



**UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO RIO DE JANEIRO
INSTITUTO TRÊS RIOS
DEPARTAMENTO DE CIÊNCIAS DO MEIO AMBIENTE - DCMA**

**ANÁLISE DAS FRAÇÕES DE NITROGÊNIO NO RIO PARAÍBA DO
SUL, NO TRECHO DA CIDADE DE TRÊS RIOS - RJ**

Bárbara Dias de Miranda

**ORIENTADORA: Prof^a. Dr^a. Fabiola de Sampaio R. G. Garrido
CO-ORIENTADORA: Prof^a Dr^a. Olga V. de Oliveira Gomes**

**TRÊS RIOS - RJ
DEZEMBRO – 2016**



**UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO RIO DE JANEIRO
INSTITUTO TRÊS RIOS
DEPARTAMENTO DE CIÊNCIAS DO MEIO AMBIENTE - DCMA**

**ANÁLISE DAS FRAÇÕES DE NITROGÊNIO NO RIO PARAÍBA DO
SUL, NO TRECHO DA CIDADE DE TRÊS RIOS - RJ**

Bárbara Dias de Miranda

Monografia apresentada ao curso de Gestão Ambiental, como requisito parcial para obtenção do título de bacharel em Gestão Ambiental da UFRRJ, Instituto Três Rios da Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro.

**TRÊS RIOS - RJ
DEZEMBRO – 2016**

Miranda, Bárbara Dias, 1991-

Análise das frações de nitrogênio no rio Paraíba do Sul, no trecho da cidade de Três Rios – RJ / Bárbara Dias de Miranda. - 2016.
30p. : grafs., tabs.

Orientadora: Fabiola de Sampaio Rodrigues Grazinoli Garrido.
Monografia (bacharelado) – Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro,
Instituto Três Rios.

Bibliografia: p. 27-30.

1. Água Superficial – Biogeoquímico – Impacto ambiental – Monografia. I.
Garido, Fabiola de Sampaio Rodrigues Grazinoli. II. Universidade Federal Rural
do Rio de Janeiro. Instituto Três Rios. III.



**UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO RIO DE JANEIRO
INSTITUTO TRÊS RIOS
DEPARTAMENTO DE CIÊNCIAS DO MEIO AMBIENTE - DCMA**

**ANÁLISE DAS FRAÇÕES DE NITROGÊNIO NO RIO PARAÍBA DO
SUL, NO TRECHO DA CIDADE DE TRÊS RIOS - RJ**

Bárbara Dias de Miranda

Monografia apresentada ao Curso de Gestão Ambiental como pré-requisito parcial para obtenção do título de bacharel em Gestão Ambiental da Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Instituto Três Rios da Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro.

Aprovada em 09/12/2016

Banca examinadora:

Prof^ª. Orientadora Dr^ª Fabiola de Sampaio R.G. Garrido

Prof^ª. Co-orientadora Dr^ª Olga V. de Oliveira Gomes

Prof^ª. Dr^ª. Máira Freire Pecegueiro do Amaral

Gestor Ambiental David Neves de Oliveira

**TRÊS RIOS – RJ
DEZEMBRO - 2016**

“Dedico esse trabalho aos meus pais, a minha tia/mãe Maria, aos professores, em especial Olga Gomes, Fabiola Garrido e Fábio Almeida e amigos singulares, que sempre me apoiaram e puxaram minha orelha quando necessário, sem eles acredito que essa caminhada teria sido bem mais difícil.”

AGRADECIMENTO

Agradeço as minhas orientadoras, Fabiola Garrido e Olga Gomes pelo apoio e incentivo ao longo deste trabalho e em toda a caminhada acadêmica.

A Olga Gomes, Vinicius e Joel pela incrível recepção e por ter feito eu me sentir em casa, esses 12 dias foram muito gratificantes.

Ao laboratório de Geoquímica da Universidade Federal Fluminense, pelas análises químicas da água.

Ao amigo David Neves por todo o apoio.

Aos membros da banca, Maira Amaral e David Neves.

Ao meu avô Antônio Dias, que apesar de não estar mais presente entre nós, foi muito importante na minha vida e formação.

Aos meus familiares que me apoiaram durante a graduação.

A Camila Raisa por aturar as minhas mudanças de humor, impaciências e por todos os “bom dia”. Obrigada por sempre estar ao meu lado.

Aos amigos da turma do meio, Helder, Viviane, Jéssica, Tatá, Marina e Arthur.

Aos amigos de faculdade, Hellen, Ray preta, Rai branca, Dolvani, Thayza, Bia, Naty, Carolzinha, Kivia que tornaram esses anos mais divertidos.

A Lary Bonicenha e Allana Glauco que mesmo distantes sempre estão presentes.

A Daniela Miranda e Lucas Teixeira por todos os papos políticos e cervejas artesanais.

Ao professor Fábio Almeida, por compartilhar seus conhecimentos dentro e fora da sala de aula.

Aos professores do curso pelos conhecimentos transmitidos.

A Secretaria do Ambiente e Agricultura de Paraíba do Sul pela oportunidade de estágio e aprendizado.

“Nosso planeta líquido brilha como uma safira azul macia na dura escuridão do espaço. Não há nada como ele no sistema solar. Por causa da água.”
(John Todd)

RESUMO

O nitrogênio é um elemento essencial à vida na Terra, entretanto, normalmente a detecção de suas espécies em concentrações muito altas nas águas naturais apontam atividades de degradação ao meio ambiente. O presente estudo teve como objetivo avaliar espacial e temporalmente as frações de nitrogênio no rio Paraíba do Sul, no trecho do município de Três Rios, região centro-sul fluminense do Estado do Rio de Janeiro. Para tanto, foram realizadas duas campanhas de amostragem de água nos meses de outubro de 2015 (período de seca) e janeiro de 2016 (período chuvoso). As amostras foram coletadas em quatro pontos distintos. Posteriormente, foram realizadas análises químicas para determinar frações nitrogenadas (nitrogênio total, nitrogênio orgânico, amônia, nitrito e nitrato), além de medidas de carbono orgânico dissolvido. Os resultados foram comparados com os valores máximos permitidos descritos na Resolução CONAMA 357/2005, e a interpretação dos dados das espécies de nitrogênio basearam-se nas atividades antrópicas desenvolvidas em Três Rios. O nitrogênio total variou entre 1,83 a 2,04 mg/L na campanha de outubro/2015 e na campanha de janeiro/2016, período de chuva, apresentou as maiores variações entre 5,48 a 11,47 mg/L. O nitrogênio mineral, relacionado aos efluentes lançados nos corpos hídricos da região foi utilizado como indicador de contaminação antrópica. O N-NH_4^+ variou entre 0,08 a 0,12mg/L no mês de seca (outubro/2015), o N-NO_2^- de 0,02 a 0,03 mg/L para ambas as campanhas e o N-NO_3^- forma mais estável, ficou entre 0,43 a 0,79 mg/L. No mês de chuva (janeiro/2016) o N-NH_4^+ variou entre 0,03 a 0,12mg/L e o N-NO_3^- de 0,93 a 1,74mg/L. O nitrogênio orgânico no mês de outubro/2015 teve uma variação de 1,08 a 1,30 mg/L, enquanto que no mês de janeiro/2016 teve uma variação substancial, com uma margem de 3,62 a 10,29 mg/L. O aumento substancial da fração nitrogenada em período chuvoso apontou que as maiores contribuições de nitrogênio em Três Rios provém do solo muito degradado e intensamente erodido, situado principalmente nas áreas de pastagens que ocupam cerca de 68% do município. A razão C:N variou entre 0,42 a 3,32 e apresentou relação inversa com a vazão do rio, onde no mês com maior vazão ocorreram os menores valores indicando o aporte de sedimentos com matéria orgânica biodegradada no corpo hídrico. Nenhuma fração nitrogenada estudada apresentou valores acima do limite permitido concluindo ainda que apesar da cidade de Três Rios despejar *in natura* o efluente doméstico no rio Paraíba do Sul, o corpo hídrico ainda consegue diluir os contaminantes (NH_4^+ , NO_2^- e NO_3^-).

Palavras-chave: água superficial, biogeoquímica, impacto ambiental.

ABSTRACT

The nitrogen is an essential element to the life on Earth, however, normally the detection of its species in very high concentrations in natural waters indicate activities of degradation to the environment. The present study aimed to evaluate spatially and temporally the nitrogen fractions in the Paraíba do Sul river, in the stretch of the city of Três Rios, region of the state of Rio de Janeiro. Therefore, was realized two campaigns of water sampling in October of 2015 (period of drought) and in January of 2016 (rainy period). The samples were collected in four distinct points. Later, was realized chemical analyses to determine nitrogenous fractions (total nitrogen, organic nitrogen, ammonia, nitrite and nitrate), beyond measures of dissolved organic carbon. The results had been compared with the maximum values described and allowed in Resolution CONAMA 357/2005, beyond the interpretation of the data of the nitrogen species to be based on the human activities developed in Três Rios. The total nitrogen ranged from 1,83 to 2,04 mg/L in the campaign of October 2015 and in the campaign of January 2016, period of rain, presented the biggest variations between 5,48 the 11,47 mg/L. The mineral nitrogen, related to the effluent thrown into the river of the region was used as indicating of human contamination. N-NH₄⁺ varied between 0.08 and 0.12 mg / L in the dry month (October / 2015), N- NO₂⁻ varied between 0,02 to 0,03mg/L for both campaigns and N- NO₃⁻ more stable form varied between 0,43 to 0,79 mg/L. In the rain month (January/2016) N- NH₄⁺ varied between 0,03 to 0,12mg/L and N- NO₃⁻ from 0,93 to 1,74mg/L. The organic nitrogen in October/2015 varied between 1,08 to 1,30 mg/L and in January/2016 it had a substantial variation, with a margin of 3.62 to 10.29 mg / L. The substantial increase of the fraction nitrogenous in rainy period pointed that the biggest nitrogen contributions in Três Rios come from the ground very degraded and intensely eroded, situated in areas of pastures that occupy about 68% of the city. The reason C:N varied between 0,42 to 3,32 and presented inverse relation with the river flow, where in the month with bigger flow occurred the lowest values indicating the deposit of sediments with biodegraded organic material in the river. None nitrogen fraction studied presented values above the allowed limit concluding further that although the city of Três Rios dump natural domestic effluent in Paraíba do Sul river, it can dilute the contaminants (NH₄⁺, NO₂⁻ and NO₃⁻).

Keywords: surface water, biogeochemistry, environmental impact.

LISTA DE ABREVIACOES E SMBOLOS

ANA – Agncia Nacional de guas

COD – Carbono Orgnico Dissolvido

CONAMA – Conselho Nacional de Meio Ambiente

COPPETEC - Coordenao de Projetos, Pesquisas e Estudos Tecnolgicos

IBGE - Instituto Brasileiro de Geografia e Estatstica

RPS – Rio Paraba do Sul

SNIS - Sistema Nacional de Informaoes sobre Saneamento

VMP - Valor máximo permitido

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Localização do município de Três Rios e da área de estudo.....	16
Figura 2. Precipitação do município de Três Rios entre os mês de fevereiro de 2015 a janeiro de 2016.....	17
Figura 3. Ciclo do nitrogênio.....	20
Figura 4. Concentrações das frações de nitrogênio, COD e dados de vazões.....	23

LISTA DE QUADRO

Quadro 1. Concentrações das frações de nitrogênio, COD, Razão C:N e da vazão do RPS...22

Sumário

1. INTRODUÇÃO	14
1.1 OBJETIVO GERAL	15
1.1.1 Objetivos Específicos	15
2. MATERIAIS E MÉTODOS.....	15
2.1. ÁREA DE ESTUDO.....	15
2.2. COLETA DE DADOS	18
2.3. ANÁLISES QUÍMICAS	18
2.4. TRATAMENTO DOS DADOS	19
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	19
3.1. REVISÃO TEÓRICA	19
3.1.1. . Concentrações das frações de nitrogênio.....	22
4. CONSIDERAÇÕES FINAIS	26
5. REFERÊNCIAS.....	27

1. INTRODUÇÃO

A água é um elemento essencial à vida. Nosso planeta é conhecido como “Planeta Água”. No entanto, boa parte deste recurso não está disponível para o consumo humano. Quase 97%, da água no globo é encontrada nos oceanos e mares, 2% nas geleiras e apenas 1% nos rios, lagos e fontes subterrâneas (Gonçalves 2011). Independentemente de sua abundância na natureza, a água é um recurso limitado, do qual apenas uma pequena fração é responsável pelo abastecimento humano e industrial, geração de energia, irrigação, entre outras atividades antropogênicas (Baird & Cann 2011, Gonçalves 2011).

Estima-se que mais da metade dos rios do mundo estejam poluídos devido aos despejos de resíduos líquidos domésticos, industriais e insumos agrícolas (Rebouças 2003). Grandes partes dos municípios brasileiros não dispõem de tratamento de esgotos, sendo a maioria desses resíduos despejados diretamente nos rios (Alberto & Ribeira Filho 2012). Considerando os dados de abastecimento e saneamento brasileiros, cerca de 17% da população não detêm de abastecimento de água, 50,2% não possui coleta de esgoto e cerca de 59,2% do volume de esgoto gerado é lançado sem tratamento nos corpos hídricos (SNIS 2014).

Apesar dos avanços tecnológicos, os rios ainda são os principais receptores de efluentes, sendo utilizados com meio de diluição. Quando recebem substâncias poluidoras acima da sua capacidade de depuração natural ocorrem modificações físicas e químicas relevantes em suas águas (Schäfer 1985 apud Alberto & Ribeira Filho 2012). Uma das mudanças químicas citadas na literatura é o aumento dos compostos nitrogenados (Bu et al. 2011, He et al. 2011, Yang et al. 2016), considerando, além da contribuição natural, o aporte antropogênico.

O cenário do saneamento da cidade de Três Rios está longe do ideal, já que todo esgoto coletado na cidade é despejado in natura no rio Paraíba do Sul. Na atualidade, o município passa por um processo de industrialização provocando uma maior perturbação ambiental (Gomes et al. 2013).

Além disso, a bacia do rio Paraíba do Sul, em meados do século XVIII sofreu uma forte expansão das lavouras de café e cana-de-açúcar, causando grande desmatamento da vegetação nativa, onde deram espaço para as áreas de pasto, tornando a paisagens predominantes na região (Fundação COPPETEC 2006). No município de Três Rios, área deste estudo, nota-se uma baixa cobertura vegetal e predominância de área de pastagens. A falta de proteção no solo faz com que aumente a taxa de erosão e carreie solos para as

margens dos rios, causando assim assoreamento dos corpos hídricos (Lima 2014). Além do solo, nutrientes, matéria orgânica e os insumos agrícolas possuem como destino o leito dos rios.

A preservação do rio Paraíba do Sul é de suma importância considerando que ele abastece três estados brasileiros. Considerando que o município de Três Rios não possui estação de tratamento de efluente doméstico e que todo o esgoto coletado é descartado no rio Paraíba do Sul, o conhecimento do comportamento das frações nitrogenadas, como indicadores de influência antropogênica, torna-se estratégico para a bacia hidrográfica do rio Paraíba do Sul.

1.1 OBJETIVO GERAL

Avaliar espacial e temporalmente as frações de nitrogênio no rio Paraíba do Sul, no trecho do município de Três Rios, região centro-sul fluminense do Estado do Rio de Janeiro.

1.1.1 Objetivos Específicos

- Apresentar uma revisão teórica sobre o nitrogênio no meio ambiente;
- Analisar as concentrações das frações de nitrogênio (NH_3^- , NO_2^- e NO_3^-) e de carbono orgânico dissolvido no rio Paraíba do Sul – Trecho Três Rios;
- Comparar as concentrações das frações de nitrogênio e de carbono orgânico dissolvido em período de seca (outubro de 2015) e de chuva (janeiro de 2016);
- Relacionar as frações de nitrogênio com o uso do solo.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1. ÁREA DE ESTUDO

A bacia do rio Paraíba do Sul possui uma extensão de aproximadamente 55.400 km², cortando três estados: São Paulo, Rio de Janeiro e Minas Gerais. Cerca de 180 municípios utilizam desse recurso para o abastecimento de água e despejo de resíduos líquidos (Souza 2004).

O trecho do rio Paraíba do Sul analisado neste trabalho encontra-se dentro do município de Três Rios (Figura 1), região centro-sul fluminense. A cidade possui uma

população estimada de 79.230 habitantes (IGBE 2016), área total de 326.757 km² (IGBE 2015) e uma densidade demográfica de 237,42 hab/km² (IGBE 2010).

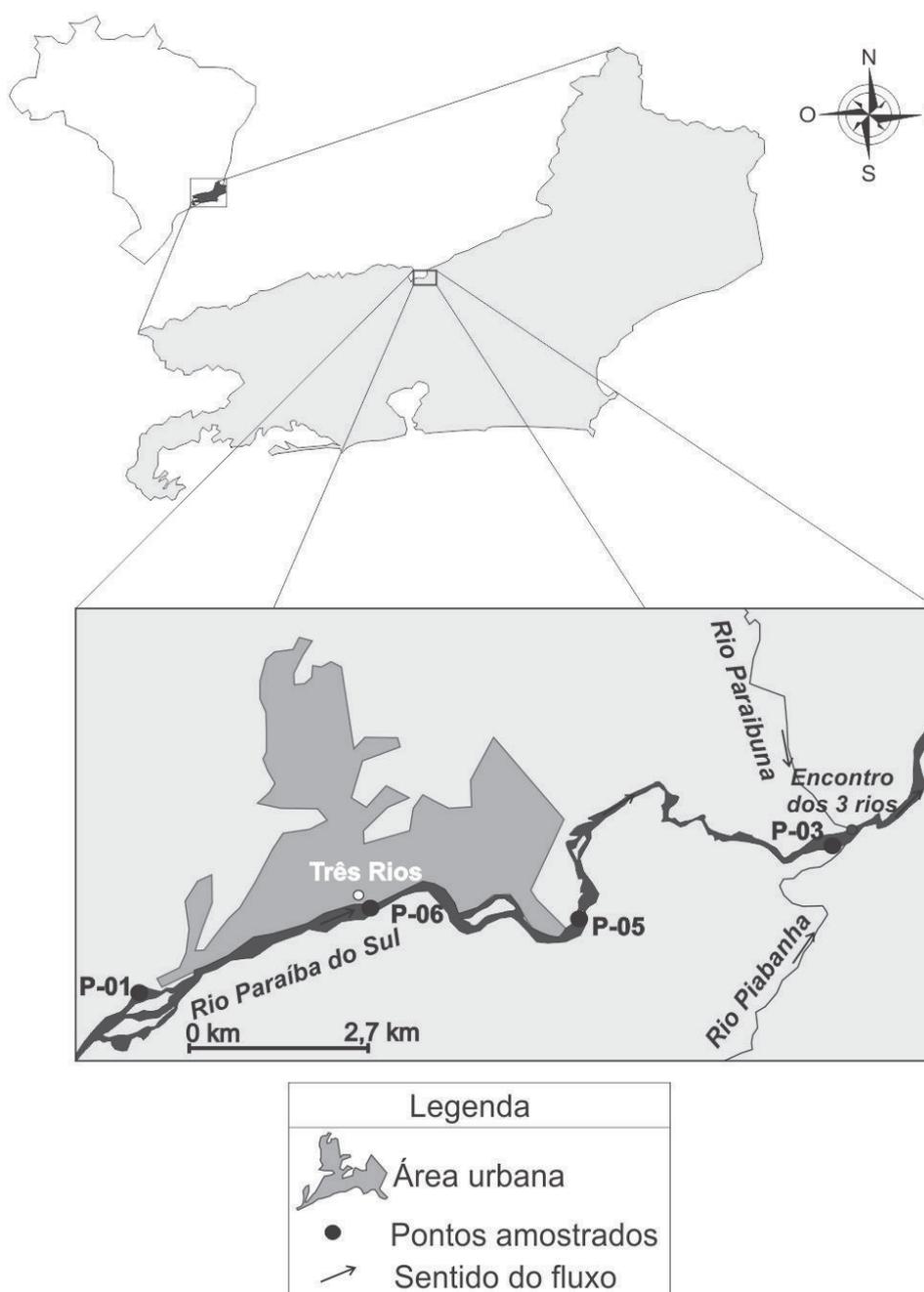


Figura 1. Localização da área de estudo.

A temperatura no município varia entre 14,4 °C e 37,4°C, sendo o clima apontado como mesotérmico, com verão quente e chuvoso. O período das chuvas ocorre nos meses de novembro a março, enquanto que o período de estiagem ocorre entre junho e agosto e a precipitação média anual fica em torno de 1.300 mm (Gomes et al. 2013). No período de

amostragem deste estudo, a estiagem foi observada entre os meses de abril a agosto de 2015 e O período chuvoso ocorreu de fevereiro a março de 2015 e de novembro de 2015 a janeiro de 2016 (Figura 2).

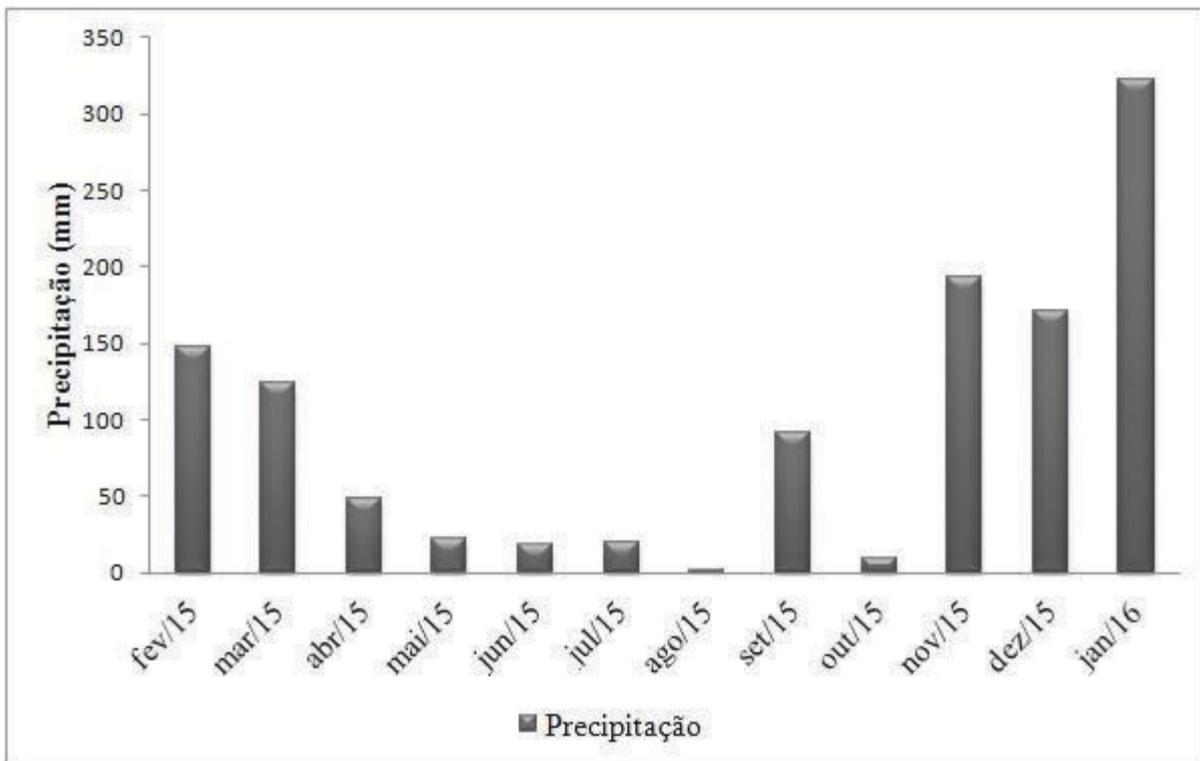


Figura 2. Precipitação do município de Três Rios entre os meses de fevereiro de 2015 a janeiro de 2016 (Fonte: ANA-Hidro Web/Estação Moura Brasil – 2243015)

Os solos predominantes na região de colinas e morrotes do Médio Vale do Paraíba do Sul são os Latossolos Vermelho-Amarelos Álicos, Distróficos e Argissolos Vermelho-Amarelos Distróficos, sendo solos profundos e lixiviados. As áreas próximas a calha do rio Paraíba do Sul apresentam Argissolos Vermelho-Amarelos e Vermelho Eutrófico (Dantas et al. 2001)

A degradação histórica ocorrida no Vale do Paraíba fez com que houvesse um desgaste e empobrecimento do solo. A falta de novas áreas para o cultivo do café fez com que florestas nativas fossem exploradas e desmatadas, tornando-se futuramente grandes áreas de pastagens (Faria et al. 2012). Esse reflexo pode ser observado no município de Três Rios onde cerca de 68% do seu território está coberto por pastagens, apenas 0,06% de floresta nativa, aproximadamente 26% por vegetação secundária e o restante se divide entre área urbana, agrícolas e outras (Geroe 1995 apud Fundação COPPETEC 2002).

2.2. COLETA DE DADOS

A área de estudo compreende o município de Três Rios onde foram realizadas duas campanhas de amostragem de água no Rio Paraíba do Sul nos meses de outubro de 2015 e janeiro de 2016. As amostras de água foram coletadas em quatro pontos denominados como: P01, P06, P05 e P03. Os Pontos 01 e 03 foram coletados antes e depois do rio Paraíba do Sul passar pela área urbana da cidade, respectivamente e os pontos 06 e 05 encontram-se dentro da faixa urbana (Figura 1).

Posteriormente, as amostras devidamente acondicionadas em temperatura entre 2 e 4 oC foram enviadas para o laboratório de Geoquímica da Universidade Federal Fluminense, em Niterói, onde foram realizadas as análises químicas para determinar os compostos nitrogenados (nitrogênio total, nitrogênio orgânico, amônia, nitrito e nitrato), além de medidas de carbono orgânico dissolvido (COD).

2.3. ANÁLISES QUÍMICAS

As amostras foram filtradas em filtro de acetato de 45 µm, foram analisadas as frações nitrogenadas das amostras de acordo com as metodologias a seguir:



Separadas alíquotas de 25 mL de amostra, foram adicionados 1 mL de citrato, 1 mL de fenol e 1 mL de trione e depois de 2 horas foram realizadas as leituras em espectrofotômetro considerando o comprimento de onda a 630 nm.



A partir de 25 mL da amostra foi adicionada 0,5 mL de sulfanilamida e 0,5 mL de n-naftil que foi homogeneizada com um bastão de vidro. Passados 30 minutos, as amostras foram levadas para leitura em espectrofotômetro considerando o comprimento de onda a 540 nm.



As análises de nitrato foram realizadas considerando coluna redutora de cádmio ativada. Considerando uma alíquota de 25 mL de cada amostra foi adicionado 1 mL de sulfanilamida e 1 mL de n-naftil, em seguida a amostra foi homogeneizada e após 30 minutos as amostras foram lidas em espectrofotômetro a 540 nm.

Nitrogênio Mineral

Para determinar o nitrogênio mineral, somou-se os valores das concentrações de NH_4^+ , NO_2^- e NO_3^- .

Nitrogênio Total

O nitrogênio total foi determinado através do analisador de Total Organic Carbon Analyzer – TOC-V, shimadzu.

Nitrogênio Orgânico

Para determinar nitrogênio orgânico, somou-se todos os valores das formas de nitrogênio inorgânico e descontou o somatório do valor do Nitrogênio Total.

COD

O carbono orgânico dissolvido (COD) foi determinado através do Analisador de Carbono Thermo Fisher Scientific com detecção por ultravioleta utilizando o método de oxidação por persulfato de sódio (protocolo 5310C; 1995).

2.4. TRATAMENTO DOS DADOS

Os resultados analíticos foram comparados com a legislação vigente, Resolução CONAMA 357/2005 que dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento (Brasil 2005). Para o tratamento dos dados das frações nitrogenadas foi utilizado o programa Excel®.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Além da interpretação dos dados, inicialmente foi realizada uma revisão teórica das frações nitrogenadas no meio ambiente, também como subsídio para as análises dos dados.

3.1. REVISÃO TEÓRICA

Os elementos minerais que servem como nutrientes para as plantas são naturalmente provenientes da desintegração das rochas. O ciclo do nitrogênio representa um ciclo

biogeoquímico complexo, pois envolve um processo dinâmico de troca de energia entre a atmosfera, a matéria orgânica e o solo (Figura 3) (Campos & Lima 2007).

Em ambientes naturais, embora algumas rochas contenham nitrogênio, a maioria desse elemento que fica acessível à planta provém inicialmente da atmosfera. O nitrogênio que constitui 78% da atmosfera está majoritariamente disponível na forma de gás nitrogênio (N_2). Nesta forma, não pode ser assimilado pelas plantas. As plantas utilizam o nitrogênio apenas sob as formas mineralizadas NH_4^+ , NO_2^- e NO_3^- . Tais formas sólidas são obtidas através da fixação (biológica, atmosférica, industrial) e nitrificação (Braga et al. 2005).

No processo fotossintetizante, o amônio é a forma diretamente assimilável pelos vegetais, enquanto que o nitrato, quando assimilado, deve reduzir-se obrigatoriamente à forma de amônia por via enzimática no interior da célula, havendo, neste caso, um alto consumo de energia por estes organismos (Baumgarten et al. 2001).

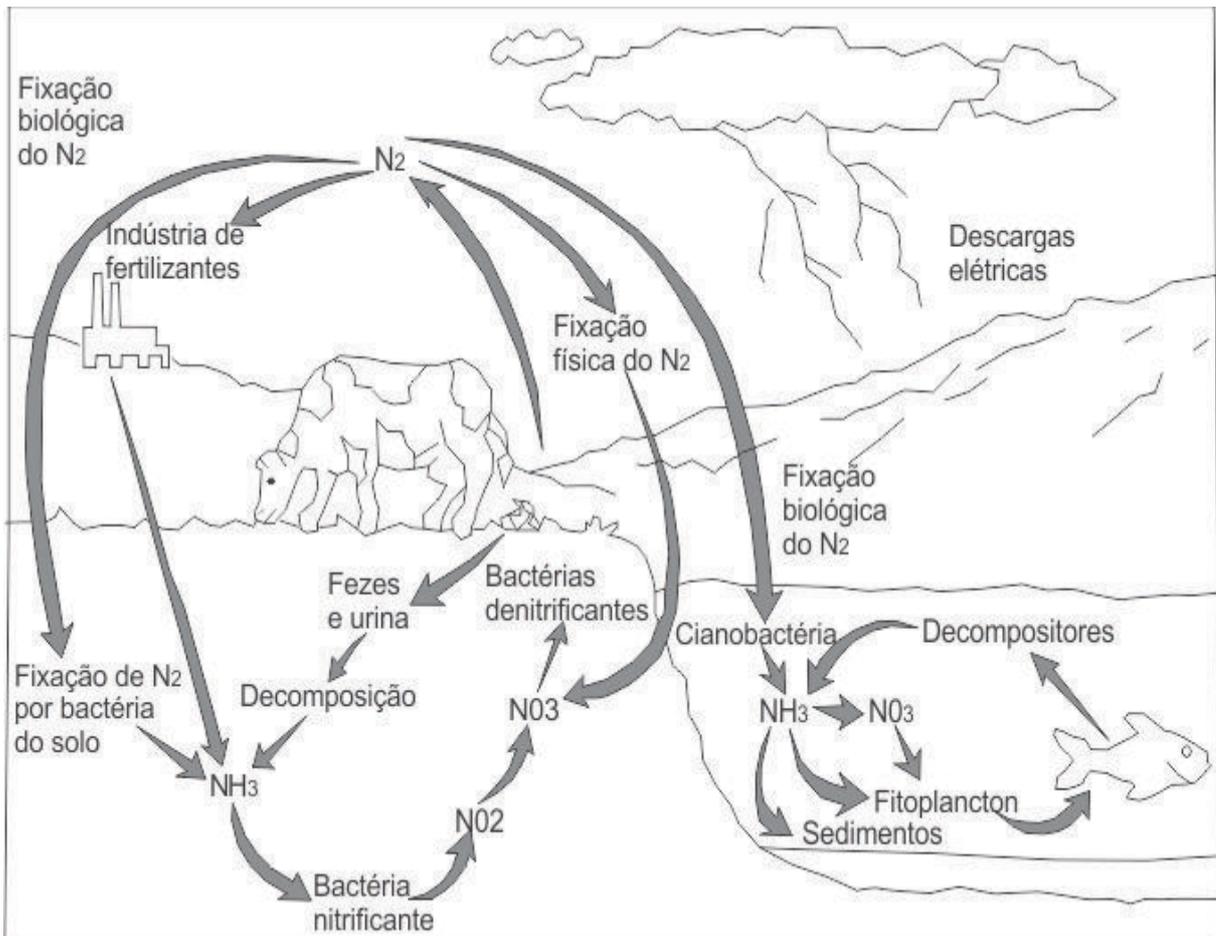


Figura 3. Ciclo do Nitrogênio (Fonte: adaptado do Nosso meio por inteiro 2011).

Baseando-se nos processos que ocorrem no ciclo é possível descrever a movimentação do nitrogênio através de 4 mecanismos (Figura 3):

1. Fixação do nitrogênio atmosférico em nitratos. O nitrogênio fixado é ligeiramente disposto nas águas superficiais e fica livre para as plantas na forma de nitrato (NO_3^-). As plantas, por sua vez, convertem os nitratos em grandes moléculas que contêm nitrogênio e outras moléculas orgânicas nitrogenadas que são necessárias à vida. Dessa maneira, inicia-se o processo de amonificação;
2. Amonificação. Quando o nitrogênio entra na cadeia alimentar, ele passa a compor as moléculas orgânicas dos consumidores. Age sobre as fezes e urina desses consumidores e do protoplasma de organismos mortos. As bactérias mineralizam o nitrogênio produzindo gás amônia (NH_3) e sais de amônio (NH_4^+);
3. Nitrificação. Os sais de amônio e o gás amônia são transformados em nitritos (NO_2^-) pelas bactérias nitrossomonas e, posteriormente, no processo de nitrificação, de nitrito em nitratos (NO_3^-) pelas bactérias *Nitrobacter sp.* O processo de nitrificação necessita de oxigênio para acontecer, ou seja, é realizado aerobiamente;
4. Desnitrificação. Por fim, a partir do nitrato retorna-se ao nitrogênio, $\text{N}_2(\text{g})$, pela ação das bactérias *Pseudomonas sp.* A desnitrificação é anaeróbia e ocorre em solos pouco aerados (Braga et al. 2005).

Assim como outros elementos o nitrogênio pode alcançar vários estados oxidativos, conseguindo passar de -3 até +5 (Martinelli 2009). O nitrogênio tem um papel importante em toda a matéria viva, sendo o maior limitante da produção primária tanto aquática quanto terrestre (Martinelli 2009, Winstanley 2003). Caso o nitrogênio esteja pouco disponível na natureza pode limitar o crescimento e a produtividade biológica e, considerando grandes concentrações, pode levar a eutrofização das águas superficiais e a acumulação de quantidades tóxicas de nitrato na vegetação terrestre (Winstanley 2003).

O nitrogênio pode aparecer na água nas formas de nitrogênio orgânico, amoniacal, nitrito e nitrato. O íon de nitrito é a forma intermediária entre o amônio e o nitrato. Em pequenas concentrações de oxigênio, pode haver uma redução parcial do nitrato, elevando as concentrações de nitrito. O amônio presente em grandes quantidades em águas fracamente oxigenadas transforma-se em nitrito. O amônio é a forma mais instável do nitrogênio. O amônio e nitrito pode ser encontrado em altas concentrações em locais de saída de esgoto doméstico, pois ele não se distancia muito de sua fonte poluidora. O nitrato é a forma oxidada mais estável no meio aquático (Baumgarten et al. 2001).

3.1.1. Concentrações das frações de nitrogênio

O Quadro 1 demonstra os resultados obtidos das frações de nitrogênio, carbono orgânico dissolvido (COD), razão C:N e dados da vazão do rio Paraíba do Sul.

O COD demonstrou os maiores valores na campanha de chuva (janeiro/2016) onde teve uma variação entre 4,27 a 5,24 mg/L . No mês de seca (outubro/2015) a variação ficou entre 3,22 e 3,58mg/L (Quadro 1).

Segundo Suhett et al. (2007) as concentrações de COD podem variar devido o período de chuva ou pulso hidrológico, podendo ser responsáveis por aportes maiores de COD em corpos hídricos.

Na campanha de outubro/2015 (seca), o nitrogênio total variou entre 1,83 a 2,04 mg/L. A campanha de janeiro/2016, período de chuva, apresentou as maiores variações entre 5,48 a 11,47 mg/L. Desta forma, as maiores concentrações de nitrogênio total prevaleceram em período chuvoso (Figura 4).

Quadro 1. Concentrações das frações de nitrogênio, COD, Razão C:N e da vazão do RPS.

Campanha	ID	N total	N orgânico	N mineral	N-NH ₄ ⁺	N-NO ₂ ⁻	N-NO ₃ ⁻	COD	Razão C:N	Vazão
		(mg/L)							%	m ³ /h
out/15	P-01	1,97	1,17	0,80	0,09	0,02	0,69	3,51	1,78	39,80
	P-06	1,83	1,30	0,53	0,08	0,02	0,43	3,22	1,76	39,80
	P-05	2,04	1,19	0,85	0,08	0,02	0,75	3,52	1,73	39,80
	P-03	2,02	1,08	0,94	0,12	0,03	0,79	3,58	1,77	39,80
		(mg/L)							%	m ³ /h
jan/16	P-01	10,19	9,19	1,00	0,05	0,02	0,93	5,24	0,51	66,38
	P-06	11,47	10,29	1,18	0,03	0,02	1,13	5,06	0,44	77,90
	P-05	7,79	6,58	1,21	0,12	0,03	1,07	3,25	0,42	76,00
	P-03	5,48	3,62	1,86	0,09	0,03	1,74	4,27	0,78	76,00
VMP CONAMA 357/2005					3,7	1	10			

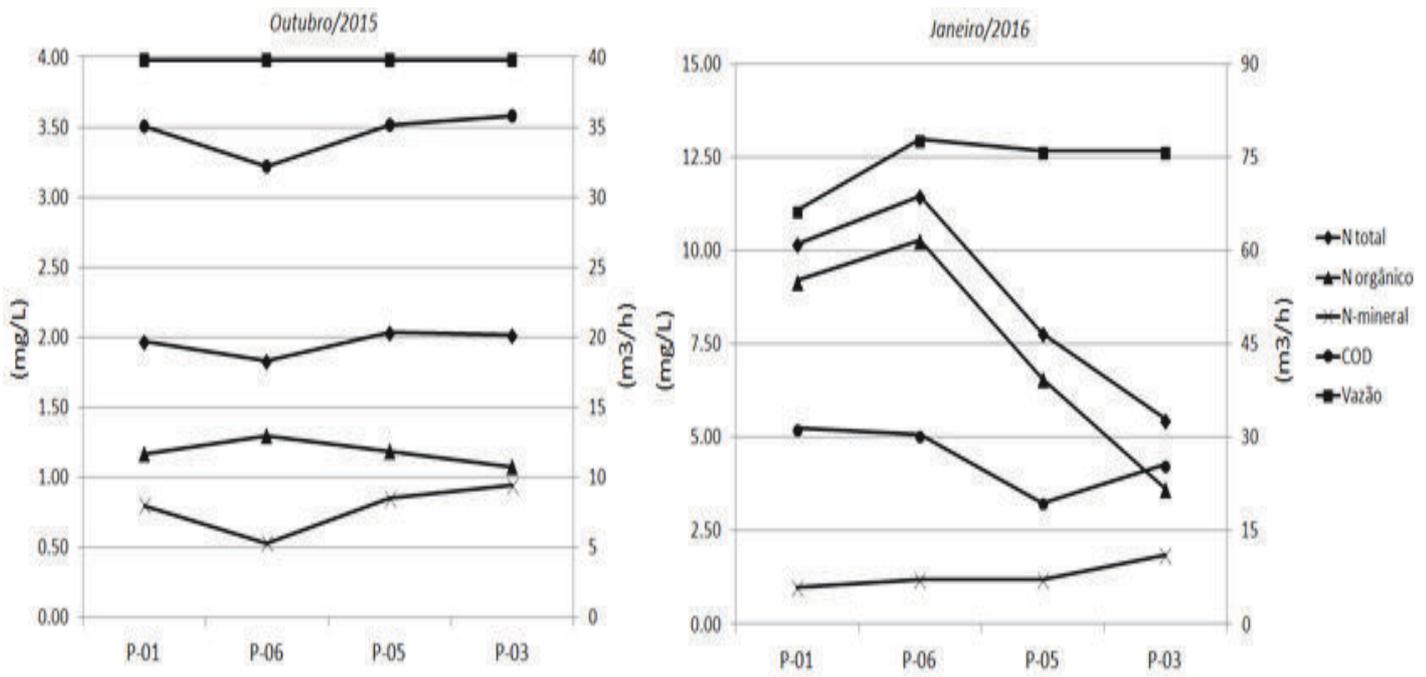


Figura 4. Concentrações das frações de nitrogênio, COD e dados de vazões.

Em áreas urbanas, o nitrogênio mineral normalmente está relacionado à quantidade de efluentes lançados no corpo hídrico, sendo utilizado como indicador de contaminação antrópica. O $N-NH_4^+$ variou entre 0,08 a 0,12mg/L no mês de seca (outubro/2015), o $N-NO_2^-$ de 0,02 a 0,03 mg/L para ambas as campanhas e o $N-NO_3^-$ forma mais estável, ficou entre 0,43 a 0,79 mg/L. No mês de chuva (janeiro/2016) o $N-NH_4^+$ variou entre 0,03 a 0,12mg/L e o $N-NO_3^-$ de 0,93 a 1,74mg/L. Dentre as diferentes formas de nitrogênio presentes na natureza, a amônia e o nitrato podem causar a perda da qualidade da água (Resende 2002).

O teor de nitrato foi maior no período de chuva sugerindo contribuição de nitrato lixiviado do solo. Para as formas amônia e nitrito estima-se que a contribuição por lixiviado seja irrelevante já que praticamente não houve aumento dos valores em período de chuva (janeiro/2016). A presença do nitrato ocorre após períodos oxidativos mais longos. Ou seja, anteriormente ao período das chuvas, houve um acúmulo da forma mais oxidada do nitrogênio mineral. Quando as chuvas arrastaram as camadas mais superficiais das margens e as águas pluviais extravasam o sistema de drenagem, há um incremento nos teores de nitrato. Isso constitui um fluxo sazonal, que pode estar condicionado às épocas de chuvas. O nitrato é uma das frações de nitrogênio mais solúveis em água e o fenômeno é amplamente estudado em países marcados por esta sazonalidade no regime hídrico, especialmente em países tropicais.

A resolução CONAMA 357/2005 preconiza que os teores máximos de N-NH₄⁺, N-NO₂⁻ e N-NO₃⁻ permitidos para a água ser considerada potável são de 3,7mg/L, 1mg/L e 10mg/L, respectivamente. Em todos os pontos de amostragem, os valores apresentaram-se dentro do máximo permitido (VMP), variando entre 0,03 a 0,12 mg/L para a N-NH₄⁺, de 0,02 a 0,03 mg/L para o N-NO₂⁻ e de 0,43 e 1,74 mg/L para o N-NO₃⁻, apresentando todas concentrações dentro dos limites permitidos.

Cabe ressaltar que Gomes et al. (2013) também haviam detectado que as concentrações de nitrito e nitrato estavam dentro do permitido legal, mesmo esses nutrientes estando associados a descarga de efluentes (doméstico e industrial). Tais constatações indicam que apesar de todo o efluente ser descartado sem devido tratamento no rio Paraíba do Sul, a capacidade de diluição e/ou de depuração desses contaminantes no rio ainda são satisfatórias.

O teor médio de nitratos nos rios do mundo é 0,84 mg/L, enquanto que da América do Sul, esses valores ficam em torno de 0,3 mg/L (Gibbs 1972, Bessa & Paredes 1990). Considerando a restrita quantidade de dados, foram calculados os valores das medianas para título de comparações. Desta forma, para a área de estudo a mediana encontrada foi de 3,8 mg/L, estando 4,5 vezes maior do que o valor para os rios no mundo. Comparados com os da América do Sul, os valores encontram-se 12,6 vezes acima.

A campanha de outubro/2015 teve uma variação de 1,08 a 1,30 mg/L para o nitrogênio orgânico. Em janeiro/2016 teve uma variação substancial, com uma margem de 3,62 a 10,29 mg/L. Vale ressaltar que em ambas as campanhas o nitrogênio orgânico foi a forma mais expressiva em relação ao nitrogênio mineral (Quadro 1).

As modificações ocorridas nos ambientes naturais, para dar lugar a expansão agrícola e a pecuária, fez do desmatamento a primeira consequência negativa para o ambiente. Em razão disso, os solos, sem proteção, ficam expostos a erosão e lixiviação e esses processos resultam no empobrecimento do solo e na condução dos materiais para áreas mais baixas, que em geral convergem para corpos hídricos (rios, lagos) (Carvalho et al. 2000). Berwanger (2006) também afirma que os principais caminhos de transferências de elementos para o meio aquático são por meio da percolação dos mesmos através do perfil do solo e o escoamento superficial.

Correl et al. (1992) & Andrade et al. (2005) relatam que a mata ciliar impede a entrada de compostos químicos orgânicos e inorgânicos, poluentes e sedimentos transportados que possam afetar a qualidade da água nos rios, assim atuando com uma barreira biogeoquímica.

Gomes et al. (2013) relatou a falta de mata ciliar nas margens do rio Paraíba do Sul, na cidade de Três Rios, fato que agrava a erosão das margens.

Dessa forma, as grandes áreas de pastagens presente no município de Três Rios, os solos expostos e empobrecidos, a falta de mata ciliar, auxiliam em uma maior taxa erosiva e com isso, um maior aporte de nutrientes, matérias orgânicas, que se depositam no rio refletindo nas concentrações de nitrogênio orgânico, principalmente no mês de chuva, onde essa ação é mais intensa.

Corroborando a hipótese de que o nitrogênio orgânico possui como fonte principal a erosão do solo, o fato da razão C:N ter variado entre 0,42 a 3,32. Pode-se observar que a razão C:N tem relação com a vazão do rio, onde no mês com baixa vazão (outubro/2015) ocorreram valores maiores do que na época de maior vazão (janeiro/2016). Como pode ser observado no Quadro 1.

Cabe salientar que Almeida et al. (2007) constatou que os menores valores da razão C:N ocorrem no período de maior vazão em função do aporte de sedimentos com matéria orgânica biodegradada, fonte do solo (origem alóctone). Enquanto, os maiores valores da C:N ocorrem na estação de baixa vazão em função da contribuição do material particulado autóctone.

4. CONSIDERAÇÕES FINAIS

O estudo evidenciou que apesar da cidade de Três Rios despejar todo o efluente doméstico no rio Paraíba do Sul, sem o menor tratamento prévio, o rio ainda mantém sua capacidade de diluição e/ou depuração do nitrogênio mineral (NH_4^+ , NO_2^- e NO_3^-). Mas, vale ressaltar que as concentrações vêm aumentando substancialmente em comparação com estudos passados.

Observou-se que no período de chuva (janeiro/2016), as concentrações de nitrogênio orgânico foram maiores se comparado ao período de seca (outubro/2015) devido o aporte de sedimentos com matéria orgânica biodegradada, fonte do solo.

5. REFERÊNCIAS

Alberto A, Ribeiro Filho BG (2012) Influência do despejo de esgoto doméstico nas características limnológicas do rio Camandocaia, bacia hidrográfica do rio Piracicaba, Estado de São Paulo. *Acta Scientiarum*, 34: 173-179.

Almeida MG, Rezende CE, Souza CMM (2007) Variação temporal, transporte e partição de Hg e carbono orgânico nas frações particulada e dissolvida da coluna d'água da bacia inferior do rio Paraíba do Sul, RJ, Brasil. *Geochimica Brasiliensis* 21: 111-128.

Andrade J, Sanquetta CR, Ugaya C (2005) Identificação de áreas prioritárias para recuperação da mata ciliar na UHE Salto Caxias. *Espaço Energia*, 3: 6-13

ANA Hidro Web Série Histórica.
<http://hidroweb.ana.gov.br/HidroWeb.asp?TocItem=1080&TipoReg=7&MostraCon=false&CriarArq=false&TipoArq=1&SerieHist=true>. Acessado em 09 de novembro, 2016.

Baird C, Cann M (2011) *Química ambiental*. 4 ed. Porto Alegre: Bookman. 579-580 p.

Baumgarten MGZ, Niencheski LFH, Veeck, L (2001) Nutrientes na coluna d'água e na água intersticial de sedimentos de uma enseada rasa estuarina com aportes de origem antrópica (RS – Brasil). *Revista Atlântica*, 23: 101-116.

Berwanger AL (2006) Alterações e transferências de fósforo do solo para o meio aquático com o uso de dejetos líquidos de suínos. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo. Universidade Federal de Santa Maria. Rio Grande do Sul.

Bessa MF, Paredes JF (1990) Transporte do carbono e do nitrogênio orgânico e inorgânico dissolvidos pelo rio São Francisco, Brasil, durante um ano hidrológico (1984-1985). *Geochimica Brasiliensis*, 4(1): 17-31

Braga B, Hespanhol I, Conejo JGL, Mierzwa JC, Barros MTL, Spencer M, Porto M, Nucci N, Juliano N, Eiger S (2005) *Introdução à engenharia ambiental: o desafio do desenvolvimento sustentável*. 2. ed. São Paulo: Pearson Prentice Hall. 313p.

Brasil (2005) Resolução nº 357, de 17 de março de 2005. Estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes. Diário Oficial da República Federativa do Brasil, 53: 58-63

Bu H, Meng W, Zhang Y (2011) Nitrogen pollution and source identification in the Haicheng River basin in Northeast China. *Science of the Total Environment*, 409: 3394–3402.

Campos AF, Lima EN (2007) Ciclo do nitrogênio: abordagem em livros didáticos de ciências do ensino fundamental. Disponível em http://www.if.ufrgs.br/public/ensino/vol13/n1/v13_n1_a2.htm/. Acessado em 15 de dezembro, 2016.

Carvalho AR, Schlitter FHM, Tornisiolo VL (2000) Relações da atividade agropecuária com parâmetros físicos químicos da água. *Quimica Nova* 23(5): 618-622

Correl DL, Jordan TE (1992) Nutrient flux in a landscape: effects of coastal land use and terrestrial community mosaic on nutrient transport to coastal waters. *Estuaries* 15: 431-442.

Dantas ME, Shinzato E, Medina AIM, Silva CR, Pimentel J, Lumbreras JF, Calderano SB, Carvalho Filho A (2001) Diagnóstico geoambiental do estado do Rio de Janeiro. Disponível: www.cprm.gov.br/publique/media/artigo_geoambientalRJ.pdf. Acessado em 04 de novembro, 2016.

Faria DC, Oliveira DN, Almeida FS (2012) Avaliação de um reflorestamento realizado no município de Três Rios-RJ. II Congresso Brasileiro de Reflorestamento Ambiental, Guarapari – ES.

Fundação COOPETEC (junho de 2002) Diagnóstico e Prognóstico do Plano de Recursos Hídricos da Bacia do Rio Paraíba do Sul PGRH-RE-09-R1. Disponível: <http://www.hidro.ufrj.br/pgrh/pgrh-re-009-r1/pgrh-re-009-r1.pdf>. Acessado em 01 de novembro, 2016.

Fundação COOPETEC (novembro de 2006) Plano de recursos hídricos da bacia do rio Paraíba do Sul – Resumo Diagnóstico dos recursos hídricos relatório final PSR-010-R0. Disponível: <http://www.ceivap.org.br/downloads/PSR-010-R0.pdf>. Acessado em 01 de novembro, 2016.

GEROE - Grupo Executivo para Recuperação e Obras de Emergência (1995) Mapa de Cobertura Vegetal e Uso do Solo do Estado do Rio de Janeiro e da Bacia Hidrográfica do Rio Paraíba do Sul.

Gomes OVO, Marques ED, Souza MDC, Silva-Filho EV (2013) Influência antrópica nas águas superficiais de Três Rios (RJ). *Geochimica Brasiliensis*, 27: 77-86.

Gonçalves CP (2011) Balanço dos fluxos fluviais de nitrogênio e fósforo no trecho médio-baixo do rio Paraíba do Sul, RJ, Brasil. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Geociências. Universidade Federal Fluminense. Rio de Janeiro.

Gibbs RJ (1972) Water chemistry of the Amazon river. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 36: 1061-1066

He B, Kanae S, Oki T, Hirabayashi Y, Yamashiki Y, Takara K (2011) Assessment of global nitrogen pollution in rivers using an integrated biogeochemical modeling framework. *Water Research*, 45:2573-2586.

IBGE - Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (2010). Disponível em: <http://cidades.ibge.gov.br/xtras/perfil.php?lang=&codmun=330600&search=||infogr%E1ficos:-informa%E7%F5es-completas>. Acesso em 25 de setembro de 2016.

IBGE - Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (2015). Disponível em: <http://www.ibge.gov.br/home/geociencias/areaterritorial/area.php?nome=Tr%EAs+Rios&codigo=3306008&submit.x=8&submit.y=7>. Acesso em 25 de setembro, 2016.

IBGE – Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (2016) Estimativas da população residente no Brasil e unidades da Federação com data de referencia em 1º de julho de 2016. Disponível em:

ftp://ftp.ibge.gov.br/Estimativas_de_Populacao/Estimativas_2016/estimativa_dou_2016_20160913.pdf. Acesso em 25 de setembro, 2016.

Lima TB (2014) Caracterização geoquímica dos Elementos Terras Raras na bacia do rio Paraíba do Sul, trecho de Três Rios, RJ. Monografia de Graduação. Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro. Três Rios.

Martinelli LA, Ometto JPHB, Ferraz ES, Victoria RL, Camargo PB, Moreira MZ (2009) Desvendando questões ambientais com isótopos estáveis. São Paulo: Oficina de textos. 144 p.

Nosso meio por inteiro (2011) Ciclos Biogeoquímicos Disponível em <https://nosomeioporinteiro.wordpress.com/2011/12/26/ciclos-biogeoquimicos/>. Acessado em 06 de novembro, 2016.

Rebouças AC (2003) Água no Brasil: abundância, desperdício e escassez. Bahia Análise & Dados, 13: 341-345.

Resende AV (2002) Agricultura e qualidade da água: contaminação da água por nitrato. EMBRAPA Planaltina 57: 29 Disponível: <https://www.infoteca.cnptia.embrapa.br/bitstream/doc/546464/1/doc57.pdf>. Acessado em 09 de novembro de 2016.

Schäfer A (1985) Fundamentos de ecologia e biogeografia das águas continentais. Porto Alegre: Editora da Universidade – UFRGS. 525p. SNIS Série Histórica. <http://app.cidades.gov.br/serieHistorica/>. Acessado em 02 de novembro, 2016.

Souza DIJ (2004) A degradação da bacia do rio Paraíba do Sul. ENGEVISTA, 6: 99-105.

Suhett AL, Amado AM, Enrich-Prast A, Esteves FA, Farjalla VF (2007) Seasonal changes of dissolved organic carbon photo-oxidation rates in a tropical humic lagoon: the role of rainfall as a major regulator. Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences 64(9): 1266-1272

Yang X, Liu Q, Fu G, He Y, Luo X, Zheng Z (2016) Spatiotemporal patterns and source attribution of nitrogen load in a river basin with complex pollution sources. Water Research, 94: 187-199.

Winstanley D, Demissie M, Hollinger SE, Allan KM, Borah DK, Guo Y, Holm TR, Keefer LL, Kelly W, Krug EC, Merrifield KB, Stensland GJ (2003). Nitrogen Cycles Project. Illinois State Water Survey. Disponível: <http://www.isws.illinois.edu/nitro>. Acessado em 29 de setembro, 2016.