



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO
CAMPUS UFRJ-MACAÉ
Professor Aloísio Teixeira



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO
CAMPUS UFRJ – MACAÉ
BACHARELADO EM QUÍMICA

MAYRA BRAZ MAIA

**ENQUADRAMENTO DOS CORPOS D'ÁGUA DA BACIA HIDROGRÁFICA
DOS RIOS MACAÉ E DAS OSTRAS**

MACAÉ-RJ
DEZ, 2020

MAYRA BRAZ MAIA

**ENQUADRAMENTO DOS CORPOS D'ÁGUA DA BACIA HIDROGRÁFICA
DOS RIOS MACAÉ E DAS OSTRAS**

Trabalho de conclusão do curso apresentado ao curso de Bacharelado em Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro Campus Macaé, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Bacharel em Química.

Orientador: Prof. Dr. Maurício Mussi Molisani

MACAÉ-RJ

DEZ, 2020

MAYRA BRAZ MAIA

**ENQUADRAMENTO DOS CORPOS D'ÁGUA DA BACIA HIDROGRÁFICA
DOS RIOS MACAÉ E DAS OSTRAS**

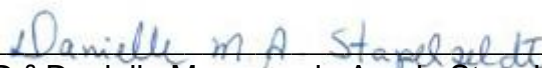
Trabalho de conclusão do curso apresentado ao curso de Bacharelado em Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro Campus Macaé, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Bacharel em Química.

Aprovado em: 22/12/2020

Comissão Examinadora:



Prof. Dr. Mauricio Mussi Molisani



Profª Drª Danielle Marques de Araujo Stapelfeldt



Profª Drª Juliana Milanez

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, que me deu o dom da vida e as forças necessárias para passar por todos os obstáculos que surgiram no meu caminho.

Aos meus pais Marineuza e Washington, por me apoiarem em cada segundo desde o dia que dei a notícia que sairia de casa para buscar o sonho da graduação e durante toda a minha vida. Sem o incentivo e amor incondicional de vocês não seria capaz de chegar até aqui.

Às minhas tias Marlene e Mariângela, que sempre estiveram ao meu lado e me deram todo o apoio que eu precisei. Obrigada por acreditarem em mim quando eu não o fiz. Suas palavras de otimismo e incentivo com certeza fizeram de mim uma pessoa melhor e capaz de alcançar meus objetivos.

Às minhas amigas de república, especialmente Brenda, Juliana, Rayana e Elisa, por fazerem minha moradia em Macaé um fardo bem menos pesado e cheio de histórias pra contar. O nosso companheirismo e carinho durante o nosso tempo juntas me faz acreditar que amizades sinceras são capazes de transpassar qualquer fronteira.

Aos meus amigos de faculdade, especialmente Carolina, Ruan, Michael Douglas e Paulo por tornarem os meus dias muito mais alegres e descontraídos. A convivência diária com vocês tornou essa jornada muito mais prazerosa e com toda a certeza tive a oportunidade de crescer pessoalmente olhando e escutando os conselhos de cada um de vocês.

Às minhas amigas Ana Carolina, Marcela, Vanessa e Gabrielle pelo incentivo e sempre me fazerem acreditar que “Vai dar tudo certo”.

À Universidade Federal do Rio de Janeiro – UFRJ que me proporcionou a obtenção do título de Bacharel em Química e a todos os docentes pelos ensinamentos transferidos com dedicação, em especial Dr. Maurício Mussi Molesani, Dr. Robson Matos e Dr^a Danielle Stapelfeldt.

Enfim, agradeço a todos que contribuíram de alguma forma para a realização deste trabalho.

Muito obrigada!

RESUMO

A demanda por água vem apresentando, nas últimas décadas, um crescimento acelerado, acompanhado pela escassez quantitativa, queda de sua qualidade e destruição de suas fontes. Tais impactos podem, em grande parte, ser atribuídos ao aumento demográfico e constante expansão econômica, tornando necessário o monitoramento dessas águas. O “Enquadramento dos corpos d’água” foi criado para compatibilizar essas situações, e baseia-se no estabelecimento do nível de qualidade (classe) a ser alcançado e mantido em um segmento de corpo hídrico ao longo do tempo, não necessariamente no seu estado atual, mas nos níveis de qualidade que um corpo hídrico deveria possuir para atender aos usos e necessidades apontados pela sociedade. O objetivo deste trabalho foi avaliar a condição da qualidade da água das bacias hidrográficas e estuário dos rios Macaé e das Ostras, para isto, foram realizadas coletas em pontos previamente escolhidos e analisados oito parâmetros: pH (potencial hidrogeniônico), nitrogênio amoniacal total, nitrogênio total, fósforo total, ortofosfatos, carbono orgânico dissolvido, oxigênio dissolvido e clorofila *a*. As análises foram realizadas conforme o Standard Methods for Examination of Water and Wastewater e os resultados obtidos foram analisados com base na resolução CONAMA (Conselho Nacional do Meio Ambiente) nº 357 de 2005. De modo geral, verifica-se uma boa qualidade da água dos rios e estuários, embora apresente indícios de piora esporádica no enquadramento à medida que os rios se aproximam de regiões mais urbanizadas.

Palavras-chave: Monitoramento; Enquadramento dos corpos d’água; Parâmetros físico-químicos; Qualidade da água.

ABSTRACT

In the last decades, the demand for water is showing a quick growth alongside with quantitative scarcity, decrease of its quality and destruction of its sources. Such impacts may be attributed to demographic growth and the constant economic expansion, resulting in the need of water monitoring. The "Water Bodies Framing" was created to balance these situations and is based in the establishment of quality level (grade) that must be achieved and kept in a water body length over time, not necessarily in its actual state, but in the quality levels that a water body should possess to match the uses and needs pointed by society. This paper aims to assess the water quality condition in the river basins and estuary of the rivers in the cities of Macaé and Rio das Ostras. To achieve this goal, samples were taken from predefined locations and eight parameters were analyzed: pH (hydrogenionic potential), total ammonia nitrogen (TAN), total nitrogen (TN), total phosphorus (TP), orthophosphate levels, dissolved organic carbon, dissolved oxygen and Chlorophyll *a*. Those tests were made according to the Standard Methods for Examination of Water and Wastewater and the obtained results were analyzed using CONAMA (National Environment Council) - Resolution 357/2005. In general terms, the assessments indicated a good water quality in the rivers and their estuaries, although there is evidence of sporadic worsening in the framing as the rivers approach more urbanized areas.

Keywords: Monitoring; Water bodies framing; Physical, chemical parameters; Water quality.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	12
1.1	BACIA HIDROGRÁFICA DOS RIOS MACAÉ E DAS OSTRAS	14
1.2	ENQUADRAMENTO DE CORPOS D'ÁGUA	15
1.3	PARÂMETROS DE QUALIDADE DAS ÁGUAS	19
1.3.1	Potencial Hidrogeniônico – pH	20
1.3.2	Nitrogênio amoniacoal total	20
1.3.3	Nitrogênio total	21
1.3.4	Fósforo total e Ortofosfato	21
1.3.5	Carbono Orgânico Dissolvido	22
1.3.6	Oxigênio Dissolvido	22
1.3.7	Clorofila a	23
2	OBJETIVOS	24
2.1	OBJETIVO GERAL.....	24
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	24
3	METODOLOGIA	25
3.1	ÁREA DE ESTUDO	25
3.2	AMOSTRAGEM.....	26
3.2.1	Bacia hidrográfica e estuário do rio Macaé	26
3.2.2	Bacia hidrográfica e estuário do rio das Ostras	27
3.2.3	Sub-bacia do Rio Sana	27
3.3	ANÁLISES FÍSICO-QUÍMICAS	27
3.3.1	Nitrogênio amoniacoal total (NH₄⁺)	27
3.3.2	Ortofosfato (PO₄⁻³)	29
3.3.3	Fósforo Total (PT)	31
3.3.4	Carbono orgânico dissolvido (COD)	31
3.3.5	Nitrogênio (NT)	32
3.3.6	Clorofila a	32
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	34
4.1	PH – POTENCIAL HIDROGENIÔNICO	34
4.2	NITROGÊNIO AMONIACOAL E NITROGÊNIO TOTAL	35
4.3	FÓSFORO TOTAL E ORTOFOSFATO	39

4.4	OXIGÊNIO DISSOLVIDO	41
4.5	CARBONO ORGÂNICO DISSOLVIDO	43
4.6	CLOROFILA A.....	44
5	CONCLUSÃO.....	46
6	REFERÊNCIAS.....	47

Lista de Figuras

Figura 1 - Distribuição das vazões de retirada e de consumo para diferentes usos em 2018.....	13
Figura 2 - Regiões Hidrográficas do estado do Rio de Janeiro e Municípios integrantes da Região VIII.....	15
Figura 3 - Os “3 rios” do enquadramento	16
Figura 4 - Classificação de acordo com os usos da água	17
Figura 5 - Localização da área de estudo – Bacias do Rio Macaé e das Ostras	25
Figura 6 - Localização da área – Sub-bacia do Rio Sana	26
Figura 7 - Esquema das etapas da reação de Berthelot	28
Figura 8 - Reação para dosagem de ortofosfato	30
Figura 9 - Reação para dosagem de carbono orgânico dissolvido.....	31
Figura 10 - Cálculo para determinar concentração de clorofila	33
Figura 11 - Média das concentrações de amônio nos pontos das águas doces	37
Figura 12 - Média das concentrações de amônio das águas salobras.....	37
Figura 13 - Média das concentrações de nitrogênio total nos pontos das águas doces.....	38
Figura 14 - Média das concentrações de fósforo total nos pontos das águas doces.....	40
Figura 15 - Média das concentrações de fósforo total das águas salobras.....	40
Figura 16 - Média das concentrações de ortofosfato das águas salobras	41
Figura 17 - Média das concentrações de oxigênio dissolvido das águas doce	42
Figura 18 - Média das concentrações de oxigênio dissolvido das águas salobras.....	42
Figura 19 - Média das concentrações de carbono orgânico dissolvido das águas doces.....	44
Figura 20 - Média das concentrações de carbono orgânico dissolvido das águas salobras.....	44
Figura 21 - Média das concentrações de clorofila a das águas doces	45
Figura 22 - Média das concentrações de clorofila a das águas salobras	45

Lista de Quadros

Quadro 1 - Uso das águas doces conforme classe de enquadramento	17
Quadro 2 - Uso das águas salobras conforme classe de enquadramento	18
Quadro 3 - Uso das águas salinas conforme classe de enquadramento	19
Quadro 4 - Soluções utilizadas na determinação de amônia	29
Quadro 5 - Soluções utilizadas na determinação de fosfato	30
Quadro 6 - Soluções utilizadas na determinação de clorofila	32

Lista de Tabelas

Tabela 1 - Valores médios, mínimos e máximos de pH das águas doces	34
Tabela 2 - Valores médios, mínimos e máximos de pH das águas salobras ...	34
Tabela 3 - Limites de nitrogênio amoniacal total das águas doces segundo a resolução CONAMA n°357/05.....	35

1 INTRODUÇÃO

A água é um recurso natural utilizado em todo o mundo para diversas atividades, como por exemplo, o abastecimento doméstico, agrícola e industrial, geração de energia, navegação e recreação (SPERLING, 2005). Além de sua influência na vida em sociedade, ela é indispensável para a sobrevivência de todos os seres vivos, atuando no transporte de nutrientes nos organismos, na manutenção da pressão intracelular facilitando os processos digestivos, regulando a temperatura térmica dos animais, garantindo a sobrevivência e o equilíbrio da natureza (TOMASONI; PINTO; ALVES, 2010).

Segundo Moraes e Jordão (2002), este recurso natural vem sendo ameaçado pelas ações indevidas do homem, gerando dois tipos de impacto: primeiro, o consumo de recursos naturais em ritmo mais acelerado, não dando tempo para que estes sejam renovados pelo sistema ecológico; segundo, a geração de produtos residuais em proporções maiores que as que podem ser integradas ao ciclo natural de nutrientes. Sendo assim, a qualidade da água pode ser comprometida, gerando poluição característica como, por exemplo, a eutrofização.

Com a intenção de estabelecer um padrão de potabilidade das águas, criaram-se legislações responsáveis por apresentar parâmetros e valores de referências, no que diz respeito às características físicas, químicas e biológicas da água (SPERLING, 2005). A Resolução do CONAMA nº 357 de 17 de março de 2005 classifica os corpos hídricos em classes e diretrizes ambientais para o seu enquadramento (CONAMA, 2005). Essa resolução assegura qualidade compatível com os usos mais exigentes a que forem destinadas essas águas e ainda diminui os custos de combate à poluição mediante ações preventivas permanentes.

A qualidade e quantidade de água fornecida devem ser adequadas para a sobrevivência humana e animal. Segundo dados apresentados no relatório da Conjuntura dos Recursos Hídricos no Brasil 2018, publicado pela ANA (Agência Nacional de Águas), a demanda deste recurso no país é crescente, com aumento estimado de aproximadamente 80% no total retirado de água nas últimas duas décadas como pode ser observado na figura 1.

Figura 1 - Distribuição das vazões de retirada e de consumo para diferentes usos em 2018

TOTAL DE ÁGUA RETIRADA NO BRASIL

Média anual (2018)



TOTAL DE ÁGUA CONSUMIDA NO BRASIL

Média anual (2018)



Fonte: ANA, 2018.

Desta forma, a gestão de recursos hídricos é uma importante ferramenta de prevenção e conscientização de uso da água, para solucionar as crises hídricas que vem se intensificando no país nos últimos anos.

Entretanto, algumas vezes, o planejamento e a execução das ações na gestão das águas não condizem com a realidade do local e não alcançam os níveis de satisfação esperados devido à ausência da opinião da comunidade local e consideração de seu conhecimento empírico e de causa. Tornando a participação social uma atividade essencial para o sucesso nesses processos (BORBA, 2008).

1.1 BACIA HIDROGRÁFICA DOS RIOS MACAÉ E DAS OSTRAS

Para Heller e Pádua (2010), bacia hidrográfica é uma região delimitada pelas cristas das elevações do terreno. Funciona como um reservatório de água e sedimentos e direciona todos estes elementos dos pontos mais altos para os mais baixos até que alcance um único ponto de saída, denominado de exutório. Já Turetta (2011), de uma forma mais simples, diz que todos os espaços estão inseridos em uma bacia hidrográfica onde se desenvolvem relações sociais e ecológicas, sendo esta uma região que faz convergir toda a drenagem para um rio principal e seus afluentes.

Conforme a Lei nº 9433/1997 que instituiu a Política Nacional de Recursos Hídricos, a bacia hidrográfica é a unidade de planejamento territorial, na qual será implementada políticas voltadas para sua gestão e proteção (BRASIL, 1997).

Este trabalho tem como estudo de caso a bacia hidrográfica dos rios Macaé e Das Ostras. Localizada na região hidrográfica do Atlântico Sudeste é enquadrada na Região Hidrográfica VIII (RH VIII) do estado do Rio de Janeiro entre as coordenadas geográficas - 22°7'31"e - 22°32'32" e - 42°34'34" e - 41°38'35", com área total de 2.013 km². A área abrange seis municípios: Macaé e Rio das Ostras, inteiramente situados na área da bacia; Nova Friburgo, Casimiro de Abreu, Carapebus e Conceição de Macabu, parcialmente situados na área da bacia (Resolução CERHI-RJ Nº 107/2013). A figura 2, apresentada abaixo, representa a localização da Região Hidrográfica VIII em relação ao estado do Rio de Janeiro e os municípios integrantes da Região Hidrográfica VIII.

Figura 2 - Regiões Hidrográficas do estado do Rio de Janeiro e Municípios integrantes da Região VIII



Fonte: Adaptado Comitês de Bacia Hidrográfica fluminenses; Inea

Esta região é considerada de importância estratégica para o estado do Rio de Janeiro, com diversos usos da água em atividades como agricultura e turismo e com destaque para o uso industrial da água na cadeia produtiva do petróleo e gás em Macaé.

1.2 ENQUADRAMENTO DE CORPOS D'ÁGUA

O enquadramento de corpos d'água é um instrumento de planejamento de médio e longo prazo utilizado na gestão de recursos hídricos.

Segundo a Resolução CONAMA nº 357/2005, o enquadramento determina metas ou objetivo de qualidade da água (classe) a ser alcançado ou mantido em um determinado curso d'água de acordo com os níveis de qualidade que este curso d'água deveria possuir para atender as necessidades da população. A Lei nº 9.433/97 que instituiu a Política Nacional de Recursos Hídricos complementa que o enquadramento dos corpos d'água visa: “assegurar às águas qualidade compatível com os usos mais exigentes a que forem destinadas; e diminuir os custos de combate à poluição das águas, mediante ações preventivas permanentes”.

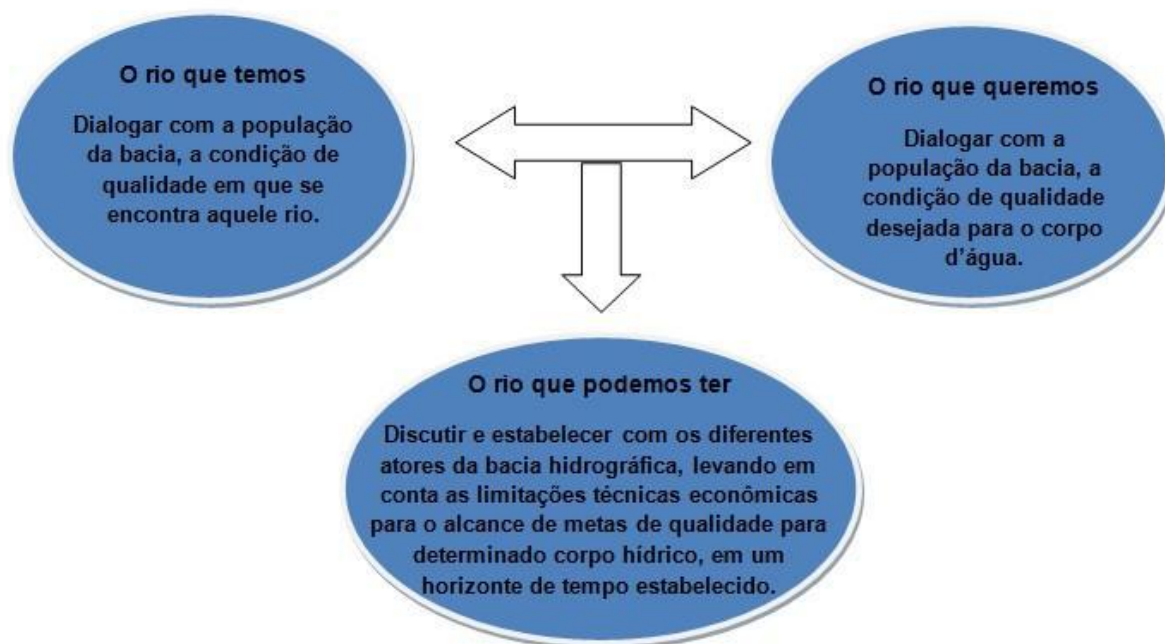
Desta maneira, o enquadramento dos corpos d'água em classes é um processo de planejamento entre o uso da água, o zoneamento de atividades e

a determinação de medidas para o controle da poluição. E os comitês de bacia deverão discutir e aprovar a proposta de enquadramento dos corpos d'água, sendo a sua decisão de responsabilidade dos conselhos de recursos hídricos (ANA, 2013).

O processo de enquadramento leva em consideração diversos fatores, tais como, a condição atual do corpo hídrico “o rio que temos”; a condição de qualidade desejada para o corpo d'água “o rio que queremos” e as limitações técnicas e econômicas para seu alcance “o rio que podemos ter” como pode ser observado no esquema representado na figura 3 (ANA, 2013).

Por isso, foram criadas, por meio da Resolução nº 357 CONAMA de 17 de março de 2005, classes da qualidade de água para usos mais exigentes como preservação ou menos exigentes como a navegação apresentadas na figura 4.

Figura 3 - Os “3 rios” do enquadramento



Fonte: Adaptado ANA, 2013

Figura 4 - Classificação de acordo com os usos da água



Fonte: ANA, 2013

Conforme a Resolução CONAMA nº 357/2005, as águas doces são classificadas em cinco classes sendo elas: classe especial, classe 1, classe 2, classe 3 e classe 4. Já as águas salobras e salinas são classificadas em quatro classes sendo elas: classe especial, classe 1, classe 2 e classe 3 as quais são destinadas a diferentes usos conforme descrito nos quadros abaixo.

Quadro 1 - Uso das águas doces conforme classe de enquadramento

Classe	Uso da água
Classe Especial	<ul style="list-style-type: none"> a) abastecimento para consumo humano, com desinfecção; b) preservação do equilíbrio natural das comunidades aquáticas; c) preservação dos ambientes aquáticos em unidades de conservação de proteção integral.
Classe 1	<ul style="list-style-type: none"> a) abastecimento para consumo humano, após tratamento simplificado; b) proteção das comunidades aquáticas; c) recreação de contato primário, tais como natação, esqui aquático e mergulho, conforme Resolução CONAMA nº 274, de 2000; d) irrigação de hortaliças que são consumidas cruas e de frutas que se desenvolvam rentes ao solo e que sejam ingeridas cruas sem remoção de película; e) proteção das comunidades aquáticas em Terras Indígenas.

Classe 2	<ul style="list-style-type: none"> a) abastecimento para consumo humano, após tratamento convencional; b) proteção das comunidades aquáticas; c) recreação de contato primário, tais como natação, esqui aquático e mergulho, conforme Resolução CONAMA nº 274, de 2000; d) irrigação de hortaliças, plantas frutíferas e de parques, jardins, campos de esporte e lazer, com os quais o público possa vir a ter contato direto; e) aquicultura e a atividade de pesca.
Classe 3	<ul style="list-style-type: none"> a) abastecimento para consumo humano, após tratamento convencional ou avançado; b) irrigação de culturas arbóreas, cerealíferas e forrageiras; c) pesca amadora; d) recreação de contato secundário; e) dessedentação de animais.
Classe 4	<ul style="list-style-type: none"> a) navegação; b) harmonia paisagística.

Fonte: Adaptado BRASIL (2005) – CONAMA nº 357/2005.

Quadro 2 - Uso das águas salobras conforme classe de enquadramento

Classe	Uso da água
Classe Especial	<ul style="list-style-type: none"> a) preservação dos ambientes aquáticos em unidades de conservação de proteção integral; b) preservação do equilíbrio natural das comunidades aquáticas.
Classe 1	<ul style="list-style-type: none"> a) recreação de contato primário; b) proteção das comunidades aquáticas; c) aquicultura e à atividade de pesca; d) ao abastecimento para consumo humano após tratamento convencional ou avançado; e) irrigação de hortaliças que são consumidas cruas e de frutas que se desenvolvam rentes ao solo e que sejam ingeridas cruas sem remoção de película, e à irrigação de parques, jardins, campos de esporte e lazer, com os quais o público possa vir a ter contato direto.
Classe 2	<ul style="list-style-type: none"> a) pesca amadora; b) recreação de contato secundário.
Classe 3	<ul style="list-style-type: none"> a) navegação;

	b) harmonia paisagística.
--	---------------------------

Fonte: Adaptado BRASIL (2005) – CONAMA nº 357/2005.

Quadro 3 - Uso das águas salinas conforme classe de enquadramento

Classe	Uso da água
Classe Especial	a) preservação dos ambientes aquáticos em unidades de conservação de proteção integral; b) preservação do equilíbrio natural das comunidades aquáticas.
Classe 1	a) recreação de contato primário; b) proteção das comunidades aquáticas; c) aquicultura e à atividade de pesca.
Classe 2	a) pesca amadora; b) recreação de contato secundário.
Classe 3	a) navegação; b) harmonia paisagística.

Fonte: Adaptado BRASIL (2005) – CONAMA nº 357/2005.

1.3 PARÂMETROS DE QUALIDADE DAS ÁGUAS

De acordo com Sperling (2005), a água, devido às suas propriedades de solvente e à sua habilidade de transportar partículas, incorpora a si diversas impurezas, que definirão sua qualidade. Esta qualidade é resultante de fenômenos naturais e da atuação do homem. De maneira geral, pode-se dizer que a qualidade de uma água é função das condições naturais e da interferência dos seres humanos. Estes corpos d'água possuem componentes que alteram o seu grau de pureza que podem ser retratados de acordo com suas características físicas, químicas e biológicas. Estas características são manifestadas na forma de parâmetros de qualidade da água. Sendo expressas como:

Características físicas: as impurezas enfocadas sob a perspectiva física estão relacionadas, majoritariamente, aos sólidos presentes na água, sendo que estes sólidos podem ser em suspensão, coloidais ou dissolvidos, dependendo do tamanho. Características químicas: as características químicas de uma água podem ser explanadas por meio de uma das duas classificações: matéria orgânica ou inorgânica. Características biológicas: os seres presentes na água podem ser vivos ou mortos. Dentre os seres vivos, há os pertencentes

aos reinos animal e vegetal, além dos protistas (SPERLING, 2005, p. 21).

Os parâmetros químicos expressam de maneira mais precisa as características da água, são mais vantajosos para determinar as propriedades de uma amostra que é analisada seguindo métodos adequados e padronizados.

No presente trabalho foram avaliados oito parâmetros de qualidade da água relacionados na Resolução do CONAMA nº 357 de 2005 que são: pH (potencial hidrogeniônico), nitrogênio amoniacal total, nitrogênio total, fósforo total, ortofosfatos, carbono orgânico dissolvido, oxigênio dissolvido e clorofila *a*.

1.3.1 Potencial Hidrogeniônico – pH

O pH representa a concentração de íons hidrogênio (H^+) na água, indicando um valor referente à acidez (pH entre 0 e 7), neutralidade (pH = 7) ou alcalinidade (pH entre 7 e 14) da mesma. Os valores de pH podem ser influenciados de forma natural como na dissolução de rochas, absorção de gases atmosféricos, oxidação da matéria orgânica e a fotossíntese, ou de forma antropogênica que ocorre, principalmente, devido aos despejos domésticos e industriais (SPERLING, 2005).

O pH influencia no equilíbrio químico de diversas reações químicas que ocorrem de forma natural, é importante em diversas etapas do tratamento da água, frequentemente, utilizado na caracterização destas águas. Sendo assim um parâmetro de muita importância em estudos ambientais (SPERLING, 2005).

1.3.2 Nitrogênio amoniacal total

A amônia encontra-se de forma natural nos corpos hídricos como produto da degradação de compostos orgânicos e inorgânicos do solo e da água, resultado da excreção da biota, redução do nitrogênio gasoso da água por microrganismos ou por trocas gasosas com a atmosfera. Está presente, também, no esgoto sanitário, resultante de descargas de efluentes domésticos e industriais, da hidrólise da ureia e da degradação biológica de aminoácidos e outros compostos nitrogenados (REIS; MEDONÇA, 2009).

Este composto pode se apresentar na forma ionizada (NH_4^+) ou não ionizada (NH_3) e a soma de suas concentrações constitui a amônia total. Além disso, o equilíbrio da amônia na água depende do pH, da temperatura e da salinidade (QUEIROZ; BOERA, 2007).

1.3.3 Nitrogênio total

O nitrogênio total inclui o nitrogênio orgânico, amônia, nitrito e nitrato. As fontes de contaminação desse composto em corpos hídricos podem ser de origem natural ou antropogênica, sendo a última a mais importante, pois é constituída por despejos domésticos e industriais, excrementos de animais e fertilizantes (SPERLING, 2005).

A eutrofização é o principal problema relacionado com altas concentrações de nitrogênio. Por ser um elemento indispensável para o crescimento de algas e, estando em elevadas concentrações, pode conduzir a um crescimento exagerado desses organismos, causando interferências aos usos desejáveis do corpo hídrico, ocasionando problemas como odor, redução de oxigênio e transparência, declínio da pesca, mortandade de peixes, obstrução de cursos d'água e efeitos tóxicos sobre animais e seres humanos (SPERLING, 2005).

1.3.4 Fósforo total e Ortofosfato

O fósforo, em ambientes aquáticos, apresenta-se nas formas de ortofosfato, polifosfato e fósforo orgânico. Os ortofosfatos estão disponíveis para o metabolismo biológico sem necessidade de conversões a formas mais simples. As formas em que os ortofosfatos se apresentam na água (PO_4^{3-} , HPO_4^{2-} , H_2PO_4^- , H_3PO_4) dependem do pH, sendo o HPO_4^{2-} a forma mais comum na faixa usual de pH. Já os polifosfatos são mais complexos com dois ou mais átomos de fósforos que se transformam em ortofosfatos por hidrólise. E o fósforo orgânico é convertido a ortofosfato no tratamento de esgotos e nos corpos hídricos receptores (SPERLING, 2005).

Esses compostos podem ter origem natural através da dissolução de partículas de solo e a decomposição de matéria orgânica ou origem antropogênica através de despejos domésticos e industriais, lançamentos de substâncias detergentes ou fertilizantes. Ainda podem ter sua origem na

drenagem de áreas agrícolas, com o escoamento de excrementos de animais, elevando também os índices de fósforo nos cursos hídricos (SPERLING, 2005).

1.3.5 Carbono Orgânico Dissolvido

Segundo Edzwald & Tobiason (2011) o carbono orgânico total (COT) é a concentração total de carbono orgânico encontrado em corpos hídricos, sendo composto por uma fração de carbono orgânico dissolvido (COD) e outra de carbono orgânico particulado (COP). O COD é definido como o carbono orgânico que passa pelo filtro com porosidade de 0,45 µm de diâmetro e o que ficar retido no filtro pode ser definido como COP.

O carbono orgânico dissolvido presente na água origina-se principalmente da decomposição de plantas e animais, e de produtos de excreção destes organismos (carboidratos, lipídios, proteínas, enzimas, peptídeos, aminoácidos, vitaminas, antibióticos e toxinas). É uma das principais frações de matéria orgânica que se transforma em fonte de energia para bactérias e algas, além de ser importante no suporte geoquímico para o transporte de metais. Sendo assim, tem sido reconhecido como um parâmetro importante nos estudos ambientais (CETESB, 2018).

A parcela formada pelos excretos de algas, em concentrações altas, pode se tornar tóxica, além de causar problemas estéticos, tornando este parâmetro um indicador útil do grau de poluição do corpo hídrico (CETESB, 2018).

1.3.6 Oxigênio Dissolvido

O oxigênio dissolvido é essencial para os organismos aeróbios, durante a estabilização da matéria orgânica, as bactérias fazem uso do oxigênio nos seus processos respiratórios, podendo causar uma redução da sua concentração no meio. Caso o oxigênio seja totalmente consumido, têm-se condições anaeróbias, gerando maus odores. Este é um dos principais parâmetros utilizados no controle dos níveis de poluição nas águas, principalmente no caso de despejos industriais e domésticos que contêm elevadas taxas de matéria orgânica (SPERLING, 2005).

Durante o processo de decomposição do material orgânico feito por bactérias e outros organismos, grandes taxas de oxigênio dissolvido são

consumidas através de processos respiratórios dos indivíduos atuantes. Desta maneira, valores baixos deste parâmetro podem ser associados com a presença de material orgânico vindos de esgotos ou despejos irregulares, e grande quantidade de biomassa de bactérias aeróbicas decompositoras (CETESB, 2018).

1.3.7 Clorofila a

A clorofila-a é uma importante variável nos ecossistemas aquáticos, sendo o principal pigmento responsável pelo processo de fotossíntese. É a mais comum das clorofilas (a,b,c e d), e representa, aproximadamente, de 1% a 2% do peso seco do material orgânico em todas as algas (CESTEB, 2018).

Sendo assim, pode ser considerada a principal variável indicadora do estado trófico dos ambientes aquáticos, pois sua concentração indica a biomassa de algas presente no corpo hídrico que associada a outros parâmetros físicos e químicos é capaz de detectar possíveis alterações na qualidade da água.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

O objetivo geral desse trabalho foi caracterizar a qualidade das águas da bacia hidrográfica e estuário dos rios Macaé e das Ostras baseada na utilização de índices de qualidade para o enquadramento de corpos d'água.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

(i) Caracterizar a qualidade da água por meio de análises físico-químicas;

(ii) Verificar se os resultados estão de acordo com a resolução CONAMA nº 357/2005.

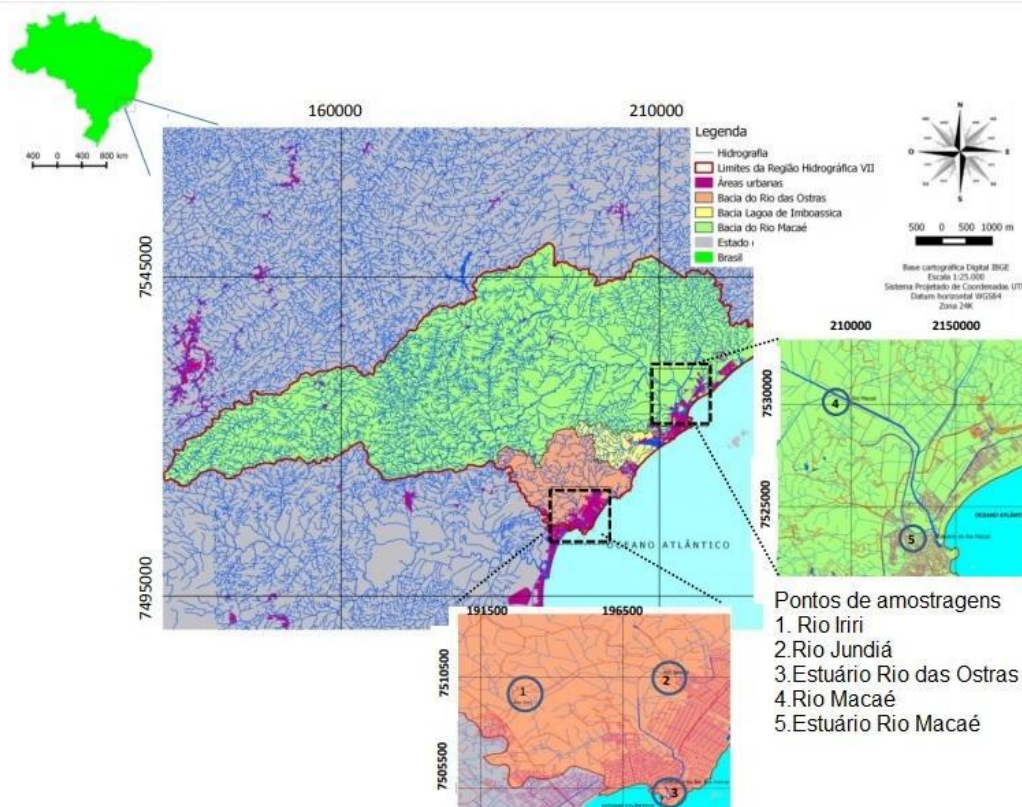
3 METODOLOGIA

3.1 ÁREA DE ESTUDO

As áreas abrangidas neste estudo compreendem os estuários do Rio Macaé e Rio das Ostras, suas respectivas bacias e a sub-bacia do Rio Sana, como mostram as figuras 5 e 6 respectivamente. As bacias estão localizadas na região norte do estado do Rio de Janeiro e apresentam características distintas embora possam ser considerados estuários urbanos. Os usos do solo das bacias são similares com urbanização, pecuária e agricultura, atividades relacionadas à indústria de petróleo, embora ainda exista a presença de vegetação original em ambas as bacias.

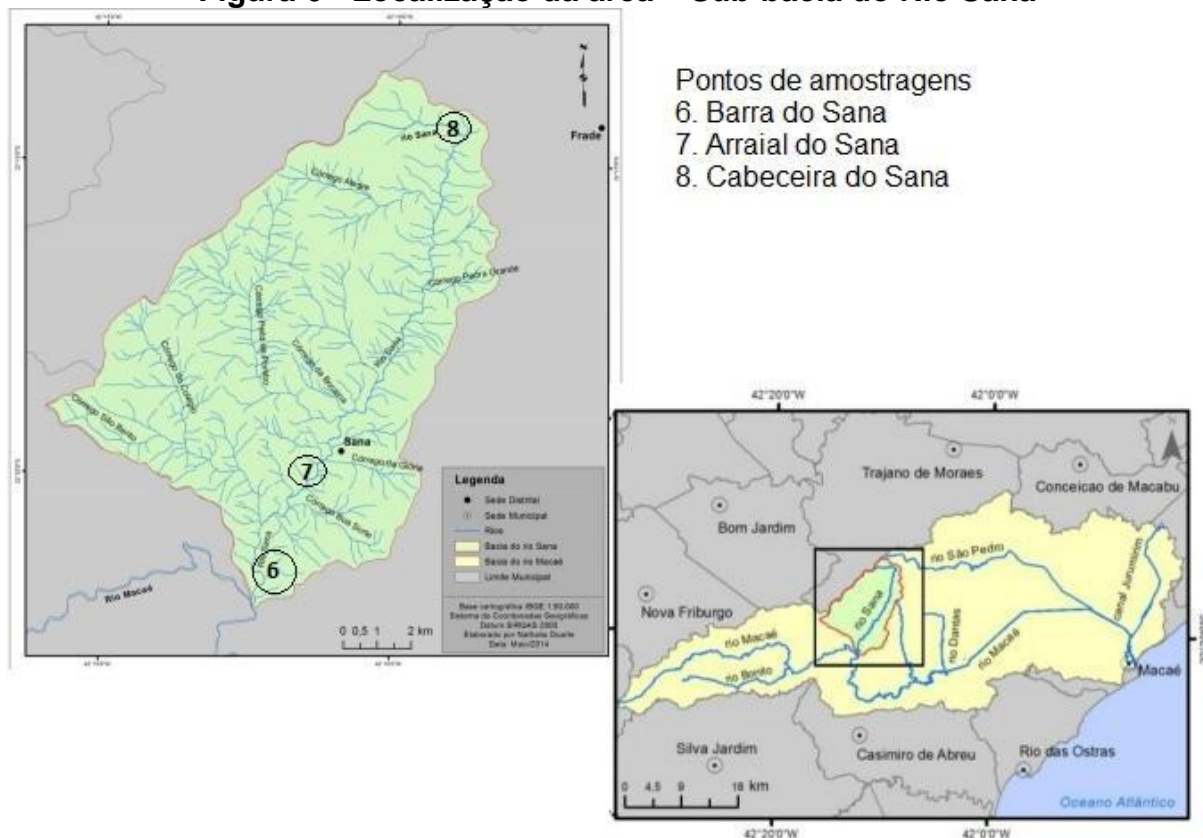
O crescimento populacional e o desenvolvimento destes municípios estão pautados na disponibilidade hídrica destas duas bacias hidrográficas que disponibilizam água para consumo humano, geração de energia (hidro e termoelétricas), plataformas de petróleo, agricultura, pecuária, diluição de efluentes, além da biodiversidade dos rios e da zona costeira adjacente.

Figura 5 - Localização da área de estudo – Bacias do Rio Macaé e das Ostras



Fonte: Barroso, 2016.

Figura 6 - Localização da área – Sub-bacia do Rio Sana



Fonte: Duarte, 2015

3.2 AMOSTRAGEM

Este estudo monitorou a qualidade das águas visando caracterizar as concentrações de nutrientes e clorofila *a* que podem indicar possíveis impactos das atividades realizadas na região e sugerir quais são os desafios para a conservação dos rios Macaé e das Ostras.

3.2.1 Bacia hidrográfica e estuário do rio Macaé

As coletas foram realizadas por dois anos, durante 2012 e 2014. Os parâmetros de qualidade das águas do rio Macaé foram analisados mensalmente em seis pontos ao longo do canal principal (Galdinópolis, Cachoeiro de Macaé, RJ 162, Linha Azul) e afluentes (Rio Sana e São Pedro). No estuário, foram coletadas amostras na superfície e no fundo da coluna d'água ao longo de um ciclo de maré de quadratura e sizígia.

3.2.2 Bacia hidrográfica e estuário do rio das Ostras

As coletas foram realizadas em duas campanhas na estação seca em outubro de 2014. Os parâmetros de qualidade das águas do rio das Ostras foram analisados em dois pontos, o rio Jundiá (nascente) e o rio Iriri (afluente). No estuário, foram coletadas amostras na superfície e no fundo da coluna d'água ao longo de um ciclo de maré de quadratura e sizígia.

3.2.3 Sub-bacia do Rio Sana

As coletas foram realizadas por um ano, durante o período de outubro de 2015 a setembro de 2016. Os parâmetros de qualidade das águas foram analisados mensalmente em três pontos ao longo do canal principal (Barra do Sana, Arraial, Cabeceira do Sana).

3.3 ANÁLISES FÍSICO-QUÍMICAS

Para a realização da análise dos parâmetros físico-químicos, as amostras foram coletadas utilizando uma garrafa de polietileno. No momento da coleta foram realizadas medições de pH e porcentual de oxigênio dissolvido com uma sonda multiparâmetros modelo YSI 556 MPS. Em seguida, as amostras foram filtradas em filtro de acetato de celulose (poro 0,45 µm) e o volume filtrado foi utilizado para as análises de nutrientes dissolvidos, enquanto uma alíquota total (sem filtrar) foi retirada para as análises de nutrientes totais. Ambas as amostras foram armazenadas refrigeradas até o momento da análise.

Todas as análises realizadas no laboratório seguiram como referência os métodos descritos por Standard Methods for Examination of Water and Wastewater (SMEWW 20^aE. 1998, 2510 B).

Os nutrientes dissolvidos (NH_4^+ , COD e PO_4^{-3}), totais (PT e NT) e clorofila a foram determinados através de processos colorimétricos, com leitura feita em espectrofotômetro duplo-feixe Shimadzu UV 160 A e equipamento TOC-VCPN Analyzer – Shimadzu, conforme metodologia descrita abaixo.

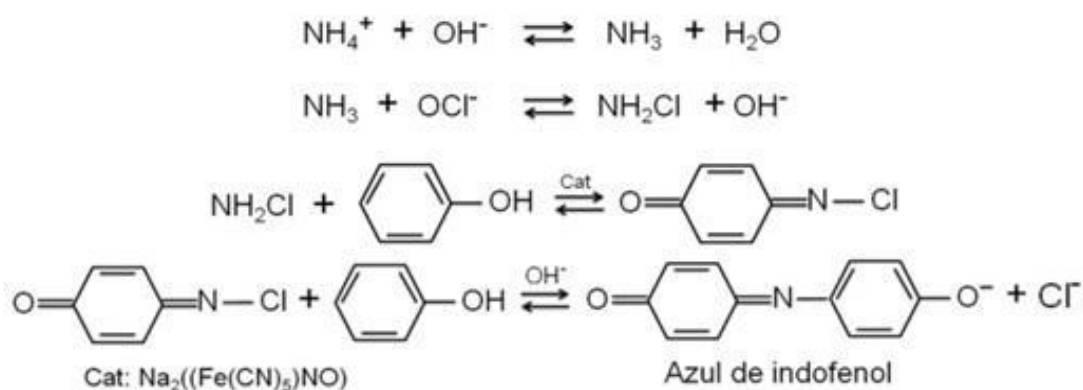
3.3.1 Nitrogênio amoniacal total (NH_4^+)

Para determinação do teor de amônia foi utilizado o método do azul do indofenol, corrigido pelo efeito da salinidade, adaptado de Strickland & Parsons

(1972). O complexo colorido foi lido por espectrofotômetro em cubeta de 5 cm de trajeto óptico e os resultados foram expressos em mg/L.

Este método é baseado na reação de Berthelot que consiste das seguintes etapas: primeiro, o íon amônio reage com hipoclorito em meio básico formando monocloramina, a qual reage com uma molécula de fenol formando a quinonacloramina. O nitroprussiato de sódio é utilizado como catalisador nesta primeira etapa do processo. Em seguida, a quinonacloramina formada reage com outra molécula de fenol produzindo o indofenol, que é um composto de coloração azul em meio básico. O conjunto de reações anteriormente descrito está esquematizado na figura 7.

Figura 7 - Esquema das etapas da reação de Berthelot



Fonte: Rocha, 1989

Em sua versão original, a reação de Berthelot emprega o fenol como reagente, mas devido à sua toxicidade, a reação vem sofrendo modificações no sentido de substituir o fenol por outros reagentes, como, por exemplo, o salicilato de sódio.

Para a realização deste ensaio, foram utilizadas as soluções disponíveis no quadro abaixo.

Quadro 4 - Soluções utilizadas na determinação de amônia

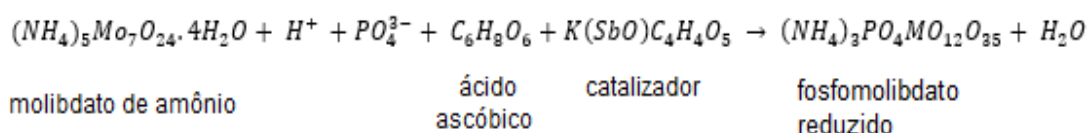
Soluções	Preparo
Solução A	<ul style="list-style-type: none"> Dissolver 0,28 g de nitroprussiato de sódio desidratado com 440 g de silicilato de sódio em 1000 mL de água milli-Q; Estocar em frasco escuro na geladeira.
Solução B (solução oxidante)	<ul style="list-style-type: none"> Dissolver 120 g de citrato de sódio com 18,5 g de hidróxido de sódio em 1000 mL de água milli-Q.
Solução C	<ul style="list-style-type: none"> Hipoclorito de sódio 5,25%.
Solução D	<ul style="list-style-type: none"> Misturar 1 volume de solução C com 10 volumes de solução B.

Transferiu-se 5 mL das amostras para frascos, em duplicatas, previamente lavados. Em seguida adicionou-se 0,6 mL da solução A e 0,6 mL da solução D. Colocou-se as amostras em ambiente escuro à temperatura ambiente por alguns minutos e por fim realizou-se a leitura em espectrofotômetro em comprimento de onda de 630 nm.

3.3.2 Ortofosfato (PO_4^{-3})

Os íons fosfato foram determinados pela formação do complexo colorido após reação com molibdato de amônio segundo método adaptado de Strickland 26 & Parsons (1972). O complexo colorido foi lido em cubeta de 5 cm de trajeto óptico. Os resultados foram expressos em mg/L.

Este método dosa o fósforo através das suas formas de íons ortofosfatos, os quais reagem com o molibdato de amônio em meio ácido, formando o complexo fosfomolibdato, que é reduzido pelo ácido ascórbico, resultando num composto azul, cuja absorção máxima é a 885 nm. Esta redução é catalisada pelo tartarato de antimônio e potássio. A reação anteriormente descrita está esquematizada na figura 8.

Figura 8 - Reação para dosagem de ortofosfato

Fonte: Filho, 2009

Para a realização deste ensaio, foram utilizadas as soluções disponíveis no quadro a seguir.

Quadro 5 - Soluções utilizadas na determinação de fosfato

Soluções	Preparo
Tartarato de antimônio e potássio	<ul style="list-style-type: none"> Dissolver 0,68 g de tartarato de antimônio e potássio em 200 mL de água milli-Q. Estocar em garrafa de Polietileno.
Molibdato de amônio	<ul style="list-style-type: none"> Dissolver 15 g de paramolibdato de amônia em 500 mL de água milli-Q. Estocar em garrafa plástica escura (ou coberta por papel alumínio).
Ácido Sulfúrico	<ul style="list-style-type: none"> Diluir 140 mL de ácido sulfúrico concentrado em 1000 mL de água milli-Q.
Ácido Ascórbico	<ul style="list-style-type: none"> Dissolver 2,7 g de ácido ascórbico em 50 mL de água milli-Q.
Reagente misto	<ul style="list-style-type: none"> Misturar 5 mL da solução de tartarato de antimônio e potássio, 10 mL da solução de molibdato de amônio, 25 mL da solução de ácido sulfúrico e 10 mL da solução de ácido ascórbico. Adicionar as soluções na ordem listada.

Transferiu-se 10 mL das amostras para frascos, em duplicatas, previamente lavados. Em seguida adicionou-se 1,0 mL do reagente misto. Por fim realizou-se a leitura em espectrofotômetro em comprimento de onda de 885 nm.

3.3.3 Fósforo Total (PT)

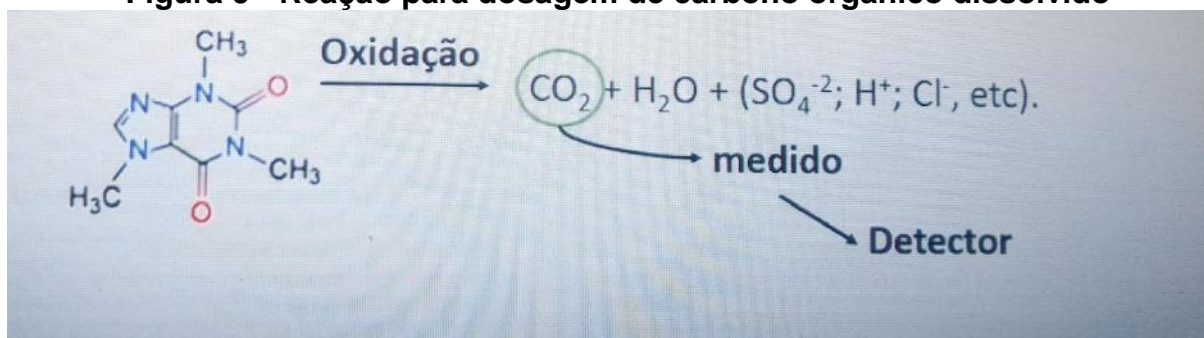
A determinação de fósforo total foi realizada conforme metodologia descrita por Carmouze (1994).

As amostras foram digeridas com persulfato de potássio sob temperatura e pressão em autoclave, a 120 °C por 45 min. Dessa forma, todo fósforo deve ser convertido para forma de ortofosfato, através da sua oxidação pela solução de persulfato, para então ser analisado pelo método de determinação do ortofosfato colorimetricamente após reação com o molibdato de amônio como descrito no tópico acima. Os resultados foram expressos em mg/L.

3.3.4 Carbono orgânico dissolvido (COD)

O teor de COD das amostras foi medido em um Analisador Shimadzu modelo TOC-VCPN. Este equipamento promove a oxidação de moléculas orgânicas presente na amostra aquosa, convertendo-as em dióxido de carbono (CO_2) através de combustão, representado no esquema da figura 9. O CO_2 formado é detectado e emite um sinal gerando um pico. A área do pico gerado é proporcional à concentração de COD contida na amostra. Os resultados foram expressos em mg/L.

Figura 9 - Reação para dosagem de carbono orgânico dissolvido



Fonte: WebConai, 2019

Este método é aplicável somente para amostras aquosas homogêneas, as quais poderão ser injetadas diretamente no TOC.

3.3.5 Nitrogênio (NT)

Para determinar o teor de nitrogênio total, realizou-se uma digestão prévia com 10 mL de amostra mais 6 mL da solução digestora (3g de soda cáustica + 10g de persulfato de potássio + 6g de ácido bórico) em autoclave a 120°C por 45 min à 1atm. Posteriormente, as amostras foram analisadas por combustão pirolítica a 450°C no analisador TOC-Vcpn Analyzer – Shimadzu. Os resultados foram expressos em mg/L.

Durante a digestão, todo nitrogênio deve ser convertido para nitrato através da sua oxidação pela solução de persulfato, para então ser analisado no equipamento TOC.

A combustão pirolítica causa a conversão de nitrato (NO) em óxido nítrico (NO₂) e durante esta reação a energia química é transformada em energia eletromagnética (quimiluminescência) que é detectada, produzindo um pico. A área abaixo deste pico é proporcional à concentração de nitrogênio total na amostra.

3.3.6 Clorofila a

O método para a determinação de clorofila a baseia-se na extração dos pigmentos clorofilianos pelo solvente etanol 90% (mas outros solventes orgânicos também podem ser utilizados), quantificação em espectrofotômetro, seguida de acidificação da amostra com HCl 2N, para medição de feopigmentos (produtos de degradação da clorofila).

Para a realização deste ensaio, foram utilizadas as soluções disponíveis no quadro a seguir.

Quadro 6 - Soluções utilizadas na determinação de clorofila

Soluções	Preparo
Álcool etílico (Etanol) 90%	<ul style="list-style-type: none"> Diluir 900 mL de etanol P.A. em 1000 mL de água destilada.
Ácido clorídrico (HCl 2N)	<ul style="list-style-type: none"> Diluir 17 mL de ácido clorídrico concentrado em 100 mL de água destilada.

O processo ocorre em duas etapas e deve ser feito em penumbra desde sua maceração.

Na primeira etapa filtrou-se a amostra e armazenou-se os filtros, em duplicatas, embalados e identificados em papel alumínio dentro do freezer. Posteriormente, macerou-se os filtros com grau e pistilo com o auxílio do álcool 90% aquecido.

Após completa maceração, transferiu-se o líquido obtido para um frasco, o qual foi embrulhado em papel alumínio e armazenado no freezer por 24h para prosseguir com a segunda etapa.

Para iniciar a segunda etapa, filtrou-se as amostras a vácuo e realizou-se a leitura no espectro nos comprimentos de onda 665 e 750nm. Após a leitura, adicionou-se duas gotas de ácido clorídrico a cada frasco e esperou-se 5 minutos.

Após acidificação, realizou-se uma nova leitura no espectro nos mesmos comprimentos de onda anteriores.

Por fim, realizou-se o cálculo para determinar a concentração de clorofila como mostra a figura abaixo.

Figura 10 - Cálculo para determinar concentração de clorofila

$$\text{Clorofila A } (\mu\text{g/L}) = \frac{29,6 \cdot v \cdot (ES - EA)}{V \cdot Z}$$

Onde:

29,6 = Fator de correção

v = Volume de amostra extraído (mL)

ES = Abs 665nm – Abs 750nm

EA = Abs 665nm – Abs 750nm Acidificado

V = Volume da amostra filtrada (L)

Z = Passo ótico da cubeta

Após a realização de cada análise, os resíduos gerados foram armazenados em recipientes adequados e seguros, identificados com rótulos para serem tratados posteriormente seguindo a rotina do laboratório.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 pH – POTENCIAL HIDROGENIÔNICO

As faixas de variação de pH obtidas para as amostras testadas das águas doces e salobras estão apresentadas nas tabelas 1 e 2 respectivamente.

Tabela 1 - Valores médios, mínimos e máximos de pH das águas doces

	Mín.	Máx.	Méd.
Rio Macaé	6,0	7,0	6,5
Rio Sana	6,0	8,0	7,0
Rio das Ostras	4,9	6,1	5,5

Tabela 2 - Valores médios, mínimos e máximos de pH das águas salobras

Estuário do Rio Macaé	Mín.	Máx.	Méd.
Quadratura	7,6	8,5	8,1
Sizígia	7,6	8,4	8,0
Estuário do Rio das Ostras			
Quadratura	6,3	7,3	6,8
Sizígia	7,8	8,8	8,3

O valor médio de pH encontrado nas coletas do rio Macaé, rio Sana e das Ostras se enquadra no padrão de classificação de Classe 1 segundo a resolução CONAMA nº 357/2005 que estabelece um intervalo na escala de pH 6,0 a 9,0.

O excesso de matéria orgânica contribui para reduzir o pH na água, tornando-se mais ácido devido à liberação de gás carbônico, precursor do ácido carbônico em meio aquoso, e de compostos orgânicos ácidos (Marotta et al., 2008). Podendo ser o caso dos rios Iriri e Jundiá, pertencentes à bacia do Rio das Ostras, que tiveram águas mais ácidas em relação às águas neutras do rio Macaé e rio Sana, apresentando um intervalo de 4,9 a 6,1.

Os valores de pH nos estuários do rio Macaé e rio das Ostras mantiveram-se dentro dos limites segundo a resolução CONAMA, compreendidos na faixa de 6,5 a 8,5, se enquadrando no padrão de

classificação de classe 1 . O estuário do rio das Ostras apresentou maior variação no pH (6,8 a 8,3) em relação as águas do estuário do rio Macaé (8,0 a 8,1).

Segundo Wetzel (2001), o pH é diretamente influenciado pelas taxas de fotossíntese do ecossistema, pois quando há um aumento desse processo, o pH da água tende a aumentar, tornando-se mais alcalino devido a diminuição das concentrações de gás carbônico na água. Sendo assim, as variações do pH em um corpo hídrico determinam o tipo de fauna e flora que habitam o local, sendo que o meio neutro é o que possibilita uma maior diversificação dos ecossistemas e um tratamento mais estável (CETESB, 2018).

O pH é um dos parâmetros mais avaliados nos estudos de padrão de potabilidade, principalmente nos processos de tratamento. Além disso, este parâmetro, afeta o metabolismo de várias espécies aquáticas, alterações nos seus valores podem aumentar o efeito de substâncias químicas que são tóxicas para os organismos aquáticos, tais como os metais pesados (ANA, 2013).

4.2 NITROGÊNIO AMONIACAL E NITROGÊNIO TOTAL

De acordo com a resolução CONAMA n° 357/2005 os valores máximos permitidos de nitrogênio amoniacal total são estabelecidos de acordo com o pH correspondente a amostra como descrito na tabela 3.

Tabela 3 - Limites de nitrogênio amoniacal total das águas doces segundo a resolução CONAMA n°357/05

Classe 1	3,7mg/L N, para pH ≤ 7,5
	2,0 mg/L N, para 7,5 < pH ≤ 8,0
	1,0 mg/L N, para 8,0 < pH ≤ 8,5
	0,5 mg/L N, para pH > 8,5
Classe 2	3,7mg/L N, para pH ≤ 7,5
	2,0 mg/L N, para 7,5 < pH ≤ 8,0
	1,0 mg/L N, para 8,0 < pH ≤ 8,5
	0,5 mg/L N, para pH > 8,5

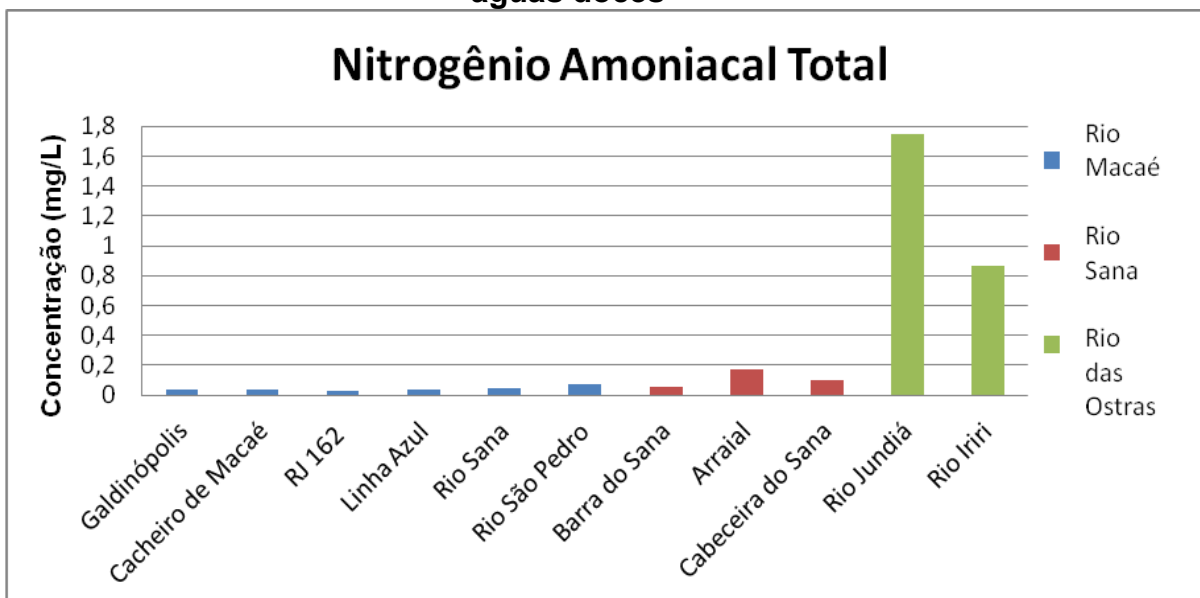
Classe 3	13,3 mg/L N, para pH \leq 7,5 5,6 mg/L N, para 7,5 < pH \leq 8,0 2,2 mg/L N, para 8,0 < pH \leq 8,5 1,0 mg/L N, para pH > 8,5
Classe 4	-

Os resultados obtidos para as amostras testadas nas bacias hidrográficas do rio Macaé e das Ostras; e da sub-bacia do rio Sana apresentaram as seguintes faixas de variação: 0,029 – 0,074 mg/L; 0,865 – 1,75 mg/L e 0,060 – 0,170 mg/L respectivamente.

Os valores de NH_4^+ dos pontos coletados no rio Macaé foram similares ao longo da bacia, embora maiores concentrações fossem observadas no rio São Pedro. Na sub-bacia do rio Sana, dos três pontos coletados ao longo do canal principal, o arraial do Sana apresentou maiores concentrações, sendo esta a região mais urbanizada da sub-bacia. Já na bacia do rio das Ostras foram observadas concentrações bem maiores de NH_4^+ nos rios Jundiá e Iriri em comparação com o rio Macaé e sua sub-bacia.

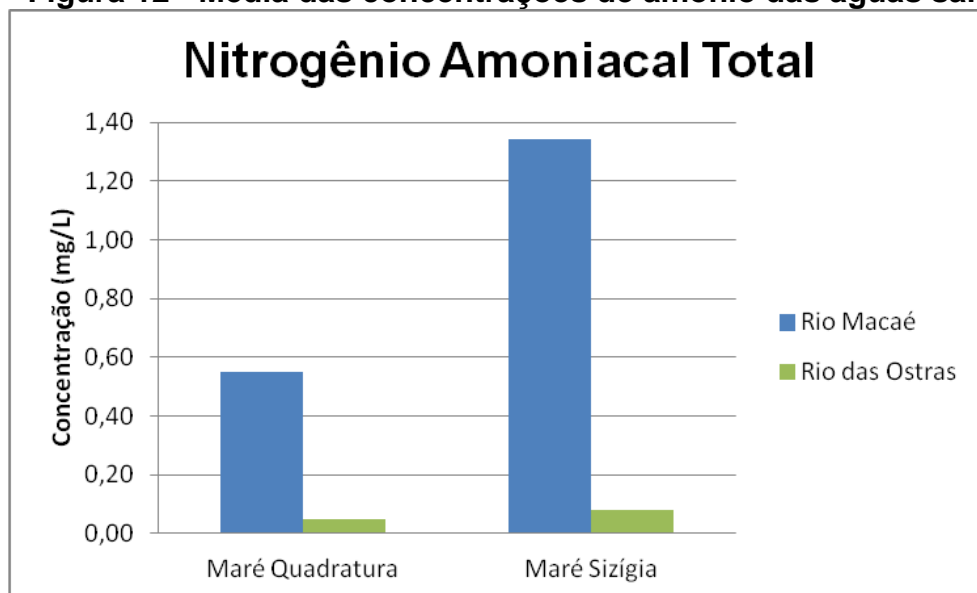
Os resultados apresentados na figura 11 mostram que as concentrações de amônio encontradas estão dentro dos parâmetros citados (amônia \leq 3,7 mg/L para pH \leq 7,5), enquadrando as bacias no padrão de classificação de Classe 1.

Figura 11 - Média das concentrações de amônio nos pontos das águas doces



A concentração média de NH_4^+ encontrada no estuário do rio Macaé foi bem superior aos valores encontrados no estuário do rio das Ostras, principalmente na maré sizígia como pode ser observado na figura 12.

Figura 12 - Média das concentrações de amônio das águas salobras



O nitrogênio tem uma origem antropogênica significativa, principalmente em decorrência do lançamento de despejos domésticos, industriais e de criatórios de animais em corpos d'água, que pode gerar a eutrofização do meio,

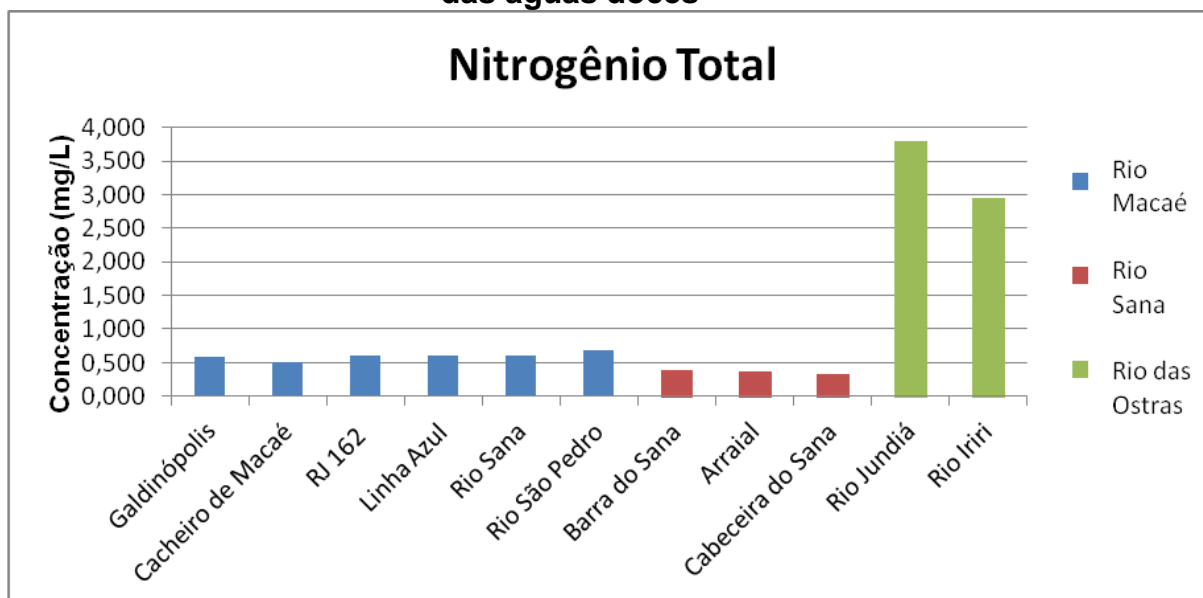
toxicidade dos peixes que habitam este ambiente, danificação do sistema de abastecimento público (BRASIL, 2006).

As menores concentrações de NH_4^+ encontradas no estuário do rio das Ostras podem estar relacionadas ao fato de que parte do esgoto em Rio das Ostras é lançado diretamente no mar através do emissário na região de Costa Azul, diferente do esgoto de Macaé que é lançado em sua maior parte na foz.

Este resultado mostra que as concentrações encontradas no estuário do rio das Ostras estão dentro dos parâmetros segundo o CONAMA ($\text{NH}_4^+ \leq 0,40$ mg/L) para águas Classe 1. Já o estuário do rio Macaé, na maré sizígia, excedeu os limites para o corpo hídrico enquadrado como Classe 2 ($\text{NH}_4^+ \leq 0,70$ mg/L).

Além do íon amônio, existem outras formas de se avaliar a concentração do nitrogênio, como o nitrogênio total, que apresentou valores dentro do limite permitido ($\text{NT} \leq 2,18$ mg/L), enquadrando as bacias do rio Macaé e sua sub-bacia no padrão de classificação de Classe 1 como mostra a figura 13.

Figura 13 - Média das concentrações de nitrogênio total nos pontos das águas doces



As elevadas concentrações de nutrientes nitrogenados nos rios Iriri e Jundiá podem estar relacionadas às altas taxas de crescimento populacional que vem sendo observada na cidade. Embora a bacia do rio Macaé seja maior, a densidade populacional ($169,89$ hab/ Km^2) é menor que a de Rio das Ostras ($461,38$ hab/ Km^2) (IBGE, 2010).

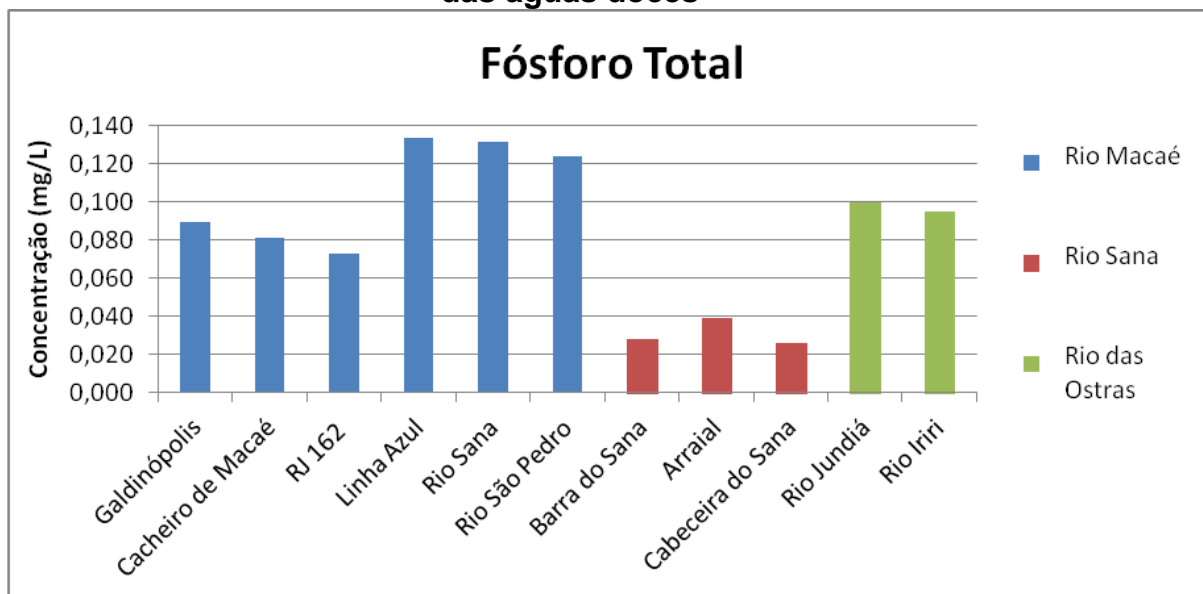
4.3 FÓSFORO TOTAL E ORTOFOSFATO

A análise química de fósforo total ao longo do rio Macaé apresentou uma faixa de variação em suas concentrações de 0,073 – 0,134 mg/L. Onde os pontos Galdinópolis, Cacheiro de Macaé e RJ 162 estão classificados como Classe 1 ($PT \leq 0,1$ mg/L) e os pontos Linha Azul, Rio Sana e Rio São Pedro estão classificados como Classe 3 ($PT \leq 0,15$ mg/L). Nestes últimos pontos podemos observar um enquadramento indicativo de piora da qualidade ambiental provavelmente devido à emissão de esgoto doméstico sem tratamento que aumenta as concentrações de fósforo e a produção de matéria orgânica que reduz os níveis de oxigênio devido à decomposição, resultando na morte de peixes e outros organismos aquáticos.

A média das concentrações de PT encontradas na sub-bacia do rio Sana foram semelhantes entre os pontos de coleta apresentando uma faixa de variação de 0,026 – 0,039 mg/L, sendo as maiores concentrações encontradas no ponto com maiores taxas de urbanização (arraial do Sana), enquadrando-a no padrão de classificação de Classe 1.

A bacia do rio das Ostras apresentou uma faixa de variação de 0,095 – 0,100 mg/L. Esses valores estão bem próximos do limite estabelecido pela resolução do CONAMA para águas de Classe 1. A média das concentrações está apresentada na figura 14.

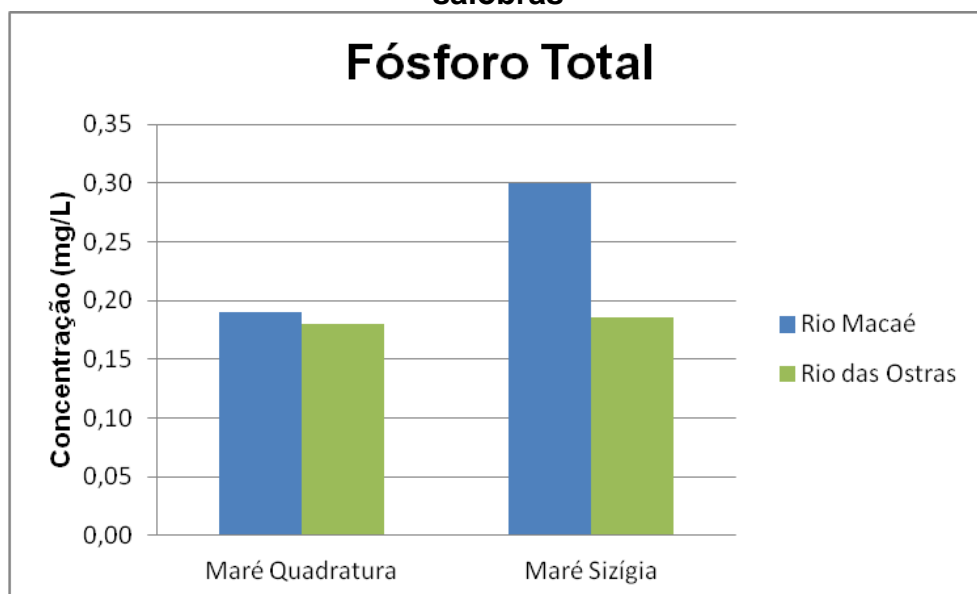
Figura 14 - Média das concentrações de fósforo total nos pontos das águas doces



Já concentração média de PT encontrada no estuário do rio Macaé quando comparada com a resolução CONAMA, mostra que excedeu os limites para o corpo hídrico enquadrado como Classe 2 ($PT \leq 0,186$ mg/L), com concentrações maiores na maré de sizígia.

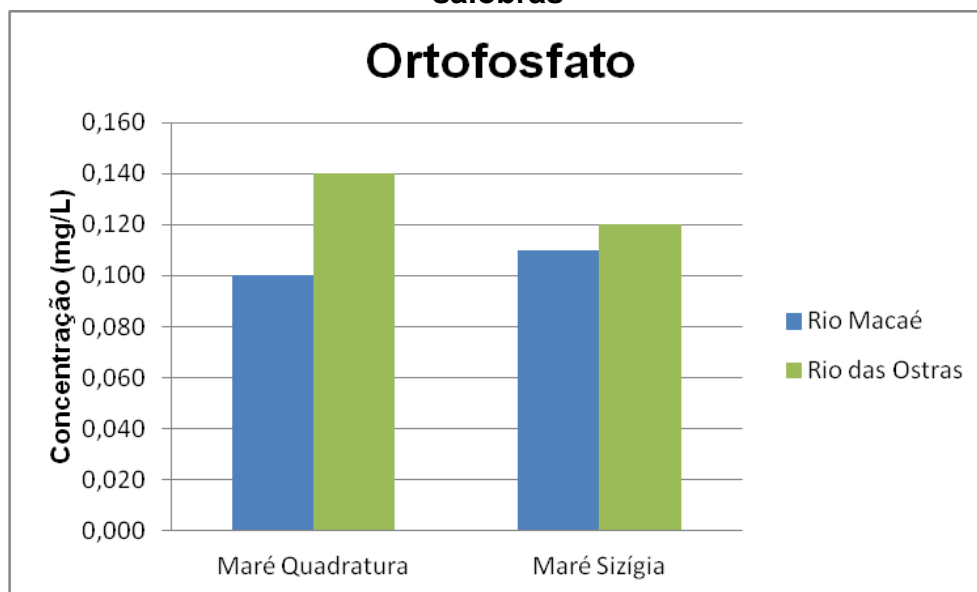
O estuário do rio das Ostras apresentou concentrações próximas ao limite para enquadramento como Classe 2 na maré de quadratura e excedeu o mesmo na maré de sizígia como pode ser observado na figura 15.

Figura 15 - Média das concentrações de fósforo total das águas salobras



Assim como o fósforo total, as concentrações de PO_4^{-3} nos estuários também foram altas, excedendo os limites segundo a resolução CONAMA para o corpo hídrico enquadrado como Classe 2 ($\text{PO}_4^{-3} \leq 0,093 \text{ mg/L}$) como mostra a figura 16.

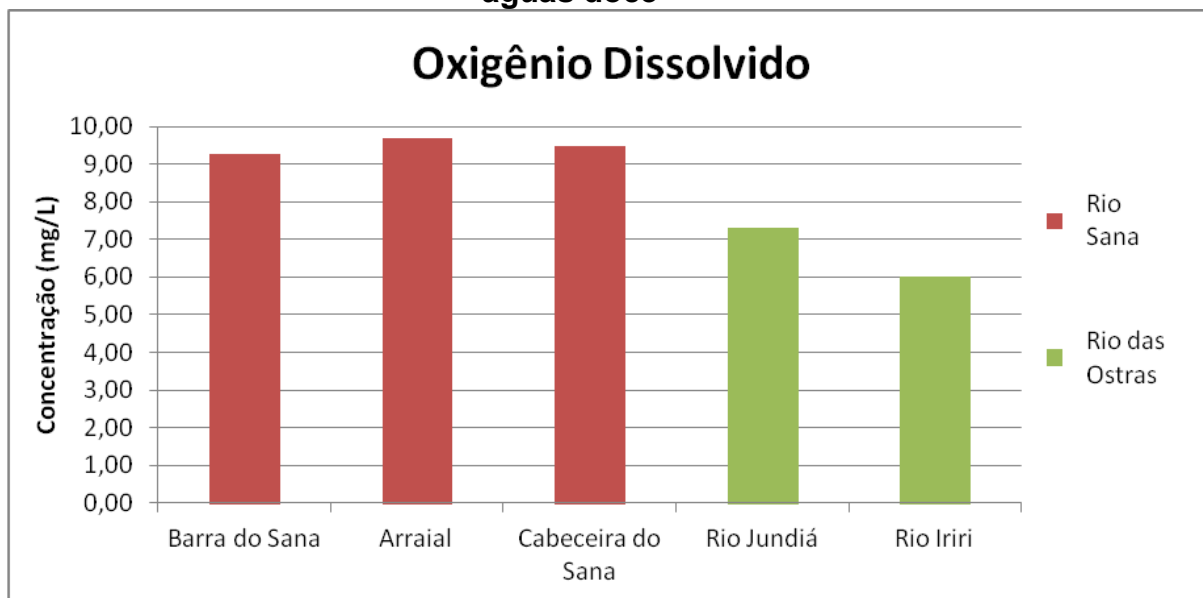
Figura 16 - Média das concentrações de ortofosfato das águas salobras



4.4 OXIGÊNIO DISSOLVIDO

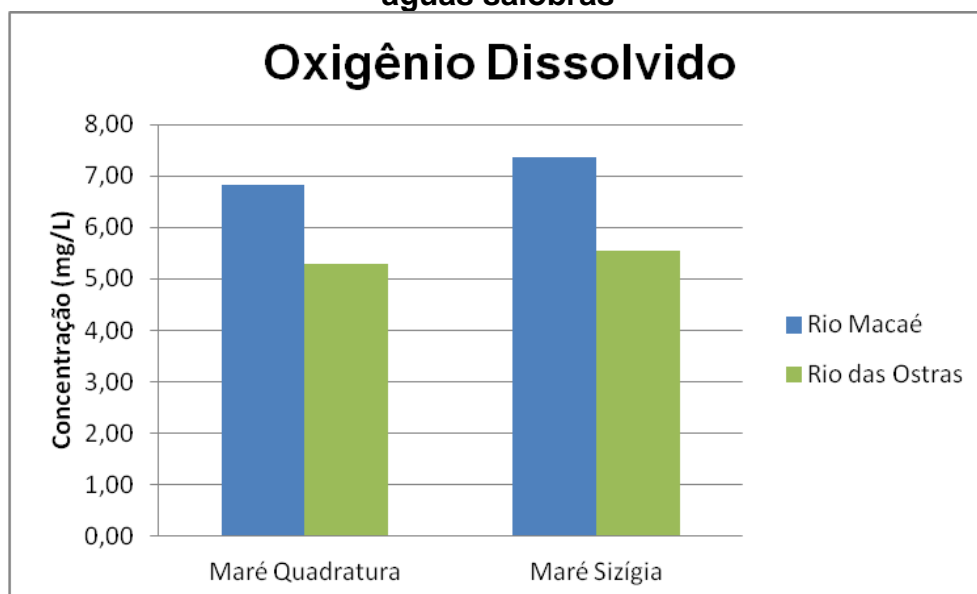
As concentrações de oxigênio dissolvido mostram águas bem oxigenadas ($\text{OD} \geq 6 \text{ mg/L}$) na bacia do rio das Ostras e sub-bacia do rio Sana, embora no rio das Ostras observam-se valores menores deste parâmetro quando comparado ao rio Sana. As faixas de variação de OD foram 9,28 – 9,70 mg/L no rio Sana e 6,00 – 7,30 mg/L no rio das Ostras como pode ser observado na figura 17.

Figura 17 - Média das concentrações de oxigênio dissolvido das águas doce



A média das concentrações encontradas nos estuários também apresentam valores acima de 5 mg/L. No entanto, no estuário do rio das ostras, observa-se concentrações com valores bem próximos do limite estabelecido pelo CONAMA para águas Classe 1 como pode ser observado na figura 18.

Figura 18 - Média das concentrações de oxigênio dissolvido das águas salobras



Trocas gasosas com a atmosfera e fotossíntese são as principais fontes de oxigênio para o corpo hídrico, sendo que em temperaturas elevadas e

diminuição da pressão atmosférica diminuem sua solubilidade. Já a respiração de organismos aquáticos, processos de oxidação de íons metálicos e decomposição aeróbica são alguns fatores que contribuem para sua redução (Wetzel, 2001).

Dessa forma, a concentração de oxigênio dissolvido em um corpo hídrico pode ser usada como uma das variáveis para a determinação da qualidade da água, pois baixas concentrações deste parâmetro indicam que a água pode estar poluída por efluentes e juntamente com outros fatores, pode ocasionar a mortandade de peixes e redução da biodiversidade dos corpos hídricos (ANA, 2013).

4.5 CARBONO ORGÂNICO DISSOLVIDO

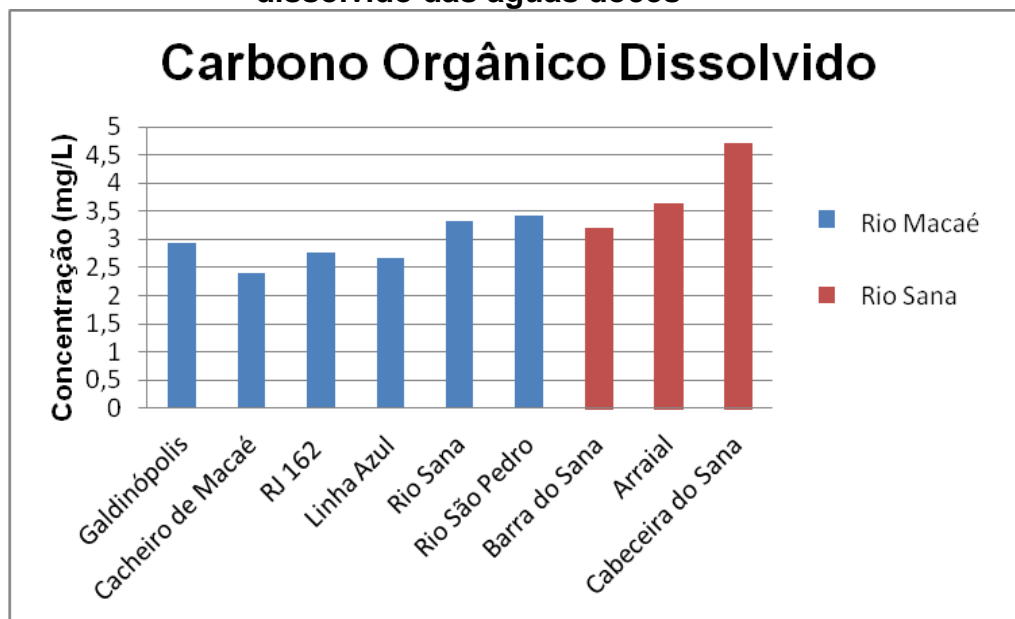
A resolução CONAMA n° 357/2005 não apresenta valores limites específicos para esta variável ambiental.

Segundo Meybeck (1982) a concentração de COD presente em rios varia entre 1 e 20 mg/L, com valor médio em torno de 5 mg/L. Esta variação na concentração está ligada as características climáticas. Por exemplo, rios de região com floresta possuem uma concentração maior (10 mg/L) do que em regiões tropicais úmidas (6 mg/L), e de regiões de clima temperado (3 mg/L).

Na figura 19, podemos observar os resultados obtidos para as amostras testadas na bacia hidrográfica do rio Macaé e da sua sub-bacia que apresentaram as seguintes faixas de variação respectivamente: 2,41 – 3,43 mg/L e 3,20 – 4,71 mg/L.

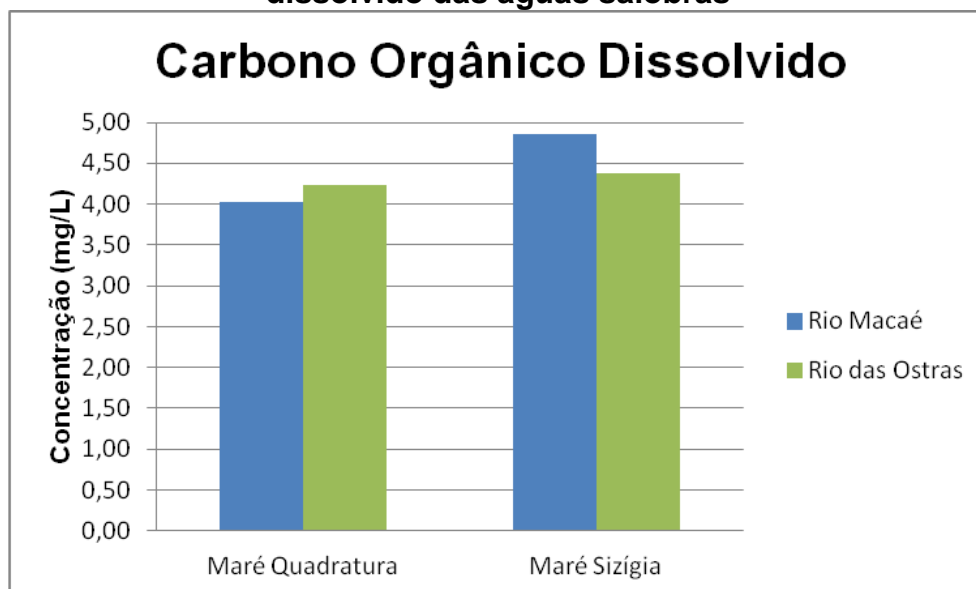
Segundo Marotta et al. (2008) o carbono orgânico é fundamental à respiração aquática. A excessiva disponibilidade desse composto reduz a importância da cadeia alimentar baseada nas algas, favorecendo a cadeia baseada nos detritos.

Figura 19 - Média das concentrações de carbono orgânico dissolvido das águas doces



E as concentrações de COD encontradas nos estuários do rio Macaé e das Ostras apresentaram valores entre 4 e 4,86 mg/L como mostra a figura 20.

Figura 20 - Média das concentrações de carbono orgânico dissolvido das águas salobras



4.6 CLOROFILA A

Segundo a Resolução CONAMA nº 357/2005 para que o corpo hídrico seja enquadrado nas Classes 1, 2, e 3 os valores máximos permitidos para clorofila-a são 10 µg/L, 30 µg/L e 60 µg/L, respectivamente. A concentração

deste parâmetro no rio Macaé apresentou uma faixa de variação de 1,096 – 3,3338 $\mu\text{g/L}$, enquadrando-o no padrão de classificação de Classe 1. Na bacia do rio das Ostras, não houve dados sobre o rio Iriri, porém o rio Jundiá apresentou valores médios bem superiores de clorofila *a* aos encontrados no rio Macaé e estuários do rio Macaé e das Ostras enquadrando-o no padrão de classificação de Classe 2 como pode ser visto nas figuras 21 e 22.

Figura 21 - Média das concentrações de clorofila *a* das águas doces

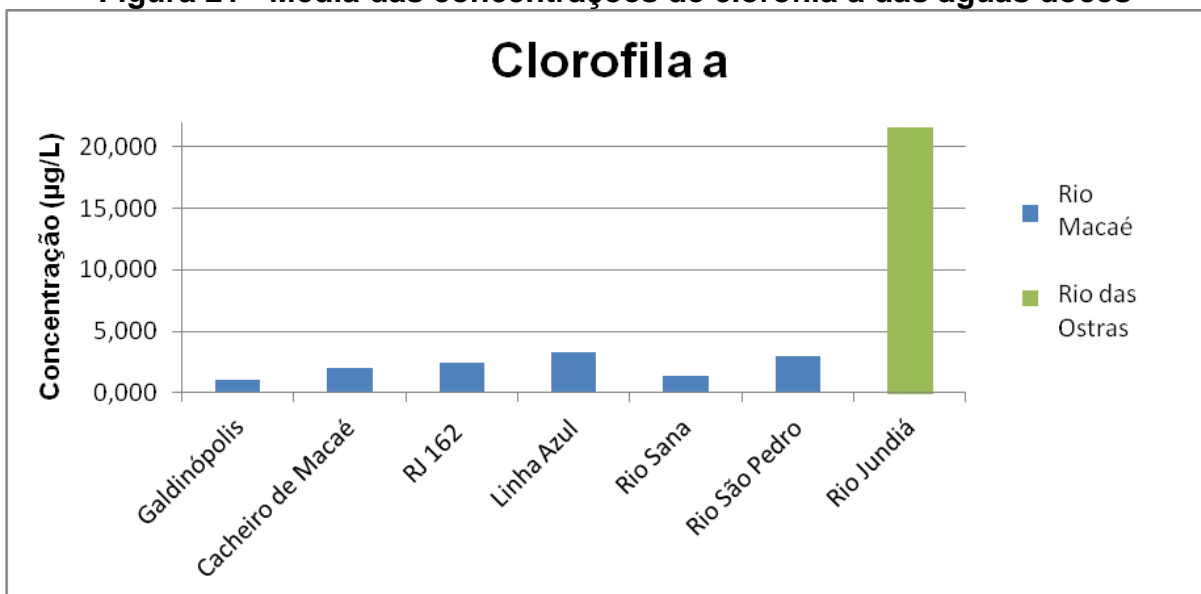
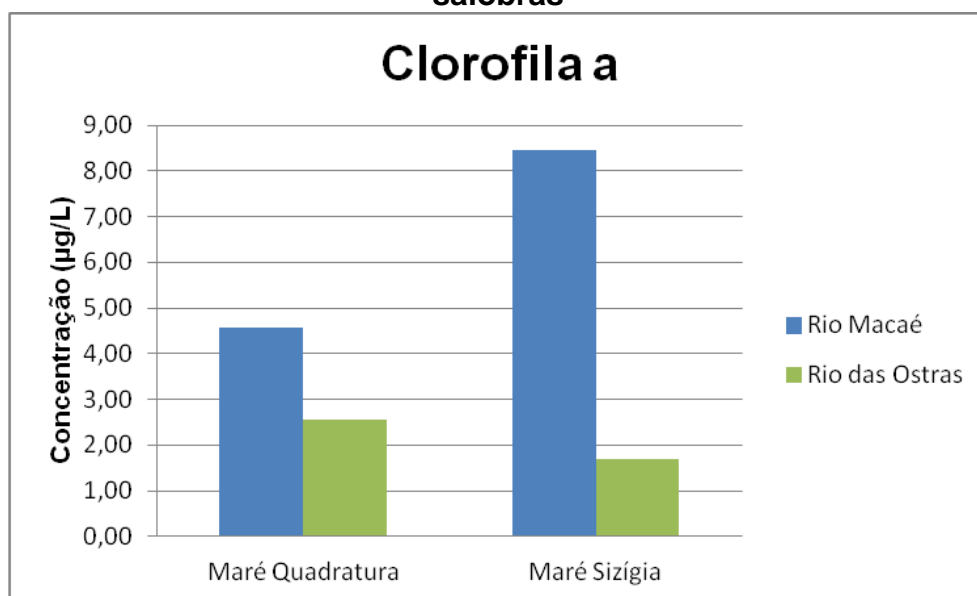


Figura 22 - Média das concentrações de clorofila *a* das águas salobras



5 CONCLUSÃO

Frente ao problema de escassez e poluição em que se encontra a água no mundo, devido sua má distribuição e usos indevidos, a gestão de recursos hídricos se faz necessária a fim de reverter o problema apresentado, sendo de extrema importância uma legislação ambiental forte, eficaz e atuante sobre tais recursos.

O estudo de caso apresentado no presente trabalho mostra que a qualidade da água da região hidrográfica do Rio Macaé e das Ostras pode ser considerada razoável, com Classes 1 e 2 segundo a resolução CONAMA n° 357/2005. Verifica-se uma boa qualidade da água dos rios, já que todos se encontram com boa oxigenação e baixas concentrações de nutrientes, embora apresente indícios de piora esporádica no enquadramento à medida que os rios se aproximam de regiões mais urbanizadas, onde foi possível observar um aumento da concentração de nitrogênio e fósforo total. Contudo, deve ser destacado que nos estuários, as condições ecológicas e sanitárias da água são muito preocupantes, com Classe 3.

As menores concentrações de nutrientes sempre observadas na porção superior dos rios podem sugerir que a presença de vegetação original reduz a emissão de espécies químicas relacionadas a fontes antrópicas. Enquanto as maiores concentrações de nutrientes observadas nos rios tributários podem estar relacionadas à entrada antrópica de matéria orgânica por efluentes domésticos e de pecuária.

Podemos observar também que o monitoramento de recursos hídricos em microescala pode ser útil para um conhecimento mais detalhado da qualidade ambiental da bacia hidrográfica, tornando-se possível traçar um plano de ação voltado para as áreas mais impactadas, para os problemas locais observados e áreas estratégicas de preservação, conservação e recuperação.

Sendo assim, uma gestão voltada para regiões estratégicas nas bacias hidrográficas do rio Macaé e das Ostras, visando minimizar possíveis fontes pontuais de poluição podem contribuir com menores concentrações de nutrientes nas águas.

6 REFERÊNCIAS

ANA. Agência Nacional de Águas. **Conjuntura dos recursos hídricos no Brasil**. Brasília, 2018. Disponível em: <http://www.snirh.gov.br/portal/snirh/centrais-de-conteudos/conjuntura-dos-recursos-hidricos/informe_conjuntura_2018.pdf>. Acesso em 06 out. 2019.

BARROSO, G. C. **Dinâmica da água, material particulado em suspensão e hidroquímica em dois estuários de pequeno porte no Norte Fluminense**. 2016. 108f. Macaé, Dissertação (Mestrado em Ciências Ambientais e Conservação) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Programa de Pós-Graduação em Ciências Ambientais e Conservação. Rio de Janeiro, 2016.

BORBA, M. L. G. O monitoramento pelos moradores: um instrumento de gestão compartilhada da água urbana para maximizar os benefícios da solução técnicas. In: II SIMPÓSIO DE RECURSOS HÍDRICOS DO SUL SUDESTE, 2008, Rio de Janeiro. **Anais ...** Rio de Janeiro: ABRH, 2008.

BRASIL. Lei nº 9.433, de 08 de Janeiro de 1997. Institui a Política Nacional de Recursos Hídricos, cria o Sistema Nacional de Gerenciamento de Recursos Hídricos, regulamenta o inciso XIX do art. 21 da Constituição Federal, e altera o art. 1º da Lei nº 8.001, de 13 de março de 1990, que modificou a Lei nº 7.990, de 28 de dezembro de 1989. **Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil**, Brasília, DF, 09 jan. 1997.

BRASIL. Ministério da Saúde. Secretaria de Vigilância em Saúde. Vigilância e controle da qualidade da água para consumo humano/ Ministério da Saúde, Secretaria de Vigilância em Saúde. Brasília, DF, **Ministério da Saúde**, 2006. Disponível em: <<http://www.saude.gov.br/images/pdf/2014/maio/30/Manual-de-procedimentos-de-VSA-relacionada-a-qualidade-da-gua-para-consumo-humano.pdf>>. Acesso em 10 mar. 2020.

CERHI. Conselho Estadual de Recursos Hídricos. Resolução nº N° 107/2013. **Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil**, Rio de Janeiro, RJ, 22 mai. 2013.

CETESB. Companhia de Tecnologia e Saneamento Ambiental. **Significado ambiental e sanitário das variáveis de qualidade das águas e dos sedimentos e metodologias analíticas e de amostragem**. São Paulo, 2018. Disponível em: <<https://cetesb.sp.gov.br/aguas-interiores/wp-content/uploads/sites/12/2019/12/Ap%C3%AAndice-E-Significado-Ambiental-das-Vari%C3%A1veis.pdf>>. Acesso em 15 de novembro 2019.

CONAMA. Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução nº 357. **Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil**, Brasília, DF, 18 mar. 2005.

DUARTE, N. S. **Conectividade no sistema de drenagem do rio Sana, afluente do Rio Macaé (RJ)**. 2015. 96f. Rio de Janeiro, Dissertação (Mestrado

em Geografia) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Programa de Pós-Graduação em Geografia. Rio de Janeiro, 2015.

EDZWALD, J. K.; TOBIASON, J. E. **Chemical Principles , Source Water Composition, and Watershed Protection**. In: J. K. Edzwald (Ed.); *Water Quality & Treatment*. p.3.2 – 3.76, 2011. Denver.

FILHO, N. E. M. **Caracterização química da matéria orgânica nos sedimentos do solo do manguezal e dinâmica de nutrientes nas águas superficiais e intersticiais no médio estuário do rio Paciência em Iguaiá – Paço do Lumiar (MA)**. 2009. 162f. Tese (Doutorado em Química) – Programa de Pós – Graduação em Química da Universidade Federal da Paraíba, UFPB/CCEN, João Pessoa, 2009.

HELLER, L.; PÁDUA, V. L. **Abastecimento de água para consumo humano**. 2ª edição revista e atualizada. Belo Horizonte: Editora UFMG, 2010.

IBGE. **Censo 2010**. Disponível em: < <https://www.ibge.gov.br/cidades-e-estados>> Acesso em 10 mar. 2020.

INEA. Instituto Estadual do Ambiente. **Ar, água e solo**. Rio de Janeiro. Disponível em: <<http://www.inea.rj.gov.br/ar-agua-e-solo/os-comites/>>. Acesso em 06 out. 2019.

MARCHI, Amanda. **Análise de TOC e suas aplicações**. In: WebConai, Web Conferência de análises instrumentais, 2020.

MAROTTA, H.; SANTOS, R. O.; ENRICH-PRAST, A. Monitoramento limnológico: um instrumento para a conservação dos recursos hídricos no planejamento e na gestão urbano-ambientais. **Rev. Ambiente & Sociedade**, Campinas, vol. 11, n. 1, p. 67-79, 2008.

MEYBECK, Michel. Carbon, Nitrogen, and Phosphorus Transport by World Rivers. **American Journal of Science**, vol. 282, p. 401 – 450, abril, 1982.

MORAES, D. S. de L.; JORDAO, B. Q. Degradação de recursos hídricos e seus efeitos sobre a saúde humana. **Rev. Saúde Pública**, São Paulo, vol. 36, n. 3, p. 370 - 374, 2002.

OBSERVATÓRIO SOBERANIA AMBIENTAL. **Comitês de Bacia Hidrográfica Fluminenses**. Disponível em: <<http://www.soberaniaambiental.eco.br/2016/05/Comites-de-Bacia-Hidrografica-CBH-RJ.html>>. Acesso em 06 out. 2019.

QUEIROZ, J.F. de.; BOEIRA. R. C. **Boas práticas de Manejo para reduzir Amônia em Viveiros de Aquicultura**. São Paulo, 2007. Disponível em: < https://ainfo.cnptia.embrapa.br/digital/bitstream/CNPMA/7538/1/comunicado_44.pdf>. Acesso em 15 nov. 2019.

REIS, José Antonio Tosta dos; MENDONÇA, Antônio Sérgio Ferreira. **Análise técnica dos novos padrões brasileiros para amônia em efluentes e corpos d'água**. Eng. Sanit. Ambient., Rio de Janeiro, v. 14, n. 3, p. 353-362, Setembro. 2009.

ROCHA, J. C.; GRANER, C. A. F.; MAGNAIN, R. Determinação espectrofotométrica de amônio em extratos de carne com salicilato e hipoclorito, sem prévia neutralização dos digeridos sulfúricos. **Quím. Nova**, vol. 12, p. 309-312, 1989.

SPERLING, M. V. **Introdução à Qualidade das Águas e ao Tratamento de Esgotos**. 3ª. ed. Belo Horizonte: Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental, v. I, 2005.

TOMASONI, M.A; PINTO, J.E.S.; SILVA, H.P. **A questão dos recursos hídricos e as perspectivas para o Brasil**. GeoTextos, v. 5, n. 2, p. 107-127, 2009.

TURETTA, A. P. D. **Mudança de uso da terra em bacias hidrográficas**. Documentos 139. Rio de Janeiro: Embrapa solos, 2011.

WETZEL, R. G. **Limnology: Lake and River Ecosystems**. Academic Press, San Diego, 2001. 1006 p.