rios: Piabanha, Paraibuna e Paraíba do Sul. Na foz da bacia, a carga média de N lançada à margem direita do rio Paraíba do Sul foi igual a 3,34 Gg N ano⁻¹. A carga média de N lançada pelo rio Paraibuna à margem esquerda do rio Paraíba do Sul, foi igual a 6,84 Gg N ano⁻¹. No rio Paraíba do Sul, à montante da confluência desses rios, a carga média de N foi igual a 13,7 Gg N ano⁻¹. A carga média de N a jusante da confluência desses três rios foi obtida a partir da soma das cargas de N desses rios e foi igual a 23,9 Gg N ano⁻¹. Nesse ponto, a vazão obtida pela soma das vazões dos três rios foi calculada em 376 m³ s⁻¹. Figueiredo et al. (2011) estimaram que a carga média de NT na foz do rio Paraíba do Sul foi igual a 26,0 Gg N ano⁻¹, onde a vazão era igual a 872 m³ s⁻¹.

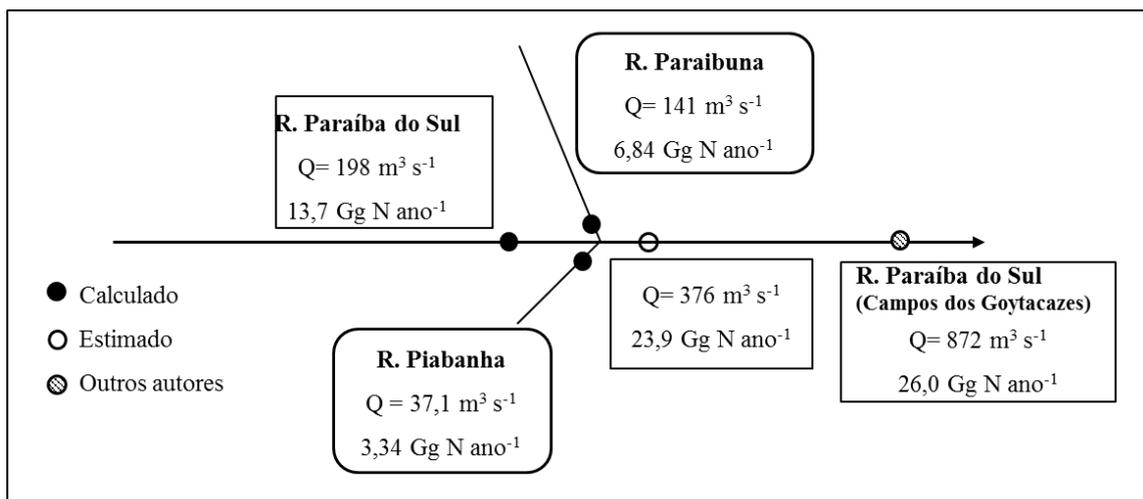


Figura 34 - Carga média anual de NT no encontro dos rios Piabanha, Paraibuna e Paraíba do Sul, na foz do rio Paraíba do Sul.

As cargas de N no rio Paraíba do Sul a jusante da confluência dos três rios (23,9 Gg N ano⁻¹) e próximo à sua foz (26,0 Gg N ano⁻¹) (FIGUEIREIDO et al., 2011) sugerem que existem processos efetivos em causar perda líquida de N ou retenção ao longo do rio Paraíba do Sul, através de mecanismos ainda não identificados. A principal hipótese seria a remoção via sedimentação de NP, especialmente em áreas de represamento de água localizadas entre estes dois pontos de estudo. Nesse trecho médio inferior do rio Paraíba do Sul, a 180 km da sua foz,

encontra-se implantada a única usina, a Usina Hidrelétrica Ilha dos Portos. A evasão de formas gasosas de N, N₂ e N₂O, seria possível, porém com pequena contribuição quantitativa. Estudo realizado no rio Paquequer, mostrou que a nitrificação contribui para o processo de produção de N₂O nesse sistema, porém a evasão calculada desse gás para a atmosfera foi inferior a 0,1% a carga da carga de N transferida para o rio Preto (ALVIM et al., 2014). Outra possível contribuição seria a produção de N₂ nas áreas de acúmulo de matéria orgânica nos sedimentos fluviais e sua transferência para a atmosfera.

5.6.4 Fluxos de massa

Os fluxos anuais de massa das formas de N anuais encontram-se na Tabela 17 e foram obtidos pela razão entre [concentração x vazão] e a área de drenagem de cada ponto.

Os maiores fluxos de N, que variaram de 24 a 45 kg N ha⁻¹ ano⁻¹, foram observados nos trechos que compreendem os maiores centros urbanos da bacia (PB02, PB03, PB04 e PQ15), onde está concentrada a maior parte de sua população. Nesses locais, os fluxos de NID foram maiores que os de NOD e NP, esse aporte de N é proveniente, principalmente, do lançamento de esgotos nos rios Piabanha e Paquequer localizados respectivamente nos municípios de Petrópolis e Teresópolis. Martinelli et al. (2010) observaram elevados fluxos de N em áreas com elevada densidade populacional do estado de São Paulo. O estudo desses autores, ao comparar regiões tropicais e temperadas, confirmou a hipótese de que a entrada de N em rios de regiões tropicais de países em desenvolvimento é controlada por atividades antrópicas na bacia, principalmente lançamentos de esgotos domésticos, tanto quanto em países desenvolvidos de regiões temperadas, relacionada principalmente à agricultura.

Tabela 18 - Fluxos de massas anuais as formas de N (kg N ha⁻¹ ano⁻¹)

Rio	Amostra	NOD	NH ₄ ⁺	NO ₂ ⁻	NO ₃ ⁻	NP	NID	NTD	NT
Piabanha	PB01	0,91	0,17	0,01	1,03	0,27	1,21	2,12	2,39
	PB02	1,98	27,7	1,04	3,83	10,0	32,6	34,5	44,6
	PB03	1,38	12,2	0,72	5,45	7,48	18,4	19,7	27,2
	PB04	2,66	3,91	1,15	10,2	6,20	15,3	17,9	24,1
	PB06	3,26	1,13	0,48	7,97	5,79	9,58	12,8	18,6
	PB08	2,25	0,53	0,25	8,28	4,89	9,06	11,3	16,2
<i>Fagundes</i>	FG07	1,87	0,31	0,02	1,36	1,30	1,69	3,57	4,87
<i>Preto</i>	PT13	2,95	0,27	0,03	4,75	0,66	5,05	8,00	8,66
	PT12	3,80	1,01	0,27	6,72	0,99	8,00	11,8	12,8
	PT11	3,28	0,72	0,24	6,59	4,39	7,55	10,8	15,2
	PT05	1,98	1,16	0,17	7,12	3,77	8,45	10,4	14,2
<i>Paquequer</i>	PQ16	4,00	0,34	0,03	1,34	0,61	1,70	5,71	6,32
	PQ15	2,07	18,2	0,23	2,20	3,57	20,6	22,7	26,2
	PQ14	5,19	4,39	0,78	7,24	2,82	12,4	17,6	20,4
<i>Frades</i>	FR18	1,30	0,14	0,01	0,85	0,40	1,00	2,30	2,70
	FR17	1,99	0,36	0,03	6,29	2,24	6,68	8,67	10,9
<i>Bengalas</i>	BG20	2,46	0,25	0,02	0,90	0,17	1,16	3,63	3,80
	BG19	2,26	0,41	0,04	3,63	1,75	4,07	6,33	8,09
<i>Córrego sujo</i>	CS21	2,77	0,20	0,02	3,36	5,21	3,58	6,35	11,6
<i>Paraibuna</i>	PN10	3,27	0,39	0,10	2,56	1,67	3,05	6,32	7,99
<i>Paraíba do Sul</i>	PS09	1,81	0,21	0,03	2,31	2,00	2,55	4,36	6,36

Os menores fluxos foram encontrados nas áreas de cabeceira (PB01, PQ16 e BG20), onde os valores variaram de 2,4 a 6,3 kg N ha⁻¹ ano⁻¹, provenientes, principalmente, da deposição atmosférica. Em áreas com cobertura de Mata Atlântica da Serra dos Órgãos, de Souza et al. (2015) verificaram que o fluxo de NTD na precipitação foi 15,1 kg N ha⁻¹ ano⁻¹ e na transprecipitação (parte da chuva que chega à superfície do solo, após atingir o dossel das florestas e interagir com a vegetação) nas proximidades do ponto PQ16 foi 34,3 kg N ha⁻¹ ano⁻¹. No ponto PQ16, a saída de N via drenagem fluvial (6,3 kg N ha⁻¹ ano⁻¹) foi menor do que os valores do aporte atmosférico. Esse déficit de entrada e saída de N nos ecossistemas sugerem que parte do N que chega via deposição atmosférica está sendo retido, por acumulação nos tecidos da planta e do solo, ou perdido, via volatilização e desnitrificação em solos (BOYER et al., 2002).

A partir de estudos realizados em regiões fora do perímetro das grandes metrópoles do Sudeste do Brasil (VERDADE et al., 1995; LARA et al., 2001; DE MELLO; ALMEIDA, 2004; RODRIGUES et al., 2007; ALLEN et al., 2011) é plausível a suposição de um aporte atmosférico de N inorgânico em torno de 5 kg N ha⁻¹ ano⁻¹ extensivo a toda a bacia do rio Piabanha. De Souza et al. (2015) verificaram que na Serra dos Órgãos o aporte atmosférico de N via precipitação encontra-se na faixa de 26 a 32% do NTD. Considerando-se que o aporte atmosférico de N decresça da Serra dos Órgãos em direção ao rio Paraíba do Sul, optou-se por assumir um aporte médio para a bacia do Piabanha de 5 kg N ha⁻¹ ano⁻¹ para fins de cálculo do balanço de massa de N na bacia.

Nas áreas com atividades agrícolas, os valores variaram de 8,1 a 12 kg N ha⁻¹ ano⁻¹, que podem ser atribuídos ao uso de fertilizantes, além do aporte atmosférico. Nos PB02 e PB03, localizados no rio Piabanha, e no PQ15, localizado no rio Paquequer, todos a jusante dos maiores centros urbanos da bacia do Piabanha, os fluxos médio de NTD foram respectivamente 35, 20 e 23 kg N ha⁻¹ ano⁻¹ e os fluxos médio para NID foram 33, 18 e 21 Kg N ha⁻¹ ano⁻¹, respectivamente. Bustamante et al. (2015) reportaram o valor de 25 kg N ha⁻¹ ano⁻¹ para NTD e 17 kg N ha⁻¹ ano⁻¹ para NID no rio Tuy, rio com influência urbana na Venezuela. Martinelli et al. (2010) compararam bacias hidrográficas em regiões distintas no Brasil e observaram que assim como em bacias de regiões de clima temperado, em bacias de regiões de clima tropical os fluxos de N são maiores em regiões mais povoadas. Este resultado confirma as previsões de modelos que assumem que as atividades antrópicas em bacias hidrográficas afetam a exportação de N em rios tropicais da mesma forma que afetam a exportação de N em rios de outras regiões

do mundo. No entanto, em países desenvolvidos há um empenho cada vez maior em minimizar a carga de N lançada nos corpos d'água, resultante das ETEs (GARNIER et al., 2006), a maior parte do N nos sistemas aquáticos provém das atividades agrícolas (GALLOWAY et al., 2004; SEITZINGER et al., 2010).

Ao longo do curso do rio Piabanha, nos dois períodos de amostragem, observou-se um aumento nos fluxos de NTD e NT a jusante do perímetro urbano seguido da diminuição gradual desses fluxos até a foz do rio.

Segundo Lewis et al. (1999), em bacias hidrográficas de clima tropical, localizadas em áreas pristinas, o fluxo médio de N é $5,1 \text{ kg N ha}^{-1} \text{ ano}^{-1}$, dos quais, 30% estão sob a forma particulada e 70% sob a forma dissolvida, além disso, na fração dissolvida uma média de 50% é orgânico e 50% inorgânico, dos quais 80% são NO_3^- . Na foz da bacia do rio Piabanha, o fluxo de N que está sendo transportado para o rio Paraíba do Sul foi $16,2 \text{ kg N ha}^{-1} \text{ ano}^{-1}$, dos quais 30% estão sob a forma de NP e 70% sob a forma de NTD, no entanto, na fração dissolvida, 20% estão sob a forma de NOD e 80% estão sob a forma de NID, composto principalmente por NO_3^- (91%).

As estimativas de fluxos permitem avaliar a importância das potenciais fontes de N para a bacia, como a deposição atmosférica, a aplicação de fertilizantes nitrogenados, fixação biológica de N, e destacar a importância das atividades antrópicas no ciclo biogeoquímico do N. Em estudos realizados no Brasil, as estimativas de fluxos de N indicam que a aplicação de fertilizantes e resíduos agrícolas sejam importantes fontes de entrada de N nos sistemas fluviais, e a queima de combustíveis fósseis, em regiões desenvolvidas no Brasil, como o Sudeste (FILOSO et al., 2003; FIGUEIREDO et al., 2011).

No presente trabalho, as estimativas de fluxos de N foram feitas para as sub-bacias e para toda a bacia do Piabanha, assim como a contribuição de cada fonte e estão apresentadas na Tabela 18.

Tabela 19 - Fluxos de N ($\text{kg N ha}^{-1} \text{ ano}^{-1}$) nas sub-bacias e na bacia do Piabanha e a contribuição das fontes

Bacia	Área (km^2)	Fluxo de N medido	Deposição atmosférica assumida	Efluente doméstico calculado	Agricultura
Paquequer (PQ14)	270	20,4	5,0	15,8	-
Piabanha ¹ (PB04)	508	24,0	5,0	18,0	-
Piabanha (PB08)	2059	16,2	5,0	7,0	2,4-3,7

Piabanha¹: Sub-bacia do Piabanha com características predominantemente urbana

A estimativa do fluxo de N atribuída exclusivamente ao lançamento de esgotos domésticos nos sistemas fluviais foi efetuada com base na população residente urbana dos municípios pertencentes à bacia do Piabanha, segundo dados do Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (2010), e na contribuição *per capita* de N, ou seja, considerando um valor de excreta humana de N de 8 g N dia^{-1} (VON SPERLING, 1995).

O fluxo médio de N na foz do rio Paquequer (Área = 270 km^2), i.e. no ponto PQ14, foi de $20,4 \text{ kg N ha}^{-1} \text{ ano}^{-1}$. Esse valor foi calculado com base na média aritmética das cargas de N das campanhas de verão e inverno, dividido pelo valor da área da bacia naquele ponto. A população residente urbana no município de Teresópolis é de 146.207 habitantes (INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA, 2010). A carga de N lançada à bacia do rio Paquequer, proveniente dos efluentes domésticos exclusivamente, foi estimada como sendo da ordem de $1.170 \text{ kg N dia}^{-1}$ ($427 \text{ Mg N ano}^{-1}$), representando um fluxo de $15,8 \text{ kg N ha}^{-1} \text{ ano}^{-1}$. Sendo assim, estima-se que 78% da carga de NT do rio Paquequer lançada no rio Preto é atribuída ao esgoto doméstico. O aporte atmosférico, assumido em $5,0 \text{ kg N ha}^{-1} \text{ ano}^{-1}$, representa 25% da carga total de N no rio Paquequer. Para a bacia do rio Paquequer não foi estimado o fluxo de N proveniente de áreas agrícolas, por estar inserida em área predominantemente urbana.

Analisando a sub-bacia do rio Piabanha com característica predominantemente urbana (Ponto PB04; área = 508 km^2), onde a população é *ca.* 307 mil habitantes. A carga de N atribuída exclusivamente ao lançamento de esgotos domésticos nesse setor da bacia foi estimada em $2.460 \text{ kg N dia}^{-1}$ ($898 \text{ Mg N ano}^{-1}$), equivalente a $18 \text{ kg N ha}^{-1} \text{ ano}^{-1}$. Se o fluxo médio (verão e inverno) calculado para esse setor da bacia foi de $24,0 \text{ kg N ha}^{-1} \text{ ano}^{-1}$. Portanto, nesse caso 75% da carga de N pode ser atribuída ao lançamento de esgotos domésticos. O aporte

atmosférico, assumido em $5,0 \text{ kg N ha}^{-1} \text{ ano}^{-1}$, representa 21% da carga total de N nessa sub-bacia do rio Piabanha. Valores relativos próximos àqueles verificados na bacia do rio Paquequer.

Considerando a área total da bacia do rio Piabanha (Ponto PB08; área = 2.059 km^2), o fluxo médio (verão e inverno) de N encontrado na foz do rio foi igual a $16,2 \text{ kg N ha}^{-1} \text{ ano}^{-1}$. A população total da bacia do rio Piabanha, é cerca de 500 mil habitantes, considerando apenas os municípios com as sedes das cidades inseridas na bacia, sendo que aproximadamente 91% da população está localizada em áreas urbanas (INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA, 2010). Somente os municípios de Petrópolis e Teresópolis, juntos, respondem por cerca de 93% da população total. A carga de N proveniente exclusivamente do lançamento de esgotos domésticos foi calculada em $4.000 \text{ kg N dia}^{-1}$ ($1.460 \text{ Mg N ano}^{-1}$), representando um fluxo de $7,0 \text{ kg N ha}^{-1} \text{ ano}^{-1}$.

A área de drenagem do ponto PT13 (408 km^2) representa todo o setor agrícola da bacia, onde o fluxo médio de N foi de $8,7 \text{ kg N ha}^{-1} \text{ ano}^{-1}$. Considerando um aporte atmosférico de $5,0 \text{ kg N ha}^{-1} \text{ ano}^{-1}$, estima-se, por diferença, que a contribuição de N proveniente das atividades agrícolas possa ter sido de $3,7 \text{ kg N ha}^{-1} \text{ ano}^{-1}$ do aporte de N para a bacia do Piabanha. Assumindo-se hipoteticamente que a maior parte da população rural de todo o município de Teresópolis (17.539 habitantes) esteja sediada na área da bacia do setor PT13, estima-se, nesse caso, que o fluxo de N atribuído ao lançamento de esgotos domésticos nesse trecho da bacia seja inferior a $1,3 \text{ kg N ha}^{-1} \text{ ano}^{-1}$. Portanto, a contribuição do trecho agrícola da bacia do Piabanha seria não inferior a $2,4 \text{ kg N ha}^{-1} \text{ ano}^{-1}$.

Em suma, o lançamento de esgotos domésticos nas águas fluviais da bacia do rio Piabanha contribui com pelo menos 43% da carga de N lançada no rio Paraíba do Sul. Já a atividade agrícola, através do uso de fertilizantes nitrogenados e outras formas potenciais de incorporação de N nos solos agrícolas, contribui com pelo menos 15% do N lançado no Paraíba do Sul. Para um aporte atmosférico de $5,0 \text{ kg N ha}^{-1} \text{ ano}^{-1}$, a contribuição dessa fonte seria de 31%. Restando um total de 11% de erro associado à incerteza na estimativa das 3 principais fontes de N aqui consideradas. Além disso, os resultados mostraram que não houve perda líquida de N via desnitrificação, que produz os gases N_2 e N_2O .

Em bacias hidrográficas agrícolas da América do Norte e na Europa, a aplicação de fertilizantes e resíduos agrícolas são frequentemente citados como as principais causas do aumento das cargas de N em rios (HOWARTH et al., 1996; BOYER et al., 2002). Pieterse et al. (2003) estimaram o fluxo de N na bacia do rio Dommel, localizado na Bélgica e na Holanda,

em aproximadamente $39 \text{ kg N ha}^{-1} \text{ ano}^{-1}$, sendo a agricultura responsável por 62% da entrada total de N no sistema e a área urbana com uma contribuição de 6%. Apesar da bacia do rio Dommel ser altamente impactada, nos países europeus mais esgoto urbano é tratado. Por outro lado, a utilização de fertilizantes de N por unidade de área de terra arável é muito mais elevada na Europa do que na América do Sul (MARTINELLI et al., 2006). Bartoli et al. (2012) computaram o balanço de N na bacia do rio Oglio, no norte da Itália, onde aproximadamente 85% do total da população é conectada à rede coletora de esgoto. Nesse caso, o maior aporte de N foi atribuído ao uso de estrume de animal e fertilizantes sintéticos na agricultura. Por outro lado, a contribuição humana por esgoto doméstico corresponde a somente 6% da entrada de N total. Na bacia do Piracicaba, apesar de muitas das sub-bacias predominantemente agrícolas terem altas densidades populacionais, Filoso et al. (2003) estimaram que o fluxo médio de N foi $17,5 \text{ kg N ha}^{-1} \text{ ano}^{-1}$. Nesse caso, a aplicação de fertilizantes nitrogenados na cana-de-açúcar contribuiu com cerca 51% da entrada total de N seguido por deposição atmosférica (21%), alimentos (15%) e resíduos industriais (13%).

Comparando os três rios na foz da bacia do rio Piabanha, o fluxo na foz do rio Piabanha (PB08), cuja área de drenagem é igual a 2.059 km^2 , foi de $16 \text{ kg N ha}^{-1} \text{ ano}^{-1}$. Na foz do rio Paraibuna (PN10), o fluxo médio de N foi de $8,0 \text{ kg N ha}^{-1} \text{ ano}^{-1}$, e no rio Paraíba do Sul (PS09), onde a área de drenagem é 21.600 km^2 , a montante do encontro desses rios, o fluxo médio de NT foi de $6,4 \text{ kg N ha}^{-1} \text{ ano}^{-1}$. Para toda a bacia do rio Paraíba do Sul, que contabiliza uma área de drenagem de 57 mil km^2 , Figueiredo et al. (2011) estimaram que o fluxo de N exportado para o oceano foi de $4,5 \text{ kg N ha}^{-1} \text{ ano}^{-1}$. Meybeck (1982) avaliando dados de vários estudos, que abordam a influência antropogênica nos fluxos hidrogeoquímicos em bacias de médio e grande porte, conclui que o efeito deste impacto é menos dramático para as bacias dos grandes rios, em consequência do fator escala.

5.7 FÓSFORO

5.7.1 Distribuição das formas de P em relação ao uso do solo

As menores concentrações de P, nos dois períodos de amostragem, foram verificadas nas áreas de cabeceiras com cobertura de floresta nativa, nos pontos PB01, PQ16 e BG20 que variaram de 30 a $32 \mu\text{g P L}^{-1}$ durante a campanha de verão e de 23 a $30 \mu\text{g P L}^{-1}$, durante a

campanha de inverno. Os resultados mostraram que as concentrações de P foram menores durante a campanha de inverno quando comparadas às de verão. O que sugere que os processos do controle da dinâmica biogeoquímica do P diferem entre as estações do ano.

Em ambientes prístinos, a mobilização e a transferência de P nos rios são, essencialmente, uma função da mecânica e química do intemperismo de minerais do solo, juntamente com ciclos de absorção e regeneração biológica (BILLEN et al., 1991). Em rios com cobertura de vegetação, que limita a penetração da luz, a ciclagem do P é impulsionada pela atividade heterotróficas, que depende fortemente de serapilheira e outros detritos orgânicos da zona ribeirinha (WHITER; JAVIER, 2008)

A distribuição das formas de P teve comportamento distinto (Figura 35) nessas áreas para os dois períodos de amostragem. Durante a campanha de verão, os pontos PQ16 e BG20 apresentam perfis semelhantes quanto à composição e diferentes do perfil do ponto PB01. A forma predominante de P nos pontos PQ16 e BG20 foi o PO_4^{3-} e no ponto PB01, foi o POD. Entretanto, nesses três pontos, a forma particulada (PP) representou a menor fração. Essas diferenças nos perfis podem estar relacionadas ao evento de chuva que antecedeu o dia das coletas.

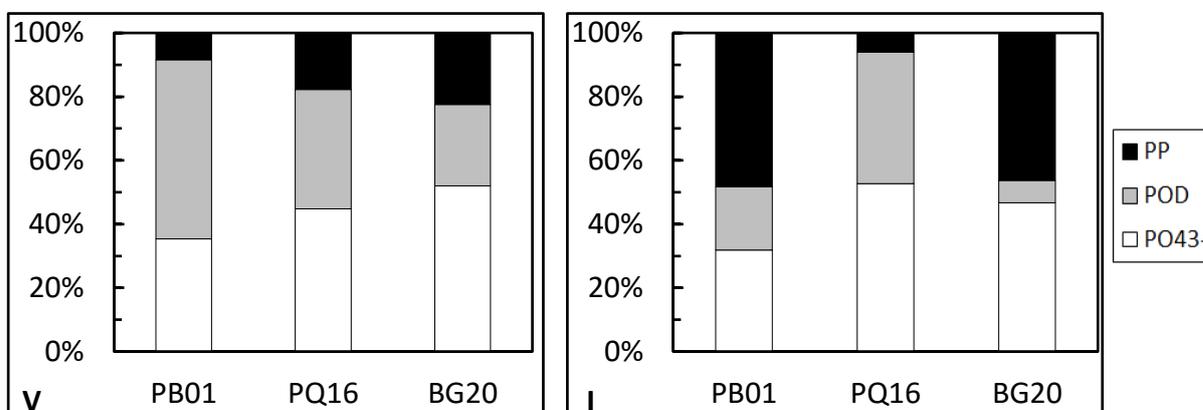


Figura 35 - Distribuição relativa das formas de P nas áreas de cabeceira da bacia do rio Piabanha durante as campanhas de verão (V) e inverno (I).

Durante a campanha de inverno, a forma predominante de P nos pontos PQ16 e BG20 foi o PO_4^{3-} e no ponto PB01, foi o PP. Nos pontos PB01 e BG20 a fração de PP para o total de P foi de quase 50%. Por outro lado, a contribuição de PP no rio Paquequer foi de, aproximadamente, 5%.

Nas áreas urbanas da bacia do rio Piabanha, nos pontos PB02, PB03, PB04 e PQ15, foram verificadas as maiores concentrações de P, que variaram de 205 a 513 $\mu\text{g P L}^{-1}$ durante a campanha de verão e de 339 a 686 $\mu\text{g P L}^{-1}$, durante a campanha de inverno. Os valores de inverno foram maiores que aqueles encontrados durante o verão, período de maior vazão que por sua vez contribui com a diluição das águas fluviais. Além disso, as concentrações de PO_4^{3-} foram as mais elevadas quando comparadas às concentrações dos outros pontos de amostragem na bacia.

Na microbacia hidrográfica do Lajeado Passo dos Índios, inserida no perímetro urbano do município de Chapecó (SC), as concentrações médias de P variaram de 26 a 587 $\mu\text{g P L}^{-1}$ (BOTTIN et al., 2007). Para os autores, o incremento nas concentrações a jusante da área urbana, evidenciam o uso urbano como principal agente causador da deterioração da qualidade da água nesta microbacia, apesar da potencial contribuição agrícola devido ao uso de fertilizantes na área rural da microbacia.

A Figura 36 mostra a distribuição relativa das formas de P, para os dois períodos de amostragem, nos pontos localizados no setor urbano da bacia. O PO_4^{3-} foi a forma predominante de P em todos esses locais de amostragem, tanto na campanha de verão quanto na de inverno. Verificou-se, durante o inverno, aumento da fração de POD e diminuição da fração de PP, em relação ao verão.

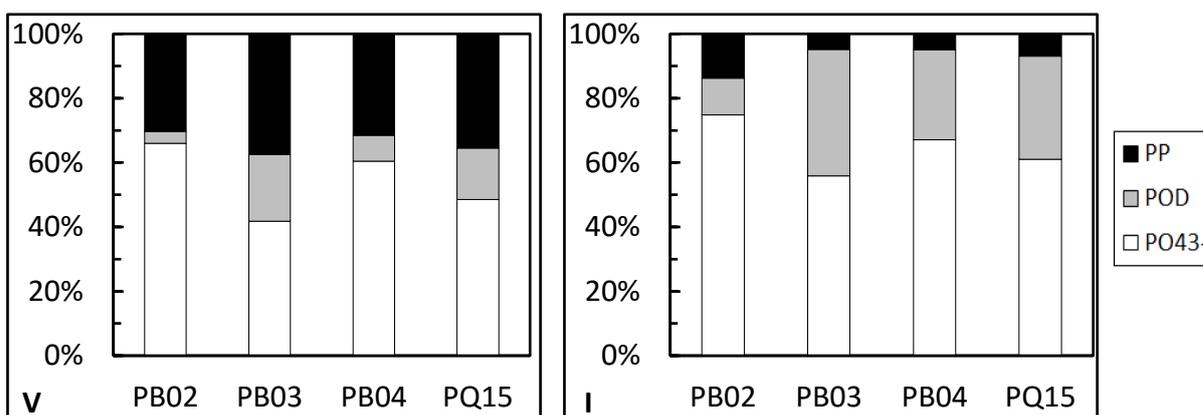


Figura 36 - Distribuição relativa das formas de P nas áreas urbanas da bacia do rio Piabanha durante as campanhas de verão (V) e inverno (I).

Segundo Von Sperling (1995), cerca de 25% do P presente no esgoto bruto está sob a forma particulada e o restante, está sob a forma solúvel, além disso, cerca de 65% do P está sob a forma inorgânica, os ortofosfatos, principalmente o PO_4^{3-} . Isso explicaria a maior fração de

PO_4^{3-} nas águas da bacia do rio Piabanha nas áreas urbanas da bacia. Esses valores elevados de P são explicados pelas elevadas cargas de esgoto doméstico que o rio Piabanha e o rio Paquequer recebem ao atravessar os centros urbanos de municípios que não recebem tratamento de esgoto.

Nos pontos localizados em áreas com atividades agrícolas, FR17, BG19 e CS21, as concentrações de P foram menores na campanha de inverno, variando de 57 a 95 $\mu\text{g P L}^{-1}$ na campanha de verão e de 37 a 51 $\mu\text{g P L}^{-1}$ na campanha de inverno.

As concentrações mais elevadas de formas de P durante a campanha de verão (estação chuvosa) representam a influência do escoamento em solos agrícolas. Durante o inverno, a vazão do rio é menor, ou seja, menos diluição das águas fluviais, nessas condições, espera-se que as concentrações de N e P sejam maiores no inverno. No entanto, essa hipótese não foi verificada nas áreas fluviais para as concentrações de P. Durante o verão, o P acumulado no solo enriquecido por fertilizantes, pode ser lixiviado para as águas fluviais durante os eventos de chuva.

A Figura 37 mostra a distribuição relativa das formas de P nas áreas agrícolas. Os resultados mostram que a distribuição no inverno foi muito semelhante à do verão, com exceção do ponto PT13. A forma predominante de P foi o PP, nos dois períodos de amostragem, nos pontos FR17, BG19 e CS21. No ponto PT13, o PO_4^{3-} representou a maior fração de P na campanha de verão e o PP representou a maior fração na campanha de inverno. Vale ressaltar então, que a forma particulada de P apresentou a maior fração de P em todos os quatro pontos localizados nas áreas agrícolas na campanha de inverno.

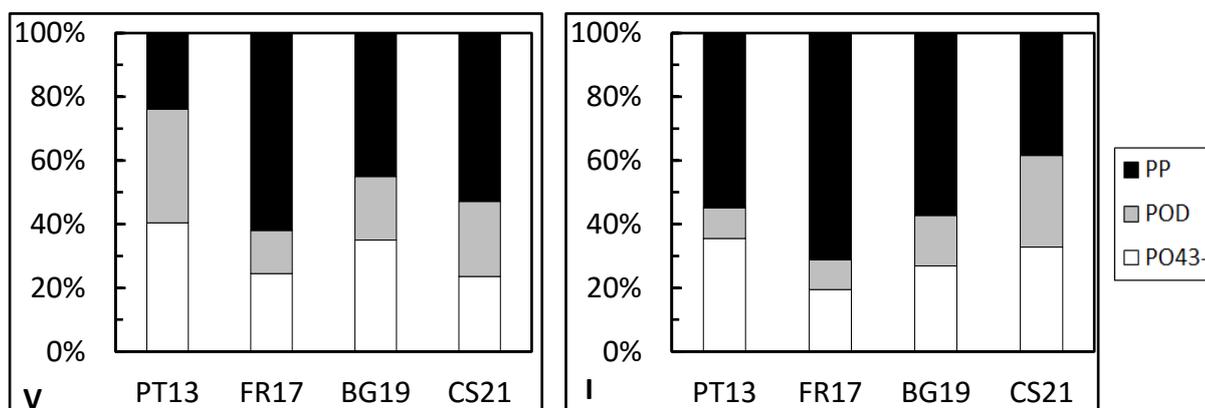


Figura 37 - Distribuição relativa das formas de P nas áreas agrícolas da bacia do rio Piabanha durante as campanhas de verão (V) e inverno (I).

Em áreas agrícolas, o escoamento de terra apresenta concentrações e formas de P bastante variáveis. A dinâmica do P é bastante complexa, visto que as formas transportadas são influenciadas pelas características do solo, regime de chuvas, cobertura vegetal e pelo método de aplicação, do tempo e das características químicas dos fertilizantes aplicados. A exportação de P em pequenas bacias hidrográficas agrícolas é muitas vezes dominada pela forma particulada, enquanto as formas dissolvidas são predominantes em bacias maiores devido à influência de descargas de esgoto (WHITER; JARVIE, 2008). Em geral, a ocorrência de PP na água fluvial é frequentemente associada à erosão das partículas do solo que são reforçadas pelo uso da terra e perturbação do solo, típico de bacias dominadas por atividades agrícolas, onde a incidência de erosão é maior.

5.7.1.2 Tendências longitudinais na dinâmica das formas de P

Para melhor a compreensão do comportamento biogeoquímico do P em águas fluviais, foi analisado o padrão longitudinal das formas de P ao longo do rio Piabanha, Figura 38, para a campanha de verão (A e B) e de inverno (C e D). Os processos que controlam as transformações de P ao longo do rio diferem entre os períodos de amostragem.

As concentrações de P na cabeceira do rio Piabanha, PB01, foram menores na campanha de inverno em relação à campanha de verão. No trecho de 15-75 km, nos pontos PB02, PB03, PB04, PB06 e PB08, as concentrações de P foram maiores na campanha de inverno.

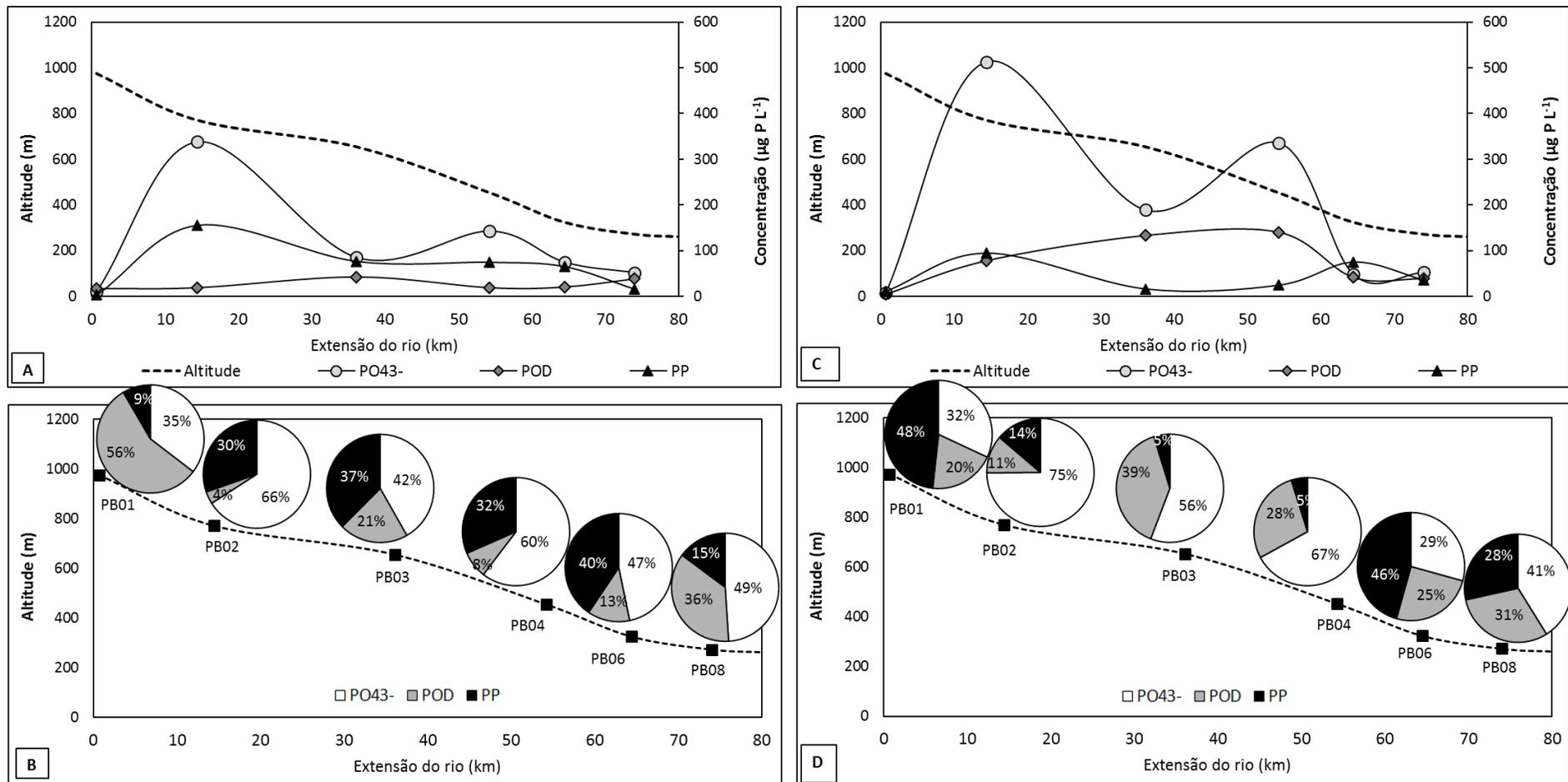


Figura 38 - Concentração e dinâmica das formas de P no perfil longitudinal do rio Piabanha durante as campanhas de verão (A e B) e inverno (C e D).

As concentrações de P na cabeceira do rio Piabanha (PB01), local com cobertura de floresta nativa, foram baixas em relações aos demais pontos no rio (Figura 384-A). Na campanha de verão, o POD foi a forma mais abundante de P na cabeceira (PB01) (Figura 38-B), esse maior percentual da forma orgânica dissolvida pode estar associado às substâncias orgânicas presentes no solo. A jusante do centro urbano de Petrópolis (PB02) até a foz do rio Piabanha (PB08) (trecho 15-80 km), o PO_4^{3-} foi a forma mais abundante.

No trecho de 0 – 15 km, a jusante do centro urbano de Petrópolis (PB02), verificou-se acentuado aumento das concentrações de P e o PO_4^{3-} foi a forma mais abundante. Esse aporte de P pode ser atribuído a lançamentos de esgotos no rio, uma vez que as concentrações de PO_4^{3-} foram elevadas e por ser a principal forma de P presente no esgoto doméstico (VON SPERLING, 1995). Além disso, o mesmo ocorreu para o N sob a forma de NH_4^+ (principal forma de N no esgoto doméstico). No trecho 15 – 35 km (entre os pontos PB02 e PB03), a diminuição da concentração de P pode ter sido provocada por diluição de outros rios com concentração de P menor. No entanto, apesar da diminuição da concentração do PP e do MPS (BRANDÃO, 2015), a Figura 38-B mostra um aumento da fração de PP e um aumento mais acentuado da fração do POD

No trecho 35-55 km (entre os pontos PB03 e PB04), verificou-se um aumento da concentração de P, que resultou em aumento da fração de PO_4^{3-} .

Considerando que a contribuição atmosférica seja a mesma em todos os setores do rio, o aumento de P, nesse trecho do rio, poderia estar relacionado à contribuição urbana. No entanto, não houve aumento simultâneo da concentração de NH_4^+ , principal forma de N no esgoto, que, possivelmente, foi oxidado rapidamente a NO_3^- devido à maior turbulência das águas fluviais nesse trecho do rio. Além disso, em trabalho realizado concomitantemente a esse, Da Costa (2016) também verificou aumento da concentração de sódio (Na), que tem como fonte antrópica principal o lançamento de esgotos. Essa ideia é corroborada pelos resultados obtidos por Queiroz et al. (2012) em estudo realizado no rio Paquequer, onde verificaram correlação estatisticamente significativa ($r^2 = 0,83$; $P < 0,01$) entre a razão $\text{Na}^+/\text{H}_4\text{SiO}_4$ (utilizada como índice de poluição fluvial provocada por esgotos domésticos) e as concentrações de PO_4^{3-} .

No trecho final do rio, de 55-65 km, a diminuição das concentrações de P pode ter sido provocada por diluição do rio Preto que deságua a montante desse trecho. A vazão do rio Piabanha no trecho a montante da foz do rio Preto (PB04 ~55 km) é menor que a vazão na foz do rio Preto (PT05), além disso, as concentrações de P na foz do rio Preto, foram menores que as concentrações verificadas no rio Piabanha, a montante, que justificariam, portanto, a diluição

das concentrações de P. O aumento da fração de PP também pode ser contribuição do rio Preto, o PP foi a forma de P (51%). Na foz do rio Piabanha (PB08), no entanto, a fração de PP diminuiu assim como verificado para a concentração de P, e aumentou a contribuição de POD e o PO_4^{3-} foi a forma predominante.

A dinâmica das concentrações de P ao longo do rio Piabanha durante a campanha de inverno (Figuras 38-C) foi semelhante à de verão, no entanto, com diferenças na dinâmica das formas de P e suas distribuições relativa (Figuras 38-D).

Na cabeceira (PB01), a forma predominante de P foi o PP. No ponto PB03, a jusante do trecho 0-15 km onde o aporte de P estava associado principalmente ao PO_4^{3-} , verificou-se a diminuição da concentração de P, das frações de PP e PO_4^{3-} e aumento da fração de POD. No trecho 35-55 km, verificou-se um aumento da concentração de P e da parcela de PO_4^{3-} , que foi a forma predominante. No ponto PB06, a jusante do trecho 35-75 km onde houve aumento da concentração de P e da parcela de PO_4^{3-} , verificou-se a diminuição das concentrações de P e das frações de POD e PO_4^{3-} , e o PP foi a forma mais abundante. Assim como no verão, o aumento da fração de PP pode estar relacionado ao deságue do rio Preto nesse trecho do rio (55-65 km), que apesar da diluição nas concentrações de P, tem como forma predominante o PP (68%). Além disso, Brandão (2015) verificou aumento do MPS nesse trecho do rio, que pode ter contribuído para o aumento do particulado. Na foz do rio Piabanha (PB08), a fração de PP diminuiu assim como verificado para a concentração de P, e o PO_4^{3-} foi a forma predominante.

As concentrações de PP e do MPS (BRANDÃO, 2015) foram maiores no período de verão. Os impactos ecológicos devido à poluição por P dependem das condições de fluxo. Em geral, o P é sorvido sobre as partículas do solo e as maiores perdas ocorrem nos períodos de maior vazão, devido à maior disponibilidade de água para o transporte de partículas do solo nos rios. Por outro lado, durante o período de menor vazão, em um sistema dinâmico, os sedimentos finos ficam acumulados no sedimento de fundo, o que implica em concentrações menores de P nas águas fluviais (HOUSE; DENISON, 2002).

Embora esse trabalho não tenha estudado os mecanismos que controlam as concentrações de P na interface sedimento-água, a outra hipótese para a dinâmica do P no rio Piabanha, está baseada no equilíbrio dinâmico do parâmetro EPC (concentração de P no equilíbrio), que alguns estudos adotam (HOUSE; DENISON, 2002; MCDOWELL et al., 2002; BOWES et al., 2003). Para reestabelecer o equilíbrio, quando a concentração de P dissolvido é maior que o EPC, o PO_4^{3-} é adsorvido por partículas em suspensão, quando a concentração de P dissolvido é menor que o EPC, o PO_4^{3-} é liberado do sedimento para a água.

A principal fonte de P, principalmente na forma de PO_4^{3-} , para o rio Piabanha é o lançamento de esgotos, visto que a concentração mais elevada foi encontrada no ponto a jusante do centro urbano da cidade de Petrópolis. Na foz do rio Piabanha, a concentração de P é, aproximadamente, cinco vezes menor que aquela observada a jusante do perímetro urbano (~15 km).

5.7.3 Cargas de P

As cargas das formas de P, nos pontos amostrados na bacia hidrográfica do rio Piabanha, que representam o produto das concentrações pelas vazões, estão apresentadas na Tabela 19. Durante o verão, a carga de P variou de 0,04 a 514 kg P dia⁻¹ e no inverno de 0,02 a 298 kg P dia⁻¹. Observou-se que dos 19 locais de amostragem na bacia do Piabanha, a carga de P foi maior durante o verão em 90% desses locais.

Tabela 20 - Descargas das formas de P (Kg P dia⁻¹) na bacia hidrográfica do rio Piabanha durante os dois períodos de amostragem: verão (V) e inverno (I)

Rio		PO ₄ ³⁻		POD		PP		PTD		PT	
		V	I	V	I	V	I	V	I	V	I
<i>Piabanha</i>	PB01	0,01	0,01	0,02	0,00	0,00	0,01	0,04	0,01	0,04	0,02
	PB02	37,4	32,1	2,10	4,87	17,2	5,93	39,5	37,0	56,7	42,9
	PB03	73,0	91,3	36,3	64,3	65,5	7,90	109	156	175	163
	PB04	144	192	19,2	80,1	75,3	14,0	163	272	239	286
	PB06	240	87,2	65,5	74,8	208	136	305	162	514	298
	PB08	212	121	157	89,5	64,4	83,5	369	210	434	294
<i>Fagundes</i>	FG07	6,97	2,00	15,4	4,05	11,5	10,6	22,4	6,06	33,8	16,7
<i>Preto</i>	PT13	18,9	8,75	16,6	2,38	11,1	13,5	35,5	11,1	46,6	24,7
	PT12	53,9	29,6	23,8	41,1	49,4	37,3	77,6	70,7	127	108
	PT11	36,3	47,7	33,6	32,6	96,3	45,5	69,9	80,3	166	126
	PT05	40,9	28,4	42,6	16,3	86,6	95,4	83,5	44,8	170	140
	PQ16	0,15	0,03	0,12	0,02	0,06	0,00	0,27	0,05	0,33	0,05
<i>Paquequer</i>	PQ15	17,2	28,5	5,64	14,9	12,6	3,23	22,8	43,4	35,4	46,7
	PQ14	10,4	24,5	11,5	19,8	42,5	18,7	21,9	44,3	64,4	62,9
	FR18	2,23	0,66	1,20	0,27	0,56	2,72	3,42	0,93	3,98	3,65
<i>Frades</i>	FR17	8,68	2,28	4,82	1,09	22,0	8,30	13,5	3,36	35,5	11,7
	BG20	0,18	0,03	0,09	0,00	0,08	0,03	0,27	0,04	0,35	0,07
<i>Bengalas</i>	BG19	5,38	1,51	3,07	0,89	6,92	3,22	8,45	2,41	15,4	5,63
<i>Córrego Sujo</i>	CS21	1,73	0,96	1,73	0,85	3,88	1,13	3,46	1,81	7,34	2,94
<i>Paraibuna</i>	PN10	236	170	256	44,6	96,7	236	492	214	590	450
<i>Paraíba do Sul</i>	PS09	498	385	887	135	431	238	1385	517	1815	755

A Figura 39 mostra a variação das cargas de P, bem como a contribuição acumulativa de seus constituintes ao longo das áreas de drenagem dos pontos no curso do rio Piabanha durante a campanha de verão. Verificou-se um crescimento gradual da carga de P ao longo do curso do Piabanha, que além do aporte atmosférico que pode ser considerado constante por toda extensão da bacia, há um acréscimo contínuo da carga de lançamento desse elemento. No entanto, entre os pontos PB06 (1608 km²) e PB08 (2059 km²) verificou-se a diminuição da carga de P, que sugere sua remoção das águas fluviais.

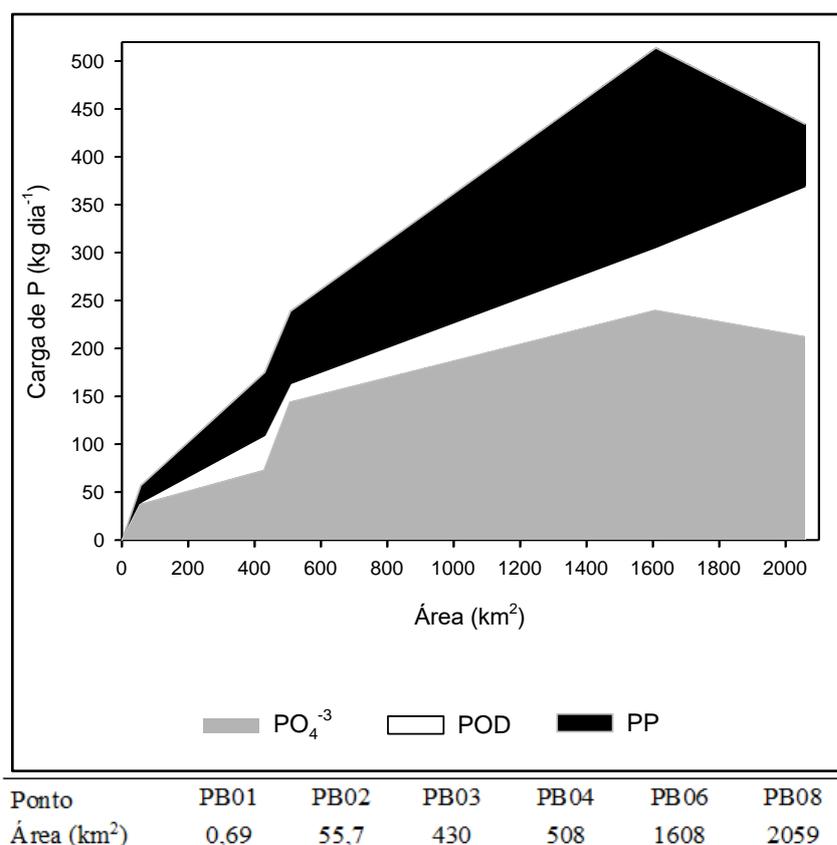


Figura 39 - Distribuição das cargas de P no rio Piabanha durante a campanha de verão.

A retenção de P nos rios ocorre como resultado da combinação de processos biogeoquímicos e físicos que removem e/ou transformam temporariamente o P permitindo a assimilação biótica e abiótica (WHITER; JARVIE, 2008). Na remoção biológica, o P é incorporado à biomassa celular devido à presença de bactérias heterotróficas, que resulta em aumento do MPS (WANG et al., 2008). Ou, o P pode ser incorporado em minerais de fosfato inorgânico especialmente Fe e Al, por precipitação, e adsorvido à superfície de minerais, que posteriormente (MAINSTONE; PARR, 2002).

A remoção do P possivelmente não esteja relacionada a processos biológicos, pois não foi reportado por Brandão (2015), aumento do MPS nesse trecho do rio. A principal hipótese é que o P pode estar adsorvido às formas inorgânicas e devido à maior densidade dessas formas, foi removido da água e depositado no sedimento de fundo. A hidrodinâmica fluvial nesse trecho final (~ 10 km de extensão) do rio Piabanha favorece a sedimentação, visto que a declividade e a turbulência nas águas são menores.

Ao longo do rio Piabanha, durante a campanha de inverno (Figura 40), o crescimento da carga de PT foi contínuo da nascente até o ponto PB06 (1608 km²). Nesse trecho final do rio Piabanha, assim como na campanha de verão, os resultados mostraram que a carga de P diminuiu, sugerindo sua remoção das águas fluviais. Além disso, o crescimento da carga de P entre os pontos PB04 (508 km²) e PB06 (1608 km²), na campanha de inverno foi menos acentuado que aquele observado na campanha de verão. Esse comportamento, possivelmente, pode ser atribuído à represa localizada nesse trecho do rio e que durante os períodos de maior vazão, as comportas são abertas para evitar cheias e durante os períodos de menor vazão isso não acontece. O represamento das águas fluviais estaria provocando a retenção de P, que resultou em ligeiro aumento da carga de P a jusante da represa.

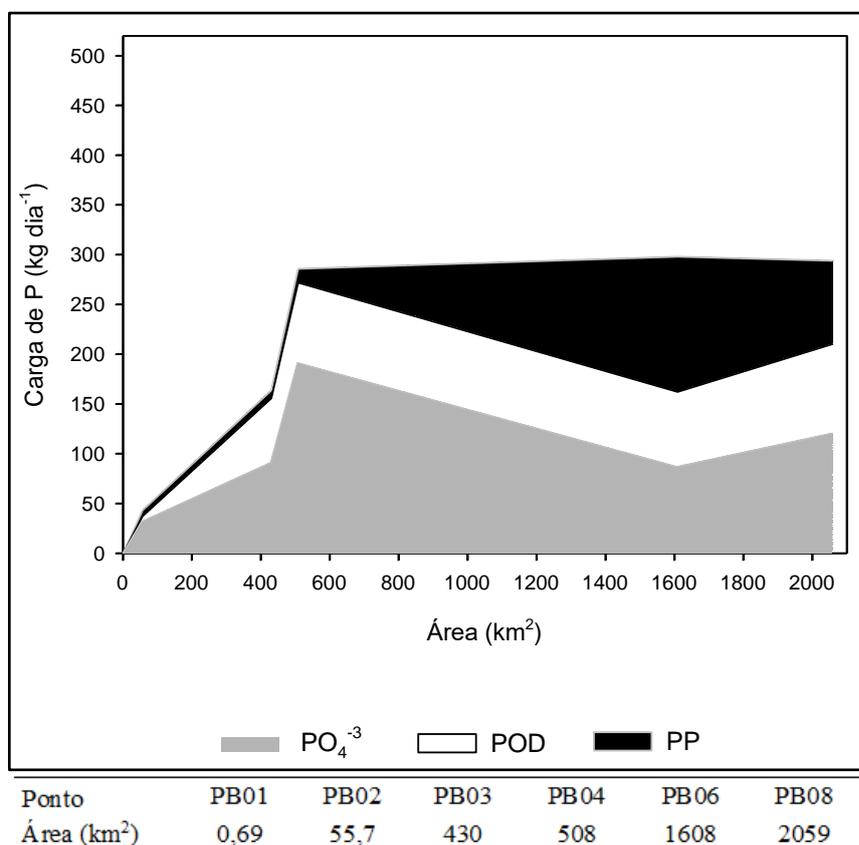


Figura 40 - Distribuição das cargas de P no rio Piabanha durante a campanha de inverno.

A carga de P no rio Paraíba do Sul, a montante da foz do rio Piabanha, foi igual 469 Mg P ano⁻¹, na foz do rio Piabanha, a carga média de P lançada à margem direita do rio Paraíba do Sul foi igual a 133 Mg P ano⁻¹, a carga média de P lançado pelo rio Paraíba do Sul à margem esquerda do rio Paraíba do Sul foi a igual a 190 Mg P ano⁻¹. Estima-se que a carga de P, a jusante do encontro desses três rios, seja na ordem de 790 Mg P ano⁻¹, e que, ao menos em parte, esse P sofrerá sedimentação ao longo do rio Paraíba do Sul até a sua foz.

5.7.4 Fluxos de massa

Os fluxos de massa anuais, normalizados pelas diferentes áreas de drenagem, das formas de P encontram-se na Tabela 20. Os fluxos de P na bacia do rio Piabanha variaram de 0,16 a 3,26 kg P ha⁻¹ ano⁻¹. Os menores fluxos foram encontrados nos pontos próximos à cabeceira dos rios, locais de pouca ou nenhuma influência antrópica. Os maiores fluxos foram observados nos trechos urbanos da bacia, onde está concentrada a maior parte da população.

Tabela 21 - Fluxos de massas anuais das formas de P (kg P ha⁻¹ ano⁻¹)

Rio		P-PO ₄ ⁻³	POD	PP	PTD	PT
Piabanha	PB01	0,05	0,07	0,03	0,13	0,16
	PB02	2,28	0,23	0,76	2,51	3,26
	PB03	0,70	0,43	0,31	1,12	1,44
	PB04	1,21	0,36	0,32	1,56	1,89
	PB06	0,37	0,16	0,39	0,53	0,92
	PB08	0,30	0,22	0,13	0,51	0,64
<i>Fagundes</i>	FG07	0,04	0,09	0,11	0,14	0,25
<i>Preto</i>	PT13	0,12	0,09	0,11	0,21	0,32
	PT12	0,19	0,15	0,20	0,34	0,53
	PT11	0,17	0,14	0,29	0,31	0,61
	PT05	0,12	0,10	0,31	0,22	0,53
<i>Paquequer</i>	PQ16	0,16	0,14	0,06	0,30	0,36
	PQ15	1,01	0,46	0,35	1,47	1,82
	PQ14	0,24	0,21	0,41	0,45	0,86
<i>Frades</i>	FR18	0,10	0,05	0,11	0,15	0,26
	FR17	0,11	0,06	0,29	0,16	0,46
<i>Bengalas</i>	BG20	0,12	0,05	0,06	0,18	0,24
	BG19	0,09	0,05	0,14	0,15	0,29
<i>Córrego sujo</i>	CS21	0,10	0,09	0,18	0,19	0,37
<i>Paraibuna</i>	PN10	0,09	0,06	0,07	0,15	0,22
<i>Paraíba do Sul</i>	PS09	0,07	0,09	0,06	0,16	0,22

A estimativa de P introduzido via efluentes domésticos foi calculada, da mesma forma como foi feita para N, contudo, a contribuição *per capita* de P é 1 g P dia⁻¹ (VON SPERLING, 1995).

O fluxo médio (verão e inverno) de P na foz do rio Paquequer (Área = 270 km²) foi aproximadamente igual a 0,86 kg P ha⁻¹ ano⁻¹. A carga de P lançada à bacia do rio Paquequer, a partir da população residente urbana no município de Teresópolis de 146.207 habitantes,

proveniente dos efluentes domésticos, foi estimada como sendo na ordem de $146 \text{ kg P dia}^{-1}$, isso representa um fluxo de $1,98 \text{ kg P ha}^{-1} \text{ ano}^{-1}$. O aporte atmosférico seria responsável por $0,27 \text{ kg N ha}^{-1} \text{ ano}^{-1}$. Para a bacia do rio Paquequer não foi estimado o fluxo de P proveniente de áreas agrícolas, por estar inserida em área predominantemente urbana. Estima-se, por diferença dos valores estimados ($2,25 \text{ kg P ha}^{-1} \text{ ano}^{-1}$) e do fluxo encontrado na foz do rio Paquequer, que cerca de 60% do P que entra na bacia esteja sendo depositado no sedimento de fundo.

Analisando a sub-bacia do rio Piabanha com característica, predominantemente, urbana (PB04), o fluxo médio encontrado nesse setor foi igual a $1,89 \text{ kg P ha}^{-1} \text{ ano}^{-1}$. A carga de P estimada para população nessa região, *ca.* 307 mil habitantes, foi igual a $307 \text{ kg P dia}^{-1}$, equivalente a $2,21 \text{ kg P ha}^{-1} \text{ ano}^{-1}$. Além da contribuição atmosférica, que seria responsável por $0,27 \text{ kg N ha}^{-1} \text{ ano}^{-1}$. Estima-se, por diferença dos valores estimados ($2,48 \text{ kg P ha}^{-1} \text{ ano}^{-1}$) e do fluxo encontrado na sub-bacia do rio Piabanha, que cerca de 24% do P que entra na bacia esteja sendo depositado no sedimento de fundo.

Quanto à área total da bacia do rio Piabanha, o fluxo médio de P encontrado na foz do rio foi igual a $0,64 \text{ kg P ha}^{-1} \text{ ano}^{-1}$. A carga de P proveniente exclusivamente do lançamento de esgotos domésticos foi calculada em $500 \text{ kg N dia}^{-1}$, representando um fluxo de $0,88 \text{ kg P ha}^{-1} \text{ ano}^{-1}$.

Para estimar a contribuição agrícola, os cálculos são análogos aqueles feitos para N. O fluxo médio de P no ponto PT13 (408 km^2), que representa todo o setor agrícola da bacia, foi de $0,32 \text{ kg P ha}^{-1} \text{ ano}^{-1}$. Estima-se que o fluxo de P atribuído ao lançamento de esgotos domésticos nesse trecho da bacia seja $0,24 \text{ kg P ha}^{-1} \text{ ano}^{-1}$. Além do fluxo atmosférico, que é de $0,27 \text{ kg P ha}^{-1} \text{ ano}^{-1}$. A soma dessas contribuições, $0,51 \text{ kg P ha}^{-1} \text{ ano}^{-1}$, excedem o valor encontrado nesse trecho da bacia. Portanto, seria inviável estimar a contribuição de P provenientes das áreas agrícolas e fechar o balanço de massa.

Estima-se, por diferença dos valores estimados para esgoto e aporte atmosférico ($1,15 \text{ kg P ha}^{-1} \text{ ano}^{-1}$) e do fluxo encontrado na bacia do rio Piabanha, que mais de 44% do P que entra na bacia esteja sendo removidos das águas superficiais e depositado no sedimento de fundo, considerando que não foi possível estimar as entradas de P via áreas agrícolas.

Muitos estudos de balanço de massa mostraram que os fluxos de P que entram nos rios não correspondem com aqueles medidos na saída. O P tende a ser mantido dentro dos sistemas fluviais, particularmente nos períodos de menor vazão, ou seja, em momentos de maior risco de eutrofização (WITHERS; JARVIE, 2008).

Comparou-se o fluxo de P nos três rios na foz da bacia, no rio Piabanha (PB08), cuja área de drenagem é igual a 2059 km², o fluxo foi igual a 0,64 kg P ha⁻¹ ano⁻¹, na foz do rio Paraibuna (PN10), o fluxo médio de P foi igual a 0,22 kg P ha⁻¹ ano⁻¹, no rio Paraíba do Sul (PS09), onde a área de drenagem é 21600 km², à montante do encontro desses rios, o fluxo médio de P foi igual a 0,22 kg P ha⁻¹ ano⁻¹.

6 CONCLUSÃO

Os resultados indicaram que a bacia hidrográfica do rio Piabanha encontra-se bastante impactada, e que estes impactos estão relacionados, principalmente, à precária infraestrutura relacionada principalmente à coleta e tratamento de esgotos nos municípios pertencentes à bacia e, com menos intensidade, às atividades agrícolas.

- Os maiores valores dos parâmetros químicos (condutividade elétrica e concentrações de N e P) foram verificados nas áreas urbanas, seguidos das áreas agrícolas e os menores valores foram verificados nas áreas de cabeceira, com cobertura de floresta nativa.
- Verificou-se nas áreas de cabeceira (com cobertura de floresta nativa) que o NOD foi a forma predominante de N, e o PO_4^{3-} foi a forma predominante de P. Nas áreas urbanas, NH_4^+ e PO_4^{3-} foram as formas predominantes de N e P, respectivamente. Nas áreas agrícolas, NO_3^- e PP foram as formas predominantes de N e P, respectivamente.
- As elevadas concentrações de NH_4^+ e PO_4^{3-} nas áreas urbanas do rio Piabanha são um forte indicativo de descarga de esgoto domésticos.
- A diminuição das concentrações de NH_4^+ e aumento das concentrações de NO_3^- no curso do rio Piabanha, a jusante do centro urbano, indicam o processo de nitrificação. E o aumento gradual da contribuição de NP para as formas de N no rio Piabanha, sugere que este aumento esteja relacionado à hidrodinâmica de autodepuração semelhante à de um reator de um tanque de aeração de uma estação de tratamento de esgoto de lodos ativados. Visto que, parte do NH_4^+ que entra via esgoto pode estar sendo incorporado à biomassa de organismos favorecendo sua permanência em suspensão.
- As cargas de N no rio Paraíba do Sul, a jusante da confluência dos três rios (23,9 Gg N ano⁻¹) e próximo à sua foz (26,0 Gg N ano⁻¹), sugerem que existem processos eficientes causando uma perda líquida de N ou retenção ao longo do rio Paraíba do Sul, através de processos ainda não identificados. Estes mecanismos poderiam remover o N por processo de desnitrificação, que reduz o NO_3^- em N_2 . Ou por armazenamento e/ou transporte de N em outro reservatório ambiental (solo, água subterrânea), ou represas localizadas em regiões a montante das estações de amostragem utilizadas, favorecendo a sedimentação de material particulado transportados e a metabolização da matéria orgânica.
- A diminuição da carga de P no trecho final do rio Piabanha, sugeri sua remoção das águas fluviais, favorecido pela hidrodinâmica fluvial (declividade e a turbulência nas águas são

menores). A principal hipótese é que o P pode estar adsorvido às formas inorgânicas e devido à maior densidade dessas formas, foi removido da água e depositado no sedimento de fundo.

- A deposição atmosférica representa uma fonte natural de N para os ecossistemas fluviais e seria responsável por 31% do aporte de N na bacia do rio Piabanha. No entanto, as fontes antrópicas têm papel fundamental como meio de entrada das formas de N. Para a bacia desse estudo, a aplicação de fertilizantes seria responsável por cerca de 15% do N, e o lançamento de esgoto doméstico, que contabilizou 43% do N, parece ser uma das principais fontes de N para esses rios.
- Os valores estimados de fluxo de P para a população e a deposição atmosférica foram maiores que os fluxos encontrados nas sub-bacias e na bacia do rio Piabanha. Estima-se que mais de 44% do P que entra na bacia esteja sendo removido das águas superficiais e depositado no sedimento de fundo, considerando que não foi possível estimar as entradas de P via áreas agrícolas.

7 REFERÊNCIAS

- ALVIM, R. B.; DE MELLO, W. Z.; SILVEIRA, C. S.; KLIGERMAN, D. C.; RIBEIRO, R. P. Emissões de óxido nitroso em águas fluviais não poluídas e poluídas da Bacia do Rio Paquequer (Teresópolis, Rio de Janeiro). **Eng. Sanit. Ambient.**, v. 19, n. 4, 2014. doi.org/10.1590/S1413-41522014019000000761.
- ANDRADE, T. M. B. et al. Dynamics of dissolved forms of carbon and inorganic nitrogen in small watersheds of the coastal atlantic forest in southeast Brazil. **Water Air Soil Pollution**, v. 214, p. 393 – 408, 2011.
- AMEEL, J. J.; AXLER, R. P.; OWEN, C. J. Persulfate Digestion For Determination Of Total Nitrogen And Phosphorus In Low-Nutrient Waters. **American Environmental Laboratory**, v. 10, p. 7-10, 1993.
- BARTOLI, M.; RACCHETTI, E.; DELCONTE, C. A.; SACCHI, E.; SOANA, E.; LAINI, A.; LONGHI, D.; VIAROLI, P. Nitrogen balance and fate in a heavily impacted watershed (Oglio River, Northern Italy): in quest of the missing sources and sinks. **Biogeosciences**, v. 9, p. 361–373, 2012. doi:10.5194/bg-9-361-2012.
- BERBEL, G. B. B.; FAVARO, D. I. T.; BRAGA, E. S. Impact of harbour, industry and sewage on the phosphorus geochemistry of a subtropical estuary in Brazil. **Marine Pollution Bulletin**, v. 93, p. 44–52, 2015. doi.org/10.1016/j.marpolbul.2015.02.016.
- BERNAT, K.; KULIKOWSKA, D.; ZIELINSKA, M.; CYDZIK-KWIATKOWSKA, A.; WOJNOWSKA-BARBLA, I. Nitrogen removal from wastewater with a low COD/N ratio at a low oxygen concentration. **Bioresource Technology**, v. 102, p. 4913–4916, 2011. doi:10.1016/j.biortech.2010.12.116
- BIGGS, T. W.; DUNNE, T.; MARTINELLI, L. A. Natural controls and human impacts on stream nutrient concentrations in a deforested region of the Brazilian Amazon basin. **Biogeochemistry**, v. 68, n. 2, p. 227-257, 2004.
- BILLEN, G.; LANCELOT, C.; MEYBECK, M. N, P, and Si retention along the aquatic continuum from land to ocean. In: MANTOURA, R. F. C.; MARTIN, J. M.; WOLLAST, R. (Eds.). **Ocean Margin Processes in Global Change**. Chichester: John Wiley & Sons, 1991. p. 19–44.
- BORBOR-CORDOVA, M. J.; BOYER, E. W.; MCDOWELL, W. H.; HALL, C. A. Nitrogen and phosphorus budgets for a tropical watershed impacted by agricultural land use: Guayas, Ecuador. **Biogeochemistry**, v. 79, p. 135–161, 2006. doi: 10.1007/s10533-006-9009-7.
- BOTTIN, J.; DAL MAGRO, J.; SOUZA-FRANCO, G. M.; MOCELIN, D. J. C. Avaliação limnológica da microbacia do lajeado passo dos índios, Chapecó, SC. **O Biológico**, v. 69, n. 1, p. 31-39, 2007.

BOYER, E. W.; GOODALE, C. L.; JAWORSKI, N. A.; HOWARTH, R. W. Anthropogenic nitrogen sources and relationships to riverine nitrogen export in the northeastern USA. **Biogeochemistry**, v. 57/58, p. 137–169, 2002.

BOWES, M. J.; HOUSE, W. A.; HODGKINSON, R. A. Phosphorus dynamics along a river continuum. **The Science of the Total Environment**, v. 313, p. 199–212, 2003. doi:10.1016/S0048-9697(03)00260-2

BRANDÃO, V. S. **Geoquímica das áreas fontes e dos sedimentos em suspensão na bacia do rio Piabanha – RJ**. Niterói, 2015. 115 f. Dissertação (Mestrado em Geociências – Geoquímica Ambiental) – Instituto de Química, Universidade Federal Fluminense, Niterói, 2015.

BRUM, L. B. **O uso da água pela agricultura irrigada na região serrada do Rio de Janeiro: Bacia do Córrego Sujo – Teresópolis**. Rio de Janeiro, 2010. 92 f. Dissertação (Mestrado em Geografia) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2010.

BUSTAMANTE, M. M. C.; MARTINELLI, L. A.; PEREZ, T.; RASSE, R.; OMETTO, J. P. H. B.; PACHECI, F. S.; LINS, S. R. M.; MARQUINA, S. Nitrogen management challenges in major watersheds of South America. **Environmental Research Letters**, v. 10, n. 6, 2015.

CARMOUZE, J. P. **O metabolismo dos ecossistemas aquáticos - Fundamentos teóricos, métodos de estudo e análises químicas**. São Paulo: Editora FAPESP, 1994. 253 p.

COSTA, C. M. P. C. **Fluxos hidrogeoquímicos da bacia do rio Campo Belo (Itatiaia, RJ) na estação das chuvas**. Niterói, 1997. 135 f. Dissertação (Mestrado em Geociências – Geoquímica Ambiental) – Instituto de Química, Universidade Federal Fluminense, Niterói, 1997.

COSTA, V. S. L. **Avaliação de efeito tóxico utilizando o método respirométrico em processos de lodos ativados**. Rio de Janeiro, 2009. 139 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) – Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2009.

COMPANHIA DE PESQUISA DE RECURSOS MINERAIS - CPRM. **Programa Geologia do Brasil – Folha Rio de Janeiro**. [S.l.]: CPRM, 2001.

COMPANHIA DE PESQUISA DE RECURSOS MINERAIS - CPRM. **Geologia e recursos minerais da folha Baía de Guanabara, SF-23-Z-B-IV**: Escala 1:100.000 Estado do Rio de Janeiro. Belo Horizonte: CPRM, 2012a.

COMPANHIA DE PESQUISA DE RECURSOS MINERAIS - CPRM. **Geologia e recursos minerais da folha Três Rios, SF.23-Z-B-I**: Escala 1:100.000 Estado do Rio De Janeiro. Belo Horizonte: CPRM, 2012b.

COMPANHIA DE PESQUISA DE RECURSOS MINERAIS – CPRM. **Geologia e recursos minerais da folha Nova Friburgo, SF.23-Z-B-II**: Escala 1:100.000 Estado do Rio De Janeiro. Belo Horizonte: CPRM, 2012.

DA COSTA, Amanda Cristine Santos. **Resultados de Sódio (ICP)** [mensagem pessoal]. Mensagem recebida por <renatabalvim@gmail.com> em 12 maio de 2016.

DE MELLO, W. Z. Precipitation chemistry in the coast of the Metropolitan Region of Rio de Janeiro, Brazil. **Environmental Pollution**, v. 114, n. 2, p. 235-242, 2001.

DE MELLO, W. Z.; ALMEIDA, M. D. Rainwater chemistry at the summit and southern flank of the Itatiaia massif, Southeastern Brazil. **Environmental Pollution**, v. 129, n. 1, p. 63-68, 2004.

DE PAULA, F. C. F.; LACERDA, L. D.; MARINS, R. V.; AGUIAR, J. E.; OVALLE, A. R. C.; FALCÃO FILHO, A. T. Emissões naturais e antrópicas de metais e nutrientes para a bacia inferior do rio De Contas, Bahia. **Química Nova**, v. 33, n. 1, p. 70-75, 2010.

DE PAULA, T. P. **Diagnóstico e modelagem matemática da qualidade da água em trecho do rio Piabanha/RJ**. Rio de Janeiro, 2011. 256 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2011.

DE SOUZA, P. A. **Deposições atmosféricas de nitrogênio em áreas costeiras e montanhosas cobertas por Floresta Atlântica no Sudeste do Brasil**. Niterói, 2013. 202 f. Tese (Doutorado em Geociências – Geoquímica Ambiental) – Instituto de Química, Universidade Federal Fluminense, Niterói, 2013.

DE SOUZA, P. A.; PONETTE-GONZÁLEZ, A. G.; DE MELLO, W. Z.; WEATHERS, K. C.; SANTOS, I. A. Atmospheric organic and inorganic nitrogen inputs to coastal urban and montane Atlantic Forest sites in southeastern Brazil. **Atmospheric Research** (Print), v. 160, p. 126-137, 2015.

DOWNING, J. A.; MCCLAIN, M.; TWILLEY, R.; MELACK, J. M.; ELSER, J.; RABALAIS, N. N. The impact of accelerating land use change on the N-cycle of tropical aquatic ecosystems: current conditions and projected changes. **Biogeochemistry**, v. 46, p. 109–148, 1999.

DUNNE, T. **Field studies of hillslope flow processes**. Chichester: Hillslope Hydrology, Wiley, 1978. p. 227–293.

EATON, A. D.; CLESCERI, L. S.; GREENBERG, A. E. Standard methods for the examination of water and wastewater. **Am.Publ.Health. Ass.**, p. 106-114, 1995.

ESTEVEZ, F. A. **Fundamentos de limnologia**. Rio de Janeiro: Interciência, 1998. 602 p.

FUNDAÇÃO INSTITUTO DE DESENVOLVIMENTO ECONÔMICO E SOCIAL DO RIO DE JANEIRO - FIDERJ. **Indicadores Climatológicos do Estado do Rio de Janeiro**. Rio de Janeiro: Governadoria do Estado do Rio de Janeiro, Secretaria de Planejamento e Coordenação Geral (SECPLAN), Fundação Instituto de Desenvolvimento Econômico e Social do Rio de Janeiro, 1978. 156 p. (Sistemas de Informação para o Planejamento Estadual - SIPE).

FIGUEIREDO, R. de O.; OVALLE, A. R. C.; REZENDE, C. E. de.; MARTINELLI, L. A. Carbon and Nitrogen in the Lower Basin of the Paraíba do Sul River, Southeastern Brazil: Element fluxes and biogeochemical processes. **Ambi-Agua**, Taubaté, v. 6, n. 2, p. 7-37, 2011.

FILOSO, S.; WILLIAMS, M. R.; MELACK, J. M. Composition and deposition of throughfall in a flooded forest archipelago (Negro River, Brazil). **Biogeochemistry**, v. 45, p. 169–195, 1999.

FILOSO, S.; MARTINELLI, L. A.; WILLIAMS, M. R.; LARA L. B.; KRUSCHE A.; BALLESTER, M. V.; VICTORIA, R. L.; CAMARGO, P. B. Land use and nitrogen export in the Piracicaba River basin, Southeast Brazil. **Biogeochemistry**, v. 65, p. 275–294, 2003.

FILOSO, S.; MARTINELLI, L. A.; HOWARTH, R. W.; BOYER, E. W.; DENTENER, F. Human activities changing the nitrogen cycle in Brazil. **Biogeochemistry**, v. 79, p. 61–79, 2006.

FOHRER, N.; HAVERKAMP, S.; ECKHARDT, K.; FREDE, G. Hydrologic response to land use changes on the catchment scale. **Phys. Chem. Earth**, v. 26, p. 577–682, 2001.

FOX, L. E. A model for inorganic control of phosphate concentrations in river waters. **Geochim. Cosmochim. Acta**, v. 53, p. 417–428, 1989.

GALLOWAY, J. N. et al. Nitrogen cycles: past, present, and future. **Biogeochemistry**, v. 70, p. 153–226, 2004.

GALLOWAY, J. N. et al. The Nitrogen Cascade. **BioScience**, v. 53, n. 4, p. 341–356, 2003.

GALLOWAY, J. N. et al. Transformation of the nitrogen cycle: recent trends, questions, and potential solutions. **Science**, v. 320, p. 889–892, 2008.

GARNIER, J.; BRON, A. L. C.; TALLEC, G. L.; BILLEN, G.; SEBILO, M.; MARTINEZ, A. Nitrogen behaviour and nitrous oxide emission in the tidal Seine River estuary (France) as influenced by human activities in the upstream watershed. **Biogeochemistry**, v. 77, p. 305–326, 2006. doi 10.1007/s10533-005-0544-4.

GIBSON, C. E.; WU, Y.; PINKERTON, D. Substance budgets of an upland catchment: the significance of atmospheric phosphorus inputs. **Freshwater Biol.**, v. 33, p. 385–392, 1995. doi: 10.1111/j.1365-2427.1995.tb00400.x.

GONÇALVES, R. C. **Modelagem hidrológica do tipo chuva-vazão via SMAP e TOPMODEL - estudo de caso bacia do rio Piabanha**. Rio de Janeiro, 2008. 173 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2008.

GRAVELLE, J. A.; ICE, G.; LINK, T. E.; COOK, D. L. Nutrient concentration dynamics in an inland Pacific Northwest watershed before and after timber harvest. **Forest Ecology and Management**, v. 257, p. 1663–1675, 2009.

GROFFMAN, P. M.; LAW, N. L.; BELT, K. T.; BAND, L. E.; FISHER, G. T. Nitrogen Fluxes and Retention in Urban Watershed Ecosystems. **Ecosystems**, v. 7, n. 4, p. 393–403, 2004.

GRASSHOFF, K. M.; EHRHARDT, K.; KREMLING, K. **Methods of seawater analysis**. 2nd ed. Deerfield Beach, Florida: Verlag Chemie, 1983.

HINDI, E. C.; ROSA FILHO, E. F.; BITTEENCOURT, A. V. L.; GIUSTI, D. A. Determinação de descarga de rios por diluição de cloreto de sódio (método de integração). **Boletim Paranaense de Geociências**, Curitiba, PR, v. 46, 1998.

HYNES, H. B. N. **The ecology of running waters**. Liverpool: University Press, 1970. 555 p.

HOWARTH, R. W. et al. Regional nitrogen budgets and riverine N & P fluxes for the drainages to the North Atlantic Ocean: Natural and human influences. **Biogeochemistry**, v. 35, p. 181–226, 1996.

HOUSE, W. A.; DENISON, F. H. Exchange of Inorganic Phosphate between River Waters and Bed-Sediments. **Environ. Sci. Technol.**, v. 36, p. 4295-4301, 2002.

HUTZINGER, O. **The Handbook of Environmental Chemistry – The Natural Environmental and the Biogeo-chemical Cycles**. Berlin: Springer-Verlag; New York: Heidelberg, 1982. v. 1, part B.

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA - IBGE. **Pesquisa Nacional de Saneamento Básico – PNSB 2008**. Rio de Janeiro, 2010. Disponível em: <http://www.ibge.gov.br/home/estatistica/populacao/condicaoodevida/pnsb2008/PNSB_2008.pdf>. Acesso em: 13 dez. 2011.

INSTITUTO ESTADUAL DO AMBIENTE – INEA. **Estudos de Geoprocessamento e ambientais**. Rio de Janeiro, 2014.

JORDAN, T. E. J.; CORRELL, D. L.; WELLER, D. E. Relating nutrient discharges from watersheds to land use and stream flow variability. **Water Resources Research**, v. 33, n. 11, p. 2579–2590, 1997.

KRAPIVIN, V. F.; VAROTSOS, C. A. **Biogeochemical Cycles in Globalization and Sustainable Development**. Chichester, UK: Praxis Publishing, 2008. 562 p. (Springer Praxis Book).

KROEZE, C.; SEITZINGER, S. P. Nitrogen inputs to rivers, estuaries and continental shelves and related nitrous oxide emissions in 1990 and 2050: a global model. **Nutrient Cycling Agroecosyst**, v. 52, p. 195–212, 1998.

LARA, L. B. S. L.; ARTAXO, P.; MARTINELLI, L. A.; 628 VICTORIA, R. L.; CAMARGO, P. B.; KRUSCHE, A.; AYERS, G. P.; FERRAZ, E. S. B.; BALLESTER, M. V. Chemical composition of rainwater and anthropogenic 631 influences in the Piracicaba River Basin, Southeast Brazil. **Atmospheric Environment**, v. 35, n. 29, p. 4937-4945, 2001.

LEWIS, W. M.; MELACK, J. M.; MCDOWELL, W. H.; MCCLAIN, M.; RICHEY, J. E. Nitrogen yields from undisturbed watersheds in the Americas. **Biogeochemistry**, v. 46, p. 149–62, 1999.

LIKENS, G. E. **Some perspectives of the major biogeochemical cycles**. New York: John Wiley & Sons, 1981.

LOU, R. F. **Modelagem hidrológica chuva-vazão e hidrodinâmica aplicada na bacia experimental do rio Piabanha/RJ**. Rio de Janeiro, 2010. 190 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2010.

MAINSTONE, C. P.; PARR, W. Phosphorus in rivers - ecology and management. **The Science of the Total Environment**, v. 282-283, p. 25-47, 2002.

MAHOWALD, N.; JICKELLS, T. D.; BAKER, A. R.; ARTAXO, P.; BENITEZ-NELSON, C. R.; BERGAMETTI, G.; BOND, T. C.; CHEN, Y.; COHEN, D. D.; HERUT, B.; KUBILAY, N.; LOSNO, R.; LUO, C.; MAENHAUT, W.; MCGEE, K. A.; OKIN, G. S.; SIEFERT, R. L.; TSUKUDA, S. Global distribution of atmospheric phosphorus sources, concentrations and deposition rates, and anthropogenic impacts. **Global Biogeochem. Cycles**, v. 22, 2008. doi: 10.1029/2008gb003240.

MARTINELLI, L. A. Os caminhos do Nitrogênio – do fertilizante ao poluente. **Informações Agrônomicas**, n. 118, p. 6-10, jun. 2007. Disponível em: <[http://www.ipni.net/publication/ia-brasil.nsf/0/1CA52B5C86392D5D83257AA10060F4B3/\\$FILE/Page6-10-118.pdf](http://www.ipni.net/publication/ia-brasil.nsf/0/1CA52B5C86392D5D83257AA10060F4B3/$FILE/Page6-10-118.pdf)>. Acesso em: 17 ago. 2011.

MARTINELLI, L. A.; KRUSCHE, A. V.; VICTORIA, R. L.; DE CAMARGO, P. B.; BERNARDES, M.; FERRAZ, E. S. Effects of sewage on the chemical composition of Piracicaba River, Brazil. **Water Air Soil Pollution**, v. 110, p. 67–79, 1999.

MARTINELLI, L. A.; HOWARTH, R. W.; CUEVAS, E.; FILOSO, S.; AUSTIN, A.; LARA, L. B. S. L.; MEDINA, E. Sources of reactive nitrogen affecting ecosystems in Latin America and the Caribbean: current trends and future perspectives. **Biochemistry**, v. 79, p. 3–24, 2006.

MARTINELLI, L. A.; COLLETA, L. D.; RAVAGNANI, E. C.; CAMARGO, P. B.; OMETTO, J. P. H. B.; FILOSO, S.; VICTORIA, R. L. Dissolved nitrogen in rivers: comparing pristine and impacted regions of Brazil. **Brazilian Journal of Biology**, v. 70, n. 3, p. 709–722, 2010.

MATSON, P. A.; MCDOWELL, W. H.; TOWNSEND, A. R.; VITOUSEK, P. M. The globalization of N deposition: ecosystem consequences in tropical environments. **Biogeochemistry**, v. 46, n. 1/3, p. 67–83, 1999.

MCDOWELL, R. W.; SHARPLEY, A. N.; CHALMERS, A. T. Land use and flow regime effects on phosphorus chemical dynamics in the fluvial sediment of the Winooski River, Vermont. **Ecological Engineering**, v. 18, p. 477–487, 2002.

MEISSNER, R.; SEEGER, J.; RUPP, H.; BALLA, H. Measuring and estimating the impact of agricultural land use changes on water quality. **Water Science and Technology**, v. 40, n. 2, p. 1-110, 1999.

MEYBECK, M. Carbon, nitrogen, and phosphorus transport by world rivers. **Amer. J. Sci.**, v. 282, p. 401-50, 1982.

MEYBECK, M.; HELMER, R. **An introduction to water quality in Chapman, D. Water quality assessment**. Cambridge: University Press, 1992. 585 p.

MOSIER, A. R. Environmental challenges associated with needed increases in global nitrogen fixation. **Nutrient Cycling in Agroecosystems**, v. 63, n. 2/3, p. 101–116, 2002.

NEILL, C.; DEEGAN, L. A.; THOMAS, S. M.; CERRI, C. C. Deforestation for pasture alters nitrogen and phosphorus in soil solution and streamwater of small Amazonian watersheds. **Ecolog. Applic.**, v. 11, p. 1817-1828, 2001.

NOVOTNY, V.; OLEM, H. **Handbook of non-point pollution: sources and management**. New York: Van Nostrand-Reinhold, 1993. 1054 p.

OLIVEIRA, E. S. **Indicadores Geoambientais de Qualidade das Águas da Bacia do Córrego Sujo, Médio Vale do Rio Paraíba do Sul, Teresópolis (RJ)**. Niterói, 2007. 150 f. Tese (Doutorado em Geociências – Geoquímica Ambiental) – Instituto de Química, Universidade Federal Fluminense, Niterói, 2007.

OLIVEIRA, S. M. A. C.; VON SPERLING, M. Avaliação de 166 ETES em operação no país, compreendendo diversas tecnologias. Parte 1 – Análise de desempenho. **Eng. Sanit. Ambient.**, v. 10, p. 347-357, 2005.

PAGLIOSA, P. R.; FONSECA, A.; BOSQUILHA, G. E.; BRAGA, E. S.; BARBOSA, F. A. R. Phosphorus dynamics in water and sediments in urbanized and non-urbanized rivers in Southern Brazil. **Marine Pollution Bulletin**, v. 50, p. 965–974, 2005.

PANAGOULIAS, T. I. **Hidrogeoquímica das águas superficiais da Bacia do Rio Soberbo, Parque Nacional da Serra dos Órgãos - Guapimirim/RJ**. Niterói, 2000. 63 f. Dissertação (Mestrado em Geociências – Geoquímica Ambiental) – Instituto de Química, Universidade Federal Fluminense, Niterói, 2000.

PAULA FILHO, F. J.; DE MOURA, M. C. S.; MARINS, R. V. Fracionamento Geoquímico do Fósforo em Água e Sedimentos do Rio Corrente, Bacia hidrográfica do Parnaíba/PI. **Rev. Virtual Quim.**, v. 4, n. 6, p. 623-640, 2012.

PEKARÓVÁ, P.; PEKÁR, J. The impact of land use on stream water quality in Slovakia. **Journal of Hydrology**, Amsterdam, v. 180, n. 1-4, p. 333-350, 1996.

PELLERIN, B. A.; WOLLHEIM, W. M.; HOPKINSON, C. S.; MC DOWELL, W. H.; WILLIAMS, M. R.; VOROSMARTY, C. J.; DALEY, M. L. Role of wetlands and developed land use on dissolved organic nitrogen concentrations and ON/TDN in northeastern US rivers and streams. **Limnology and Oceanography**, Lawrence, v. 49, n. 4, p. 910-918, 2004.

PERAKIS, S. S.; HEDIN, L. O. Nitrogen loss from unpolluted South American forests mainly via dissolved organic compounds. **Nature**, n. 415, p. 416-419, 2002. doi:10.1038/415416^a.

PERRY, I. G. **Fluxos de óxido nitroso e potenciais fatores ambientais de controle em uma floresta Tropical Pluvial Atlântica na Serra do Mar**. Niterói, 2011. 111 f. Tese (Doutorado em Geociências – Geoquímica Ambiental) – Instituto de Química, Universidade Federal Fluminense, Niterói, 2011.

PERRY, J.; VANDERKLEIN, E. **Water quality: management of a natural resource**. USA: Blackwell Science, 1996. 639 p.

PETERSON, B. J. et al. Control of Nitrogen Export From Watersheds by Headwater Streams. **Science**, v. 292, p. 86-88, 2001.

PHOENIX, G. K.; KEVIN HICKS, W.; CINDERBY, S.; KUYLENSTIERNA, J. C. I.; STOCK, W. D.; DENTENER, F. J.; GILLER, K. E.; AUSTIN, A. T.; LEFROY, R. D. B.; GIMENO, B. S.; ASHMORE, M. R.; INESON, P. Atmospheric nitrogen deposition in world biodiversity hotspots: the need for a greater global perspective in assessing N deposition impacts. **Global Change Biology**, v. 12, n. 3, p. 470-476, 2006.

PIETERSE, N. M.; BLEUTEN, W.; JØRGENSEN, S. E. Contribution of point sources and diffuse sources to nitrogen and phosphorus loads in lowland river tributaries. **Journal of Hydrology**, v. 271, n. 1-4, p. 213-225, 2003.

PORTO, L. L. R.; SILVA, M. R.; ZAHED, F. K. **Medição de Vazão e Curva-chave**. São Paulo: Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, Departamento de Eng. Hidráulica e Sanitária, 2001. 34 p.

QUEIROZ, L. A. V.; SILVEIRA, C. S.; DE MELLO, W. Z.; ALVIM, R. B.; VIEIRA, M. D. Hidrogeoquímica e poluição das águas fluviais da bacia do rio Paquequer, Teresópolis (RJ). **Geociências**, São Paulo, v. 31, p. 610-627, 2012.

PROJETO RADAMBRASIL. **Folhas SF. 23/24, Rio de Janeiro/Vitória**: geologia, geomorfologia, pedologia, vegetação, uso potencial da terra. Rio de Janeiro: O Projeto, 1983. 775 p. (Levantamento de Recursos Naturais do Brasil, v. 32).

RIBEIRO, R. P.; ALVIM, R. B.; ANDRADE, S. A.; ALMEIDA, P. A.; KLIGERMAN, D. C.; OLIVEIRA, J. L. M.; MELLO, W. Z. Controlling factors of nitrous oxide emissions from a conventional activated sludge wastewater treatment plant. **Engevista**, Niterói, v. 17, n. 3, p. 375-384, 2015.

ROCHA-SILVA, A. **Fluxos de N e P orgânicos e inorgânicos e íons majoritários no baixo curso do rio Campo Belo, Itatiaia, RJ**. Niterói, 2005. 123 f. Dissertação (Mestrado em Geociências – Geoquímica Ambiental) – Instituto de Química, Universidade Federal Fluminense, Niterói, 2005.

RODRIGUES, R. A. R.; MELLO, X. Z.; SOUZA, P. A. 678 Aporte atmosférico de amônio, nitrato e sulfato em área de 679 Floresta Ombrófila Densa Montana na Serra dos Órgãos, 680 RJ. **Química Nova**, v. 30, n. 8, p. 1842-1848, 2007.

ROSÁRIO, L. S. **Análise das áreas de proteção permanente com suporte de Geotecnologias face a possíveis alterações no Código Florestal Brasileiro – Estudo de caso**: bacia do rio Piabanha (RJ). Rio de Janeiro, 2013. 146 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2013.

SANTOS, M. L. S.; MUNIZ, K.; FEITOSA, F. A. N.; NETO, B. B. Estudo das diferentes formas de fósforo nas águas da plataforma continental do Amazonas. **Química Nova**, v. 30, n. 3, p. 569-573, 2007.

SCOTT, R. C.; JUHASZ, G.; NEUFELD, T. P. Supplemental Data. **Current Biology**, v. 17, n. 1, 2007.

SCHLESINGER, W. H. **Biogeochemistry**: An analysis of global change. 2nd ed. [S.l.]: Academic Press, 1997.

SCUDLARK, J. R.; RUSSELL, K. M.; GALLOWAY, J. N.; CHURCH, T. M.; KEENE, W. C. Organic nitrogen in precipitation at the mid – Atlantic US coast – Methods evaluation and preliminary measurements. **Atmospheric Environment**, Oxford, v. 32, p. 1719-1728, 1998.

SEITZINGER, S. P.; KROEZE, C.; STYLES, R. V. Global distribution of N₂O emissions from aquatic systems: Natural emissions and anthropogenic effects. **Global Change Science**, v. 2, 2000.

SEITZINGER, S. P.; MAYORGA, E.; BOUWMAN, A. F.; KROEZE, C.; BEUSEN, A. H. W.; BILLEN, G.; VAN DRECHT, G.; DUMONT, E.; FEKETE, B. M.; GARNIER, J.; HARRISON, J. A. Global river nutrient export: A scenario analysis of past and future trends. **Global Biogeochemical Cycles**, v. 24, GB0A08, 2010. doi:10.1029/2009GB003587.

SHARPLEY, A. N. Agricultural phosphorus water quality and poultry production. Are they compatible? **Poult Sci.**, n. 78, p. 660-73, 1999.

SILVA, M. A. L.; CALASANS, C. F.; OVALLE, A. R. C.; REZENDE, C. E. Dissolved Nitrogen and Phosphorus Dynamics in the Lower Portion of the Paraíba do Sul River, Campos dos Goytacazes, RJ, Brazil. **Brazilian Archives of Biology and Technology**, v. 44, n. 4, p. 365–371, 2001.

SOUZA, W. F. L.; KNOPPERS, B.; BALZER, W.; LEIPE, T. Geoquímica e fluxos de nutrientes, ferro e manganês para a costa leste do Brasil. **Geochimica Brasiliensis**, v. 17, p. 1300–144, 2003.

STEVENS, C. J.; DISE, N. B.; MOUNTFORD, J. O.; GOWING, D. J. Impact of Nitrogen Deposition on the Species Richness of Grasslands. **Science**, v. 303, n. 5665, p. 1876-1879, 2004. doi: 10.1126/science.1094678.

SUBRAMANIAN, V. Nitrogen transport by rivers of south Asia. **Current Science**, v. 94, n. 11, p. 1413-1418, 2008

TIPPING, E.; BENHAM, S.; BOYLE, J. F.; CROW, P.; DAVIES, J.; FISCHER, U.; GUYATT, H.; HELLIWELL, H.; JACKSON-BLAKE, L.; LAWLOR, A. J.; MONTEITH, D. T.; ROWE, E. C.; TOBERMAN, H. Atmospheric deposition of phosphorus to land and freshwater. **Environ. Sci., Processes Impacts**, v. 16, p. 1608–1617, 2014. doi: 10.1039/c3em00641g.

TSUKUDA, S.; SUGIYAMA, M.; HARITA, Y.; NISHIMURA, K. Atmospheric Phosphorus Deposition in Ashiu, Central Japan – Source Apportionment for the Estimation of True Input to a Terrestrial Ecosystem. **Biogeochemistry**, v. 77, p. 117–138, 2006.

TUCCI, C. E. **Apreciação do plano nacional de recursos hídricos e visão prospectiva dos programas e ações**. Brasília: ANA, 2001. 53 p. (Documento de apoio às ações de planejamento da Agência Nacional de Águas).

TUCCI, C. E. M. **Hidrologia**: ciência e aplicação. 2. ed. Porto Alegre: ABRH/Editora da UFRGS, 1997. (Col. ABRH de Recursos Hídricos, v. 4).

TUNDISI, J. E. M. **Indicadores da qualidade da bacia hidrográfica para gestão integrada dos recursos hídricos**. Estudo de caso: Bacia hidrográfica do Médio Tocantins. São Carlos, 2006. 153 f. Tese (Doutorado) – Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, São Paulo, 2006.

UNITED STATES DEPARTMENT OF AGRICULTURE. **Stream corridor restoration**: principles, processes, and practices. [Washington, D.C.]: U. S. Natural Resources Conservation Service, 2001. Disponível em: <http://www.nrcs.usda.gov/Internet/FSE_DOCUMENTS/stelprdb1044650.pdf>. Acesso em: 6 abril 2016.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY – U.S. EPA. **Methane and Nitrous Oxide Emissions From Natural Sources**. Pennsylvania Ave., N.W; Washington, DC: Office of Atmospheric Programs (6207J), April 2010.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY – U.S. EPA. **Human Alteration of the Global Nitrogen Cycle: Causes and Consequences**. Washington, DC.: Ecological Society of America, 1997. Disponível em: <<http://www.epa.gov/owow/watershed/wacademy/acad2000/pdf/issue1.pdf>>. Acesso em: 10 maio 2010.

VALENTIN, J. L. **Ecologia numérica**. Rio de Janeiro: Editora Interciência, 2000. 117 p.

VAN DRECHT, G.; BOUWMAN, A. F.; HARRISON, J.; KNOOP, J. M. Global nitrogen and phosphate in urban wastewater for the period 1970 to 2050. **Global Biogeochemical Cycles**, v. 23, 2009. doi:10.1029/2009GB003458

VENDRAMINI, D.; BONASSI, J. A.; MORTATTI, J. Aspectos da influência antrópica na carga dissolvida do rio Piracicaba (SP). **Geologia USP, Série Científica**, v. 13, p. 99-112, 2013.

VERDADE, F. C.; KÜPPER, A. Nitrogênio nítrico e amoniacal nas águas pluviais. **Bragantia**, v. 14, n. único, p. 11-13, 1955.

VITOUSEK, P. M. Litterfall, Nutrient Cycling, and Nutrient Limitation in Tropical Forests. **Ecology**, v. 65, n. 1, p. 285–298, 1984

VON SPERLING, M. V. **Introdução à Qualidade das Águas e ao Tratamento de Esgotos**. 2. ed. Belo Horizonte, MG: Escola de Engenharia da Universidade Federal de Minas Gerais, 1995. v. 1.

ZHANG, X.; WU, Y.; GU, B. Urban rivers as hotspots of regional nitrogen pollution, **Environmental Pollution**, v. 205, p. 139–144, 2015.

WANG, D. et al. Biological Phosphorus removal in sequencing batch reactor with single-stage oxic process. **Bioresource Technology**, v. 99, n. 13, p. 5466-5473, 2008.

WATANABE, M.; ORTEGA, E.; BERGIER, I.; SILVA, J. S. V. Nitrogen cycle and ecosystem services in the Brazilian: La Plata Basin: anthropogenic influence and climate change. **Braz. J. Biol.**, v. 72, n. 3 (suppl.), p. 691-708, 2012.

WITHERS, P. J. A.; JARVIE, H. P. Delivery and cycling of phosphorus in rivers: A review. **Science of The Total Environment**, v. 400, n. 1-3, p. 379–395, 2008. doi:10.1016/j.scitotenv.2008.08.002

WRAGE, N. et al. Role of nitrifier denitrification in the production of nitrous oxide. **Soil Biology & Biochemistry**, v. 33, 2001.