

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA MARIA
CENTRO DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA CIVIL

Glaucia Ghesti Pivetta

**AVALIAÇÃO DE CARGAS POLUIDORAS E CONTAMINANTES
EMERGENTES NA BACIA HIDROGRÁFICA VACACAÍ – VACACAÍ
MIRIM**

Santa Maria, RS
2017

Glaucia Ghesti Pivetta

**AVALIAÇÃO DE CARGAS POLUIDORAS E CONTAMINANTES EMERGENTES
NA BACIA HIDROGRÁFICA VACACAÍ - VACACAÍ MIRIM**

Dissertação apresentada ao Curso de Mestrado do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, Área de Concentração em Recursos Hídricos e Saneamento Ambiental, da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM, RS), como requisito parcial para obtenção do grau de **Mestre em Engenharia Civil**.¹

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Maria do Carmo Cauduro Gastaldini

Santa Maria, RS
2017

¹ Dissertação apresentada por videoconferência às 9h do dia 19 de janeiro de 2017.

Ficha catalográfica elaborada através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Central da UFSM, com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

Pivetta, Glaucia Ghesti
AVALIAÇÃO DE CARGAS POLUIDORAS E CONTAMINANTES
EMERGENTES NA BACIA HIDROGRÁFICA VACACAÍ - VACACAÍ MIRIM
/ Glaucia Ghesti Pivetta.- 2017.
127 p.; 30 cm

Orientadora: Maria do Carmo Cauduro Gastaldini
Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa
Maria, Centro de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em
Engenharia Civil, RS, 2017

1. Concentração média do evento 2. Poluição Difusa 3.
Análises estatísticas multivariadas 4. Contaminantes
emergentes I. Cauduro Gastaldini, Maria do Carmo II.
Título.

© 2017

Todos os direitos autorais reservados a Glaucia Ghesti Pivetta. A reprodução de partes ou do todo deste trabalho só poderá ser feita mediante a citação da fonte.
e-mail: glaucia.pivetta@gmail.com

Glaucia Ghesti Pivetta

**AVALIAÇÃO DE CARGAS POLUIDORAS E CONTAMINANTES EMERGENTES
NA BACIA HIDROGRÁFICA VACACAÍ - VACACAÍ MIRIM**

Dissertação apresentada ao Curso de Mestrado do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, Área de Concentração em Recursos Hídricos e Saneamento Ambiental, da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM, RS), como requisito parcial para obtenção do grau de **Mestre em Engenharia Civil**.

Aprovada em 19 de janeiro de 2017:

Maria do Carmo Cauduro Gastaldini, Dr^a. (UFSM)
(Presidente/Orientadora)

Maria Angélica Oliveira, Dr^a. (UFSM)



Rodrigo Moruzzi, Dr. (UNESP)

Santa Maria, RS
2017

AGRADECIMENTOS

Agradeço aos meus pais, Maria Terezinha e Mário Luiz, pela educação, incentivo, carinho e amor.

Ao meu namorado, Vinícius, pelo companheirismo, incentivo em correr atrás dos meus sonhos e, acima de tudo, por alegrar os meus dias e enchê-los de amor. Aproveito para agradecer à sua família também, que me abrigaram como uma “filhinha”, muito obrigada, de coração!

À professora e orientadora Maria do Carmo, pela confiança, oportunidades e ensinamentos proporcionados, e acima de tudo pelo seu caráter admirável;

Aos professores do departamento de engenharia sanitária e ambiental, pelos ensinamentos desde a graduação até a pós-graduação.

Ao grupo de pesquisa GHidros, em especial a professora Eloiza (*in memoriam*), por ter me apresentado a paixão pela área de recursos hídricos.

À minha querida amiga Roberta, por me cativar a ser uma pessoa melhor, por me ajudar e acompanhar nessa caminhada e pelos inúmeros momentos de diversão. À minha irmã Dani, pelas descontrações, companheirismo e compreensão. E à minha querida prima Bárbara, por me incentivar a crescer cada vez mais.

Aos colegas Adriano, Cristiane, Danrlei, Henrique, Marielle, Mateus, Robson, Silvana e Siza, que contribuíram de alguma forma com o desenvolvimento desse trabalho, além da agradável convivência quase que diária, que sem dúvida foi essencial para tornar a rotina de estudos mais leve.

Aos técnicos de laboratório, Thiago e Fábio, pelo auxílio no desenvolvimento das atividades com segurança e maior eficiência;

Aos bolsistas de iniciação científica, pela colaboração nas atividades de campo e laboratório.

À Universidade Federal de Santa Maria, pelo ensino gratuito e de qualidade.

À Capes, pela concessão da bolsa de estudos.

À FINEP, pelo apoio à pesquisa.

RESUMO

AVALIAÇÃO DE CARGAS POLUIDORAS E CONTAMINANTES EMERGENTES NA BACIA HIDROGRÁFICA VACACAÍ - VACACAÍ MIRIM

AUTORA: Glaucia Ghesti Pivetta

ORIENTADORA: Maria Do Carmo Cauduro Gastaldini

As fontes de poluição pontuais e difusas lançadas nos rios são as principais responsáveis pela degradação da qualidade da água superficial. Este estudo teve como objetivo avaliar a qualidade da água da bacia hidrográfica Vacacaí – Vacacaí Mirim, em sub-bacias localizadas no município de Santa Maria, RS. No rio Vacacaí Mirim, foi avaliada a qualidade da água e do escoamento superficial através do monitoramento de cinco eventos de precipitação na sub-bacia denominada João Goulart. O escoamento superficial impactou negativamente a qualidade da água desse corpo hídrico. As concentrações médias dos parâmetros analisados variaram consideravelmente entre os eventos, assim como as massas poluentes transportadas no curso hídrico. Destaca-se a concentração média do evento para a variável DBO, que foi $51,3 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, sendo que o limite estabelecido para a classe 2 da Resolução CONAMA 357/2005 é de apenas $5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. Ainda no rio Vacacaí Mirim, foi avaliada a variabilidade da poluição difusa em cinco sub-bacias: João Goulart, Rancho do Amaral, Alto da Colina, Menino Deus II e Menino Deus IV por meio das análises estatísticas de agrupamento e componentes principais utilizando dados de monitoramento atual e realizados anteriormente nesta bacia. As cinco sub-bacias foram agrupadas conforme a qualidade da água e o uso e ocupação do solo predominante. A variável DBO foi importante na caracterização da qualidade da água de todas as sub-bacias, e para a maioria delas, as variáveis CT, *E.coli*, ST, nitrogênio e fósforo também foram importantes, pois são variáveis que descrevem a qualidade da água com elevada significância. Nos rios Vacacaí e Vacacaí Mirim foi investigada a presença de resíduos farmacêuticos e hormonais em duas sub-bacias urbanas e com grande porcentagem de área impermeável. Na sub-bacia Cancela-Tamandaí foram detectados o hormônio etisterona e os fármacos ibuprofeno e paracetamol. A partir das concentrações analisadas, estima-se que foi lançado nesse corpo hídrico, em média por dia, o equivalente a 30 comprimidos de ibuprofeno e 15 de paracetamol. Na sub-bacia João Goulart foram detectados apenas os fármacos ibuprofeno e paracetamol, sendo lançada a carga média diária equivalente a 52 comprimidos de ibuprofeno e 14,5 comprimidos de paracetamol nesse curso hídrico. Os hormônios 17 β -estradiol, estriol, estrona e acetato de megestrol nunca foram detectados nas bacias estudadas. Diante do exposto, verifica-se a necessidade de investimentos na melhoria de redes de coletas e tratamentos de efluentes domésticos, assim como os serviços de coleta de resíduos sólidos. Juntamente, essas fontes contribuem para má qualidade da água verificada nesse estudo.

Palavras-chave: Concentração média do evento. Poluição difusa. Análises estatísticas multivariadas. Contaminantes emergentes.

ABSTRACT

EVALUATION OF EMERGING POLLUTANTS AND CONTAMINANTS LOADS IN THE VACACAI – VACACAI MIRIM WATERSHED

AUTHOR: Glaucia Ghesti Pivetta

ADVISOR: Maria Do Carmo Cauduro Gastaldini

The point and nonpoint source pollution released in rivers are the main responsible for the deterioration of the surface water quality. This study aimed to evaluate the water quality of the Vacacai – Vacacai Mirim watershed, in sub-basins located in the city of Santa Maria – RS. In the Vacacai Mirim River, the quality of the water and surface runoff were evaluated through the monitoring of five precipitation events in Joao Goulart sub-basin. The surface runoff negatively influenced the water quality of this water body. The EMC for the analysed parameters, as well as for the transported pollutants masses varied considerably among events. The average EMC for the BOD variable ($51.3 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) stands out. The limit established for this variable for class 2 of CONAMA Resolution 357/2005 is only $5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. Furthermore, the variability of the nonpoint source pollution in Vacacai Mirim River was evaluated in five sub-basins: João Goulart, Rancho do Amaral, Alto da Colina, Menino Deus II, and Menino Deus IV through cluster and principal components analysis using data from current and previous monitoring performed in this watershed. The five sub-basins were grouped according to the water quality and predominant land use and occupation. The BOD variable was essential in the water quality characterization of all sub-basins, and for the majority of them the total coliforms, E. coli, total solids, nitrogen and phosphorus variables were also essentials. In the Vacacai and Vacacai Mirim Rivers the presence of pharmaceutical and hormonal residues was studied in two urban sub-basins with large percentage of impermeable area. In Cancela-Tamandai sub-basin, the hormone etisterone and ibuprofen and paracetamol drugs were detected. The equivalent of 30 tablets of ibuprofen and 15 of paracetamol were released in this water body, on average per day. In the João Goulart sub-basin only the drugs ibuprofen and paracetamol were detected, hence the equivalent daily average load released in this water body is 52 tablets of ibuprofen and 14.5 of paracetamol. The hormones 17β -estradiol, estriol, estrone and megestrol acetate were not detected in the studied watersheds. Therefore, there is the necessity of investments to ensure the improvement of the sewage networks and treatment of domestic effluents, as well as the solid waste collection services. Together these sources contribute to the poor water quality confirmed in this study.

Key words: Event mean concentration. Diffuse pollution. Multivariate statistical analyzes. Emergent contaminants.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

ARTIGO 1

Figura 1 – Mapa de localização da bacia hidrográfica João Goulart.	25
Figura 2 – Uso e ocupação do solo da bacia hidrográfica João Goulart.	25
Figura 3 – (A) Desenho ilustrativo do Amostrador de Nível Ascendente. (B) Amostrador instalado na seção de monitoramento João Goulart.	27
Figura 4 – Hidrograma do evento 1 (14 de abril de 2015) e concentrações dos principais parâmetros analisados.	35
Figura 5 – Hidrograma do evento 2 (23 de maio de 2015) e concentrações dos principais parâmetros analisados.	37
Figura 6 – Hidrograma do evento 3 (04 de agosto de 2015) e concentrações dos principais parâmetros analisados.	39
Figura 7 – Hidrograma do evento 4 (18 de agosto de 2015) e concentrações dos principais parâmetros analisados.	41
Figura 8 – Hidrograma do evento 5 (17 de setembro de 2015) e concentrações dos principais parâmetros analisados.	42

ARTIGO 2

Figura 1 – Localização da bacia hidrográfica Vacacaí Mirim e das sub-bacias estudadas.	64
Figura 2 – Dendograma gerado pela análise de agrupamento das cinco sub-bacias da bacia hidrográfica do rio Vacacaí Mirim.	70
Figura 3 – Gráfico da carga das variáveis para os componentes 1 e 2 da sub-bacia Alto da Colina.	73
Figura 4 – Gráfico da carga das variáveis para os componentes 1 e 2 da sub-bacia João Goulart.	74
Figura 5 – Gráfico da carga das variáveis para os componentes 1 e 2 da sub-bacia Menino Deus II.	76
Figura 6 - Gráfico da carga das variáveis para os componentes 1 e 2 da sub-bacia Menino Deus IV.	78

ARTIGO 3

Figura 1 – Localização das bacias hidrográficas estudadas.	92
Figura 2 – Boxplot com a variação da concentração de ibuprofeno nas bacias João Goulart e Cancela-Tamandaí.	100

Figura 3 – Boxplot com a variação da concentração de paracetamol nas bacias João Goulart e Cancela-Tamandaí.	101
Figura 4 – Vazões e concentrações de ibuprofeno e paracetamol nas bacias Cancela-Tamandaí e João Goulart.	103

LISTA DE TABELAS

ARTIGO 1

Tabela 1 – Parâmetros de qualidade da água, método de análise, limite de detecção e local de análise.	28
Tabela 2 – Principais características dos eventos monitorados.	32
Tabela 3 – Características das amostras coletadas em tempo seco, pré e pós-eventos.	32
Tabela 4 – Concentração Média do Evento (CME) para os parâmetros analisados e Limites da Classe 2 (Resolução CONAMA 357/2005).	45
Tabela 5 – Correlações entre as CME das variáveis analisadas com as características dos eventos.	50
Tabela 6 – Massa poluente acumulada transportada por evento.	52
Tabela 7 – Correlações de Pearson entre as massas poluentes transportadas e as características dos eventos.	53

ARTIGO 2

Tabela 1 – Uso e ocupação do solo nas cinco sub-bacias estudadas.	64
Tabela 2 – Medianas das CME para as cinco sub-bacias.	66
Tabela 3 – CME utilizadas na ACP das cinco sub-bacias.	67
Tabela 4 – Número de observações e variáveis consideradas na ACP por sub-bacia.	68
Tabela 5 - ACP e cargas obtidas para cada componente principal, para a sub-bacia Alta da Colina.	72
Tabela 6 – ACP e cargas obtidas para cada componente principal para a sub-bacia João Goulart.	74
Tabela 7 – ACP e cargas obtidas para cada componente principal, para a sub-bacia de monitoramento Rancho do Amaral.	75
Tabela 8 – ACP e cargas obtidas para cada componente principal para a sub-bacia de monitoramento Menino Deus II.	76
Tabela 9 – ACP e cargas obtidas para cada componente principal para a sub-bacia Menino Deus IV.	77

ARTIGO 3

Tabela 1 – Fármacos analisados, método de análise, limite de detecção e local de análise.	93
--	----

Tabela 2 – Vazão, OD, temperatura, pH, condutividade, turbidez e cor para as dez amostragens nas bacias Cancela-Tamandaí e João Goulart.	95
Tabela 3 – Carga de CT, EC, DBO, ST, SS e SD nas bacias Cancela-Tamandaí e João Goulart.	96
Tabela 4 – Cargas de nitrato, nitrito, fosfato, sulfato e cloreto nas bacias Cancela-Tamandaí e João Goulart.	97
Tabela 5 – Cargas de cobre, zinco, chumbo e níquel nas bacias Cancela-Tamandaí e João Goulart.	99
Tabela 6 – Correlação de Pearson entre as variáveis de qualidade da água, vazão e PTSA com os hormônios e fármacos na bacia Cancela-Tamandaí.	104
Tabela 7 – Correlação de Pearson entre os parâmetros de qualidade da água, vazão e PTSA com os hormônios e fármacos na bacia João Goulart.	106
Tabela 8 – Cargas de hormônios e fármacos nas bacias Cancela-Tamandaí e João Goulart.	108
Tabela 9 – Número de comprimidos equivalentes à carga lançada diariamente nas bacias Cancela-Tamandaí e João Goulart.	109

LISTA DE QUADROS

ARTIGO 1

Quadro 1 – Comparação das CMEs médias da Bacia João Goulart com outros estudos.47

Quadro 2 – Comparação das CMEs médias de metais da Bacia João Goulart com outros estudos.48

ARTIGO 3

Quadro 1 – Alguns fármacos encontrados no meio ambiente.87

LISTA DE EQUAÇÕES

ARTIGO 1

Equação 1 – Curva-chave da seção João Goulart	28
Equação 2 – Concentração Média do Evento	30
Equação 3 – Massa poluente transportada	30

LISTA DE SIGLAS, ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

%	Porcentagem
°C	Temperatura em graus Célsius
AA	Análise de Agrupamento
ACP	Análise de Componentes Principais
ANA	Amostrador de Nível Ascendente
Cl ⁻	Cloreto
cm	Unidade de comprimento centímetro
CME	Concentração Média do Evento
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
CP	Componente Principal
Cu	Cobre
DBO	Demanda bioquímica de oxigênio
DQO	Demanda química de oxigênio
<i>E. coli</i>	Escherichia coli
g	Unidade de massa grama
H	Cota
ha	Unidade de comprimento hectares
km ²	Unidade de comprimento quilômetro quadrado
L	Unidade de volume litro
m	Unidade de comprimento metro
m ³	Unidade de volume metro cúbico
mg	Unidade de massa miligrama
Ni	Níquel
NMP	Número mais provável
NO ₂ ⁻	Nitrito
NO ₃ ⁻	Nitrato
OD	Oxigênio dissolvido
Pb	Chumbo
pH	Potencial hidrogeniônico
PO ₄ ⁻	Fosfato
PTSA	Período de Tempo Seco Antecedente
Q	Unidade de vazão
Qmax	Vazão máxima
s	Unidade de tempo segundo
SD	Sólidos dissolvidos
SO ₄ ⁻	Sulfato
SS	Sólidos suspensos
ST	Sólidos totais
uC	Unidade de cor
UNT	Unidades de turbidez
Vol.Max	Volume Máximo
Zn	Zinco
Mg	Unidade de massa micrograma
µS	Unidade de condutância elétrica microsiemens
Hg	Unidade de massa nanograma

SUMÁRIO

1	APRESENTAÇÃO	17
2	ARTIGO 1 – CARACTERIZAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO MÉDIA DO EVENTO (CME) E DA MASSA POLUENTE TRANSPORTADA PELO ESCOAMENTO SUPERFICIAL NA BACIA HIDROGRÁFICA VACACAÍ MIRIM	20
2.1	INTRODUÇÃO	22
2.2	MATERIAL E MÉTODOS	23
2.2.1	Área de estudo	23
2.2.2	Amostragem da água	26
2.2.3	Determinação da vazão	28
2.2.4	Análises laboratoriais dos parâmetros de qualidade da água.....	28
2.2.5	Concentração Média do Evento (CME)	29
2.3	RESULTADOS E DISCUSSÃO	31
2.3.1	Monitoramento e características dos eventos	31
2.3.2	Qualidade da água e do escoamento superficial	32
2.3.3	Concentração média dos eventos	44
2.3.4	Massa poluente transportada	51
2.4	CONCLUSÃO	54
2.5	REFERÊNCIAS	56
3	ARTIGO 2 – VARIABILIDADE DA POLUIÇÃO DIFUSA EM RELAÇÃO AO USO E OCUPAÇÃO DO SOLO NA BACIA HIDROGRÁFICA VACACAÍ MIRIM	60
3.1	INTRODUÇÃO	62
3.2	MATERIAL E MÉTODOS	63
3.2.1	Área de estudo	63
3.2.2	Obtenção dos dados	65
3.2.3	Análise de agrupamento	65
3.2.4	Análise de componentes principais	66
3.3	RESULTADOS	69
3.3.1	Análise de agrupamento	69

3.3.2	Análise de componentes principais	71
3.4	CONCLUSÃO	79
3.5	REFERÊNCIAS	81
4	ARTIGO 3 – AVALIAÇÃO DA PRESENÇA DE CONTAMINANTES FARMACÊUTICOS E HORMONAIS EM CORPOS HÍDRICOS URBANOS DO MUNICÍPIO DE SANTA MARIA/RS	85
4.1	INTRODUÇÃO	87
4.2	MATERIAL E MÉTODOS	91
4.2.1	Descrição da área de estudo	91
4.2.2	Amostragem e análise da água	92
4.3	RESULTADOS E DISCUSSÃO	94
4.3.1	Fármacos e hormônios	99
4.4	CONCLUSÃO	110
4.5	REFERÊNCIAS	113
5	DISCUSSÃO	116
6	CONCLUSÃO	118
7	APÊNDICE A - Dados de qualidade da água dos cinco eventos monitorados na bacia João Goulart	121
8	APÊNDICE B - Dados de qualidade da água e vazão coletados durante o período estudado na bacia Cancela-Tamandaí	123
9	APÊNDICE C - Dados de qualidade da água e vazão coletados durante o período estudado na bacia João Goulart	125

1 APRESENTAÇÃO

A degradação da qualidade das águas superficiais é causada por diferentes tipos de poluição, a pontual e a difusa, que apresentam características distintas que as definem. As fontes pontuais de poluição são caracterizadas por descargas pontuais, como por exemplo, a rede de esgotos urbanos e as descargas industriais. Com isso, as fontes pontuais são fáceis de serem identificadas e conseqüentemente controladas.

As fontes de poluição difusas provêm de localizações não pontuais e de forma distribuída, com isso não são fáceis de serem localizadas e controladas, como por exemplo, o escoamento superficial ao longo de uma bacia hidrográfica. Uma característica marcante da poluição difusa é a variabilidade na concentração de poluentes lançados nos corpos hídricos, pois estas variam em magnitude entre bacias hidrográficas, em diferentes eventos de precipitação e ao longo de um mesmo evento.

A fonte de poluição difusa está relacionada com o uso e ocupação do solo em uma bacia hidrográfica, pois as atividades ali desenvolvidas causarão impactos positivos ou negativos no corpo hídrico (NOVOTNY, 2003). Destacam-se os impactos gerados pela urbanização, uma vez que a carga poluente e o volume escoado aumentam, consideravelmente, quando uma bacia hidrográfica é urbanizada.

As análises estatísticas são ferramentas que colaboram com o melhor entendimento sobre as relações do uso e ocupação do solo com a qualidade da água e do escoamento superficial entre diferentes bacias hidrográficas. Essas análises ajudam a simplificar e organizar os dados coletados, permitindo a análise e interpretação da qualidade da água, bem como a compreensão das variações temporais e espaciais (BELKHIRI e NARANY, 2015; TRINDADE, 2013).

Além disso, as análises estatísticas colaboraram com a gestão da qualidade dos recursos hídricos, como a definição do número necessário de estações de monitoramento em função das similaridades apresentadas entre elas e das principais variáveis a serem estudadas para que o monitoramento apresente os resultados satisfatórios, face aos recursos disponíveis.

Dentre os poluentes que alteram a qualidade da água, alguns têm merecido maior preocupação, devido ao seu impacto no meio ambiente e na saúde humana, bem como sua persistência e dificuldade de remoção, como os contaminantes emergentes, que frequentemente são encontrados em águas superficiais.

Os contaminantes emergentes estão presentes na composição de produtos farmacêuticos, de higiene, cuidado pessoal e diversos produtos de uso cotidiano. Após seu uso, o destino final destes contaminantes é o efluente doméstico.

Os baixos índices de coleta e tratamento de esgotos nos municípios brasileiros colaboraram para investigação de resíduos emergentes nos corpos hídricos brasileiros. Estudos recentes apontam que os rios brasileiros encontram-se contaminados com resíduos farmacêuticos e hormonais (SODRÉ et al., 2009; MONTAGNER e JARDIM, 2011; KRAMER et al., 2015; OSAWA et al., 2015; TORRES et al., 2015; SANTOS et al., 2016).

O conhecimento da presença destes compostos nos corpos hídricos é um requisito para tomar medidas a fim de regular e minimizar o seu impacto ambiental, principalmente com investimentos em serviços básicos de saneamento ambiental.

Diante o exposto, a realização deste trabalho justifica-se ao ressaltar a importância da qualidade da água da bacia hidrográfica Vacacaí – Vacacaí Mirim para a região central do estado do Rio Grande do Sul, tanto para o abastecimento público como a manutenção das atividades agrícolas da região.

As temáticas expostas acima serão discutidas ao longo desse estudo na forma de três artigos. O primeiro artigo abordou a problemática do impacto do escoamento superficial sobre a qualidade da água e o quão o estudo da poluição difusa é importante para a caracterização da sub-bacia João Goulart. Para isso, a metodologia empregada foi a análise da qualidade da água e do escoamento superficial por evento, com isso foi possível obter a concentração média das principais variáveis da qualidade da água para cada evento amostrado. Além disso, essa metodologia permitiu quantificar a massa total de cada poluente transportada por evento.

No segundo artigo foi feito o uso das ferramentas estatísticas para avaliar a variabilidade da poluição difusa na bacia do rio Vacacaí Mirim. Foram utilizadas as CME calculadas no artigo anterior para a sub-bacia João Goulart e as CME apresentadas em estudos anteriores para as sub-bacias Alto da Colina, Rancho do Amaral, Menino Deus II e Menino Deus IV. Empregou-se a análise de agrupamento,

que permitiu identificar as similaridades de cada sub-bacia e análise de componentes principais, que identificou as principais variáveis que caracterizam a qualidade da água em cada sub-bacia da bacia Vacacaí Mirim.

O terceiro artigo teve como objetivo avaliar a qualidade da água e investigar a presença de resíduos farmacêuticos e hormonais em dois corpos hídricos urbanos de Santa Maria, RS. Foram analisadas as sub-bacias Cancela-Tamandaí, pertencente à bacia do Vacacaí, e a sub-bacia João Goulart, pertencente à bacia do Vacacaí Mirim. Dez campanhas de monitoramento em cada bacia foram realizadas, que consistiram na amostragem da água e na quantificação da vazão. Com isso, foi possível obter as cargas poluidoras de matéria orgânica, sólidos, nutrientes, metais, hormônios e fármacos lançadas diariamente nos cursos hídricos.

Após a apresentação dos artigos, foi exposta uma discussão geral sobre o que foi explanado, integrando cada temática e contemplando os resultados dos três artigos como um todo.

2 ARTIGO 1 – CARACTERIZAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO MÉDIA DO EVENTO (CME) E DA MASSA POLUENTE TRANSPORTADA PELO ESCOAMENTO SUPERFICIAL NA BACIA HIDROGRÁFICA VACACAÍ MIRIM

RESUMO

O escoamento superficial com elevadas cargas poluidoras é um dos principais responsáveis pela fonte de poluição difusa. O objetivo desse estudo foi avaliar o impacto do escoamento superficial sobre a qualidade da água superficial, por meio da caracterização e quantificação da Concentração Média do Evento e das massas poluentes transportadas pelo escoamento superficial. O local de estudo foi a bacia hidrográfica João Goulart, pertencente à bacia do rio Vacacaí Mirim e localizada no município de Santa Maria, RS, Brasil. A área da bacia estudada varia de 5,47 a 36,17 km², devido à existência de um reservatório de abastecimento de água. A área a jusante do reservatório é mais impermeável devido à urbanização, e a sua montante, o uso do solo apresenta predomínio de áreas agrícolas e mata nativa. Foram amostrados cinco eventos de precipitação, com amostras pontuais pré e pós-eventos, e amostras dos eventos coletadas pelo amostrador de nível ascendente. Analisaram-se as variáveis físicas, químicas e microbiológicas da qualidade da água. As precipitações médias dos eventos registradas na bacia hidrográfica variaram de 12,6 a 35 milímetros, e a vazão máxima variou de 1,5 a 4,2 m³·s⁻¹. A qualidade da água em tempo seco se mostrou bastante comprometida, todas as amostras pré-evento apresentaram OD abaixo do limite de 5 mg·L⁻¹ e valores de *E.coli* superiores ao estabelecido para a classe 2 da resolução CONAMA nº 357. A qualidade da água durante os eventos apresentou maiores concentrações de DBO, DQO e ST, evidenciando que o escoamento superficial contribuiu com a degradação da qualidade da água da bacia João Goulart. Os metais níquel e chumbo não foram detectados em nenhuma amostra, já os metais cobre e zinco foram recorrentes em quatro eventos dos cinco estudados. A CME para os parâmetros analisados variaram consideravelmente entre os eventos. Para o parâmetro DBO, a variação foi de 5,2 a 104,3 mg·L⁻¹, para a DQO a variação foi de 79,3 a 160,3 mg·L⁻¹, e para *E. coli* a variação foi de 1,48E+04 a 1,13E+05 NMP·100mL⁻¹. As CME e as características dos eventos foram analisadas estatisticamente por meio da correlação de Pearson, sendo que as características que mais influenciaram as altas CME foram a intensidade, a vazão máxima e o período de tempo seco antecedente. Houve muita variabilidade entre as massas transportadas nos eventos monitorados, sendo que as maiores massas poluentes foram transportadas nos dois últimos eventos monitorados, nos quais houve a contribuição da maior área de drenagem da bacia. As ações antrópicas na bacia, como as práticas inadequadas de manejo do solo, a disposição inadequada de resíduos sólidos e lançamento de efluentes domésticos contribuem como fontes difusas de poluição no rio Vacacaí Mirim.

Palavras-chave: Qualidade da água. Poluição difusa. Concentração média do evento.

ARTICLE 1 – CHARACTERIZATION OF EVENT MEAN CONCENTRATION (EMC) AND TRANSPORTED POLLUTANT MASS BY THE SURFACE RUNOFF IN WATERSHED VACACAÍ MIRIM

ABSTRACT

Transporting of high pollutants loads by the surface runoff is one of the main responsible sources of nonpoint pollution. The objective of this study was to evaluate the impact of surface runoff over the superficial water quality, by characterization and quantification of EMC and transported pollutant mass by the surface runoff. The study site is the João Goulart watershed that belongs to Vacacaí Mirim river and is located in the city of Santa Maria/RS. The studied basin varies from 5.47 to 36.17 km², due to the existence of a water supply reservoir. The downstream area from the reservoir is more impermeable due to urbanization and in the upstream the land use has predominance of agricultural areas and native forest. Five precipitation events were sampled, with pre and post-event pooled samples, and collected by the upstream level sampler. Physical, chemical and microbiological water quality variables were analyzed. The average precipitation of events ranged from 12.6 to 35 mm, and the maximum flow ranged from 1.5 to 4.2 m³·s⁻¹. The water quality in dry weather was shown very compromised, all pre-event samples had DO below the limit of 5 mg·L⁻¹ and E. coli values were higher than the limit established for class 2 of CONAMA resolution n^o. 357. The water quality during the events showed higher concentrations of BOD, COD and TS, highlighting that surface runoff contributed to the degradation of the water quality of João Goulart basin. Nickel and lead metals were not detected in any sample, while copper and zinc were recurrent in four events of the five studied. The EMC for the analyzed parameters varied considerably among the events. For BOD parameter, the values ranged from 5.2 to 104.3 mg·L⁻¹, for COD the values ranged from 79.3 to 160.3 mg·L⁻¹, and for E. coli the values ranged from 1.48E+04 to 1.13E+05 NMP mL⁻¹. The EMC and the characteristics of the events were analyzed statistically using Pearson's correlation, resulting that the characteristics that most influenced the high values of EMC were intensity, maximum flow and the antecedent dry time period. There was great variability among the masses transported in the monitored events, and the largest pollutant masses were transported in the last two events, which had contribution of the largest drainage area of the basin. Anthropogenic actions in the basin, such as inadequate land management practices, inadequate disposal of solid wastes and domestic effluent releases contribute as nonpoint sources pollution in the Vacacaí Mirim river.

Key words: Water quality. Diffuse pollution. Event mean concentration.

2.1 INTRODUÇÃO

Os impactos gerados pela urbanização, como a impermeabilização do solo, aumento da quantidade e da velocidade do escoamento superficial e o aporte de fontes pontuais e difusas de poluentes aos corpos hídricos contribuem com a degradação dos recursos hídricos.

Conforme Novotny (2003) passou-se a dar destaque às fontes de poluição difusa a partir da aprovação da Lei da Água Limpa (*Clean Water Act* - EUA), na década de 1970, após o alto investimento de bilhões de dólares na limpeza dos rios não ter alcançado as metas desejadas. Isso porque os esforços das entidades governamentais giravam em torno do controle apenas das fontes pontuais de poluição. A partir daí, foram incluídas na Lei da Água Limpa as definições de fontes pontuais e fontes não pontuais (difusas).

As fontes pontuais de poluição foram definidas como a poluição que pode ser identificada e mensurada, como o lançamento de efluentes domésticos e industriais. O fluxo e a carga poluidora dessas fontes podem ser variáveis, no entanto, na maior parte dos casos, elas são descargas contínuas e a variabilidade não está relacionada à ocorrência de chuvas. O controle das fontes pontuais de poluição é a coleta e tratamento dos efluentes (NOVOTNY, 2003).

Ainda, segundo Novotny (2003), a poluição por fonte difusa é intermitente, ocorre principalmente durante a passagem de chuvas e provém das atividades de uso e ocupação do solo urbano e rural. Com isso, as fontes difusas têm como característica a grande variabilidade em termos de magnitude entre bacias hidrográficas, entre diferentes eventos de precipitação e ao longo de um mesmo evento. Originam-se do escoamento superficial de extensas áreas dentro de uma bacia hidrográfica, e o processo de produção das cargas é aleatório, assim como o evento de precipitação responsável pelo seu transporte e, com isso, é difícil de mensurar e controlar o ponto de origem das cargas difusas. As melhores práticas de gestão nas bacias hidrográficas são as principais formas de controlar as fontes de poluição difusa (PORTO, 1995).

A acumulação de diferentes poluentes sobre a superfície de uma bacia hidrográfica pode ser atribuída a diversas fontes. Nas áreas urbanas, a poluição difusa está relacionada principalmente à deficiência dos serviços de limpeza pública, coleta e tratamento de efluentes domésticos, além das próprias atividades de

desenvolvimento das cidades, como a industrialização, a pavimentação das ruas, o tráfego de veículos, a deposição atmosférica seca e úmida. Nas áreas rurais, as principais fontes de poluição difusa são as atividades relacionadas à agricultura e pecuária, como os sedimentos, nutrientes, defensivos agrícolas e as áreas de pastagens de animais (NOVOTNY, 2003; PORTO, 1995).

As cargas poluidoras de fonte difusa são geradas com o início da precipitação, através do arraste dos poluentes atmosféricos e dos poluentes dispostos sobre a superfície, que por meio do escoamento superficial adentrarão ao corpo hídrico. As concentrações dos poluentes no escoamento gerado variam ao longo do evento hidrológico, assim como variam as vazões. Devido a essa alta variabilidade das concentrações no escoamento superficial, a Concentração Média dos Eventos (CME) é um excelente indicativo da quantificação da carga poluidora total que será lançada no corpo receptor (PORTO, 1995). Essa metodologia baseia-se na verificação das alterações das concentrações dos parâmetros de qualidade da água nos corpos hídricos, e pode ser aplicada em bacias com diferentes usos e ocupações do solo, tornando mais fácil a comparação de diferentes locais e diferentes eventos.

A poluição altera significativamente as características físicas, químicas e biológicas das águas superficiais. Com isso, o comportamento da qualidade da água reflete as condições ambientais nas quais a bacia hidrográfica está inserida. Desta forma, a avaliação das características da qualidade da água amplia o conhecimento ecológico do ecossistema e possibilita detectar alterações provenientes da atividade humana (SOUZA e GASTALDINI, 2014).

O objetivo desse trabalho é caracterizar e quantificar a concentração média dos eventos e as massas poluentes transportadas pelo escoamento superficial na sub-bacia hidrográfica João Goulart.

2.2 MATERIAL E MÉTODOS

2.2.1 Área de estudo

A bacia hidrográfica dos rios Vacacaí e Vacacaí Mirim está localizada na porção centro-ocidental do estado do Rio Grande do Sul, entre as coordenadas

geográficas 29°35' a 30°45' de latitude Sul e 53°04' a 54°34' de longitude Oeste, abrangendo uma área de 11.077,34 km² (SEMA, 2016).

Essa bacia apresenta dois cursos d'água principais, o rio Vacacaí e o rio Vacacaí Mirim. Neste estudo deu-se destaque ao rio Vacacaí Mirim, no qual foi selecionada uma seção de monitoramento, denominada de sub-bacia João Goulart, para a amostragem da qualidade da água.

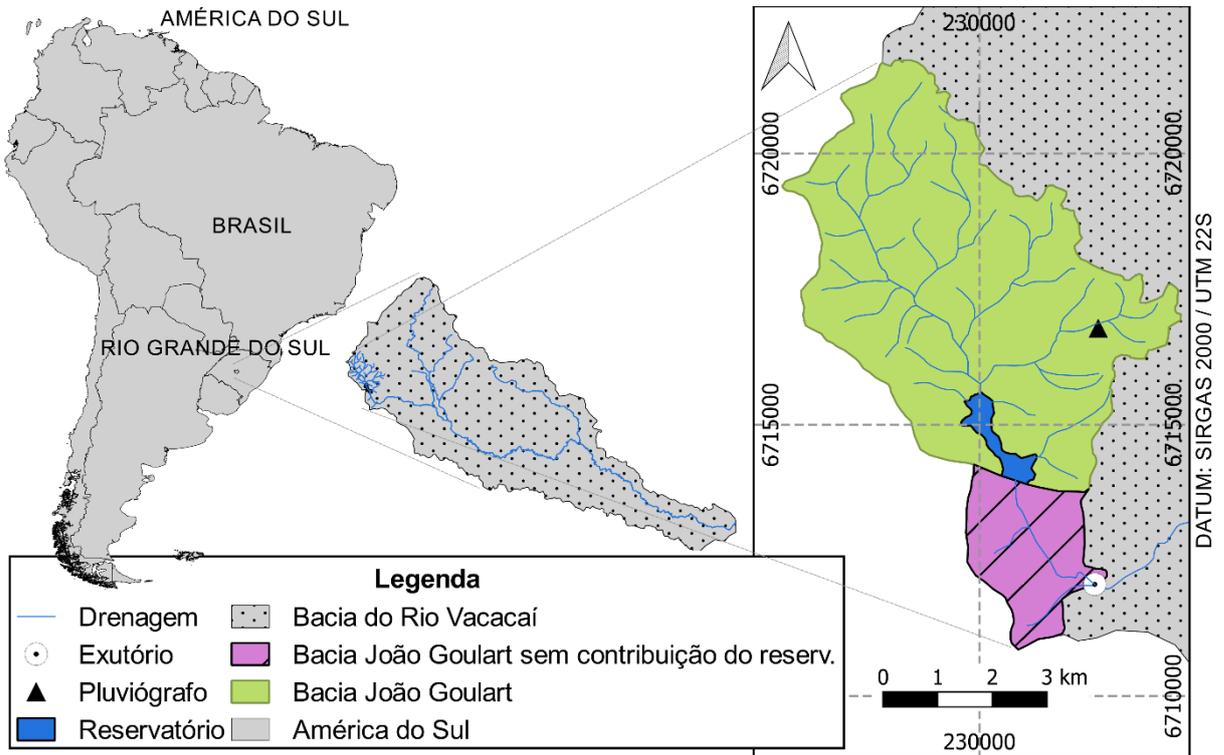
A bacia do rio Vacacaí Mirim é objeto de muitos estudos da Universidade Federal de Santa Maria, com destaque ao monitoramento e modelagem da qualidade da água (PRIMEL et al., 2005; SOUZA e GASTALDINI, 2014; DURIGON et al., 2015; GRAEPIN, 2016; KUCHINSKI, 2016) e caracterização hidrossedimentológica (TEIXEIRA, 2015; SCHMIDT FILHO, 2016).

Na figura 1 apresenta-se a localização da bacia hidrográfica do rio Vacacaí Mirim e a localização da seção de monitoramento, sub-bacia João Goulart. Essa seção era composta de uma ponte hidrométrica, onde estava localizado o exutório da bacia e na qual estavam instalados um Amostrador de Nível Ascendente (ANA), um sensor de nível de boia de flutuação, da marca OTT, com registro a cada 5 minutos e armazenamento em datalogger, e uma régua linimétrica.

A sub-bacia João Goulart situa-se parcialmente em área urbana e possui uma área de drenagem de 36,17 km², onde está inserido o reservatório do Vacacaí Mirim que contribui para o abastecimento público de água no município de Santa Maria. A existência do reservatório faz com que haja variação na área de contribuição da bacia, sendo dependente do extravasamento do vertedor do reservatório. Quando há extravasamento, a área de drenagem é de 36,17 km² e quando não há extravasamento a área de drenagem é de 5,47 km².

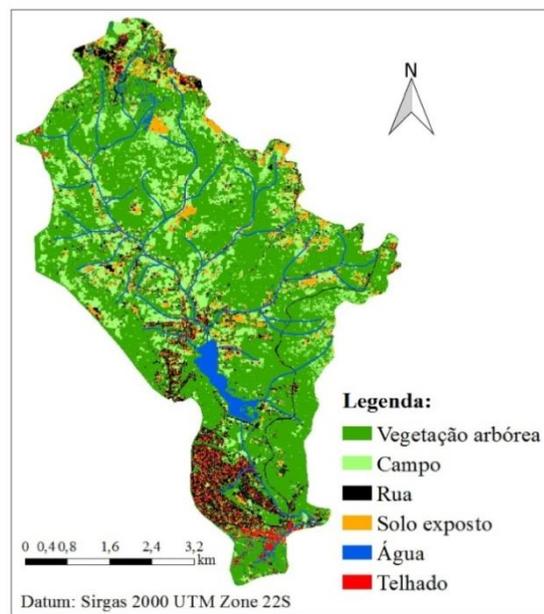
Os principais usos do solo na bacia estão destinados à vegetação arbórea (60,6%), campos (20%), ruas (8%), solo exposto (6,9%) e áreas impermeabilizadas (2,2%) (GRAEPIN, 2016). Por meio da figura 2 é possível observar que a região mais impermeabilizada está localizada a jusante do reservatório.

Figura 1 – Mapa de localização da bacia hidrográfica João Goulart.



Fonte: Autor.

Figura 2 – Uso e ocupação do solo da bacia hidrográfica João Goulart.



Fonte: Graepin (2016).

2.2.2 Amostragem da água

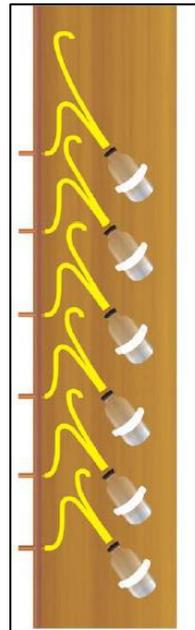
Como um dos objetivos desse estudo foi avaliar o impacto do escoamento superficial sobre a qualidade da água do corpo hídrico, era necessário realizar o monitoramento da qualidade da água antes, durante e após os eventos de precipitação. Isso se deve ao fato de o corpo hídrico já possuir uma vazão de base e uma carga poluente de base, proveniente das fontes pontuais de poluição, como os despejos inadequados de efluentes domésticos. Com isso, estes valores de base foram descontados do montante gerado pelo escoamento superficial, obtendo-se assim a carga difusa de cada evento.

As amostras de tempo seco (antes e após a chuva) foram coletadas de forma manual e pontual no centro da seção transversal do corpo hídrico, em recipientes plásticos ambientados com a própria amostra e de forma a evitar aeração excessiva durante a coleta. Buscou-se realizar as coletas de tempo seco o mais próximo possível do início da precipitação, com base nas informações da previsão do tempo, e imediatamente após o seu cessamento.

A carga poluente total produzida durante um evento pode ser avaliada através da coleta de amostras ao longo da ocorrência do evento de precipitação e escoamento superficial. Nesse sentido, o Amostrador de Nível Ascendente (ANA) é utilizado para coletar as amostras do corpo hídrico durante a ocorrência da precipitação.

O ANA é um equipamento constituído de garrafas nas quais são acoplados tubos na forma de sifão em suas extremidades, onde um dos tubos permite a entrada d'água e o outro a saída de ar durante o enchimento da garrafa, conforme ilustra a figura 3. A forma de sifão da tubulação evita a recirculação de água no interior da garrafa enquanto a mesma permanecer submersa (BRITES, 2005). As aberturas dos tubos ficam orientadas contra a corrente, de modo a permitir a coleta de amostras durante a subida da onda de cheia, em cotas pré-determinadas. A coleta da amostra em cada cota inicia no instante em que o nível da água chegar ao bocal de entrada da garrafa até o momento em que atinge o ponto mais alto do seu sifão.

Figura 3 – (A) Desenho ilustrativo do Amostrador de Nível Ascendente. (B) Amostrador instalado na seção de monitoramento João Goulart.



(A)

Fonte: Brites (2005).



(B)

Fonte: Autor.

O ANA foi instalado na margem da seção, contendo oito garrafas, nas quais as cinco primeiras armazenavam até 1 litro de amostra, e as três últimas armazenavam até meio litro de amostra, devido aos diferentes tamanhos das garrafas. O armazenamento de amostras pelo ANA iniciava-se na cota de 0,15 m e terminava na cota 1,2 m, com uma vazão calibrada na seção de 0,37 e 16 $\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$, respectivamente. Optou-se pelo uso do ANA devido à necessidade de se monitorar eventos de precipitação prolongados e noturnos, que são difíceis de monitorar pelo operador.

Após a precipitação cessar e o nível da água baixar, as amostras armazenadas nas garrafas do ANA eram transferidas para recipientes plásticos e mantidas sob refrigeração enquanto eram imediatamente encaminhadas ao laboratório, respeitando o período máximo de até 12 horas para que não houvesse deterioração da amostra.

2.2.3 Determinação da vazão

A determinação da vazão foi realizada por meio da curva-chave da seção, elaborada por Teixeira (2015). A equação 1 estabelece a relação entre a cota e a vazão na seção João Goulart.

$$Q = 12,34 (H - 0,029)^{1,664} \quad (1)$$

em que Q é a vazão em $\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ e H é a cota em metro.

Foram realizadas as leituras do nível da água através da régua linimétrica e pelo sensor de nível no momento das coletas pontuais e pelo sensor de nível ao longo da ocorrência da precipitação. A vazão foi associada às concentrações dos parâmetros de qualidade para a determinação das cargas de cada poluente e da CME.

2.2.4 Análises laboratoriais dos parâmetros de qualidade da água

Para a determinação das cargas de poluição difusa foram analisados os parâmetros físicos, químicos e biológicos que caracterizam importantes indicadores da qualidade da água e que estão detalhados na tabela 1. Essa tabela apresenta os parâmetros analisados, o método de análise, o limite de detecção do método e o local onde foram analisados. As metodologias de análises foram realizadas conforme descrito no Standard Methods for the Examination of the water and wastewater (APHA, AWWA, WPCF, 1998).

Tabela 1 - Parâmetros de qualidade da água, método de análise, limite de detecção e local de análise.

(continua)

Parâmetro	Método de Análise	Limite de detecção	Local de análise
Temperatura	Termometria	0,1 °C	<i>In situ</i>
Oxigênio Dissolvido	Oxímetro	0,1 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	<i>In situ</i>
pH	Potenciométrico	0,1	LEMA
Turbidez	Nefelométrico	0,1 UNT	LEMA

(conclusão)			
Parâmetro	Método de Análise	Limite de detecção	Local de análise
Condutividade elétrica	Potenciométrico	0,1 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$	LEMA
Cor	Colorimétrico	0,1 uC	LEMA
Sólidos Totais	Gravimétrico	0,1 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	LEMA
Sólidos Suspensos	Gravimétrico	0,1 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	LEMA
Sólidos Dissolvidos	Gravimétrico	0,1 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	LEMA
DBO	Iodométrico de Winkler Adaptado para Azida	0,1 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	LEMA
DQO	Refluxo - Titulométrico	0,1 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	LEMA
Coliformes Totais	Ideex-colilert®	1 NMP·100mL ⁻¹	LEMA
<i>Escherichia coli</i>	Ideex-colilert®	1 NMP·100mL ⁻¹	LEMA
Nitrito e Nitrato	Cromatografia Iônica	0,1 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	LABEFLO
Fosfato	Cromatografia Iônica	0,1 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	LABEFLO
Sulfato e Cloreto	Cromatografia Iônica	0,1 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	LABEFLO
Cobre e Zinco	ICP - OES	5 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	LAQIA
Níquel	ICP - OES	10 e 20 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1*}$	LAQIA
Chumbo	ICP - OES	20 e 30 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1*}$	LAQIA

Fonte: Autor.

Notas: *in situ*: determinação em campo, no momento da coleta; ICP-OES: espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado; LABEFLO: Laboratório de Ecologia Florestal – CCR/UFMS; LEMA: Laboratório de Engenharia e Meio Ambiente – CT/UFMS; LAQIA: Laboratório de Análises Químicas Industriais e Ambientais – CCNE/UFMS, *Limite variável entre os eventos.

2.2.5 Concentração Média do Evento (CME)

Os poluentes que adentram o corpo hídrico através do escoamento superficial podem ser avaliados através da Concentração Média do Evento (CME) (BRITES e GASTALDINI, 2007; LEE et al., 2011; MCCARTHY et al., 2012; JUNG et al., 2013; CHOW e YUSOP (2014); YI et al., 2015; SANTOS e GASTALDINI, 2016). A CME é a razão entre a massa total de poluente contido no evento e o volume total escoado no mesmo evento, com isso é possível conhecer o potencial poluidor de cada evento, como mostra a equação 2.

$$CME = \frac{M}{V} = \frac{\int_0^t C_{(t)} Q_{(t)} dt}{\int_0^t Q_{(t)} dt} \cong \frac{\sum C_{(t)} Q_{(t)} \Delta t}{\sum Q_{(t)} \Delta t} \quad (2)$$

sendo: CME = Concentração Média do Evento ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$); M = massa total de poluente durante o evento (g); V = Volume total durante o evento (m^3); t = tempo (s); $C_{(t)}$ = concentração no tempo t ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$); $Q_{(t)}$ = vazão no tempo t ($\text{m}^3\cdot\text{s}^{-1}$) e Δt = intervalo de tempo (s).

Com os valores da CME e com as principais características dos eventos foi possível realizar uma análise estatística através da correlação de Pearson. O coeficiente de Pearson é um indicador que descreve a interdependência linear entre duas variáveis, que são completamente correlacionadas quando os valores são -1 e 1, negativa e positivamente, respectivamente; são independentes quando o valor é 0; e são parcialmente correlacionados em diferentes graus para valores intermediários. Assim, um valor de coeficiente de Pearson próximo de zero significa que não há correlação linear entre duas variáveis, embora não exclua outros tipos de correlação (CHUA et al., 2009; BI et al., 2015).

Além da CME, a partir dos dados de vazão e concentração dos poluentes, também foi possível determinar a massa dos poluentes lançados por evento no corpo hídrico da bacia João Goulart. Ressalta-se que as massas foram acumuladas durante todo o evento de precipitação, e a vazão de base e a carga poluente de base foram descontadas do montante gerado pelo escoamento superficial, obtendo-se assim a massa total de poluente durante a ocorrência do evento, conforme mostra a equação 3.

$$M_{base} = C_{base} \cdot Q_{base} \cdot \Delta t \quad (3)$$

sendo M_{base} é dada em grama (g) e representa a massa total de poluente durante o evento devido à carga de base; C_{base} é a concentração anterior ao início do evento ($\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$); Q_{base} é a vazão anterior ao início do evento ($\text{m}^3\cdot\text{s}^{-1}$) e Δt é a duração total do evento (s).

As massas poluentes transportadas durante os eventos foram correlacionadas com as características dos eventos, através da correlação de Pearson, realizada através do software SPSS (Statistical Package for the Social Sciences), v. 17.

2.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

2.3.1 Monitoramento e características dos eventos

O monitoramento da poluição difusa na seção João Goulart foi realizado durante o período de seis meses, de abril a setembro de 2015, totalizando cinco eventos monitorados. O monitoramento foi interrompido precocemente devido à destruição da estação, ocasionada por um evento de elevada pluviosidade que ocorreu no mês de outubro de 2015. Na ocasião, a ponte de apoio foi completamente destruída e os equipamentos que ali estavam instalados foram perdidos. Devido à inviabilidade técnica, e principalmente financeira, a estação não pôde ser reconstruída, o que impossibilitou a continuidade do monitoramento de eventos de precipitação nessa seção.

Apenas nos dois últimos eventos monitorados (18 de agosto e 17 de setembro) a área da bacia contribuinte foi de 36,17 km², ou seja, nesses eventos o reservatório estava vertendo água e contribuindo com a área de drenagem no exutório. Nos demais eventos, não havia contribuição do reservatório e então só foi considerada a área de drenagem a sua jusante.

Os dados hidrológicos de precipitação foram utilizados para a elaboração dos hidrogramas dos eventos monitorados e também para a correlação das características dos eventos com as CME e com as massas transportadas. Os dados de precipitação foram obtidos pelo pluviógrafo Maciel, assim denominado pelo grupo de pesquisa em recursos hídricos e saneamento ambiental (GHidros) da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM). Este pluviógrafo está instalado na bacia hidrográfica Vacacaí Mirim, conforme visto na figura 1.

A tabela 2 apresenta as principais características dos cinco eventos monitorados, como o Período de Tempo Seco Antecedente (PTSA), a precipitação total, duração, intensidade, volumes precipitado e escoado e a vazão máxima.

Tabela 2 – Principais características dos eventos monitorados.

Data do evento	14/04/15	23/05/15	04/08/2015	18/08/15	17/09/15
PTSA (dias)	8	10	13	12	22
Precipitação (mm)	19,8	12,6	29,4	35	30
Duração (min)	40	280	740	430	520
Intensidade (mm·h ⁻¹)	29,7	2,7	2,4	4,9	3,5
Volume precipitado (m ³)	108.141,9	68.812,6	160.927,4	1.264.503	1.094.143
Volume escoado (m ³)	92.691,3	40.921	114.628,3	1.190.383	843.230,8
Vazão máxima (m ³ ·s ⁻¹)	4,2	1,9	3,5	2,6	1,5

Fonte: Autor.

Notas: Eventos sem a contribuição do reservatório. Eventos com a contribuição do reservatório.

2.3.2 Qualidade da água e do escoamento superficial

A avaliação da qualidade da água da bacia João Goulart durante o tempo seco foi importante para o entendimento e avaliação do impacto do escoamento superficial sobre o corpo hídrico. A tabela 3 apresenta os valores de pH, oxigênio dissolvido, temperatura, turbidez, cor e condutividade que foram analisados durante o tempo seco, antes e após os eventos de pluviosidade.

Tabela 3 – Características das amostras coletadas em tempo seco, pré e pós-eventos.

Data	pH	OD (mg·L ⁻¹)	Temperatura (°C)	Turbidez (UNT)	Cor (uC)	Condutividade (µS·cm ⁻¹)
14/04/15	7,5	4,35	20,7	10	158	303
15/04/15	7,0	4,35	20,8	11	121	165
22/05/15	7,4	2,69	20,7	12	99	289
24/05/15	7,2	2,20	19,5	18	192	256
03/08/15	7,1	4,80	15,5	9	91	463
05/08/15	7,3	8,05	14,0	17	173	1150
13/08/15	7,2	2,74	19,5	9	103	704
19/08/15	7,2	6,48	17,2	11	117	113
09/09/15	7,4	3,80	15,8	8	86	402
18/09/15	6,9	4,35	16,5	12	137	278

Fonte: Autor.

A resolução nº 357/2005 do CONAMA (Brasil, 2005) estabelece limites individuais para cada substância em cada classe em que o corpo hídrico está enquadrado. Os valores das concentrações obtidas nesse estudo foram comparados com esses limites estabelecidos na resolução nº 357 para corpos de águas de classe 2. A bacia hidrográfica dos rios Vacacaí e Vacacaí Mirim não possui enquadramento, então se optou pela classe 2 devido às atividades de uso da água na bacia, como o consumo humano após o tratamento convencional, à recreação de contato primário e à irrigação de culturas.

Os valores de pH não variaram muito nas amostras analisadas, se mantiveram entre 6,9 a 7,5. Verificou-se que após a ocorrência da precipitação, houve diminuição no pH para a maioria dos eventos monitorados, possivelmente devido ao escoamento superficial gerado pela chuva, que lixivia os materiais ricos em ácidos orgânicos (GIRARDI et al., 2016a).

As menores concentrações de oxigênio dissolvido foram observadas nas amostras pré e pós-evento do dia 23/05/2015. Todas as amostras pré-evento apresentaram OD abaixo do limite estabelecido pela resolução CONAMA nº 357, de $5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. Destacam-se as altas concentrações de OD nas amostras pós-eventos dos dias 05/08/15 e 19/08/15, pois as coletas dessas amostras foram realizadas ainda durante as fases de recessão dos hidrogramas, com as vazões ainda altas e, conseqüentemente, turbulência no corpo hídrico. Girardi et al. (2016a) relatam que o aumento na concentração de oxigênio dissolvido pode ser atribuído ao aumento da turbulência no fluxo do rio.

Girardi et al. (2016b) avaliaram as alterações dos parâmetros de qualidade de águas superficiais, em bioma de Mata Atlântica (Santa Catarina), provocadas por eventos de precipitação intensa. Em todos os eventos a qualidade da água sofreu alterações em virtude da precipitação intensa. O parâmetro pH mostrou um comportamento uniforme, reduzindo o seu valor em todos os eventos de precipitação. Após os eventos, houve aumento da turbidez e diminuição da concentração de nitrato.

Os valores de turbidez variaram de 9 a 17,5 UNT. Lançamentos de efluentes domésticos, resíduos sólidos e erosão favoreceram o aumento da turbidez da água, por isso os maiores valores foram verificados após os eventos de pluviosidade, assim como relatado por Girardi et al. (2016b). O mesmo aconteceu com a cor da água, que exceto para o primeiro evento, os valores encontrados para a cor foram

maiores após os eventos, pois a cor é proveniente da presença de sólidos dissolvidos como metais, matéria orgânica e efluentes domésticos.

A temperatura é um importante parâmetro a ser avaliado, pois o seu aumento acelera as reações, facilita a ação tóxica de muitos compostos e diminui a solubilidade de gases dissolvidos na água, como o oxigênio. Durante o período analisado, as variações na temperatura da água ocorreram em função das variações de temperatura ao longo do dia e das estações do ano. A menor temperatura da água foi verificada no mês de agosto (na estação do inverno), e as maiores temperaturas foram verificadas nos meses de abril e maio, nos quais a estação outono transcorre.

A condutividade está relacionada com a presença de sólidos dissolvidos na água. Valores acima de $100 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ são indicativos da ação antrópica, como o lançamento de resíduos na água. Os maiores valores foram encontrados nas amostras pré-eventos, exceto para as amostras coletadas no evento do dia 04/08/15.

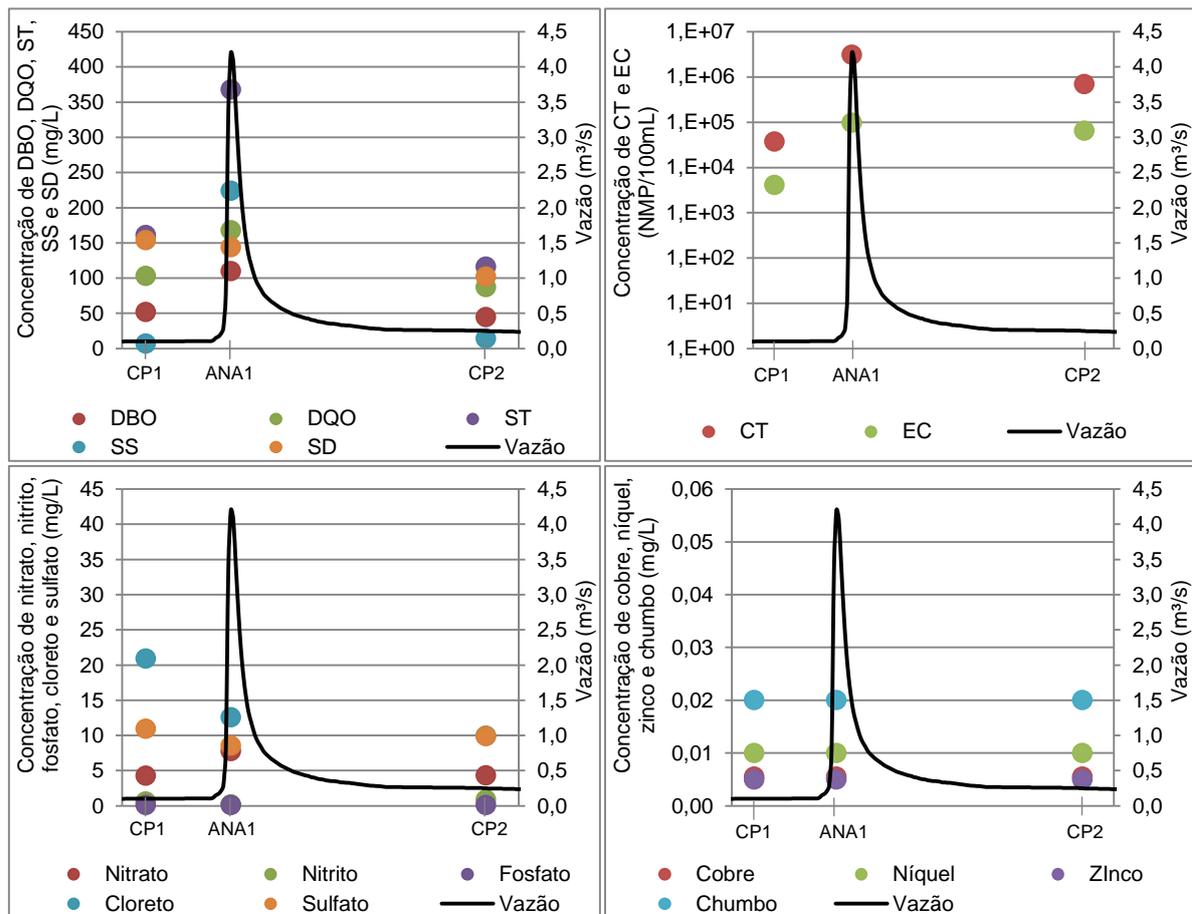
Souza e Gastaldini (2014) avaliaram a qualidade da água de quatro sub-bacias com diferentes impactos antrópicos em Santa Maria, RS, Brasil. Os menores valores de condutividade elétrica (média de $55 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$) foram encontrados na bacia de área mais preservada, e os maiores valores, com média de $216 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$, foram encontrados na sub-bacia mais urbanizada. O pH se manteve alcalino em todas as sub-bacias estudadas durante o período.

As concentrações dos demais parâmetros de qualidade da água analisados (DBO, DQO, Coliformes totais, *E. coli*, nitrato, nitrito, fosfato, cloreto, sulfato, cobre, níquel, zinco e chumbo) estão apresentadas e discutidas nos hidrogramas dos eventos monitorados. Além disso, os valores numéricos desses parâmetros estão detalhados no apêndice A.

As análises durante a ocorrência da precipitação ocorreram apenas na ascensão do hidrograma, por meio do ANA. Na bacia do ribeirão Concórdia, SC, Zucco et al. (2015) analisaram as concentrações de carbono orgânico total, carbono inorgânico, nitrito, nitrato, fosfato, acetato, cloreto, brometo e sulfato durante a ascensão e recessão do hidrograma e, segundo os autores, as maiores concentrações médias foram obtidas nos amostradores de nível ascendente, apesar destes mostrarem resultados próximos aos amostradores de nível descendente.

Na figura 4 está apresentado o hidrograma do primeiro evento monitorado, no dia 14 de abril de 2015. A coleta pontual pré-evento foi realizada na manhã do dia do evento, o ANA coletou uma amostra próximo ao pico do evento, e a coleta pontual pós-evento ocorreu na manhã do dia seguinte.

Figura 4 – Hidrograma do evento 1 (14 de abril de 2015) e concentrações dos principais parâmetros analisados.



Fonte: Autor.

Notas: CP1: coleta pontual pré-evento; CP2: coleta pontual pós-evento; ANA1: primeira amostra coletada pelo amostrador de nível ascendente.

Na figura 4 observaram-se as maiores concentrações de DBO ($110 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) e DQO ($168 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) na amostra coletada pelo ANA, o que indica que o escoamento superficial carregou compostos orgânicos para o corpo hídrico. Após a passagem da onda de cheia, as concentrações desses parâmetros diminuíram para $44,5$ e $87 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, respectivamente. O mesmo ocorreu com os sólidos totais, que teve seu pico de concentração durante o evento ($368 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$), e após o seu cessamento, a concentração de ST diminuiu ($116 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$). Nas três amostras a concentração de

DBO estavam muito acima do limite da classe 2 ($5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) estabelecido pela resolução CONAMA 357/2005, o que evidencia a degradação da qualidade da água.

Quanto aos parâmetros biológicos, as menores concentrações de CT e *E.coli* ocorreram na amostra pré-evento. Durante o evento obtiveram as maiores concentrações, $3,11\text{E}+06$ e $9,78\text{E}+04 \text{ NMP}\cdot 100\text{mL}^{-1}$, respectivamente. Na bacia João Goulart há muita disposição inadequada de esgotos domésticos, geralmente dispostos a céu aberto, e com a ocorrência das chuvas são transportados através do escoamento superficial para o corpo hídrico.

Ainda na figura 4, observaram-se as maiores concentrações na amostra pré-evento para os parâmetros cloreto ($20,9 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) e sulfato ($10,9 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$), que são originados através da dissolução de sais e rochas e também das descargas de esgotos domésticos. As concentrações de nitrito e nitrato ficaram abaixo do limite da classe 2 da resolução CONAMA 357/2005, que é de 1 e $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, respectivamente. A maior concentração de nitrito foi na amostra pós-evento, com $0,88 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, e a maior concentração de nitrato foi durante o evento, com $7,8 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. Destaca-se que as concentrações de fosfato nas três amostras coletadas ficaram abaixo do limite de detecção do método empregado na análise, e com isso, atribuiu-se o próprio limite de detecção como a concentração de fosfato nessas amostras, sendo $0,1 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$.

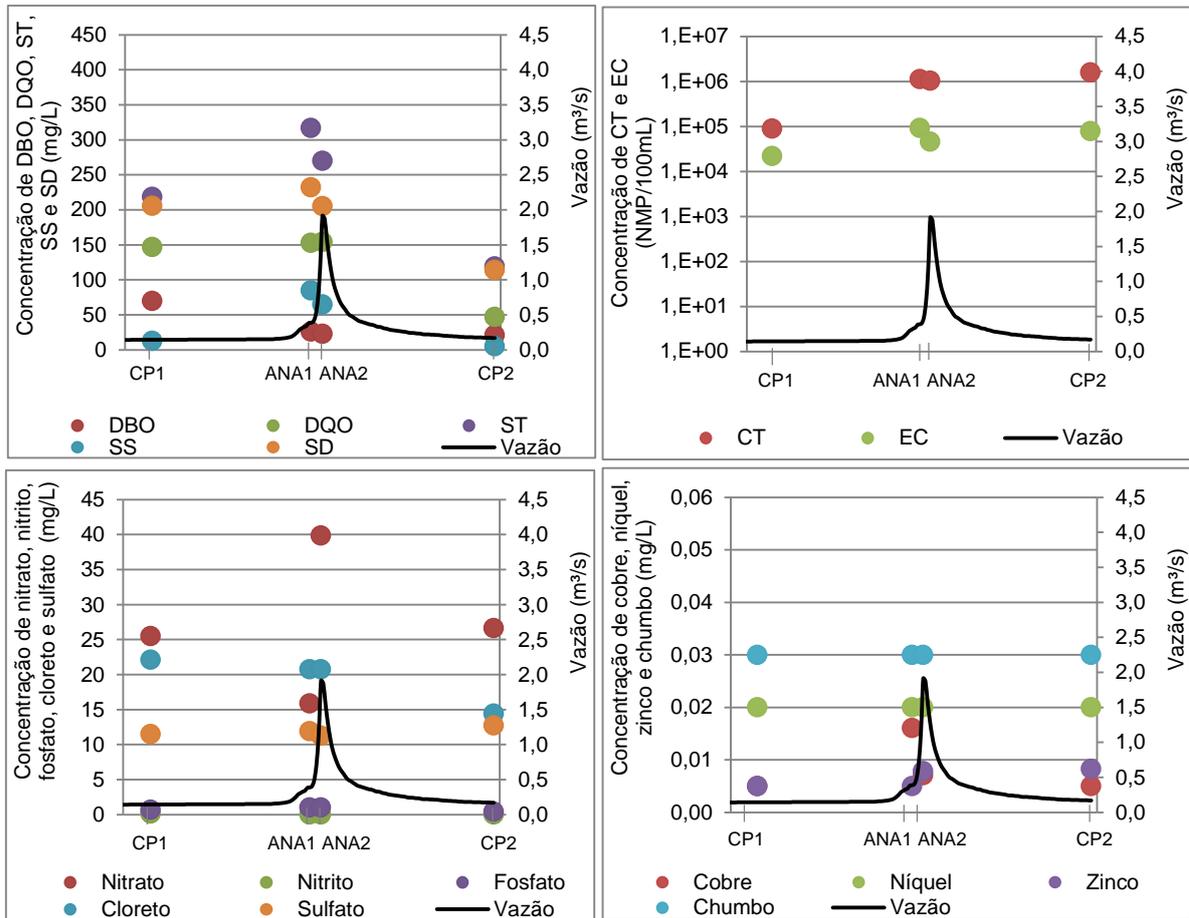
Verificou-se na bacia João Goulart que a ocorrência de metais na água é esporádica. As concentrações de cobre, zinco, níquel e chumbo não foram detectadas pelo método empregado nesse evento, mas não significa que esses metais estavam ausentes no corpo hídrico. Com isso, os limites de detecção foram atribuídos como sendo as concentrações desses metais, que para esse evento foram de 0,005; 0,005, 0,01 e $0,02 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, respectivamente. Partindo desse pressuposto, sabe-se que esses metais, se presentes, estavam em concentrações abaixo dos limites de detecção.

Na figura 5 está apresentado o hidrograma do segundo evento monitorado, que ocorreu no dia 23 de maio de 2015. A coleta pontual pré-evento foi realizada um dia antes, o ANA coletou duas amostras próximas ao pico do evento, e a coleta pontual pós-evento ocorreu na manhã do dia seguinte.

No hidrograma também estão apresentadas as concentrações dos principais parâmetros analisados para a amostra pré-evento, para as duas amostras coletadas pelo ANA e para a amostra pós-evento. As amostras coletadas pelo ANA tiveram um

intervalo de 50 minutos entre si, a primeira amostra foi coletada com uma vazão de $0,4 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ e a segunda com $1,9 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$.

Figura 5 – Hidrograma do evento 2 (23 de maio de 2015) e concentrações dos principais parâmetros analisados.



Fonte: Autor.

Notas: CP1: coleta pontual pré-evento; CP2: coleta pontual pós-evento; ANA1: primeira amostra coletada pelo amostrador de nível ascendente; ANA2: segunda amostra coletada pelo amostrador de nível ascendente.

A maior concentração de DBO foi verificada na amostra pré-evento, que foi $70 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$. Nas duas amostras coletadas durante o evento, as concentrações foram de 26 e $23 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, e ao fim do evento a concentração não variou muito, ficando em $21 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$. A DQO, os sólidos totais, suspensos e dissolvidos tiveram suas maiores concentrações ao longo do evento. O pico de concentração dos coliformes totais foi ao final do evento e as concentrações de *E. coli* se mantiveram constantes ao longo do evento.

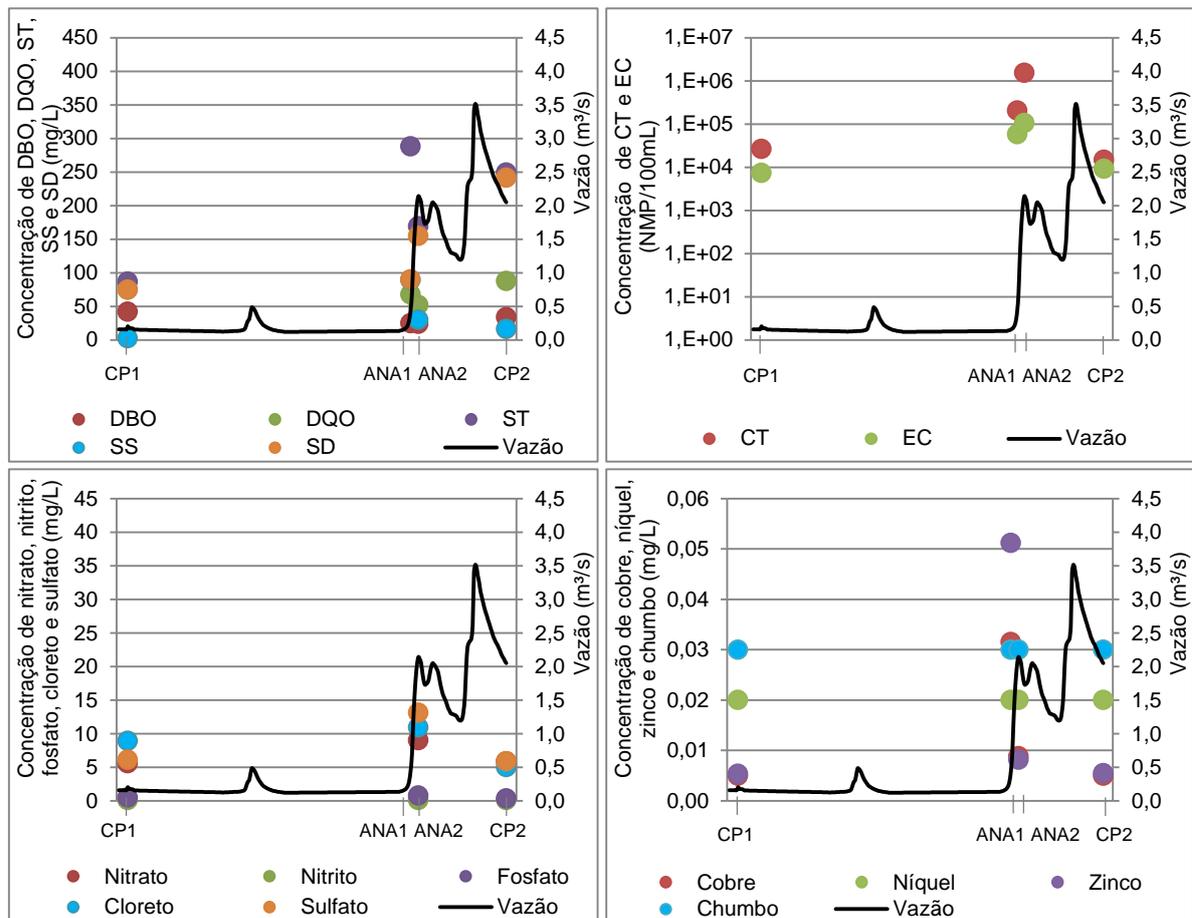
O nitrato teve pico de concentração na segunda amostra coletada pelo ANA, chegando a $40 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. As concentrações das amostras pré, durante e após o evento foram 25,5; 15,9 e $26,6 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, respectivamente e todas extrapolaram o limite da classe 2 da Resolução CONAMA 357/2005, estabelecido em $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. A concentração de nitrito foi maior na coleta pré-evento ($0,16 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$), entretanto, se manteve abaixo do limite da classe 2. Nas demais amostras o nitrito não foi detectado. As concentrações de cloreto, sulfato e fosfato tiveram poucas variações ao longo do evento.

Os metais níquel e chumbo não foram detectados em nenhuma amostra, então as concentrações atribuídas foram os próprios limites de detecção de 0,02 e $0,03 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, respectivamente. O cobre foi detectado apenas nas amostras coletadas durante o evento, com concentrações de $0,016$ e $0,007 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, e nas amostras pré e pós-evento as concentrações foram atribuídas como sendo o limite de detecção de $0,005 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. O zinco não foi detectado na amostra pré-evento e na primeira amostra coletada pelo ANA, onde o limite de detecção para esse metal é de $0,005 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. Durante o evento, na segunda amostra coletada pelo ANA, e na amostra pós-evento, as concentrações foram de $0,008 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$.

A figura 6 apresenta o hidrograma do terceiro evento monitorado, ocorrido em 04 de agosto de 2015. A vazão máxima registrada nesse evento foi $3,5 \text{ m}^3\cdot\text{s}^{-1}$ (na cota de 0,5m), porém, para as amostras coletadas pelo ANA, as vazões registradas foram de $0,45$ e $2,15 \text{ m}^3\cdot\text{s}^{-1}$, nas cotas 0,15 e 0,35m, respectivamente. Ao atingir a cota pré-determinada, o ANA armazenava a amostra, mas muitas vezes o seu volume era insuficiente para a realização de todas as análises necessárias. Foi o que aconteceu nesse evento, onde a terceira garrafa não registrou volume suficiente de amostra, e com isso foi misturada com a amostra coletada pela garrafa anterior, resultando em duas amostras do evento. A coleta pontual pré-evento foi realizada um dia antes, durante o evento o ANA coletou duas amostras e a coleta pontual pós-evento ocorreu na manhã do dia seguinte.

Destaca-se que o hidrograma ainda estava em recessão quando a coleta pós-evento foi realizada. Isso aconteceu porque a coleta pontual era realizada no mesmo momento em que eram retiradas as amostras do ANA, a fim de minimizar os custos com deslocamento, com as análises realizadas e com o tempo empregado. Vale lembrar que as amostras do ANA deveriam ser retiradas até 12 horas após a coleta pelo mesmo, o que muitas vezes inviabilizou a análise completa dos eventos.

Figura 6 – Hidrograma do evento 3 (04 de agosto de 2015) e concentrações dos principais parâmetros analisados.



Fonte: Autor.

Notas: CP1: coleta pontual pré-evento; CP2: coleta pontual pós-evento; ANA1: primeira amostra coletada pelo amostrador de nível ascendente; ANA2: segunda amostra coletada pelo amostrador de nível ascendente.

Pelo fato de o hidrograma ainda estar em recessão, as concentrações de DBO e DQO continuaram elevadas na amostra pós-evento, assim como nas amostras do ANA, pois o escoamento superficial ainda estava transportando poluentes acumulados na superfície da bacia durante o período seco. As maiores concentrações e cargas de CT e EC ocorrem nas amostras coletadas pelo ANA, e na amostra coletada após o evento foi registrada as menores concentrações desses parâmetros.

Destaca-se que não foi possível analisar nitrato, nitrito, fosfato, cloreto e sulfato na primeira amostra coletada pelo ANA, devido problemas operacionais com o equipamento de análise. Já a segunda amostra coletada pelo ANA apresentou as maiores concentrações desses parâmetros. A concentração de nitrato, de $9 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,

chegou próxima ao limite da classe 2. As concentrações de nitrito não foram detectadas nas amostras pré e pós-evento, e durante o evento foi de $0,1 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, abaixo do limite da classe 2.

Não foi detectada a ocorrência dos metais chumbo e níquel em nenhuma amostra. As concentrações de zinco e cobre foram maiores nas amostras coletadas durante o evento, podendo ser provenientes de deposições atmosféricas e tráfego de veículos.

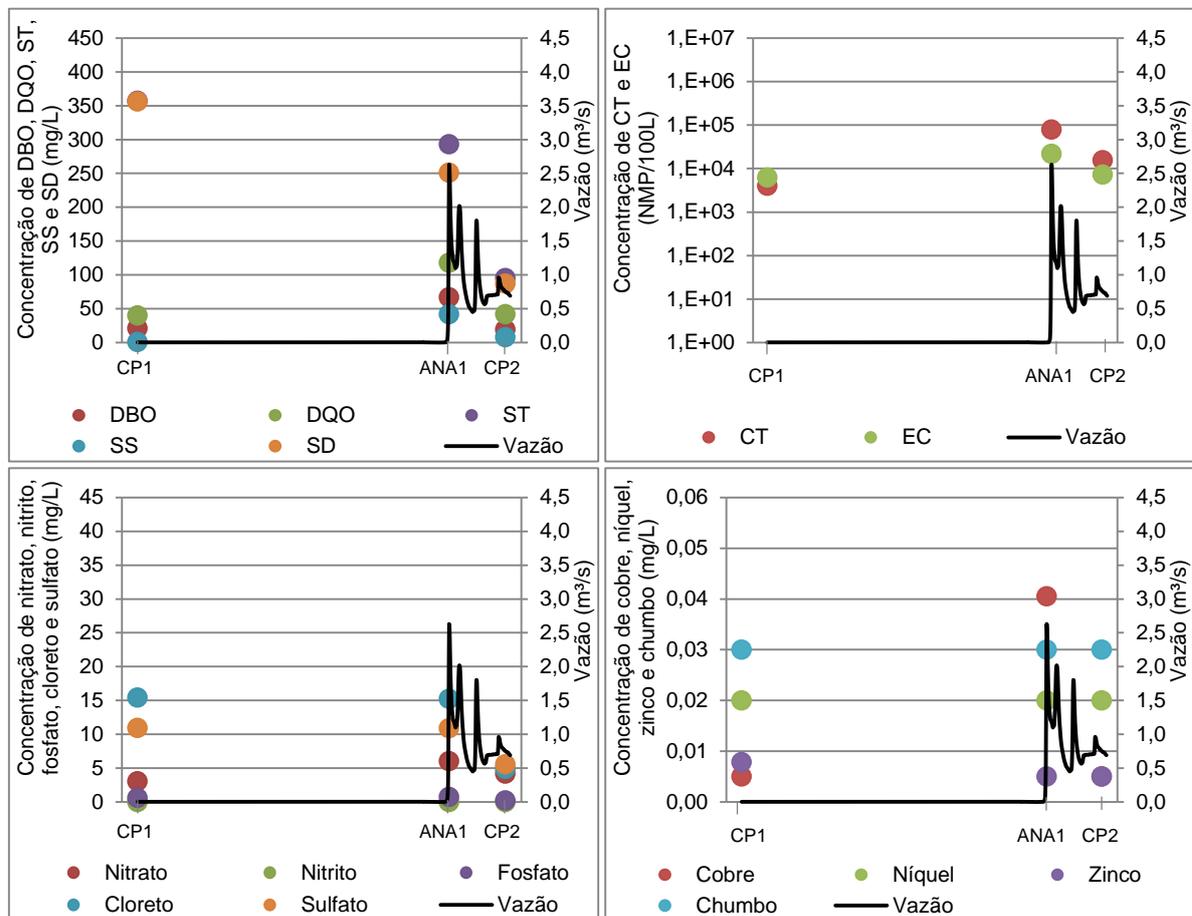
A figura 7 mostra o hidrograma do quarto evento monitorado, ocorrido no dia 18 de agosto de 2015. A coleta pontual pré-evento foi realizada no dia 13 de agosto, pois se esperava chuva para o dia seguinte, porém ela só ocorreu 5 dias depois da amostragem. Como não houve variações na vazão do corpo hídrico, foi válido considerar a amostragem pré-evento, até porque já haviam sido empregados tempo e recursos na análise da qualidade da água.

O hidrograma desse evento apresentou 4 picos de vazão, porém só foi possível resultar em uma amostra coletada pelo ANA. Devido ao volume retido nas garrafas, as amostras coletadas pelo ANA foram misturadas em uma só, e com isso foi possível conhecer o comportamento geral do evento. A amostra coletada pelo ANA abrangeu as cotas 0,15 a 0,4 m, com respectivas vazões de $0,35$ e $2,63 \text{ m}^3\cdot\text{s}^{-1}$.

Da mesma forma que no terceiro evento, o hidrograma ainda estava na fase de recessão quando ocorreu a coleta pontual pós-evento. Para retirar a amostra do ANA era necessário que o nível da água baixasse para tornar o acesso do operador ao equipamento mais seguro. Da mesma forma, era necessário retirar a amostra do ANA o mais rápido possível para evitar a degradação da amostra. A coleta pontual pós-evento ocorreu na manhã do dia seguinte do evento.

Durante o evento observou-se as maiores concentrações de DBO, DQO, CT, EC, ST e SS. Os poluentes que estavam acumulados na superfície da bacia hidrográfica foram transportados pela chuva, explicando as maiores concentrações desses parâmetros na amostra coletada durante o evento. Ao diminuir a vazão, diminuiu-se também a concentração da matéria orgânica. O mesmo foi concluído por Veum et al. (2009), que verificaram que tanto as concentrações de matéria orgânica como inorgânica são influenciadas pelo escoamento superficial, e a medida que diminui o escoamento superficial diminui também a concentração.

Figura 7 – Hidrograma do evento 4 (18 de agosto de 2015) e concentrações dos principais parâmetros analisados.



Fonte: Autor.

Notas: CP1: coleta pontual pré-evento; CP2: coleta pontual pós-evento; ANA1: primeira amostra coletada pelo amostrador de nível ascendente.

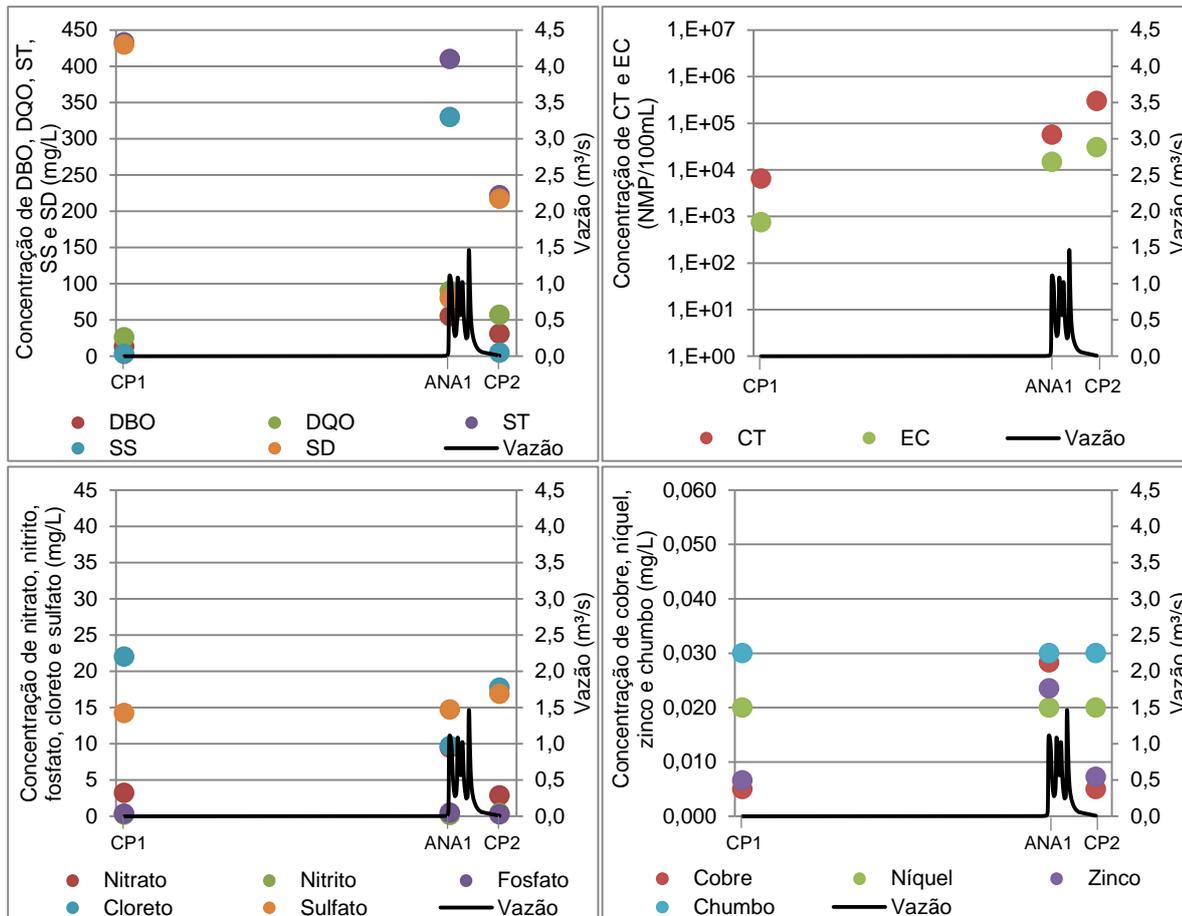
O nitrito não foi detectado em nenhuma amostra, ficando no máximo até $0,1 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, que é o limite de detecção do método. As concentrações de nitrato e fosfato foram maiores durante o evento, devido ao carreamento desses nutrientes oriundos das atividades de agricultura e esgotos domésticos. Entretanto, a concentração máxima de nitrato observada, de $6 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, ficou abaixo do limite da classe 2 da Resolução CONAMA 357/2005.

Os metais chumbo e níquel não foram detectados em nenhuma amostra. O cobre apresentou maior concentração durante o evento, com $0,04 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, e o zinco apresentou maior concentração na amostra pré-evento, com $0,007 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$.

O último evento monitorado ocorreu no dia 17 de setembro de 2015, e o hidrograma desse evento está ilustrado na figura 8. A coleta pontual pré-evento ocorreu oito dias antes do evento. A vazão máxima registrada nesse evento foi de

1,46 $\text{m}^3\cdot\text{s}^{-1}$, e com essa vazão só foi possível encher uma garrafa do ANA, resultando em uma amostra do evento. No dia seguinte à ocorrência do evento, realizou-se a coleta pontual pós-evento.

Figura 8 – Hidrograma do evento 5 (17 de setembro de 2015) e concentrações dos principais parâmetros analisados.



Fonte: Autor.

Notas: CP1: coleta pontual pré-evento; CP2: coleta pontual pós-evento; ANA1: primeira amostra coletada pelo amostrador de nível ascendente.

Destacam-se as altas concentrações de DBO ($55 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$), SS ($330 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) e nitrato ($9,5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) durante o evento. As concentrações de nitrito nas amostras pré-evento, ANA e pós-evento foram 0,22; 0,19 e $0,44 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, respectivamente. Já as concentrações de fosfato foram 0,34; 0,49 e 0,28 nas amostras pré, ANA e pós-evento, respectivamente.

Os metais níquel e chumbo não foram detectados em nenhuma amostra. O metal cobre só foi detectado na amostra durante o evento ($0,028 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$), e as concentrações de zinco foram detectadas nas três amostras, sendo que a maior concentração foi verificada na amostra durante o evento ($0,023 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$).

O excesso de sedimentos é, talvez, a mais visível forma de poluição gerada de forma difusa (PORTO, 1995). O arraste de sólidos ao corpo hídrico faz com que outros poluentes também sejam carregados, uma vez que os sedimentos, na sua fração mais fina, são transportadores de outros poluentes, como metais, fertilizantes e outros tóxicos.

Em todos os eventos monitorados, verificou-se que, com a ocorrência das chuvas e a geração do escoamento superficial, o transporte de sedimentos impactou o corpo hídrico não só com o aumento na concentração de sólidos em suspensão, mas também com o aumento nas concentrações de metais (como cobre e zinco) e nutrientes (nitrato, nitrito e fosfato). Além disso, observou-se aumento nas concentrações de DBO e DQO, já que o aporte de sedimentos também favorece o aumento das concentrações de matéria orgânica no corpo hídrico.

Com o aumento na concentração de sólidos suspensos durante a ocorrência dos eventos, o aumento das concentrações de coliformes totais e *E.coli* também foi verificado, explicado pelas fontes e dinâmicas de transporte semelhantes entre eles (MCCARTHY et al., 2012).

Em relação às dificuldades encontradas no monitoramento dos eventos hidrológicos, as principais foram: (i) volume insuficiente de amostra, pois eventos com baixa pluviosidade não enchiam as garradas do ANA; (ii) volume insuficiente de amostras durante a ascensão do hidrograma; com isso as amostras coletadas em diferentes cotas precisaram ser unidas; (iii) tempo de recessão longo, o que impediu o acesso seguro ao ANA para realizar o fechamento do evento.

Devido às dificuldades relatadas acima, não foi possível monitorar todos os eventos que ocorreram no período monitorado de seis meses. Com isso, os cálculos da carga difusa em função do número de habitantes e da carga difusa em função da área da bacia não foram efetuados, pois não foi possível quantificar toda a carga poluidora lançada no corpo hídrico durante o período monitorado, e sim a carga poluidora lançada apenas durante os eventos monitorados.

A carga de lavagem ocorre quando há um pico na concentração dos poluentes no início do escoamento superficial devido à remoção inicial do material acumulado sobre a superfície, no período entre chuvas, pelo escoamento superficial transportando-o para a rede de drenagem (PORTO, 1995). Ainda em relação às dificuldades encontradas no monitoramento, destaca-se a inconsistência do fenômeno carga de lavagem devido às avaliações incompletas dos eventos, como amostras insuficientes durante a ascensão do hidrograma, recessão prolongada e ausência dos picos de concentração dos poluentes (DELETIC, 1998).

2.3.3 Concentração média dos eventos

As diferentes características do uso e ocupação do solo na bacia estudada influenciam no escoamento superficial e na qualidade da água. A região a jusante do reservatório é a mais impermeável e com predomínio de residências. Desta forma, esperava-se para essa região maiores contribuições de matéria orgânica proveniente dos efluentes domésticos. De fato isso pôde ser verificado, onde as maiores concentrações de coliformes totais e *E. coli*, que são indicativos de efluentes domésticos na água, ocorreram nos três primeiros eventos monitorados, com contribuição apenas da área a jusante do reservatório.

Os parâmetros DBO e DQO são indicativos da presença de matéria orgânica na água, podendo ser oriundas tanto de efluentes domésticos como das atividades agropecuárias, isso explica a grande variabilidade nas CMEs desses parâmetros, como mostra a tabela 4. Em todos os eventos as CMEs de DBO foram maiores do que o limite estabelecido para a classe 2 da resolução CONAMA 357/2005.

Os sólidos representam as impurezas contidas na água e são indicativos de poluição e erosão. Os efluentes domésticos, as áreas de campos e solos expostos contribuíram com as altas concentrações de sólidos totais, suspensos e dissolvidos.

Nutrientes como nitrato, nitrito e fosfato são transportados a partir de solos agrícolas fertilizados através do escoamento superficial e da erosão. Esses nutrientes também estão presentes nos esgotos, com isso não foi verificado CME com muita variação entre os diferentes usos do solo na bacia. Destaca-se que, em ambientes oxigenados, o nitrito é reduzido a nitrato ou oxidado a amônia, por isso é encontrado em baixas concentrações.

Tabela 4 – Concentração Média do Evento (CME) para os parâmetros analisados e Limites da Classe 2 (Resolução CONAMA 357/2005).

Data do evento	14/04/15	23/05/15	04/08/15	18/08/15	17/09/15	Classe 2
DBO (mg·L⁻¹)	104,3	5,2	26,2	65,8	55,0	5,0
DQO (mg·L⁻¹)	160,3	102,5	79,3	116,2	90,0	-
CT (NMP·100mL⁻¹)	2,98E+06	1,87E+06	2,13E+05	7,71E+04	5,71E+04	-
EC (NMP·100mL⁻¹)	1,00E+05	1,13E+05	4,15E+04	2,14E+04	1,48E+04	1,00E+03
ST (mg·L⁻¹)	344,6	250,2	314,5	287,8	409,9	-
SS (mg·L⁻¹)	208,3	73,4	105,1	41,2	330,1	-
SD (mg·L⁻¹)	136,2	176,7	209,4	246,6	79,9	500,0
Cloreto (mg·L⁻¹)	11,4	16,6	3,7	14,9	9,7	250,0
Sulfato (mg·L⁻¹)	8,5	12,5	4,7	10,8	14,7	250,0
Fosfato (mg·L⁻¹)	0,10	0,84	0,27	0,73	0,49	-
Nitrito (mg·L⁻¹)	0,27	0,06	0,07	0,01	0,19	1,00
Nitrato (mg·L⁻¹)	7,48	20,45	4,44	6,00	9,46	10,00
Zinco (mg·L⁻¹)	0,005	0,007	0,005	0,005	0,024	0,180
Cobre (mg·L⁻¹)	0,005	0,014	0,019	0,040	0,028	0,009
Níquel (mg·L⁻¹)	0,01	0,02	0,02	0,02	0,02	0,025
Chumbo (mg·L⁻¹)	0,02	0,03	0,03	0,03	0,03	0,01

Fonte: Autor.

Notas: Eventos sem a contribuição do reservatório. Eventos com a contribuição do reservatório. Classe 2: limite estabelecido na resolução CONAMA nº 357/2005 para corpos de águas de classe 2. (-): limite não citado pela resolução.

Xia et al. (2016) realizaram um estudo ao longo de três anos para avaliar as variações espaciais e temporais da concentração de nutrientes em uma bacia hidrográfica com usos de solo agrícola e urbano, no sudeste da China. De acordo com os autores, as variações nas concentrações de nutrientes foram explicadas principalmente pelo uso do solo e características das chuvas. As superfícies impermeáveis, onde dominam as atividades urbanas, incluindo o lançamento de esgoto, foram as mais importantes fontes de concentrações de nutrientes.

O limite estabelecido para a classe 2 da Resolução CONAMA nº 357/2005 para os parâmetros cloreto e sulfato é de 250 mg·L⁻¹. Os valores de CME obtidos variaram de 3,68 a 16,6 mg·L⁻¹ para cloreto e 4,69 a 17,72 mg·L⁻¹ para o sulfato. Cloretos e sulfatos são provenientes da dissolução de sais, podendo ser de origem natural e antropogênica, como os efluentes domésticos e as águas utilizadas na irrigação.

As CMEs dos metais chumbo e níquel foram os próprios limites de detecção do método, pois não se pode afirmar que esses metais não estavam presentes em concentrações abaixo do limite de detecção. O metal cobre teve sua maior CME no evento do dia 18/09/2015, com $0,04 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, ultrapassando o limite estabelecido para a classe 2. O zinco não ultrapassou o limite estabelecido para a classe 2 em nenhum evento monitorado. A maior concentração desse metal ocorreu no dia 17/09/2015, com valores $0,024 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$.

A fim de melhor compreender a magnitude desses valores de CMEs apresentados na tabela 4, o quadro 1 apresenta uma comparação de algumas CMEs encontradas em outros estudos realizados, em função da característica e da área da bacia. Observa-se que as CMEs são bastante variáveis entre os estudos realizados, mas há predomínio de maiores valores de DBO, DQO e SS em bacias urbanas (Brites e Gastaldini, 2007; Santos de Gastaldini, 2016).

As características do escoamento superficial foram calculadas por meio da CME por Brites e Gastaldini (2007), que amostraram dezoito eventos de precipitação durante o período de janeiro a dezembro de 2004, em duas bacias hidrográficas, uma com área de $4,95 \text{ km}^2$ e com 56% de área urbana e a outra com área de $1,90 \text{ km}^2$ e com 22,3% de área urbana, em Santa Maria, RS, Brasil. As concentrações de DBO, CT, EC e SS dos eventos foram superiores às de tempo seco, indicando que o escoamento superficial afetou a qualidade da água do corpo receptor. Os autores ressaltam ainda que o processo de degradação está associado às características de cada área estudada, como tamanho e, principalmente, uso e ocupação do solo, onde a bacia com mais características urbanas apresentou maiores CMEs que a bacia menos urbanizada. Entretanto as duas áreas apresentam processo de degradação elevado devido às atividades antrópicas, como o crescimento da urbanização, os despejos de esgotos e o lançamento de resíduos sólidos nos corpos receptores.

Quadro 1 – Comparação das CMEs médias da Bacia João Goulart com outros estudos.

Estudo	Característica	Área (ha)	DBO (mg·L ⁻¹)	DQO (mg·L ⁻¹)	SS (mg·L ⁻¹)	SD (mg·L ⁻¹)	CT (NMP·100mL ⁻¹)	NOx (mg·L ⁻¹)	Nitrato (mg·L ⁻¹)	Fosfato (mg·L ⁻¹)
Bacia João Goulart	Urbana e rural	3.617	51,3	109,7	151,6	169,8	1,04E+06	9,7	9,6	0,60
Brezonik e Stadelmann (2002)	Urbana	780.000	-	169,0	184,0	-	-	-	-	-
Yusop et al. (2005)	Urbana	1.714	39,0	131,9	-	-	-	-	0,5	0,05
Brites e Gastaldini, (2007)	Urbana	495	111,0	-	1.320,0	528,0	1,20E+07	-	-	-
Brites e Gastaldini, (2007)	Rural	190	6,0	-	380,0	-	1,80E+05	-	-	-
Chua et al., (2009)	Rural	145	-	-	263,0	-	-	2,11	-	-
Chua et al., (2009)	Urbana	1.557	-	-	72,0	-	-	0,59	-	-
Berretta e Sansalone, (2011)	Urbana	0,05	-	92,9	-	-	-	-	1,0	0,80
Sharma et al., (2011)	Urbana	5.200	21,8	73,5	77,6	117,4	2,83E+03	-	229,9	0,08
Souza, (2012)	Urbana	202	20,0	-	626,2	480,0	4,10E+05	1,43	1,1	0,49
Chow e Yusop, (2014)	Urbana	32,77	8,1	45,1	-	-	-	-	0,4	-
Bi et al., (2015)	Urbana	1.240	42,3	231,0	187,0	-	-	-	-	-
Yi et al., (2015)	Rural	119	-	17,3	177,3	-	-	-	-	-
Santos e Gastaldini, (2016)	Urbana	270	183,0	298,0	1.492,0	1.856,0	1,85E+06	1,23	1,1	0,11

Fonte: Autor.

Notas: NOx: nitrato+nitrito.

Seguindo a mesma linha de estudo, Souza e Gastaldini (2014) avaliaram a qualidade da água em quatro sub-bacias com diferentes usos e ocupação do solo na bacia hidrográfica do rio Vacacaí Mirim. As concentrações de sólidos totais, suspensos e turbidez foram maiores nas bacias com características rurais, devido às práticas agrícolas. Baixas concentrações de OD, e elevadas condutividade e concentrações de DBO, fosfato, nitrato e *Escherichia coli* foram observadas nas bacias hidrográficas com maior número de habitantes e percentual de impermeabilização. Esta conclusão evidenciou a influência do efluente doméstico

como fonte potencial de contaminação do sistema fluvial, devido à contribuição elevada de matéria orgânica, agentes patógenos e nutrientes.

No quadro 2 estão apresentados os valores comparativos entre as CMEs dos metais cobre, níquel, zinco e chumbo encontrados na bacia João Goulart com os valores encontrados nos estudos realizados por Berretta e Sandalone (2011) e por Santos e Gastaldini (2016).

Berretta e Sandalone (2011) avaliaram 15 eventos de chuva em uma área pavimentada constituída predominantemente por asfalto (76%), em Gainesville, EUA. Com o tráfego de aproximadamente 700 veículos por dia na área, as CMEs médias encontradas pelos autores foram $26,7 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ para o cobre, $61 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ para o zinco e $30,2 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ para o chumbo.

A bacia hidrográfica estudada por Santos e Gastaldini (2016) foi a Canceleda-Tamandaí, no município de Santa Maria, RS, com área de $2,7 \text{ km}^2$ e cerca de 51% dessa área impermeabilizada devido à forte urbanização do local. Os dezessete eventos de precipitação monitorados apresentaram grande variabilidade nas concentrações de metais oriundas do escoamento superficial.

Quadro 2 - Comparação das CMEs médias de metais da Bacia João Goulart com outros estudos.

Estudo	Característica	Área (ha)	Cobre ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	Níquel ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	Zinco ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	Chumbo ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)
Bacia João Goulart	Urbana e rural	3.617	21,2	18,0	9,2	28,0
Berretta e Sansalone, (2011)	Urbana	0,05	26,7	-	61,0	30,2
Santos e Gastaldini, (2016)	Urbana	270	181,0	58,0	27,0	44,0

Fonte: Autor.

Na tabela 5 estão apresentadas as correlações de Pearson (r) entre as CME e as principais características dos eventos monitorados. Foram consideradas correlacionadas as variáveis que apresentaram coeficiente de correlação de Pearson maior que 0,50.

Destacam-se as correlações fortes e positivas da característica do evento de período de tempo seco antecedente com os sólidos totais ($r=0,71$) e com o zinco ($r=0,93$), ou seja, esses poluentes se acumulam durante os períodos secos. Os sólidos suspensos e o zinco tiveram uma correlação forte ($r=0,82$), pois os

sedimentos tem grande capacidade de adsorver poluentes (POLETO e MERTEN, 2008). Durante o tempo seco, os metais se adsorvem aos sedimentos depositados nas ruas, e com a ocorrência das chuvas esses poluentes são lançados para o escoamento superficial. A magnitude de tais lançamentos depende das características do local (limpeza das ruas e intensidade de tráfego), propriedades das partículas e as características do escoamento (BORRIS et al., 2016).

O PTSA se correlacionou negativamente com os parâmetros microbiológicos CT ($r=-0,70$) e EC ($r=-0,74$), com a DQO ($r=-0,61$) e também com o SD ($r=-0,53$). Embora o período de tempo seco antecedente seja um fator significativo para os poluentes acumulados em bacias hidrográficas urbanizadas (Brezonik e Stadelmann, 2002), nos trópicos, as chuvas frequentes encurtam o PTSA e resultam na limitação de poluentes acumulados (CHUA et al., 2009; CHOW et al., 2013).

Em bacias rurais, Yi et al. (2015) verificaram uma fraca relação do PTSA com as CMEs, podendo ser devido a várias razões. Numa área agrícola, um PTSA mais longo não significa uma acumulação mais alta de poluentes, porque a poluição está relacionada principalmente com a atividade agrícola e mudanças com a sazonalidade. Embora não existam tais evidências, um PTSA mais prolongado proporcionaria provavelmente mais tempo para a absorção de plantas e atividade microbiana, diminuindo assim a quantidade de poluentes durante a descarga de águas pluviais.

A precipitação (em mm) se correlacionou forte e positivamente com o cobre ($r=0,76$); e forte e negativamente com CT ($r=-0,81$), EC ($r=-0,95$) e nitrato ($r=-0,80$). A forte correlação ($r=0,78$) da precipitação com o volume escoado ressalta que à medida que a precipitação aumenta, o volume escoado será maior. Para Santos (2014) a correlação entre essas duas características do evento também foi forte ($r=0,89$).

A intensidade da precipitação se correlacionou forte e positivamente com a DBO ($r=0,82$), DQO ($r=0,92$), CT ($r=0,79$) e com nitrito ($r=0,77$). Os metais cobre, níquel e chumbo tiveram fortes correlações negativas com a intensidade. O volume escoado se correlacionou forte e positivamente com o cobre ($r=0,88$), e se correlacionou de forma negativa com CT ($r=-0,66$) e com a EC ($r=-0,79$). De acordo com Chua et al. (2009), correlação negativa entre a CME com o volume escoado significa efeitos de diluição.

Tabela 5 – Correlações entre as CME das variáveis analisadas com as características dos eventos.

	DBO	DQO	CT	EC	ST	SS	SD	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	PO ₄ ³⁻	NO ₂ ⁻	NO ₃ ⁻	Zn	Cu	Ni	Pb	PTSA	Precip	Intens	Vol. Esc	Qmax	
DBO	1,00																					
DQO	0,79	1,00																				
CT	0,34	0,78	1,00																			
EC	-0,08	0,50	0,91	1,00																		
ST	0,49	-0,01	-0,20	-0,49	1,00																	
SS	0,38	0,04	0,02	-0,22	0,94	1,00																
SD	-0,23	-0,08	-0,23	-0,05	-0,77	-0,95	1,00															
Cl⁻	0,00	0,40	0,34	0,39	-0,48	-0,31	0,12	1,00														
SO₄²⁻	-0,05	-0,04	-0,08	-0,10	0,23	0,40	-0,51	0,63	1,00													
PO₄³⁻	-0,11	0,86	0,63	0,52	-0,56	-0,38	0,17	1,00	0,60	1,00												
NO₂⁻	0,65	0,55	0,56	0,25	0,70	0,80	-0,80	-0,20	0,09	-0,39	1,00											
NO₃⁻	-0,55	-0,06	0,38	0,63	-0,44	-0,12	-0,20	0,65	0,55	0,71	-0,12	1,00										
Zn	-0,04	-0,39	-0,39	-0,47	0,76	0,82	-0,78	-0,13	0,69	-0,19	0,33	0,10	1,00									
Cu	-0,09	-0,43	-0,85	-0,83	0,05	-0,16	0,34	0,13	0,32	0,11	-0,60	-0,29	0,27	1,00								
Ni	-0,78	-0,89	-0,82	-0,51	-0,21	-0,27	0,29	-0,02	0,25	c	-0,79	0,18	0,30	0,68	1,00							
Pb	-0,78	-0,89	-0,82	-0,51	-0,21	-0,27	0,29	-0,02	0,25	c	-0,79	0,18	0,30	0,68	1,00	1,00						
PTSA	-0,13	-0,61	-0,70	-0,74	0,71	0,66	-0,53	-0,32	0,50	-0,43	0,07	-0,14	0,93	0,52	0,52	0,52	1,00					
Precip	0,25	-0,30	-0,81	-0,95	0,39	0,06	0,25	-0,39	-0,12	-0,48	-0,26	-0,80	0,27	0,76	0,35	0,35	0,23	1,00				
Intens	0,82	0,92	0,79	0,47	0,22	0,26	-0,27	0,06	-0,22	0,40	0,77	-0,21	-0,49	-0,70	-1,00	-1,00	-0,35	-0,30	1,00			
Vol. Esc	0,26	-0,12	-0,66	-0,79	0,26	0,06	0,13	0,23	0,46	0,17	-0,29	-0,35	0,41	0,88	0,39	0,39	-0,06	0,78	-0,31	1,00		
Qmax	0,53	0,57	0,48	0,30	-0,06	-0,18	0,26	-0,38	-0,83	-0,54	0,34	-0,54	-0,79	-0,57	-0,73	-0,73	0,32	-0,04	0,72	-0,44	1,00	

Fonte: Autor.

Notas: c: Não pôde ser calculado porque as variáveis foram constantes.

A vazão máxima se correlacionou de forma positiva com a intensidade da precipitação ($r=0,72$) e com os parâmetros de qualidade DBO ($r=0,53$) e DQO ($r=0,57$). Já com sulfato, fosfato, nitrato, zinco, cobre, níquel e chumbo a vazão máxima teve correlações negativas.

Os sólidos suspensos se correlacionaram positivamente ($r=0,80$) com o nitrito. Fosfato e nitrato também apresentam correlação forte ($r=0,71$). Ambas correlações também foram verificadas no estudo realizado por Chua et al. (2009).

Em uma bacia tropical e com características residenciais, na Malásia, Chow et al., (2013) correlacionaram as CME de diversos parâmetros de qualidade da água com as principais características dos eventos. A maioria das características dos eventos mostrou correlação negativa com a CME. Forte correlação positiva foi observada entre DQO e o período de tempo seco antecedente, ao contrário da bacia João Goulart, em que essas variáveis se correlacionaram de forma negativa, porém forte.

Com o objetivo de avaliar as correlações entre as características dos eventos com os principais indicadores de qualidade da água, para posteriormente explicar os impactos de cada indicador sobre o processo de geração de poluentes urbanos durante os períodos úmidos, Bi et al. (2015) monitoraram oito eventos de chuva durante a estação do verão, em duas bacias hidrográficas com áreas de 1.240 e 465 ha, com predomínio de residências, na cidade de Montreal (Canadá). As características dos eventos influenciaram as CMEs e o escoamento superficial contribuiu substancialmente para os níveis de poluentes nos corpos receptores de água, fato indicado pela forte correlação de todos os indicadores de qualidade (exceto para o cloreto) com o período de tempo seco antecedente, mostrando que há acúmulo de poluentes sobre a superfície das bacias.

2.3.4 Massa poluente transportada

A tabela 6 apresenta a massa poluente transportada durante os eventos monitorados. Verifica-se que as maiores massas poluentes foram transportadas nos dois últimos eventos, nos quais houve a contribuição da maior área de drenagem da bacia. Além disso, houve muita variabilidade entre as massas transportadas nos eventos monitorados.

Tabela 6 – Massa poluente acumulada transportada por evento.

	14/04/2015	23/05/2015	04/08/2015	18/08/2015	17/09/2015
DBO (Kg)	9.665,4	212,2	3.002,6	78.373,6	46.387,4
DQO (Kg)	14.861,9	4.194,7	9.093,2	138.286,9	75.906,1
CT (NMP)	2,76E+11	7,64E+10	2,44E+09	9,18E+10	4,81E+10
EC (NMP)	9,31E+09	4,61E+09	4,76E+09	2,55E+10	1,25E+10
ST (Kg)	31.939,1	10.236,6	36.049,7	342.591,6	345.691,8
SS (Kg)	19.311,2	3.005,8	12.044,0	49.033,4	278.323,1
SD (Kg)	12.627,9	7.230,8	24.005,6	293.558,2	67.368,7
Nitrato (Kg)	693,9	836,8	508,7	7.150,3	7.978,0
Nitrito (Kg)	24,7	2,5	8,3	11,9	160,2
Fosfato (Kg)	-	34,4	31,3	865,8	413,2
Cloreto (Kg)	1.050,0	681,5	422,2	17.801,0	8.176,6
Sulfato (Kg)	792,9	510,3	538,2	12.810,8	12.412,8
Cobre (Kg)	0,5	0,6	2,2	47,2	23,8
Níquel (Kg)	-	-	-	-	-
Zinco (Kg)	0,5	0,3	3,4	5,9	18,8
Chumbo (Kg)	-	-	-	-	-

Fonte: Autor.

Notas: Eventos sem a contribuição do reservatório. Eventos com a contribuição do reservatório.

A máxima massa transportada de DBO foi de 78.373,6 Kg de DBO para o evento do dia 18 de agosto. Quando a área de contribuição da bacia foi menor, a máxima massa transportada foi de 9.665,4 Kg de DBO no evento do dia 14 de abril.

Brezonik e Stadelmann (2002) compilaram dados de 360 eventos monitorados entre 1980 a 1998 em 43 bacias hidrográficas urbanas e suburbanas da área metropolitana da cidade de Twin, Minnesota (EUA), que abrange 7.800 Km². Nesse estudo, o máximo valor de massa transportada de DQO foi 4.636 Kg por evento, e a média por evento foi de 475 Kg. Já a máxima massa transportada de sólidos suspensos foi 40.877 Kg por evento e a média foi de 519 Kg por evento.

As massas transportadas foram correlacionadas, através do coeficiente de Pearson, com as características dos eventos (tabela 2). As correlações entre as variáveis estão obtidas na tabela 7. Foram consideradas correlacionadas as variáveis que apresentaram coeficiente de correlação de Pearson maior que 0,50.

Tabela 7 – Coeficientes da correlação de Pearson entre as massas poluentes transportadas e as características dos eventos.

	PTSA	Precipitação	Duração	Intensidade	Volume Precipitado	Volume Escoado	Vazão Máxima
DBO	0,397	0,758	0,145	-0,217	0,966	0,991	-0,345
DQO	0,367	0,759	0,165	-0,247	0,957	0,987	-0,342
CT	-0,563	-0,369	-0,913	0,961	-0,254	-0,213	-0,575
EC	0,144	0,687	-0,015	-0,051	0,864	0,919	-0,150
ST	0,686	0,755	0,272	-0,324	0,994	0,971	-0,528
SS	0,937	0,397	0,253	-0,236	0,641	0,535	-0,611
SD	0,087	0,705	0,148	-0,239	0,815	0,884	-0,174
NO ₃ ⁻	0,720	0,686	0,242	-0,343	0,980	0,948	-0,604
NO ₂ ⁻	0,902	0,300	0,183	-0,131	0,525	0,411	-0,537
PO ₄ ³⁻	0,169	0,697	-0,185	0,993	0,929	0,972	-0,142
Cl ⁻	0,299	0,724	0,145	-0,262	0,931	0,971	-0,338
SO ₄ ²⁻	0,660	0,728	0,240	-0,326	0,995	0,976	-0,547
Cu	0,367	0,760	0,214	-0,314	0,952	0,984	-0,372
Zn	0,972	0,551	0,412	-0,363	0,730	0,633	-0,620

Fonte: Autor.

O volume precipitado se correlacionou positivamente com quase todas as massas transportadas durante os eventos, exceto para a massa de coliformes totais. O volume escoado só não apresentou correlações fortes e positivas com coliformes totais e com o nitrito. A precipitação (em mm de chuva) também apresentou fortes correlações entre as massas transportadas.

As massas transportadas dos poluentes analisados foram maiores quanto maior era a precipitação, o volume precipitado e o volume escoado na bacia hidrográfica João Goulart. No estudo realizado por Brites e Gastaldini (2007), a massa poluente transportada nos eventos mostrou tendência a aumentar com a intensidade média de precipitação, precipitação total e volume do escoamento superficial.

A característica dos eventos que menos se correlacionou com as massas transportadas foi a duração do evento, onde a única correlação forte foi de forma negativa com coliformes totais. Quanto menor era a duração da precipitação, maiores eram as massas de coliformes totais transportadas, pois ocorria a lavagem inicial da superfície na qual estavam depositados esses poluentes. Isso também explica as correlações entre as massas poluentes com a vazão máxima, onde as correlações fortes foram todas de forma negativa. Quanto maiores eram as vazões

no corpo hídrico, menores eram as concentrações dos parâmetros, e menores foram as massas transportadas.

2.4 CONCLUSÃO

Para avaliar o impacto do escoamento superficial sobre a qualidade da água do rio Vacacaí Mirim, foram monitorados cinco eventos de precipitação ocorridos no período de abril a setembro de 2015, na bacia hidrográfica João Goulart. A área de drenagem da bacia variava em função da contribuição de um reservatório de abastecimento. Em apenas dois eventos monitorados houve a contribuição do reservatório ao exutório da seção.

O monitoramento dos eventos se deu através da amostragem da qualidade da água do rio antes e depois da ocorrência da precipitação, por meio de coletas pontuais. Durante o evento, as amostras de água foram coletadas pelo ANA, instalado na margem da seção de monitoramento.

As precipitações variaram de 12,6 a 35 milímetros, a vazão máxima variou de 1,5 a 4,2 m³·s⁻¹. A intensidade da precipitação também variou bastante, de 2,4 até 29,7 mm·h⁻¹. O máximo de período de tempo seco antecedente foi de 22 dias e o mínimo foi de 8 dias.

As concentrações dos parâmetros de qualidade da água obtidas durante o tempo seco e durante os eventos foram comparadas com os limites estabelecidos na resolução CONAMA nº 357/2005 para corpos de águas de classe 2. Todas as amostras pré-evento apresentaram OD abaixo do limite estabelecido pela resolução, assim como as concentrações de DBO durante os eventos apresentaram valores acima do limite estabelecido.

A qualidade da água da bacia João Goulart durante o tempo seco se mostrou bastante comprometida, apresentando baixas concentrações de OD e altas concentrações de DBO na maior parte do tempo. Essa avaliação foi importante para o entendimento do impacto do escoamento superficial sobre o corpo hídrico.

A concentração mais baixa verificada de OD foi 2,2 mg·L⁻¹, na amostra pós-evento do dia 23 de maio de 2015, enquanto que a mais alta foi de 8 mg·L⁻¹, verificada na amostra pós-evento do dia 04 de agosto de 2015. Em relação à DBO, a menor concentração foi 13 mg·L⁻¹, na amostra pré-evento do dia 17 de setembro e a

maior foi $110 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, na amostra coletada durante o evento do dia 14 de abril de 2015.

Na análise dos hidrogramas dos eventos percebeu-se que, para os parâmetros DBO, DQO, ST e SS, as concentrações foram maiores durante o evento, evidenciando que o escoamento superficial transportava para o corpo hídrico os poluentes que estavam acumulados sobre a superfície da bacia.

As diferentes características do uso e ocupação do solo na bacia estudada influenciaram na qualidade da água e do escoamento superficial. A região a jusante do reservatório, que é a mais impermeável e com predomínio de residências, teve maiores contribuições de matéria orgânica proveniente dos efluentes domésticos. Altas concentrações de sólidos e de nutrientes foram oriundas tanto das áreas com atividades agropecuárias como das áreas residenciais.

As CME e as principais características do evento, como PTSA, intensidade, precipitação, vazão máxima e volume escoado foram analisadas por meio da correlação de Pearson. O PTSA se correlacionou de forma forte com os sólidos totais e com o zinco, indicando que esses poluentes se acumulam na superfície durante o tempo seco. As fortes correlações entre a DBO e a DQO com a intensidade da precipitação ($r=0,82$ e $r=0,92$, respectivamente), assim como com a vazão máxima ($r=0,53$ e $0,57$, respectivamente), indicam que esses poluentes chegam mais facilmente ao corpo hídrico conforme aumenta a intensidade da precipitação e a vazão.

As maiores massas poluentes foram transportadas nos dois últimos eventos monitorados, nos quais houve a contribuição da maior área de drenagem da bacia. Além disso, houve muita variabilidade entre as massas transportadas nos eventos monitorados. As massas transportadas dos poluentes analisados foram maiores quanto maior era a precipitação, o volume precipitado e o volume escoado na bacia hidrográfica João Goulart. A característica dos eventos que menos se correlacionou com as massas transportadas foi a duração do evento.

Conforme relatado ao longo desse trabalho, o lançamento contínuo de efluentes são fontes pontuais de poluição que prejudicam a qualidade da água do rio Vacacaí Mirim. Além disso, as práticas inadequadas de manejo do solo, lançamento de efluentes domésticos a céu aberto e a disposição inadequada de resíduos sólidos contribuem como fontes difusas de poluição a esse corpo hídrico.

2.5 REFERÊNCIAS

APHA, AWWA, WEF. **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**. 20a ed., Public Health Association Inc., New York, 1998.

BERRETTA, C.; SANSALONE, J. Speciation and Transport of Phosphorus in Source Area Rainfall–Runoff. **Water, Air, & Soil Pollution**, v. 222, n. 1-4, p.351-365, 10 jun. 2011.

BI, E. G.; MONETTE, F.; GASPERI, J. Analysis of the influence of rainfall variables on urban effluents concentrations and fluxes in wet weather. **Journal Of Hydrology**, v. 523, p.320-332, abr. 2015.

BORRIS, M.; ÖSTERLUND, H.; MARSALEK, J.; VIKLANDER, M. Contribution of coarse particles from road surfaces to dissolved and particle-bound heavy metal loads in runoff: A laboratory leaching study with synthetic stormwater. **Science Of The Total Environment**, v. 573, p.212-221, dez. 2016.

BREZONIK, P. L.; STADELMANN, T. H. Analysis and predictive models of stormwater runoff volumes, loads, and pollutant concentrations from watersheds in the Twin Cities metropolitan area, Minnesota, USA. **Water Research**, v.36, p. 1743–1757, 2002.

BRITES, A. P. Z. **Avaliação da qualidade da água e dos resíduos sólidos no sistema de drenagem urbana**. 2005. 177 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil)-Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 2005.

BRITES, A. P. Z.; GASTALDINI, M. C. C. Avaliação da carga poluente no sistema de drenagem de duas bacias hidrográficas urbanas. **Revista Brasileira de Recursos Hídricos**, v.12, n.4, p.211-221, 2007.

CHOW, M.; YUSOP, Z. Sizing first flush pollutant loading of stormwater runoff in tropical urban catchments. **Environmental Earth Sciences**, v. 72, n. 10, p.4047-4058, 2014.

CHOW, M. F.; YUSOP, Z.; SHIRAZI, S. M. Storm runoff quality and pollutant loading from commercial, residential, and industrial catchments in the tropic. **Environ Monit Assess**, v.185, p. 8321–8331, 2013.

CHUA, L. H. C.; LO, E. Y. M.; SHUY, E. B.; TAN, S. B. K. Nutrients and suspended solids in dry weather and storm flows from a tropical catchment with various proportions of rural and urban land use. **Journal of Environmental Management**, v. 90, p. 3635–3642, 2009.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE - CONAMA. 2005. **Resolução Conama no 357**. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/>> Acesso em 21/09/2016.

DELETIC, A. The first flush load of urban surface runoff. **Water Research**, v.32, n.8, p.2462–2470, 1998.

DURIGON, M.; OLIVEIRA, M. A.; WOLFF, D. B.; CASSOL, A. P. V.; SILVA, J. F. A urbanização compromete a qualidade da água da bacia hidrográfica dos rios Vacacaí e Vacacaí-mirim em Santa Maria, RS. **Ciência e natureza**, Santa Maria, v. 37, n. 4, p. 64-73, set-dez. 2015.

GIRARDI, R.; PINHEIRO, A.; GARBOSSA, L. H. P.; TORRES, E. Water quality change of rivers during rainy events in a watershed with different land uses in Southern Brazil. **Brazilian Journal of Water Resources**, v. 21, n. 3, p.514-524, set. 2016a.

GIRARDI, R.; PINHEIRO, A.; TORRES, E.; KAUFMANN, V.; GARBOSSA, L. H. P.; TORRES, E. Evolution of physicochemical species concentration in streams based on heavy rainfall event data obtained for high-frequency monitoring. **Brazilian Journal of Water Resources**, v. 21, n. 4, p.653-665, dez. 2016b.

GRAEPIN, C. **Viabilidade da utilização do método delta aproximado para determinação do coeficiente de reaeração em rios**. Dissertação (Mestrado em Engenharia ambiental)-Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 2016.

JUNG, J.; PARK, H.; YOON, K.; CHOI, D.; LIM, B. Event mean concentrations (EMCs) and first flush characteristics of runoff from a public park in Korea. **J Korean Soc Appl Biol Chem**, v. 56, n. 5, p.597-604, out. 2013.

KUCHINSKI, V. **Modelagem do estado trófico do reservatório do Vacacaí Mirim**. 2016. 137 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil)-Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 2016.

LEE, J. Y.; KIM, H.; KIM, Y.; HAN, M. Y. Characteristics of the event mean concentration (EMC) from rainfall runoff on an urban highway. **Environmental Pollution**, v. 159, n. 4, p.884-888, abr. 2011.

MCCARTHY, D. T.; HATHAWAY, J. M.; HUNT, W. F.; DELETIC, A. Intra-event variability of *Escherichia coli* and total suspended solids in urban stormwater runoff. **Water Research**, v. 46, n. 20, p.6661-6670, dez. 2012.

NOVOTNY, V. **Water quality: Diffuse pollution and watershed management**. 2. ed. Willey: Hoboken, 2003. 864 p.

POLETO, C.; MERTEN, G. H. Estudos de Zn e Ni em sedimentos fluviais em suspensão e o risco potencial aos recursos hídricos. **Revista Brasileira de Recursos Hídricos**, v.13, n.3, p.147-154, jul/set 2008.

PORTO, M. F. A. **Aspectos qualitativos do escoamento superficial urbano**. In: TUCCI, C. E. M. et al. Drenagem urbana. Porto Alegre: Editora da UFRGS, 1995. 428 p.

PRIMEL, E. G.; ZANELLA, R.; KURZ, M. H. S.; GONÇALVES, F. F.; MACHADO, S. O.; MARCHEZAN, E. Poluição das águas por herbicidas utilizados no cultivo do arroz irrigado na região central do estado do Rio Grande do Sul, Brasil: predição teórica e monitoramento. **Química Nova**, v. 28, n. 4, p 605-609, 2005.

SANTOS, S. A. **Carga poluidora difusa na água e nos sedimentos de sub-bacia do arroio Cadena-Santa Maria/RS**. 2014. 176 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil)-Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 2014.

SANTOS, S. A.; GASTALDINI, M. C. C. An assessment of quality of stormwater in a subtropical urban watershed. **Environ Earth Sci**, v. 75, n. 5, p.379-394, 23 fev. 2016.

SCHMIDT FILHO, O. **Monitoramento hidrossedimentométrico e avaliação de métodos de cálculo da descarga sólida total no rio Vacacaí Mirim**. 2016. 180 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental)- Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 2016.

SEMA - RS. **Bacia hidrográfica dos rios Vacacaí - Vacacaí Mirim**. Disponível em: <http://www.sema.rs.gov.br/conteudo.asp?cod_menu=56&cod_conteudo=6120 >. Acesso em: 04 abr. 2016.

SHARMA, D.; GUPTA, R.; SINGH, R. K.; KANSAL, A. Characteristics of the event mean concentration (EMCs) from rainfall runoff on mixed agricultural land use in the shoreline zone of the Yamuna River in Delhi, India. **Appl Water Sci**, v. 2, n. 1, p.55-62, 21 dez. 2011.

SOUZA, M. M. **Carga de poluição difusa em bacias hidrográficas com diferentes impactos antrópicos**. 2012. 181 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil)-Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 2012.

SOUZA, M. M.; GASTALDINI, M.C.C. Avaliação da qualidade da água em bacias hidrográficas com diferentes impactos antrópicos. **Revista Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 19, n.3, 263-274, 2014.

TEIXEIRA, L. C. **Caracterização hidrossedimentométrica de uma pequena bacia hidrográfica e balanço sedimentométrico no reservatório do Vacacaí Mirim**. 2015. 160 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental)-Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 2015.

VEUM, K. S.; GOYNE, K. W.; MOTAVALLI, P. P. UDAWATTA, R. P. Runoff and dissolved organic carbon loss from a paired-watershed study of three adjacent agricultural Watersheds. **Agriculture, Ecosystems & Environment**, v. 130, n. 3-4, p.115-122, abr. 2009.

XIA, Y.; TI, C.; SHE, D.; YAN, X. Linking river nutrient concentrations to land use and rainfall in a paddy agriculture–urban area gradient watershed in southeast China. **Science Of The Total Environment**, v. 566-567, p.1094-1105, out. 2016.

YI, Q.; LI, H.; LEE, J. W.; KIM, Y. Development of EMC-based empirical model for estimating spatial distribution of pollutant loads and its application in rural areas of Korea. **Journal Of Environmental Sciences**, v. 35, p.1-11, set. 2015.

YUSOP, Z.; TAN, L. W.; UJANG, Z.; MOHAMED, M.; NASIR, K. A. Runoff quality and pollution loadings from a tropical urban catchment. **Water Science & Technology**, v. 52, n. 9, p. 125–132, 2005.

ZUCCO, E.; PINHEIRO, A.; SOARES, P. A. Concentrações de nutrientes e de carbono transportados por ondas de cheia em uma bacia agrícola no estado de Santa Catarina. **Revista Brasileira de Recursos Hídricos**, v. 20, n. 2, Porto Alegre, abr./jun. 2015, p. 369-378.

3 ARTIGO 2 – VARIABILIDADE DA POLUIÇÃO DIFUSA EM RELAÇÃO AO USO E OCUPAÇÃO DO SOLO NA BACIA HIDROGRÁFICA VACACAÍ MIRIM

RESUMO

Em uma bacia hidrográfica, o uso e ocupação do solo é uma importante característica a ser considerada no estudo da poluição difusa, principalmente por estar relacionada com a qualidade da água superficial. Este estudo teve como objetivo avaliar a variabilidade da poluição difusa em relação ao uso e ocupação do solo em cinco sub-bacias da bacia hidrográfica do rio Vacacaí Mirim, no município de Santa Maria/RS. Com o emprego da análise de agrupamento, buscou-se identificar as similaridades entre as sub-bacias. Para isso, utilizou-se as medianas padronizadas das concentrações médias dos eventos monitorados. A Análise de Componentes Principais (ACP) foi realizada com o intuito de identificar as principais variáveis que caracterizam a qualidade da água e do escoamento superficial de cada sub-bacia. Foi utilizada a concentração média de cada evento das variáveis padronizadas. Na análise de agrupamento, as cinco sub-bacias formaram três grupos, conforme as similaridades apresentadas entre elas. O uso e ocupação do solo das sub-bacias foram determinantes para a formação dos grupos, sendo que as bacias onde predominam a mata nativa e características rurais formaram um grupo, a sub-bacia com características de solo mistas formou outro grupo, e a sub-bacia com maior porcentual de impermeabilização gerou o terceiro grupo. A ACP sugeriu que as variações na qualidade da água nas sub-bacias monitoradas foram explicadas pelos poluentes orgânicos (fontes pontuais e difusas) e atividades agropastoris (fontes difusas, escoamento agrícola). Nesse estudo, a ACP foi útil para identificar os parâmetros que tem maior contribuição para a variabilidade da qualidade da água e que são importantes no monitoramento ambiental. A variável DBO foi importante na caracterização da qualidade da água de todas as sub-bacias. As variáveis CT e *E.coli* também foram importantes, assim como ST, nitrogênio e fósforo, que contribuíram com a caracterização da qualidade da água na maioria das sub-bacias. Enfim, este estudo contribui com o conhecimento da variabilidade da qualidade da água e do escoamento superficial da bacia Vacacaí Mirim, bem como os impactos que o uso e ocupação de solo podem causar no curso hídrico. Além disso, contribui também para o melhor gerenciamento e planejamentos de futuros monitoramentos na bacia.

Palavras-chave: Qualidade da água. Análise de agrupamento. Análise de componentes principais.

ARTICLE 2 – VARIABILITY OF DIFFUSE POLLUTION RELATED TO THE LAND USE AND OCCUPATION IN THE VACACAÍ MIRIM WATERSHED

ABSTRACT

In a watershed, land use is an important characteristic to be considered in the study of nonpoint source pollution, mainly because it is related to the surface water quality. This study had as objective to evaluate the variability of the nonpoint source pollution related to the land use in five sub-basins of Vacacaí Mirim River watershed, in the city of Santa Maria/RS. Cluster analysis was applied in the current study in order to identify the similarities among the sub-basins. For this reason, the standardized medians of the mean concentrations of the monitored events were used. The principal components analysis was performed in order to identify the major variables that characterize the surface runoff and water quality for each sub-basin. For this study the mean concentration of each event of the standardized variables were used. In the cluster analysis, the five sub-basins formed three groups, according to the similarities existing among them. The land use of the sub-basins was a decisive factor in the groups formation, therefore the basins where predominate native forests and rural characteristics formed one group, the sub-basin where the land shows mixed characteristics formed another group, and the sub-basin with the higher percentage of impervious surface generated the third group. The PCA indicated that the variations in the water quality in the monitored sub-basins are results of organic pollutants (point and nonpoint sources pollution) and agropastoral activities (nonpoint sources pollution, agricultural runoff). In this study, the PCA was effective in identifying the parameters that contribute the most in the variability of the water quality, as well as parameters that are significant in the environmental monitoring. The BOD variable was important in the water quality characterization for all sub-basins. The TC and E. coli were also important, likewise TS, nitrogen and phosphorous, which contributed to the characterization of water quality in most of sub-basins. Finally, this study contributes to the variability of water quality and surface runoff knowledge in the Vacacai Mirim watershed, as well as the impacts caused by the land use in the waterbody. In addition, it also contributes to better management and planning for future monitoring in the watershed.

Key words: Water quality. Cluster analysis. Principal component analysis.

3.1 INTRODUÇÃO

A degradação da qualidade das águas superficiais é causada por diferentes tipos de poluição, onde a poluição difusa merece destaque, pois apresenta grande variabilidade na concentração de poluentes lançados nos corpos hídricos. A fonte de poluição difusa está relacionada com o uso e ocupação do solo em uma bacia hidrográfica, pois as atividades ali desenvolvidas causarão impactos positivos ou negativos no corpo hídrico (NOVOTNY, 2003).

As cargas poluidoras de fonte difusa são geradas com o início da precipitação, através do arraste dos poluentes atmosféricos e dos poluentes dispostos sobre a superfície, que por meio do escoamento superficial adentrarão ao corpo hídrico (NOVOTNY, 2003).

As concentrações dos poluentes no escoamento gerado variam ao longo do evento hidrológico, assim como variam as vazões. Devido a essa alta variabilidade das concentrações no escoamento superficial, a Concentração Média dos Eventos (CME) é um excelente indicativo da quantificação da carga poluidora total que será lançada no corpo receptor (PORTO, 1995). Essa metodologia baseia-se na verificação das alterações das concentrações dos parâmetros de qualidade da água nos corpos hídricos, e pode ser aplicada em bacias com diferentes usos e ocupações do solo, tornando mais fácil a comparação de diferentes locais e diferentes eventos.

Para o melhor entendimento sobre as relações do uso e ocupação do solo com a qualidade da água entre diferentes bacias hidrográficas, pode-se fazer uso das análises estatísticas. Essas análises são ferramentas apropriadas para simplificar e organizar um grande número de dados, permitindo a análise e interpretação de conjuntos de dados de qualidade de água e a compreensão das variações temporais e espaciais (BELKHIRI e NARANY, 2015; TRINDADE, 2013).

São poucos os estudos que utilizam técnicas estatísticas para relacionar o uso e ocupação do solo com a poluição difusa em bacias hidrográficas. Em linhas de estudo semelhantes, Freire e Castro (2014), Fernandes et al. (2012) e Pinheiro et al. (2014) investigaram a principal influência do uso e ocupação do solo na alteração de alguns parâmetros de qualidade da água. De um modo geral, as análises estatísticas são muito utilizadas na avaliação da qualidade da água, principalmente para a avaliação das variações temporais e espaciais da qualidade das águas

superficiais (BHUIYAN et al., 2011; VIEIRA et al., 2012; AJORLO et al. 2013; LI et al., 2014; PHUNG et al., 2015).

O objetivo deste estudo é avaliar a variabilidade da poluição difusa em relação ao uso e ocupação do solo em cinco sub-bacias da bacia hidrográfica do rio Vacacaí Mirim, no município de Santa Maria/RS.

3.2 MATERIAL E MÉTODOS

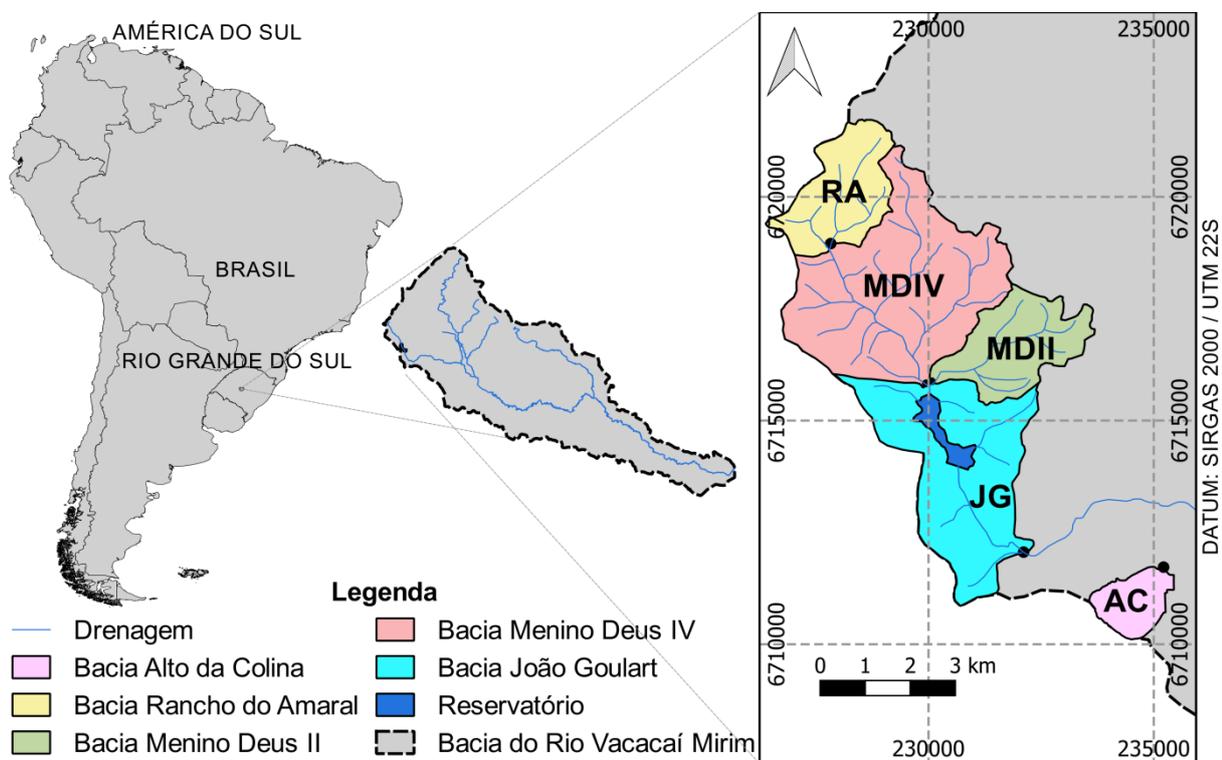
3.2.1 Área de estudo

A bacia hidrográfica dos rios Vacacaí e Vacacaí Mirim está localizada na porção centro-ocidental do estado do Rio Grande do Sul, entre as coordenadas geográficas 29°35' a 30°45' de latitude Sul e 53°04' a 54°34' de longitude Oeste, abrangendo uma área de 11.077,34 km² (SEMA, 2016).

Essa bacia apresenta dois cursos d'água principais, o rio Vacacaí e o rio Vacacaí Mirim. Neste estudo deu-se destaque ao rio Vacacaí Mirim, no qual foram selecionadas cinco sub-bacias para avaliação da qualidade da água, denominadas de Rancho do Amaral, Menino Deus II, Menino Deus IV, Alto da Colina e João Goulart, conforme figura 1.

A bacia do rio Vacacaí Mirim é objeto de muitos estudos da Universidade Federal de Santa Maria, com destaque ao monitoramento e modelagem da qualidade da água (PRIMEL et al., 2005; SOUZA e GASTALDINI, 2014; DURIGON et al., 2015; GRAEPIN, 2016; KUCHINSKI, 2016).

Figura 1 – Localização da bacia hidrográfica Vacacaí Mirim e das sub-bacias estudadas.



Fonte: Autor.

Os principais usos e ocupações do solo de cada sub-bacia estão contidos na tabela 1. Observa-se que a Menino Deus II e Menino Deus IV apresentam características de usos de solo mais semelhantes. Em relação ao percentual de área impermeável, as sub-bacias Alto da Colina e João Goulart são as que mais se assemelham.

Tabela 1 – Uso e ocupação do solo nas cinco sub-bacias estudadas.

Sub-bacia	Mata nativa (%)	Campos (%)	Solo exposto (%)	Impermeável (%)	Agricultura (%)	Veg. Arbórea (%)	Área (Km ²)
Rancho do Amaral	55,8	39,6	-	-	3,6	-	4,5
Menino Deus II	63,8	24,4	-	3,2	8,5	-	5,2
Menino Deus IV	56,6	37,3	-	0,3	5,3	-	18,6
Alto da Colina	17,3	14,8	-	17,4	50	-	2,0
João Goulart	-	20	6,9	10,2	-	60,6	5,5

Fonte: Souza e Gastaldini (2014); Graepin (2016).

3.2.2 Obtenção dos dados

As análises estatísticas realizadas nesse estudo foram realizadas com os dados da CME das cinco sub-bacias. As sub-bacias da Rancho do Amaral e da Alto da Colina foram monitoradas durante o período de março a setembro de 2008. Os dados foram disponibilizados por Castro et al. (2010) e as CME foram calculadas por Souza (2012). As sub-bacias Menino Deus II e Menino Deus IV foram monitoradas no período de outubro de 2011 a julho de 2012, por Souza (2012). Já a João Goulart foi monitorada no período de abril a setembro de 2015. A metodologia empregada na determinação da CME da bacia João Goulart está descrita no artigo 1.

A diferença entre os períodos monitorados não afetaram de forma significativa os resultados, pois o objetivo principal dessa análise estatística é enfatizar o quanto os diferentes usos e ocupações do solo podem impactar na qualidade da água em uma determinada bacia hidrográfica. Além disso, o uso da metodologia da CME torna mais fácil a comparação de diferentes locais, eventos e usos e ocupações do solo.

3.2.3 Análise de agrupamento

A técnica classificatória multivariada da análise de agrupamento (*Cluster Analysis*) é utilizada quando se deseja explorar as similaridades entre indivíduos ou entre variáveis (SHING et al., 2005).

Neste estudo, empregou-se a Análise de Agrupamento (AA) para verificar as semelhanças e/ou diferenças entre as sub-bacias com base nos dados de CME. A formação de grupos permite identificar quais são os principais fatores, principalmente em relação ao uso e ocupação do solo, responsáveis pela poluição da água em cada sub-bacia da bacia hidrográfica Vacacaí Mirim.

Foram utilizadas as medianas das CME de cada parâmetro dos cinco locais estudados, conforme a tabela 2. Devido às diferenças nas escalas dos parâmetros analisados, foi realizada a padronização das medianas através da transformação das variáveis em escala Z. A padronização elimina a influência de diferentes unidades de medida, tornando os dados adimensionais (SINGH et al., 2005). Foram consideradas as medianas padronizadas dos parâmetros de qualidade da água DBO, CT, *E. coli*, ST, SS, SD, nitrito, nitrato e fosfato das cinco sub-bacias.

Tabela 2 – Medianas das CME para as cinco sub-bacias.

CME	Sub-bacia	Rancho do Amaral	Menino Deus II	Menino Deus IV	Alto da Colina	João Goulart
DBO (mg·L ⁻¹)		4	26	40	11	55
CT (NMP·100mL ⁻¹)		1,00E+05	9,30E+04	5,00E+04	5,80E+05	2,13E+05
E.coli (NMP·100mL ⁻¹)		2,30E+04	4,00E+04	2,80E+04	3,76E+04	4,15E+04
ST (mg·L ⁻¹)		231,1	599,0	593,3	921,1	314,5
SS (mg·L ⁻¹)		93,6	177,0	446,4	645,9	105,1
SD (mg·L ⁻¹)		70,3	397,0	140,3	292,2	176,7
Nitrito (mg·L ⁻¹)		0,40	0,06	0,05	0,34	0,07
Nitrato (mg·L ⁻¹)		0,65	1,08	1,29	1,02	7,48
Fosfato (mg·L ⁻¹)		0,15	0,09	0,13	0,44	0,61

Fonte: Autor; Souza (2012).

Utilizou-se a técnica hierárquica aglomerativa e o método de Ward. A medida de similaridade utilizada foi a distância Euclidiana ao quadrado, que foi calculada na matriz das medianas padronizadas. O emprego do método de Ward e da distância Euclidiana ao quadrado foi relatado em estudos relacionados com a qualidade da água (Singh et al., 2005; Li et al., 2014; Phung et al., 2015; Ruzdjak e Ruzdjak, 2015; Figueiredo et al., 2015; Bhuiyan et al., 2016).

As diferenças, ou semelhanças, da qualidade da água entre as sub-bacias foram observadas através do dendograma, que apresenta de forma visual os grupos formados e suas proximidades. Quanto mais compactos os grupos, mais similares são os elementos que os compõem (METZ, 2006).

3.2.4 Análise de componentes principais

Na Análise de Componentes Principais (ACP) foram utilizados os dados das CME para os cinco locais estudados, que estão expostos na tabela 3. Realizar a ACP individualmente para cada sub-bacia pode indicar particularidades interessantes de cada local (TRINDADE, 2013).

As CME foram padronizadas através da transformação das variáveis em escala Z. A ACP foi realizada com a finalidade de identificar as componentes principais de cada sub-bacia, pois essa análise permite identificar quais parâmetros são os mais importantes para a caracterização da qualidade da água nas bacias monitoradas.

Tabela 3 – CME utilizadas na ACP das cinco sub-bacias.

Sub-bacia	Evento	DBO (mg·L ⁻¹)	EC (NMP·100mL ⁻¹)	CT (NMP·100mL ⁻¹)	Fosfato (mg·L ⁻¹)	Nitrogênio (mg·L ⁻¹)	ST (mg·L ⁻¹)
JOÃO GOULART	1	104	1,00E+05	2,98E+06*	0,01	7,75	344,6*
	2	5	1,13E+05	1,87E+06*	0,84	20,51	250,2*
	3	26	4,15E+04	2,13E+05*	0,27	4,51	314,5*
	4	66	2,14E+04	7,71E+04*	0,73	6,01	287,8*
	5	55	1,48E+04	5,71E+04*	0,49	9,65	409,9*
ALTO DA COLINA	1	41	2,00E+05	2,10E+06	-	-	981,8*
	2	32	8,40E+04	1,20E+06	-	-	869,8*
	3	37	2,50E+04	1,00E+06	0,51	1,33	2050,0*
	4	5	-	-	0,31	0,64	914,1*
	5	11	1,40E+04	9,70E+04	0,77	1,96	778,9*
	6	6	5,00E+04	1,70E+05	-	-	928,1*
	7	8	2,30E+04	1,10E+05	0,36	1,76	-
MENINO DEUS II	1	10	8,00E+03	2,70E+03	-	-	147,1
	2	11	3,40E+03	1,20E+04	-	-	25,0
	3	127	-	-	-	-	759,9
	4	18	4,80E+03	1,30E+04	-	-	599,3
	5	36	3,10E+03	4,20E+04	0,09	1,24	1780,7
	6	68	9,90E+05	2,50E+06	0,15	0,97	645,8
	7	23	6,70E+05	9,30E+05	0,19	1,37	1591,1
	8	21	7,10E+04	1,40E+05	0,03	2,56	452,4
	9	28	2,10E+05	7,90E+05	0,06	0,83	555,2
MENINO DEUS IV	1	9	1,20E+03	2,00E+03	-	-	113,5
	2	37	7,00E+03	5,00E+04	-	-	438,4
	3	9	2,80E+04	7,40E+03	-	-	130,3
	4	26	2,10E+04	1,40E+04	-	-	586,7
	5	40	1,60E+04	4,70E+04	0,44	1,36	3418,1
	6	55	3,00E+05	1,30E+06	0,13	1,01	1025,8
	7	62	4,10E+05	1,70E+06	0,1	1,34	1509,5
	8	69	6,00E+05	1,90E+06	0,13	1,81	593,3
	9	83	1,70E+05	2,20E+06	0,23	1,15	1284,6
RANCHO DO AMARAL	1	4	1,50E+04	1,10E+05	-	-	332,5
	2	10	4,40E+04	4,90E+05	-	-	1001,9
	3	4	2,30E+04	1,50E+05	0,33	1,05	105,9
	4	4	3,70E+01	9,50E+03	0,15	0,89	231,1
	5	2	1,70E+03	1,30E+04	0,12	0,62	84,1
	6	3	2,70E+04	7,30E+04	0,06	1,39	186,2
	7	22	1,10E+05	3,80E+05	1,09	1,7	2302,3

Fonte: Autor; Souza (2012).

Notas: (-) dado não determinado; (*) dado não utilizado na ACP.

O método de rotação empregado foi a normalização varimax, utilizada com sucesso em demais estudos (SINGH et al., 2005; AKBAL et al., 2011; FIGUEIREDO et al.; 2015; BILGIN e KONANÇ, 2016). De acordo com Liu et al. (2003), as cargas dos fatores foram classificadas em forte, média e fraca, correspondendo aos valores absolutos iguais a $>0,75$; $0,50-0,75$ e $0,50-0,30$, respectivamente. Com isso, foram consideradas as variáveis que possuísem valores de carga maiores que $0,75$, sendo consideradas as mais importantes na variância da qualidade da água encontrada.

Para uma ACP eficiente, o número de observações deve ser maior que o número de variáveis utilizadas na análise. Diante isto, as seguintes considerações foram feitas: (i) as variáveis nitrito e nitrato foram somadas, obtendo-se a variável nitrogênio; (ii) as variáveis DBO, *E. coli*, nitrogênio e fosfato foram utilizadas na análise de todas as sub-bacias; (iii) a sub-bacia de monitoramento João Goulart é a que apresenta o menor número de observações, e conseqüentemente o número de variáveis consideradas na ACP também foi menor, com isso, alguns dados de CME não foram utilizados. A tabela 4 apresenta o número de observações em cada sub-bacia de monitoramento e as variáveis que foram utilizadas na ACP.

Com os resultados da ACP foi possível identificar os principais fatores responsáveis pela poluição da água em cada sub-bacia. Todas as análises estatísticas empregadas nesse trabalho foram realizadas no software SPSS (Statistical Package for the Social Sciences), v. 17.

Tabela 4 - Número de observações e variáveis consideradas na ACP por sub-bacia.

Sub-bacia	Observações	Variáveis consideradas na ACP
Rancho do Amaral	7	DBO, <i>E. coli</i> , CT, ST, Nitrogênio (Nitrato+Nitrito) e Fosfato
Alto da Colina	7	DBO, <i>E. coli</i> , CT, Nitrogênio (Nitrato+Nitrito) e Fosfato
Menino Deus II	9	DBO, <i>E. coli</i> , CT, ST, Nitrogênio (Nitrato+Nitrito) e Fosfato
Menino Deus IV	9	DBO, <i>E. coli</i> , CT, ST, Nitrogênio (Nitrato+Nitrito) e Fosfato
João Goulart	5	DBO, <i>E.coli</i> , Nitrogênio (nitrato+nitrito) e Fosfato.

Fonte: Autor; Castro et al. (2010); Souza (2012).

3.3 RESULTADOS

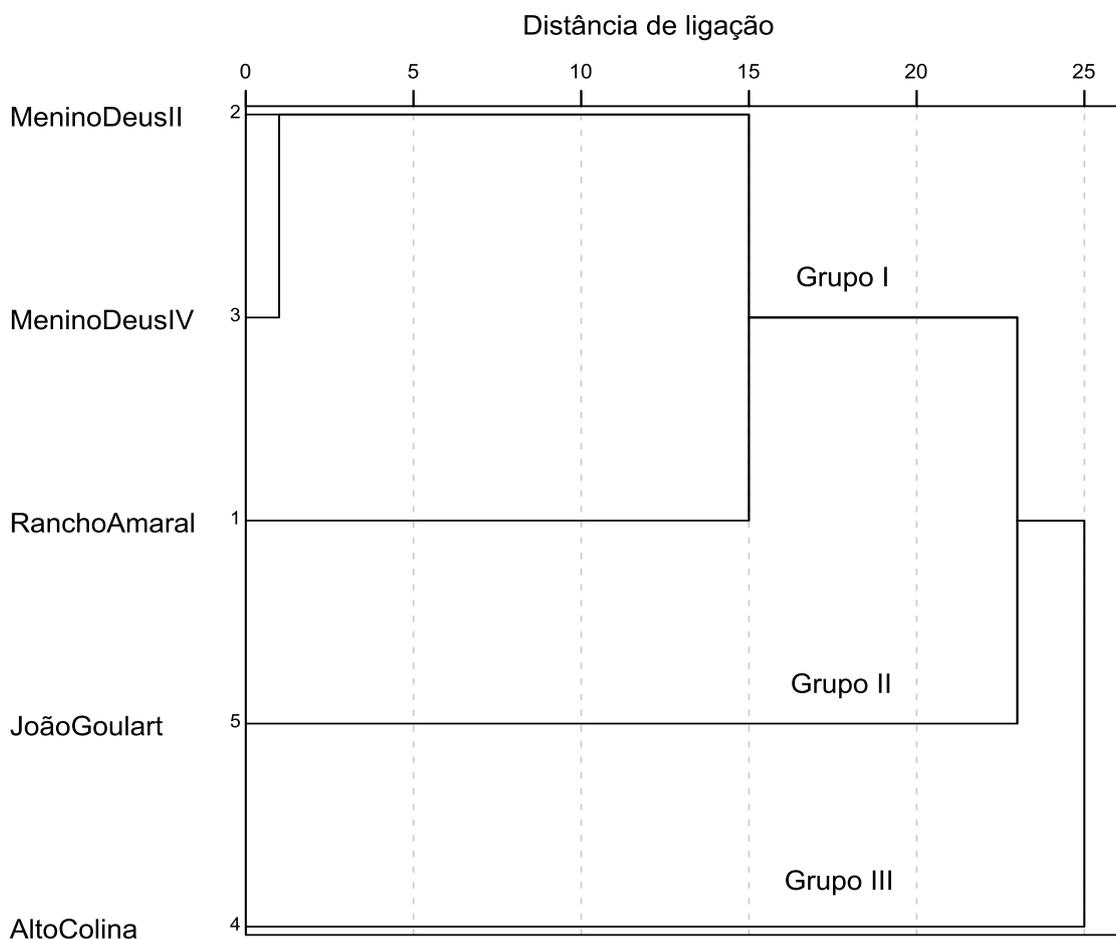
3.3.1 Análise de agrupamento

A figura 2 apresenta o dendograma formado na análise de agrupamentos para as cinco sub-bacias da bacia hidrográfica Vacacaí Mirim, que formaram três grupos, conforme as similaridades apresentadas entre elas. O grupo I foi formado pelas sub-bacias que apresentam menor poluição das águas e do escoamento superficial. Ainda, são semelhantes quanto ao uso e ocupação do solo, com características de zona rural, que são as sub-bacias Menino Deus II e Menino Deus IV, com mais similaridade, seguida da Rancho do Amaral. Além disso, essas sub-bacias são próximas uma da outra, e o resultado da análise de agrupamento permite dizer que monitorando apenas uma dessas sub-bacias, é possível obter um panorama da qualidade da água do local.

O grupo II foi formado apenas pela João Goulart. Essa sub-bacia apresenta características de solo mistas, com usos predominantes de vegetação arbórea, mas com aumento de áreas impermeabilizadas devido ao crescimento populacional em torno desse local. Em função disso, a qualidade da água e do escoamento superficial, apresentado por meio da CME, se mostrou mais impactada em relação às sub-bacias Rancho do Amaral, Menino Deus II e Menino Deus IV.

O grupo III foi gerado apenas pela sub-bacia Alta da Colina, que está localizada parcialmente em área urbana, distante das demais citadas acima, e possui qualidade da água inferior quando comparada com as outras sub-bacias. O maior percentual de áreas impermeáveis nessa sub-bacia justifica o agrupamento formado.

Figura 2 – Dendograma gerado pela análise de agrupamento das cinco sub-bacias da bacia hidrográfica do rio Vacacaí Mirim.



Fonte: Autor.

Conforme Shrestha e Kazama (2007), a análise de agrupamento é útil para projetar estratégias futuras de amostragem espacial de uma forma ideal, reduzindo o número de estações de monitoramento e os custos associados. Para a caracterização de forma ideal da bacia Vacacaí Mirim, ou seja, com monitoramento apenas dos pontos necessários de amostragem, as cinco sub-bacias monitoradas poderiam ser reduzidas para apenas três: uma sub-bacia do grupo I, a sub-bacia do grupo II e a sub-bacia do grupo III.

A análise de agrupamento foi aplicada para avaliar a qualidade da água no rio Jinshui, localizado na China, por Bu et al. (2009). Doze locais de amostragem foram agrupados em três grupos, correspondendo às seções com baixa, moderada e alta poluição, respectivamente, refletindo os diferentes níveis de poluição.

Para a avaliação sazonal e espacial da qualidade da água, Ruzdjak e Ruzdjak (2015) aplicaram técnicas de estatística multivariada no estudo do rio Sava, na Croácia. A análise de agrupamento resultou em quatro grupos em que os pontos de amostragem apresentaram características semelhantes. O primeiro e o segundo grupo corresponderam aos pontos com poluição relativamente baixa e moderada. Os pontos localizados no centro do rio pertenceram ao terceiro e quarto agrupamento e corresponderam aos locais altamente poluídos.

Em um estudo semelhante, Phung et al. (2015) avaliaram a qualidade da água superficial na cidade de Can Tho, Vietnã. Os 38 pontos de monitoramento foram agrupados em três. O grupo 1 representou os pontos que apresentam características urbanas e rurais. O grupo 2 representou os locais onde predomina o uso do solo para fins agrícolas e no grupo 3 predominou as zonas urbanas e industriais.

Conforme os estudos relatados acima, verifica-se que a AA é muito utilizada para verificar as semelhanças entre as sub-bacias, e com base nisto, associar quais características conferem tal semelhança. Estas características podem ser o grau de poluição da água (Bu et al., 2009; Ruzdjak e Ruzdjak, 2015) ou o uso e ocupação do solo (Phung et al., 2015). Neste estudo, buscou-se associar tanto as características de uso e ocupação do solo, como as características de qualidade da água e do escoamento superficial das cinco sub-bacias para justificar os agrupamentos formados.

O uso e ocupação do solo das sub-bacias foram determinantes para a formação dos grupos, sendo que as sub-bacias onde predominam a mata nativa, características rurais e menor grau de degradação da qualidade da água, formaram um grupo. A sub-bacia com características de solo mistas e poluição moderada da água formou outro grupo, e a sub-bacia com maior porcentual de impermeabilização e maior degradação da qualidade da água gerou o terceiro grupo.

3.3.2 Análise de componentes principais

Na extração dos componentes principais da sub-bacia Alto da Colina, dois Componentes Principais (CP) explicaram 100% da variância encontrada. A tabela 5 apresenta a matriz de correlação entre os CP e suas cargas. Em negrito estão

indicadas as maiores correlações entre a variável e o CP, indicando para qual CP a variável mais contribuiu com a variância da qualidade da água.

Tabela 5 - ACP e cargas obtidas para cada componente principal, para a sub-bacia Alta da Colina.

Parâmetros	CP1	CP2
DBO	0,999	-0,052
CT	0,987	-0,159
EC	0,521	-0,853
Fosfato	-0,007	1,000
Nitrogênio	-0,895	0,446
Autovalores	3,692	1,308
% de variância explicada	73,8	26,2
% acumulada de variância	73,8	100

Fonte: Autor.

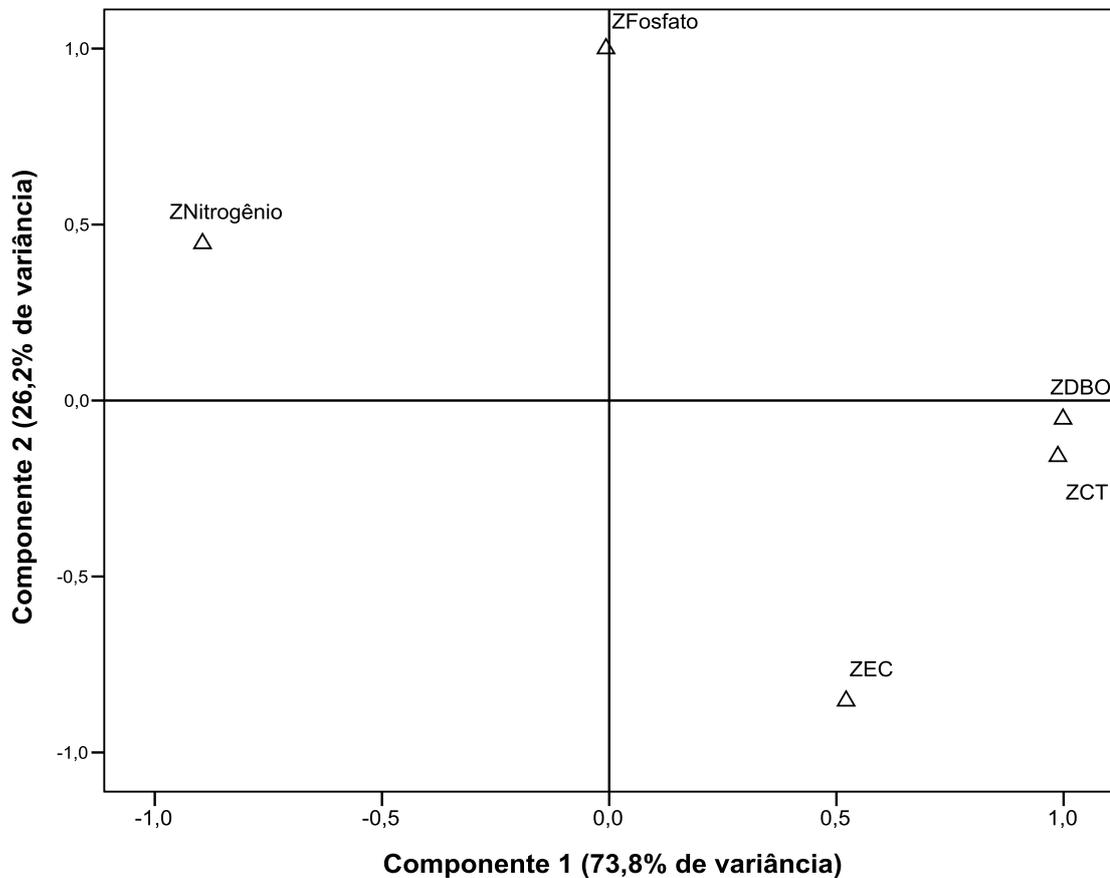
Notas: CP1: componente principal 1; CP2: componente principal 2.

O componente principal 1 (CP1) explicou 73,8% da variância e tem contribuição das variáveis DBO, CT e nitrogênio. O componente principal 2 (CP2) explicou 26,2% da variância e teve contribuição das variáveis *E.coli* e fosfato. Essa análise pode ter sido prejudicada devido à ausência de alguns dados de CME dos parâmetros nitrogênio e fosfato na bacia Alto da Colina, resultando em resultados difíceis de serem explicados fisicamente, como a relação inversa de DBO e nitrogênio.

Entretanto, é possível concluir que o CP1 representa o indicativo de poluição orgânica proveniente de efluentes domésticos e que o CP2 está associado à poluição oriunda de áreas agrícolas, principalmente de origem difusa e transporte de nutrientes, já que o percentual de agricultura representa 50% da área da sub-bacia, como também relatado de forma semelhante por Bilgin e Konanç (2016).

O gráfico da carga das variáveis que compõem os componentes 1 e 2 está representado na figura 3.

Figura 3 – Gráfico da carga das variáveis para os componentes 1 e 2 da sub-bacia Alto da Colina.



Fonte: Autor.

Notas: ZDBO: variável demanda bioquímica de oxigênio padronizada; ZCT: variável coliformes totais padronizada; ZEC: variável *Escherichia coli* padronizada; ZNitrogênio: variável nitrogênio padronizada; ZFosfato: variável fosfato padronizada.

A sub-bacia João Goulart apresentou quatro componentes principais, sendo que dois deles explicaram 88,2% da variância encontrada. A matriz de correlação entre os CP e as cargas está apresentada na tabela 6.

O CP1 explicou 57,0% da variância encontrada, e teve contribuição forte e positiva da variável fosfato, e forte e negativa da variável DBO, podendo estar relacionado com as fontes de poluição doméstica e agrícola. O CP2 explicou 31,2% da variância, que teve contribuição da variável *E.coli*, estando relacionado com a poluição orgânica de origem fecal, como lançamentos de efluentes domésticos diretamente aos corpos hídricos ou dispostos a céu aberto, que são carreados pelo escoamento superficial. O gráfico da carga das variáveis que compõem os componentes 1 e 2 está representado na figura 4.

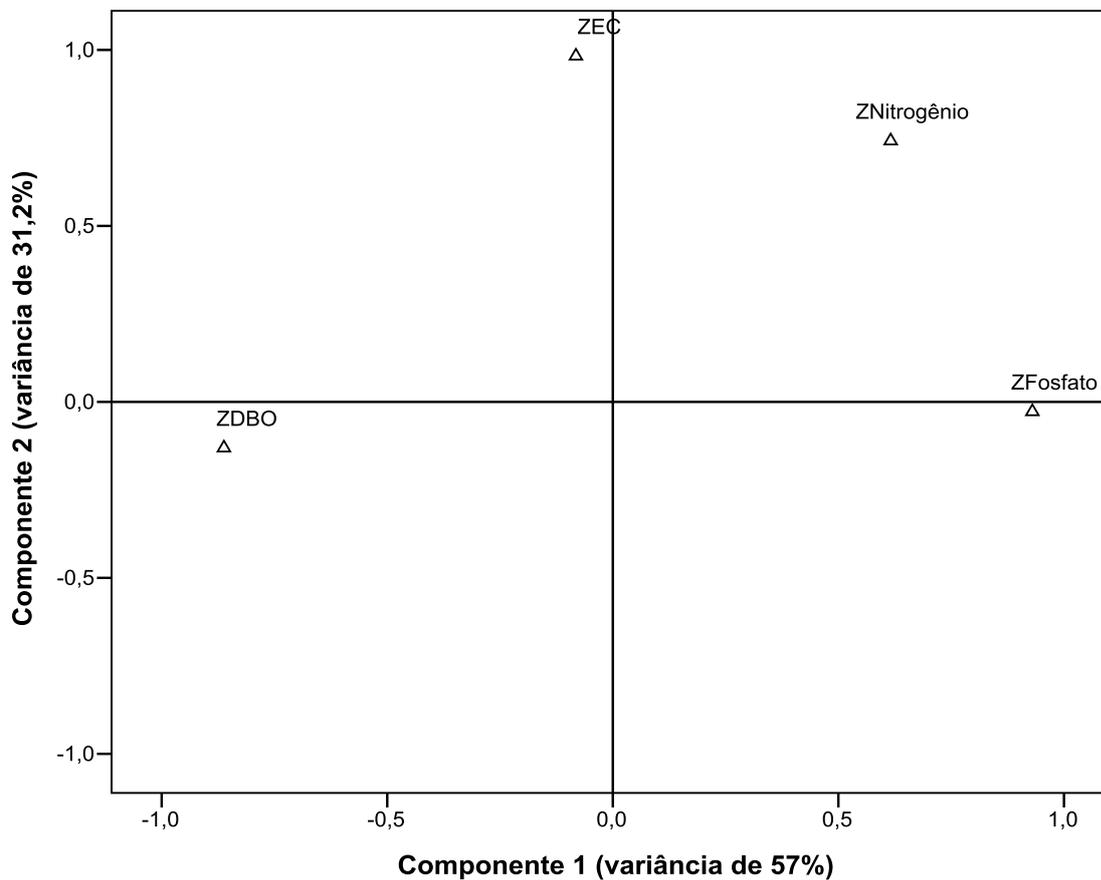
Tabela 6 - ACP e cargas obtidas para cada componente principal para a sub-bacia João Goulart.

Parâmetros	CP1	CP2
DBO	-0,862	-0,131
EC	-0,082	0,983
Fosfato	0,930	-0,028
Nitrogênio	0,616	0,742
Autovalores	2,281	1,246
% de variância explicada	57,0	31,2
% acumulada de variância	57,0	88,2

Fonte: Autor.

Notas: CP1: componente principal 1; CP2: componente principal 2.

Figura 4 - Gráfico da carga das variáveis para os componentes 1 e 2 da sub-bacia João Goulart.



Fonte: Autor.

Notas: ZDBO: variável demanda bioquímica de oxigênio padronizada; ZEC: variável *Escherichia coli* padronizada; ZNitrogênio: variável nitrogênio padronizada; ZFosfato: variável fosfato padronizada.

A ACP para a sub-bacia Rancho do Amaral resultou em seis componentes principais, onde apenas um CP explicou 92,2% da variância encontrada. A tabela 7 apresenta a matriz de correlação entre os CP e as cargas dos componentes principais para a sub-bacia Rancho do Amaral.

Tabela 7 - ACP e cargas obtidas para cada componente principal, para a sub-bacia de monitoramento Rancho do Amaral.

Parâmetros	CP1
DBO	0,984
CT	0,994
EC	0,994
ST	0,976
Nitrogênio	0,856
Fosfato	0,970
Autovalores	5,535
% de variância explicada	92,2
% acumulada de variância	92,2

Fonte: Autor.

Notas: CP1: componente principal 1.

O componente principal 1 (CP1) teve contribuição positiva de todas as variáveis: DBO, *E.coli*, CT, nitrogênio e fosfato. Este CP está relacionado com as atividades agropecuárias, que favorecem o aporte de matéria orgânica e nutriente aos corpos hídricos após a ocorrência das chuvas. Também está relacionado com a poluição orgânica de origem fecal, como lançamentos de efluentes domésticos diretamente aos corpos hídricos ou dispostos no solo, que são carregados pelo escoamento superficial.

Dos seis CP gerados para a sub-bacia Menino Deus II, dois CP explicaram 82,5% da variância encontrada na qualidade da água, como mostra a tabela 8. O gráfico da carga das variáveis que compõem os componentes 1 e 2 está representado na figura 5.

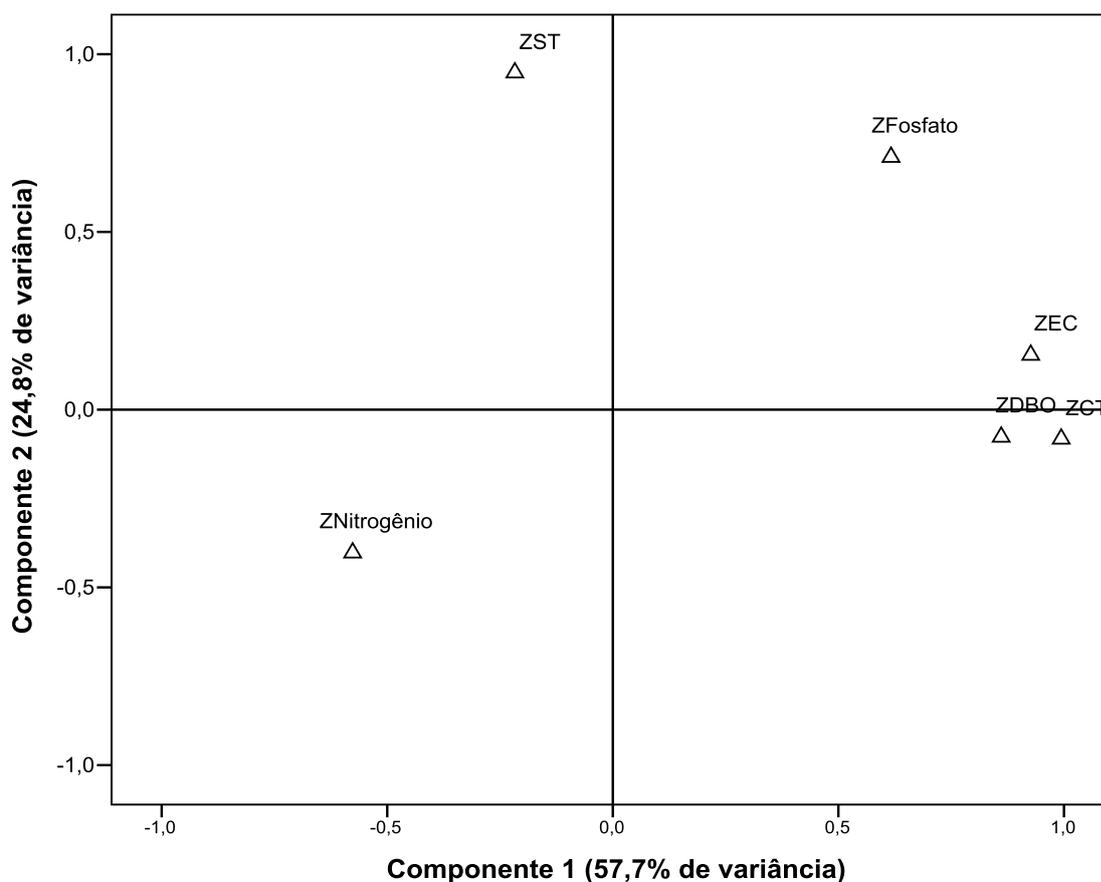
Tabela 8 – ACP e cargas obtidas para cada componente principal para a sub-bacia de monitoramento Menino Deus II.

Parâmetros	CP1	CP2
DBO	0,861	-0,077
CT	0,994	-0,082
EC	0,926	0,154
ST	-0,217	0,948
Nitrogênio	-0,577	-0,402
Fosfato	0,617	0,711
Autovalores	3,461	1,489
% de variância explicada	57,7	24,8
% acumulada de variância	57,7	82,5

Fonte: Autor.

Notas: CP1: componente principal 1; CP2: componente principal 2.

Figura 5 - Gráfico da carga das variáveis para os componentes 1 e 2 da sub-bacia Menino Deus II.



Fonte: Autor.

Notas: ZDBO: variável demanda bioquímica de oxigênio padronizada; ZCT: variável coliformes totais padronizada; ZEC: variável *Escherichia coli* padronizada; ZST: variável sólidos totais padronizada; ZNitrogênio: variável nitrogênio padronizada; ZFosfato: variável fosfato padronizada.

No CP1, as variáveis DBO, CT e *E. coli* contribuíram forma positiva, indicando poluição de origem orgânica e contaminação fecal. O CP2 teve contribuição positiva de ST. A ocorrência de processos erosivos devido ao escoamento superficial, com grande carreamento de sólidos pode estar relacionada com o CP2. O manejo inadequado do solo, com áreas de agricultura familiar, solo exposto e carência de técnicas conservacionistas, justifica o transporte de sólidos.

As variáveis nitrogênio e fósforo não contribuíram com nenhum componente, pois as CME dessas variáveis não foram determinantes para a caracterização da qualidade da água nessa sub-bacia.

A variância da qualidade da água da sub-bacia Menino Deus IV foi explicada com 87,9% por dois CP. O CP1 teve contribuição forte e positiva das variáveis DBO e CT, e contribuição forte e negativa das variáveis fósforo e ST. O CP2 teve contribuição apenas da variável nitrogênio. A tabela 9 mostra os CP formados para a sub-bacia Menino Deus IV.

Tabela 9 – ACP e cargas obtidas para cada componente principal para a sub-bacia Menino Deus IV.

Parâmetros	CP1	CP2
DBO	0,866	-0,077
CT	0,970	0,059
EC	0,638	0,741
ST	-0,931	-0,254
Nitrogênio	-0,046	0,936
Fósforo	-0,860	-0,264
Autovalores	4,024	1,251
% de variância explicada	67,1	20,8
% acumulada de variância	67,1	87,9

Fonte: Autor.

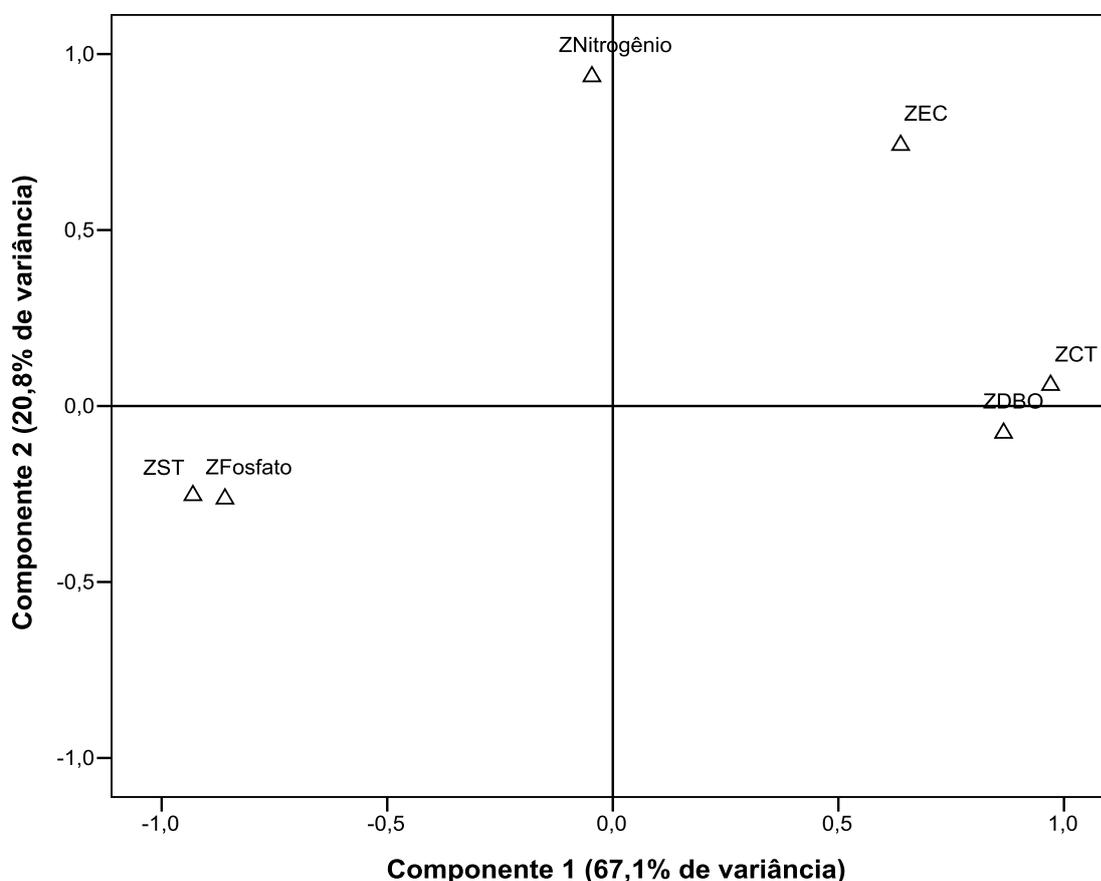
Notas: CP1: componente principal 1; CP2: componente principal 2.

O CP1 representa fontes de poluição orgânica, indicando a influência dos efluentes e resíduos domésticos. Além disso, a ocorrência de processos erosivos devido ao escoamento superficial, com carreamento de sólidos e o fósforo, que está presente no solo devido ao uso de fertilizantes fosfatados e dejetos animais nesta região, também justificam a formação do CP1. Nitrogênio e fósforo são indicativos de processos de poluição agrícola. No entanto, por comporem diferentes componentes, podem-se ponderar diferentes aspectos da poluição, com o nitrogênio

representando as fontes pontuais, e o fosfato representando as fontes difusas ou uma combinação de ambas as fontes (FIGUEREDO, 2015).

Apenas a variável *Escherichia coli* não contribuiu com nenhum componente, indicando que a poluição pelas bactérias não é tão significativa como as demais fontes poluidoras. O gráfico da carga das variáveis que compõem os componentes 1 e 2 está representado na figura 6.

Figura 6 - Gráfico da carga das variáveis para os componentes 1 e 2 da sub-bacia Menino Deus IV.



Fonte: Autor.

Notas: ZDBO: variável demanda bioquímica de oxigênio padronizada; ZCT: variável coliformes totais padronizada; ZEC: variável *Escherichia coli* padronizada; ZST: variável sólidos totais padronizada; ZNitrogênio: variável nitrogênio padronizada; ZFosfato: variável fosfato padronizada.

A ACP não resultou em redução significativa das variáveis analisadas, até porque, devido ao pequeno número de observações, não foi possível utilizar muitas variáveis nesta análise estatística. Como todas as variáveis utilizadas foram importantes para explicar as variâncias da qualidade da água, a ACP serviu

principalmente para auxiliar na identificação das principais fontes responsáveis pela formação dos componentes principais e que são responsáveis pela variabilidade da poluição difusa em relação ao uso e ocupação do solo nas diferentes sub-bacias.

A ACP também não resultou em redução significativa de dados para Chow et al. (2016). Treze parâmetros do total de dezenove foram necessários para explicar 72,8% da variância total no conjunto de dados da qualidade da água do reservatório Fei-Tsui, localizado no norte de Taiwan. Entretanto, a ACP ajudou a extrair e identificar as fontes responsáveis pelas variações na qualidade da água em diferentes locais de amostragem do reservatório.

Analisando cada sub-bacia individualmente, foi possível verificar algumas peculiaridades, como processos erosivos na Menino Deus II, poluição orgânica e fecal na João Goulart e poluição difusa devido às atividades agrícolas na Alto da Colina.

Entretanto, os resultados da ACP foram bastante semelhantes entre as sub-bacias. A formação de um componente explicado pela poluição de origem orgânica, principalmente devido às atividades domésticas e agropecuárias foi unânime em todos os locais. A variável DBO foi a única em que contribuiu com algum componente principal em todas as sub-bacias estudadas, indicando que a quantificação da matéria orgânica é importante na caracterização da qualidade da água e nos impactos que o uso e ocupação do solo estão causando no corpo hídrico.

Mesmo na sub-bacia mais preservada, com a mata nativa ocupando 55,8% da área, os componentes principais indicaram que as principais fontes de poluição do curso hídrico são as atividades agropecuárias, que ocupam cerca de 4% da área da sub-bacia Rancho do Amaral, além do despejo inadequado dos efluentes domésticos.

3.4 CONCLUSÃO

A variabilidade da poluição difusa está relacionada com o uso e ocupação do solo, pois as diferentes atividades desenvolvidas na bacia hidrográfica contribuem de forma positiva ou negativa com a qualidade do escoamento superficial e da água de um corpo hídrico. O uso de análises estatísticas permite entender melhor a forma que ocorre essa variabilidade em uma bacia hidrográfica.

A AA foi realizada a fim de verificar as similaridades ou dissimilaridades entres as sub-bacias, e a ACP foi utilizada com a finalidade de verificar quais variáveis da qualidade são as mais importantes para explicar a variância da qualidade da água e do escoamento superficial na bacia hidrográfica Vacacaí Mirim.

As sub-bacias Menino Deus II, Menino Deus IV e Rancho do Amaral formaram o grupo I. O segundo grupo foi formado apenas pela sub-bacia João Goulart e a Alto da Colina formou o grupo III.

Na AA, verificou-se que o uso e ocupação do solo das sub-bacias foram determinantes para a formação dos grupos, sendo que as bacias onde predominam a mata nativa, as características rurais, menor grau de degradação da qualidade da água e do escoamento superficial formaram um grupo. A sub-bacia com características de solo mistas e poluição moderada da água formou outro grupo, e a sub-bacia com maior porcentual de impermeabilização, maior degradação da qualidade da água e do escoamento superficial gerou o terceiro grupo.

A ACP sugere que as variações na qualidade da água nas sub-bacias monitoradas são explicadas pela poluição orgânica de fontes pontuais e difusas. As atividades agropecuárias, através do escoamento das fontes difusas também contribuíram para a variação da qualidade da água na bacia. Nesse estudo, a ACP não resultou em redução de variáveis, pois a maioria das variáveis é importante para explicar as variâncias da qualidade da água nas sub-bacias estudadas da bacia Vacacaí Mirim. Entretanto, essa análise foi útil para identificar os parâmetros que tem maior contribuição para a variabilidade da qualidade da água e da poluição difusa que são importantes no monitoramento ambiental.

Na sub-bacia Alto da Colina, as variáveis que melhor representaram a qualidade da água foram a DBO, CT, *E.coli*, fosfato e nitrogênio. Para a sub-bacia João Goulart, as variáveis foram a DBO, *E.coli* e fosfato. Na bacia Rancho do Amaral, todas as variáveis foram importantes para a caracterização da qualidade da água (DBO, CT, *E.coli*, ST, nitrogênio e fosfato). A qualidade da água da sub-bacia Menino Deus II foi caracterizada pelas variáveis DBO, CT, *E.coli* e ST. Por fim, para a Menino Deus IV, as variáveis foram DBO, CT, ST, nitrogênio e fosfato.

A variável DBO foi a única em que contribuiu com algum componente principal em todas as sub-bacias estudadas, indicando que a quantificação da matéria orgânica é importante na caracterização da qualidade da água e nos impactos que o uso e ocupação do solo estão causando no corpo hídrico.

Enfim, este estudo contribuiu para o entendimento da variabilidade da poluição difusa em relação ao uso e ocupação do solo nas cinco sub-bacias de monitoramento da bacia hidrográfica do rio Vacacaí Mirim. Destaca-se que quanto maior é a atividade humana na bacia, maior é a degradação da qualidade da água e do escoamento superficial.

Nas sub-bacias em que apresentam maiores percentuais de áreas impermeáveis (Alto da Colina e João Goulart) a poluição da água e do escoamento superficial é proveniente principalmente do lançamento inadequado de efluentes domésticos, devido à ausência de coleta e tratamento. Entretanto, essas sub-bacias também apresentam grandes percentuais de áreas agrícolas, com isso o escoamento superficial gerado nessas áreas transportam grandes concentrações de matéria orgânica, patógenos, nutrientes e sólidos. Nas sub-bacias em que a mata nativa é preservada, a qualidade do escoamento superficial foi menos impactada, que é o caso da Rancho do Amaral, Menino Deus II e Menino Deus IV.

As análises estatísticas apresentadas nesse trabalho permitem colaborar para a gestão da qualidade dos recursos hídricos, uma vez que destaca os impactos que o uso e ocupação de solo podem causar no curso hídrico. Além disso, indicam que é possível reduzir os pontos de monitoramento em função das similaridades apresentadas entre eles e definir as principais variáveis a serem monitoradas para que o monitoramento apresente os resultados satisfatórios, porém com menos custos envolvidos.

Entretanto, recomenda-se um plano sistemático de monitoramento da água, a fim de incrementar o número de observações, e com isso, aumentar a consistência da avaliação estatística apresentada nesse trabalho.

3.5 REFERÊNCIAS

AJORLO, M.; ABDULLAH, R. B.; YUSOFF, M. K.; HALIM, R. A.; HANIF, A. H. M.; WILLMS, W. D.; EBRAHIMIAN, M. Multivariate statistical techniques for the assessment of seasonal variations in surface water quality of pasture ecosystems. **Environ Monit Assess**. Vol. 185. P. 8649–8658. 2013.

AKBAL, F.; GÜREL, L.; BAHADIR, T.; GÜLER, I.; BAKAN, G.; BÜYÜKGÜNGÖR, H. Water and sediment quality assessment in the mid-Black Sea coast of Turkey using multivariate statistical techniques. **Environ Earth Sci**, v. 64, n. 5, p.1387-1395, 23 fev. 2011.

BELKHIRI, L.; NARANY, T. H. Using Multivariate Statistical Analysis, Geostatistical Techniques and Structural Equation Modeling to Identify Spatial Variability of Groundwater Quality. **Water Resour Manage**. V. 29, p. 2073-2089, 2015.

BILGIN, A.; KONANÇ, M. U. Evaluation of surface water quality and heavy metal pollution of Coruh River Basin (Turkey) by multivariate statistical methods. **Environ Earth Sci**, v. 75, n. 12, p.1028-1046, jun. 2016.

BU, H.; TAN, X.; LI, S. Water quality assessment of the Jinshui River (China) using multivariate statistical techniques. **Environ Earth Sci**, v. 60, n. 8, p.1631-1639, 23 set. 2009.

BHUIYAN, M. A. H.; RAKIB, M. A.; DAMPARE, S. B.; GANYAGLO, S.; SUZUKI, S. Surface water quality assessment in the Central Park of Bangladesh using multivariate analysis. **KSCE Journal of Civil Engineering**. Vol. 15, n.6, p.995-1003, 2011.

BHUIYAN, M. A. H.; BODRUD-DOZA, M.; ISLAM, A. R. M. T.; RAKIB, M. A.; RAHMAN, M. S.; RAMANATHAN, A. L. Assessment of groundwater quality of Lakshimpur district of Bangladesh using water quality indices, geostatistical methods, and multivariate analysis. **Environmental Earth Sciences**, v. 75, n. 12, p.1020-1043, jun. 2016.

CASTRO, N. M. R.; PINHEIRO, A.; FERNANDES, C. V. S.; PAIVA, E. M. C. D.; MERTEN, G. H.; MINELLA, J. P. G.; PAIVA, J. B. D.; GOLDENFUM, J. A.; SILVA, M. R.; GASTALDINI, M. C. C.; BRAGA, S. M. **REDE DE PESQUISA EM BACIAS REPRESENTATIVAS E EXPERIMENTAIS NO BIOMA DA MATA ATLÂNTICA, NA REGIÃO SUL DO BRASIL**. Relatório Final das atividades desenvolvidas de março 2007 a maio de 2010. (Relatório de pesquisa). 2010.

CHOW, M. F.; SHIAH, F. K.; LAI, C. C.; KUO, H. Y.; WANG, K. W.; LIN, C. H.; CHEN, T. Y.; KOBAYASHI, Y.; KO, C. Y. Evaluation of surface water quality using multivariate statistical techniques: a case study of Fei-Tsui Reservoir basin, Taiwan. **Environ Earth Sci**, v. 75, n. 1, p.1-15, 18 dez. 2016.

DURIGON, M.; OLIVEIRA, M. A.; WOLFF, D. B.; CASSOL, A. P. V.; SILVA, J. F. A urbanização compromete a qualidade da água da bacia hidrográfica dos rios Vacacaí e Vacacaí-mirim em Santa Maria, RS. **Ciência e natureza**, Santa Maria, v. 37, n. 4, p. 64-73, set-dez. 2015.

FERNANDES, M. M.; CEDDIA, M. B.; FERNANDES, M. R. M.; GUIMARÃES, G. S. C. Influência do uso do solo na qualidade de água da microbacia Palmital, Macaé – RJ. **Revista Verde de Agroecologia e Desenvolvimento Sustentável**. Vol. 7, n. 3, p. 137-142, jul-set, 2012.

FIGUEIREDO, S. B.; AMORIM, R. S. S.; LOURENCETTI, C. Spacial and temporal characterization of water quality in the Cuiabá River Basin of Central Brazil. **African Journal of Agricultural Research**, v.10, n.13, p.1647-1658, 2015.

FREIRE, A. P.; CASTRO, E. C. Análise da correlação do uso e ocupação do solo e da qualidade da água. **Revista Brasileira de Recursos Hídricos**, v. 19, n.1, p. 41-49, 2014.

GRAEPIN, C. **Viabilidade da utilização do método delta aproximado para determinação do coeficiente de reaeração em rios**. Dissertação (Mestrado em Engenharia ambiental)-Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 2016.

KUCHINSKI, V. **Modelagem do estado trófico do reservatório do Vacacaí Mirim**. 2016. 137 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil)-Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 2016.

LI, X.; LI, P.; WANG, D.; WANG, Y. Assessment of temporal and spatial variations in water quality using multivariate statistical methods: a case study of the Xin'anjiang River, China. **Front. Environ. Sci. Eng**, vol. 8, n. 6, p. 895–904. 2014.

LIU, C.; LIN, K.; KUO, Y. Application of factor analysis in the assessment of groundwater quality in a blackfoot disease area in Taiwan. **Science Of The Total Environment**, v. 313, n. 1-3, p.77-89, set. 2003.

METZ, J. **Interpretação de clusters gerados por algoritmos de *clustering* hierárquico**. 2006. Dissertação (Mestrado em Ciências da Computação e Matemática Computacional)-Instituto de Ciências Matemáticas e de Computação – ICMC – USP. São Carlos, 2006.

NOVOTNY, V. **Water quality: Diffuse pollution and watershed management**. 2. ed. Willey: Hoboken, 2003. 864 p.

PINHEIRO, A.; SCHOEN, C.; SCHULTZ, J.; HEINZ, K. G. H.; PINHEIRO, I. G.; DESCHAMPS, F. C. Relação entre o uso do solo e a qualidade da água em bacia hidrográfica rural no bioma Mata Atlântica. **Revista Brasileira de Recursos Hídricos**, v. 19, n. 3, p.127-139. 2014.

PHUNG, D.; HUANG, C.; RUTHERFORD, S.; DWIRAHMADI, F.; CHU, C.; WANG, X. Temporal and spatial assessment of river surface water quality using multivariate statistical techniques: a study in Can Tho City, a Mekong Delta área, Vietnam. **Environ Monit Assess**, v. 187, n.229. 2015.

PORTO, M. F. A. **Aspectos qualitativos do escoamento superficial urbano**. In: TUCCI, C. E. M. et al. Drenagem urbana. Porto Alegre: Editora da UFRGS, 1995. 428 p.

PRIMEL, E. G.; ZANELLA, R.; KURZ, M. H. S.; GONÇALVES, F. F.; MACHADO, S. O.; MARCHEZAN, E. Poluição das águas por herbicidas utilizados no cultivo do arroz irrigado na região central do estado do Rio Grande do Sul, Brasil: predição teórica e monitoramento. **Química Nova**, v. 28, n. 4, p 605-609, 2005.

RUZDJAK, A. M.; RUZDJAK, D. Evaluation of river water quality variations using multivariate statistical techniques. **Environ Monit Assess**, v. 215. n.187. 2015.

SEMA - RS. **Bacia hidrográfica dos rios Vacacaí - Vacacaí Mirim**. Disponível em: <http://www.sema.rs.gov.br/conteudo.asp?cod_menu=56&cod_conteudo=6120>. Acesso em: 04 abr. 2016.

SHRESTHA, S.; KAZAMA, F. Assessment of surface water quality using multivariate statistical techniques: A case study of the Fuji river basin, Japan. **Environmental Modelling & Software**, v. 22, n. 4, p.464-475, abr. 2007.

SINGH, K. P.; MALIK, A.; SINHA, S. Water quality assessment and apportionment of pollution sources of Gomti river (India) using multivariate statistical techniques—a case study. **Analytica Chimica Acta**, v. 538, n. 1-2, p.355-374, maio 2005.

SOUZA, M. M. **Carga de poluição difusa em bacias hidrográficas com diferentes impactos antrópicos**. 2012. 181 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil)-Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 2012.

SOUZA, M. M.; GASTALDINI, M.C.C. Avaliação da qualidade da água em bacias hidrográficas com diferentes impactos antrópicos. **Revista Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 19, n.3, 263-274, 2014.

TRINDADE, A. L. C. **Aplicação de técnicas estatísticas para avaliação de dados de monitoramento de qualidade das águas superficiais da porção mineira da bacia do rio São Francisco**. 2013. 165 p. Dissertação (Mestrado em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos)-Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2013.

VIEIRA, J. S.; PIRES, J. C. M.; MARTINS, F. G.; VILAR, V. J. P.; BOAVENTURA, R. A. R.; BOTELHO, C. M. S. Surface Water Quality Assessment of Lis River Using Multivariate Statistical Methods. **Water Air Soil Pollut.** Vol. 223. p. 5549–5561. 2012.

4 ARTIGO 3 – AVALIAÇÃO DA PRESENÇA DE CONTAMINANTES FARMACÊUTICOS E HORMONAIS EM CORPOS HÍDRICOS URBANOS DO MUNICÍPIO DE SANTA MARIA/RS

RESUMO

A investigação da presença de resíduos farmacêuticos e hormonais nos recursos hídricos é uma preocupação recente no Brasil. Diante isto, este estudo teve como objetivo avaliar a presença desses contaminantes emergentes em dois corpos hídricos urbanos do município de Santa Maria, RS. Foram realizadas dez amostragens da água das bacias Cancela-Tamandaí e João Goulart. A bacia Cancela-Tamandaí apresentou as maiores cargas de DBO, CT, EC, e fosfato. As maiores cargas de ST, SS, SD, nitrato, nitrito, cloreto, sulfato e zinco foram verificadas na bacia João Goulart. Os hormônios 17 β -estradiol, estriol, estrona e acetato de megestrol nunca foram detectados nas bacias estudadas. O hormônio etisterona foi detectado em apenas uma amostragem na bacia Cancela-Tamandaí, e em nenhuma amostragem na João Goulart. Os anti-inflamatórios ibuprofeno e paracetamol foram frequentemente detectados em ambas as bacias. A concentração média de ibuprofeno na bacia João Goulart foi de $0,51 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ e na Cancela-Tamandaí a média desse composto foi de $1,26 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$. O paracetamol teve concentração média de $0,4 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ na João Goulart, e média de $3,0 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ na Cancela-Tamandaí. A correlação de Pearson indicou que as concentrações de paracetamol e ibuprofeno foram maiores em dias secos prolongados. Foram lançados, em média diária, o equivalente a 52 comprimidos de ibuprofeno, 14,5 comprimidos de paracetamol, 25 de diclofenaco e 4 de acetado de megestrol no curso hídrico da bacia João Goulart. No curso hídrico da bacia Cancela-Tamandaí, foram lançados, em média por dia, o equivalente a 30 comprimidos de ibuprofeno, 15 de paracetamol, 6 de diclofenaco e 1,4 de acetado de megestrol. O conhecimento da presença desses compostos nas bacias analisadas é de fundamental importância para o planejamento desses recursos hídricos. Urgentemente, são necessárias medidas que mitiguem e minimizem o impacto ambiental do lançamento de efluentes e resíduos ricos em matéria orgânica, nutrientes, resíduos farmacêuticos, hormonais e demais poluentes nos corpos hídricos.

Palavras-chave: Qualidade da água superficial. Hormônios. Fármacos.

ARTICLE 3 – ASSESSMENT OF PHARMACEUTICAL AND HORMONE CONTAMINANTS PRESENCE IN URBAN WATERBODIES OF SANTA MARIA/RS.

ABSTRACT

The investigation of pharmaceutical and hormonal residuals in water resources is a recent matter in Brazil. Facing this fact, this study had as objective the assessment of these emerging pollutants in two water bodies from Santa Maria/RS city. Ten water samples were taken from Cancela-Tamandaí and João Goulart watersheds. The Cancela-Tamandaí watershed showed the highest loads of BOD, TC, E. coli and phosphate. The highest loads of TS, SS, DS, nitrate, nitrite, sulfate and zinc were observed in the basin of João Goulart. The hormones 17 β -estradiol, estriol, estrone and megestrol acetate were never found in these basins. The hormone ethisterone was detected only in one sample in Cancela-Tamandaí and was never found in João Goulart. The anti-inflammatories ibuprofen and paracetamol were frequently detected in both basins. The mean concentration of ibuprofen in João Goulart basin was $0.51 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ and in Cancela-Tamandaí the mean concentration of this compound was $1.26 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$. Paracetamol had mean concentration of $0.40 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ in João Goulart and $3.0 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ in Cancela-Tamandaí. Pearson's correlation indicated that paracetamol and ibuprofen concentrations were higher in long dry days. On a daily basis, an equivalent of 52 ibuprofen tablets, 14.5 tablets of paracetamol, 25 tablets of diclofenac and 4 tablets of megestrol acetate were released into João Goulart's waterbody. In Cancela-Tamandaí waterbody were released, on a daily average, 30 tablets of ibuprofen, 15 tablets of paracetamol, 6 of diclofenac and 1.4 of megestrol acetate. The knowledge of the presence of these compounds in the analyzed basins is of fundamental importance for water resources management planning. As a matter of urgency, measures are needed to mitigate and minimize the environmental impact of release of effluents and wastes rich in organic matter, nutrients, pharmaceutical and hormonal waste and other pollutants in water bodies.

Key words: Surface water quality. Hormones. Pharmaceuticals.

4.1 INTRODUÇÃO

Os contaminantes emergentes referem-se aos compostos químicos presentes nos medicamentos, produtos de higiene, de cuidados pessoais, de uso veterinário, agrotóxicos, entre outros. São considerados emergentes, pois o consumo desses compostos está aumentando e, como consequência, vários estudos estão sendo realizados para explicar os impactos que esses compostos causam ao meio ambiente (HERNANDO et al., 2006; FILBY et al., 2007; SODRÉ, et al., 2009; KRAMER et al., 2015; OSAWA et al., 2015; SANTOS et al., 2016; TAMSCHICK et al., 2016). Essas substâncias têm sido introduzidas no ambiente em larga escala, e devido às suas características físico-químicas, como persistência, volatilidade e lipofilicidade, se distribuem no meio ambiente, impactando-o (SILVA e COLLINS, 2011).

Os fármacos constituem um grupo extenso e diversificado de compostos químicos utilizados para prevenir e tratar doenças, e com isso são utilizados em elevadas quantidades pelo mundo. No Brasil, não há informações exatas sobre números, porém estão disponíveis no mercado diversos princípios ativos, como antibióticos, anestésicos, antilipêmicos, meios de contrastes, anti-inflamatórios, hormônios, entre outros. O uso descontrolado de alguns fármacos, com ou sem prescrição médica, como os anti-inflamatórios e hormônios, alguns descritos no quadro 1, agravam o impacto sobre o meio ambiente, gerando especial atenção a estas classes de agentes terapêuticos.

Quadro 1 – Alguns fármacos encontrados no meio ambiente.

(continua)

Fármacos		Características
Anti-inflamatórios	Diclofenaco	Possui função analgésica e anti-inflamatória, sendo muito utilizado por não necessitar de prescrição médica para o consumo.
	Ibuprofeno	Possui propriedades anti-inflamatórias, analgésicas e antipiréticas. Este fármaco também não necessita de receita médica para ser consumido.
	Paracetamol	Um dos medicamentos mais vendidos no país, devido a sua ação de combate a dor e fácil acesso.

(conclusão)

Fármacos		Características
Hormônios	17 β -estradiol	É o principal hormônio sexual feminino. É largamente excretado por mulheres e animais do sexo feminino pela urina e fezes. Após a excreção, é oxidado rapidamente, tornando-se um estrona, que logo pode se transformar em estriol.
	Estriol	É uma das formas de estrógeno metabolizado do 17 β -estradiol por meio da estrona advinda do ovário das mulheres, com fraco efeito estrogênico. É o principal esteroide estrogênico produzido durante a gravidez. Sua concentração no plasma e urina aumenta constantemente durante esse período.
	Estrona	Estrogênio natural, é secretado pelas células de gordura e durante a gravidez. É o hormônio predominante na mulher após a menopausa.
	Etisterona	Hormônio sexual feminino sintético, ministrado em casos de deficiência de progesterona.
	Acetato de megestrol	Derivado sintético da progesterona, muito utilizado como tratamento hormonal de alguns tumores, como câncer de mama, endométrio e próstata. Cerca de 66% da dose administrada dessa substância é excretada pela urina, e cerca de 20% através da excreção fecal.

Fonte: Alonso et al.(2013), Heberer (2002).

A maioria das drogas terapêuticas é concebida para ser persistente, de modo a manter a sua estrutura química o tempo suficiente para exercer a sua função terapêutica e isso, juntamente com a sua entrada contínua, permite que esses compostos permaneçam no ambiente por um período de tempo significativo, por isso são considerados potenciais contaminantes ambientais (JONES et al., 2002; TORRES et al., 2015).

Após a ingestão do medicamento, uma porção significativa do fármaco é excretada através da urina e fezes. Vale ressaltar que uma significativa gama dos medicamentos são excretados na sua forma ativa, entretanto grande parte dos

fármacos administrados são degradados no organismo, podendo se tornar inativos (TORRES et al, 2015). De acordo com Mulroy (2001), cerca de 50 a 90% da concentração dos medicamentos podem ser excretados na sua forma inalterada, sendo persistentes no meio ambiente. Outra preocupação é que os efluentes podem conter substâncias farmacêuticas parcialmente metabolizadas e, se não tratados corretamente, podem danificar o ambiente natural, criando um desequilíbrio ambiental.

Os hormônios, também chamados de desreguladores endócrinos, auxiliam no controle do metabolismo, funções imunológicas e desenvolvimento sexual. Eles podem ser produzidos de forma natural pelo corpo humano, bem como podem ser sintetizados em forma de medicamentos. Por outro lado, são produtos químicos que interagem com o sistema endócrino e reprodutivo dos seres humanos e animais, podendo causar significativos distúrbios metabólicos.

Em relação à toxicidade de substâncias estrogênicas, Larsson et al. (1999) verificaram que o organismo dos peixes é capaz de armazenar essas substâncias em concentrações de 10⁴ a 10⁶ vezes maiores do que a água, o que ressalta que a exposição de diferentes substâncias hormonais resulta em acumulação de quantidades importantes em peixes e, possivelmente, em outros organismos aquáticos.

A ocorrência da desregulação endócrina foi verificada por Tamschick et al. (2016), onde diferentes espécies de sapos foram expostas a três concentrações, 50, 500 e 5.000 ng·L⁻¹, de 17 α -etinilestradiol. Foram observadas reversões de sexo macho-fêmea entre as espécies estudadas. Segundo o estudo, a espécie de rã é a mais suscetível à reversão sexual, onde até 100% dos animais do sexo masculino desenvolveram ovários. Os autores ainda relataram que nesse estudo, a reversão sexual ocorreu sempre do sexo masculino para o feminino.

O lançamento de efluentes das estações de tratamento de esgotos e o lançamento do esgoto bruto é a principal fonte dos contaminantes emergentes na água superficial, uma vez que uma quantidade significativa dos hormônios produzidos naturalmente ou consumidos são excretados pelo organismo. De acordo com Jardim et al. (2012) a contaminação dos mananciais é uma importante questão a ser considerada, pois quase todos os processos que operam nas estações de tratamento de água são convencionais, não sendo projetadas para remover esses compostos e levando à presença de contaminantes emergentes na água potável. A

disposição inadequada das embalagens de medicamentos não utilizados ou vencidos também constitui uma importante via de contaminação da água (PATROLECCO et al., 2014).

No Brasil, muitos municípios lançam seus efluentes domésticos sem qualquer tratamento diretamente nos corpos hídricos, impactando-os gravemente tanto com matéria orgânica como com os contaminantes emergentes. De acordo com o último diagnóstico dos serviços de água e esgotos (Brasil, 2016), 42,4% das áreas urbanas dos municípios brasileiros lançam diretamente o esgoto bruto nos rios que são utilizados para abastecer a população com água potável.

Os contaminantes emergentes não estão incluídos em programas de monitoramento rotineiros realizados pelos órgãos de meio ambiente e também não estão inseridos em normativas ou legislações de controle ambiental. Devido ao seu potencial efeito negativo no ecossistema, acredita-se que no futuro esses compostos serão regulamentados como poluentes na legislação (ALONSO et al., 2013). Entretanto, vale destacar que a Agência Europeia de Avaliação de Medicamentos (EMA) regulamentou a avaliação dos potenciais riscos ambientais relacionados com o uso de novos e já existentes produtos farmacêuticos quanto à segurança, eficácia e qualidade (Hernando, 2006).

Os resíduos hormonais, farmacêuticos e seus metabólicos são normalmente detectados no ambiente em quantidades vestigiais, em concentrações na grandeza de microgramas e nanogramas, mas os efeitos tóxicos desses compostos sobre o ecossistema aquático não podem ser desprezados mesmo em baixas concentrações (HERNANDO et al., 2006).

Grande parte dos estudos giram em torno da validação de metodologias para quantificação de hormônios e produtos farmacêuticos na água potável (Sodré et al., 2009; Alonso et al., 2013), água superficial (Ternes et al., 1999; Montagner e Jardim, 2011; Torres et al., 2015) e efluentes e lodos de estações de tratamento de esgoto (YU e WU, 2012). Entretanto, alguns autores avaliam os riscos ambientais desses resíduos (Lauridsen et al. 2000; Hernando et al., 2006), enquanto outros retratam os impactos desses contaminantes sobre a saúde dos organismos aquáticos (FILBY et al., 2007).

A emergente preocupação com resíduos farmacêuticos nos recursos hídricos alerta a necessidade de investigação desses compostos na bacia hidrográfica Vacacaí – Vacacaí Mirim, na qual não constam informações referentes a esse tema

na literatura atual, ressaltando-se que o conhecimento destes compostos é um requisito para tomar medidas a fim de regular e minimizar o seu impacto ambiental. Diante disso, o objetivo desse estudo é avaliar a presença de resíduos farmacêuticos e hormonais em dois corpos hídricos urbanos do município de Santa Maria, RS.

4.2 MATERIAL E MÉTODOS

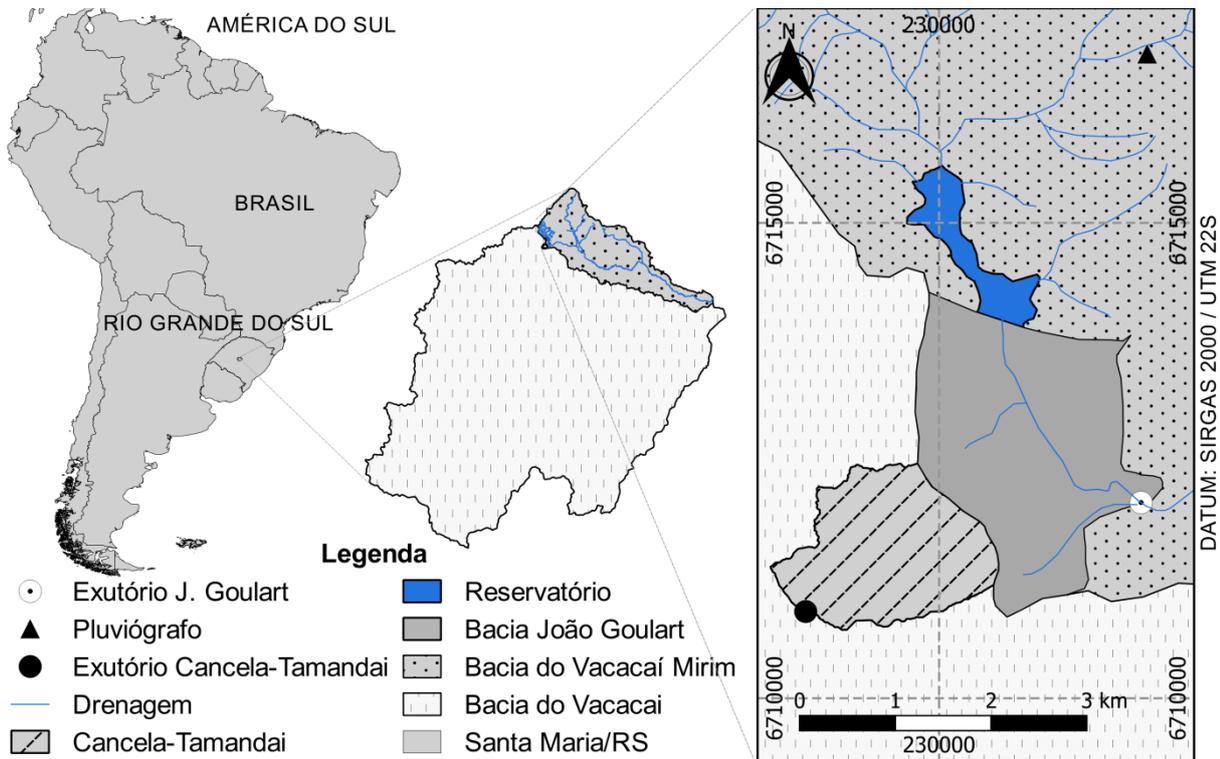
4.2.1 Descrição da área de estudo

A bacia hidrográfica dos rios Vacacaí e Vacacaí Mirim está localizada na porção centro-ocidental do estado do Rio Grande do Sul, entre as coordenadas geográficas 29°35' a 30°45' de latitude Sul e 53°04' a 54°34' de longitude Oeste, abrangendo uma área de 11.077,34 km² (SEMA, 2016).

A bacia apresenta dois cursos d'água principais, o rio Vacacaí Mirim e o rio Vacacaí, nos quais foram selecionadas duas seções de monitoramento para a amostragem da qualidade da água. Para o rio Vacacaí, a seção selecionada foi a bacia Cancela-Tamandaí e para o rio Vacacaí Mirim a seção selecionada foi a bacia João Goulart. A principal semelhança entre as duas bacias é a interferência antrópica devido ao alto grau de urbanização. A figura 1 mostra a localização das bacias hidrográficas Cancela-Tamandaí e João Goulart.

A bacia Cancela-Tamandaí situa-se na área urbana do município de Santa Maria e abrange uma área total de 2,7 Km². No ano de 2010, a bacia apresentava uma população contribuinte de 14.293 habitantes (IBGE, 2010). O arroio Cancela-Tamandaí é um afluente do arroio Cadena, possui fluxo constante durante o ano e seu curso não é canalizado. Além disso, caracteriza-se por ser receptor de grande parte das águas residuais e pluviais da área contribuinte à bacia (SANTOS e GASTALDINI, 2016). Cerca de 50% da área da bacia é impermeabilizada, 6,5% da área é composta por campos e 23,5% de vegetação arbórea (SANTOS, 2014).

Figura 1 - Localização das bacias hidrográficas estudadas.



Fonte: Autor.

A bacia João Goulart situa-se parcialmente em área urbana e possui uma área de drenagem de 36,17 Km², onde está inserido o reservatório do Vacacaí Mirim que contribui para o abastecimento público de água no município de Santa Maria. A existência do reservatório faz com que haja variação na área de contribuição da bacia, sendo dependente do extravasamento do vertedor do reservatório. Quando há extravasamento, a área de drenagem é de 36,17 km² e quando não há extravasamento a área de drenagem é de 5,47 km². Como o monitoramento foi realizado em tempo seco, foi considerada a área sem contribuição do reservatório. Destaca-se os usos do solo com vegetação (31,5%), atividades agropastoris (19,7%) e solo exposto (8%). Cerca de 41% da área da bacia é impermeabilizada (TEIXEIRA, 2015).

4.2.2 Amostragem e análise da água

As amostras de água foram coletadas em tempo seco, de forma manual e pontual no centro de cada seção. No momento da coleta foram realizadas medições

da temperatura e oxigênio dissolvido (OD) através do equipamento oxímetro da marca YSI Model 58. Foram realizadas medições dos perfis de velocidade nas seções de monitoramento, utilizando molinete, através do método da meia seção.

Após a coleta, as amostras foram imediatamente encaminhadas ao laboratório para o prosseguimento das análises dos parâmetros de qualidade da água. Os parâmetros analisados foram pH, sólidos suspensos (SS), sólidos dissolvidos (SD), sólidos totais (ST), turbidez, condutividade, cor, demanda bioquímica de oxigênio (DBO), coliformes totais (CT), *Escherichia coli* (EC), nitrito, nitrato, fosfato, sulfato, cloreto e metais (cobre, níquel, zinco e chumbo). As metodologias foram seguidas conforme descrito no Standard Methods for the Examination of the water and wastewater (APHA, AWWA, WPCF, 1998).

A partir dos dados de vazão e concentração dos parâmetros de qualidade da água, foram determinadas as cargas de sólidos totais, suspensos e dissolvidos, DBO, coliformes totais, *Escherichia coli*, nitrato, nitrito, fosfato e metais (níquel, zinco, cobre e chumbo).

Além dos parâmetros citados, foi analisada a presença de fármacos e hormônios na água e calculada a carga diária lançada nos rios desses compostos. A tabela 1 apresenta os compostos analisados, a metodologia, os limites de detecção do método e o local de análise desses compostos.

Tabela 1 - Fármacos analisados, método de análise, limite de detecção e local de análise.

Parâmetro	Método de análise	Limite de detecção	Local de análise
17 β-estradiol	LC-MS/MS	0,15 e 0,024 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ *	LARP
Estriol	LC-MS/MS	0,15 e 0,024 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ *	LARP
Estrona	LC-MS/MS	0,3; 0,15 e 0,012 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ *	LARP
Etisterona	LC-MS/MS	0,02 e 0,006 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ *	LARP
Acetato de megestrol	LC-MS/MS	0,02 e 0,006 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ *	LARP
Diclofenaco	LC-MS/MS	0,06 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	LARP
Ibuprofeno	LC-MS/MS	0,06 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	LARP
Paracetamol	LC-MS/MS	0,02 e 0,006 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ *	LARP

Fonte: Autor.

Notas: LC-MS/MS: cromatografia líquida acoplada à espectrometria de massas; LARP: Laboratório de Análise de Resíduos de Pesticidas – CCNE/UFSM. (*) Variável entre as datas.

A quantificação de resíduos farmacêuticos apresenta certas dificuldades, como a determinação em concentrações muito baixas dos compostos, e também devido à própria complexidade das amostras (ALONSO et al., 2013). Nesse sentido, o uso de espectrometria de massa (LC-MS/MS) é um método eficiente para a análise desses tipos de compostos em quantidades vestigiais.

Os dados de qualidade da água, vazão e PTSA foram correlacionados, através do coeficiente de Pearson, com os valores dos fármacos e hormônios em cada bacia hidrográfica estudada.

4.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os impactos do mau gerenciamento dos recursos hídricos, principalmente em relação à qualidade da água, puderam ser observados nas dez amostragens realizadas durante os meses de setembro de 2015 a novembro de 2016 nas bacias hidrográficas Cancela-Tamandaí e João Goulart.

Inicialmente são apresentadas as concentrações de OD, turbidez, condutividade, cor e os valores de vazão, temperatura e pH medidos durante o monitoramento nas duas bacias (tabela 2).

A bacia João Goulart apresenta maiores vazões em seu curso hídrico quando comparada com a Cancela-Tamandaí. A maior vazão verificada na João Goulart foi de aproximadamente $850 \text{ L}\cdot\text{s}^{-1}$, enquanto que a máxima vazão na Cancela-Tamandaí foi de aproximadamente $73 \text{ L}\cdot\text{s}^{-1}$.

Devido a maior vazão, e maior turbulência no curso hídrico, as concentrações de OD também são maiores na bacia João Goulart. A média de OD na bacia João Goulart foi o dobro da média de OD na Cancela-Tamandaí, $2,54$ e $5,19 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, respectivamente.

Verifica-se que ambos os cursos hídricos enfrentam problemas com qualidade da água, pois as concentrações de OD muitas vezes ficaram abaixo do limite estabelecido pela resolução CONAMA 357/2005 para a classe 2, que é de $5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. Entretanto, é possível perceber que o curso hídrico da bacia Cancela-Tamandaí é o mais impactado, apresentando maiores valores de condutividade, turbidez e cor.

Tabela 2 – Vazão, OD, temperatura, pH, condutividade, turbidez e cor para as dez amostragens nas bacias Cancela-Tamandaí e João Goulart.

Bacia	Coleta	Data	Vazão (l·s ⁻¹)	OD (mg·L ⁻¹)	Temperatura (°C)	pH	Condutividade (μS·cm ⁻¹)	Turbidez (UNT)	Cor (uC)
Cancela-Tamandaí	1	23/10/15	72,76	5,82	14,5	7,81	313	14	141
	2	20/01/16	43,34	1,22	19,8	7,74	260	11	113
	3	24/02/16	72,76	2,06	17	7,69	391	5,91	75
	4	15/03/16	43,34	1,72	19,8	7,62	377	8,41	87
	5	04/05/16	72,76	3,25	15,4	6,86	375	0,02	80
	6	20/06/16	43,34	2,05	11,4	6,77	641	10,5	122
	7	03/08/16	43,34	2,38	13,6	8,30	532	7,23	241
	8	08/09/16	72,76	4,3	14,4	6,85	468	9,22	94
	9	29/09/16	43,34	1,45	15,7	7,48	598	12,7	122
	10	24/11/16	43,34	1,12	-	7,05	670	12,3	116
Média			55,11	2,54	15,7	7,42	462,5	9,1	119
João Goulart	1	09/09/15	48,93	3,80	15,8	7,38	402	8,0	86
	2	20/01/16	36,67	3,78	24,2	6,93	1956	10,0	95
	3	24/02/16	221,45	4,65	25,0	7,43	141	6,0	70
	4	15/03/16	120,94	3,46	20,3	7,41	220	7,0	70
	5	04/05/16	416,31	6,88	15,7	6,69	139	0,02	62
	6	20/06/16	416,31	5,15	9,9	6,15	448	7,6	84
	7	03/08/16	82,55	4,48	13,0	7,50	442	8,3	323
	8	08/09/16	849,93	8,52	15,3	6,59	140	10,2	93
	9	29/09/16	72,73	4,10	16,1	7,41	384	9,2	83
	10	24/11/16	61,16	7,10	-	6,74	424	0,3	81
Média			232,70	5,19	17,2	7,02	293,6	6,6	104,6

Fonte: Autor.

Notas: (-) valor não determinado.

As cargas de DBO, CT, EC mostram que a bacia Cancela-Tamandaí é a mais impactada em relação à matéria orgânica e às bactérias de origem fecal. Já a bacia João Goulart é a mais impactada em relação à erosão e transporte de sólidos, como mostra as cargas de ST, SS e SD contidos na tabela 3.

Os usos e ocupações dos solos predominantes em cada bacia justificam as cargas encontradas durante o período monitorado. A bacia Cancela-Tamandaí possui cerca de 50% de sua área impermeabilizada, com predomínio de áreas residenciais. A ineficiência nos serviços de coleta e tratamento dos efluentes domésticos faz com que grande parte desses resíduos seja lançada no corpo hídrico ou nas redes de drenagem, embora exista rede coletora de esgotos nessa bacia. Com isso as cargas de CT e EC são mais elevadas, devido ao grande aporte de material de origem fecal nessa bacia.

Tabela 3 – Carga de CT, EC, DBO, ST, SS e SD nas bacias Cancela-Tamandaí e João Goulart.

Bacia	Coleta	Data	CT (NMP·d ⁻¹)	EC (NMP·d ⁻¹)	DBO (Kg·d ⁻¹)	ST (Kg·d ⁻¹)	SS (Kg·d ⁻¹)	SD (Kg·d ⁻¹)
Cancela-Tamandaí	1	23/10/15	-	-	132,02	1.458,46	213,74	1.244,72
	2	20/01/16	4,87E+09	2,26E+08	59,91	861,17	29,95	831,22
	3	24/02/16	1,95E+10	3,99E+08	81,72	1.326,44	18,86	1.307,58
	4	15/03/16	2,71E+09	1,64E+08	52,42	760,08	37,44	722,64
	5	04/05/16	5,86E+08	65379226	62,86	1.408,17	69,15	1.339,02
	6	20/06/16	2,74E+08	37816727	93,61	849,94	66,46	783,48
	7	03/08/16	4,87E+09	2,84E+08	82,37	977,24	35,57	941,67
	8	08/09/16	3,03E+09	1,3E+09	119,44	1.728,78	64,44	1.664,34
	9	29/09/16	6,28E+08	1,01E+08	78,63	732,00	5,62	726,38
	10	24/11/16	7,18E+08	1,84E+08	63,65	1.010,94	29,02	981,92
	Média		4,13E+09	3,07E+08	82,66	1.111,32	57,02	1.054,30
João Goulart	1	09/09/15	27265481	3170405	54,95	1.830,38	12,68	1.817,70
	2	20/01/16	4,48E+08	3168461	22,18	532,30	9,51	522,80
	3	24/02/16	8,33E+09	19133280	133,93	1.875,06	101,41	1.773,66
	4	15/03/16	5,41E+08	41796518	125,39	1.462,88	44,41	1.418,47
	5	04/05/16	-	-	143,88	5.215,53	395,66	4.819,87
	6	20/06/16	3,45E+09	3,09E+08	575,51	6.726,24	161,86	6.564,38
	7	03/08/16	68469443	22109924	78,45	1.454,98	53,49	1.401,48
	8	08/09/16	6,03E+09	6,39E+08	734,34	11.308,79	1.257,18	10.051,24
	9	29/09/16	3,25E+09	91745793	87,98	933,17	29,85	903,32
	10	24/11/16	9,78E+08	10569139	47,56	842,89	34,03	808,87
	Média		2,31E+09	1,14E+08	200,42	3.218,22	210,01	3.008,18

Fonte: Autor.

Notas: (-): valor não determinado.

Na bacia João Goulart, há predomínio de vegetação arbórea e campos destinados à agricultura e agropecuária. Essas atividades favorecem o transporte de sólidos, e com isso as cargas de ST, SS e SD são maiores nessa bacia. Entretanto, as atividades desenvolvidas na bacia também contribuem com grandes cargas de DBO e patógenos verificadas durante o monitoramento. Ainda, devido à ocupação irregular de parte da área da bacia, os serviços de infraestrutura são precários, com ausência de coleta e tratamento de efluentes domésticos e ineficientes serviços de coleta de resíduos sólidos. Nesses casos, a disposição desses resíduos sobre o solo, ou diretamente no curso hídrico é a alternativa mais usual, o que favorece a degradação da qualidade da água.

Foram avaliadas também as cargas de nutrientes nas duas bacias hidrográficas, conforme mostra a tabela 4. As cargas de nitrato, nitrito, sulfato e cloreto foram maiores na bacia João Goulart, enquanto que a carga de fosfato foi maior na Cancela-Tamandaí. Os usos e ocupações dos solos nas bacias justificam essas cargas. Na bacia Cancela-Tamandaí, as principais fontes de nutrientes são os efluentes domésticos lançados indevidamente no curso hídrico. Na bacia João Goulart, além dos efluentes domésticos, as atividades agropastoris também contribuem como fontes de nutrientes na água.

Tabela 4 – Cargas de nitrato, nitrito, fosfato, sulfato e cloreto nas bacias Cancela-Tamandaí e João Goulart.

Bacia	Coleta	Data	Nitrato (Kg·d ⁻¹)	Nitrito (Kg·d ⁻¹)	Fosfato (Kg·d ⁻¹)	Sulfato (Kg·d ⁻¹)	Cloreto (Kg·d ⁻¹)
Cancela-Tamandaí	1	23/10/15	31,12	4,59	6,48	90,21	71,67
	2	20/01/16	3,00	0,37	14,60	53,39	75,45
	3	24/02/16	6,10	1,45	18,67	90,27	123,40
	4	15/03/16	3,37	0,60	12,39	54,78	77,58
	5	04/05/16	10,81	2,70	14,40	86,69	123,47
	6	20/06/16	2,28	0,37	16,14	55,41	97,57
	7	03/08/16	2,73	0,37	13,89	47,33	96,11
	8	08/09/16	24,33	0,63	5,91	88,95	96,43
	9	29/09/16	3,71	0,37	21,79	46,50	106,41
	10	24/11/16	4,01	0,37	16,44	52,91	126,11
	Média		9,15	1,18	14,07	66,65	99,42
João Goulart	1	09/09/15	13,65	0,93	1,44	60,24	93,04
	2	20/01/16	12,42	4,94	1,01	32,95	55,64
	3	24/02/16	52,81	27,93	9,95	112,50	160,72
	4	15/03/16	35,00	5,75	7,52	90,49	130,72
	5	04/05/16	195,67	17,27	11,51	160,78	235,60
	6	20/06/16	781,25	3,60	12,95	471,92	781,25
	7	03/08/16	8,92	0,93	1,50	67,19	143,29
	8	08/09/16	163,02	7,34	7,34	269,50	333,39
	9	29/09/16	20,36	1,26	3,02	69,31	118,52
	10	24/11/16	20,93	0,53	1,69	49,04	102,10
	Média		130,40	7,05	5,79	138,39	215,43

Fonte: Autor.

A carga média de nitrato na bacia Cancela-Tamandaí foi $9,15 \text{ kg}\cdot\text{d}^{-1}$, enquanto que as cargas máxima e mínima foram $31,12 \text{ kg}\cdot\text{d}^{-1}$ e $2,28 \text{ kg}\cdot\text{d}^{-1}$, respectivamente. Já na bacia João Goulart, a carga média foi $130,40 \text{ kg}\cdot\text{d}^{-1}$ e as cargas máxima e mínima foram $781,25$ e $8,92 \text{ kg}\cdot\text{d}^{-1}$, respectivamente.

A bacia Cancela-Tamandaí obteve as menores cargas de nitrito, com média de $1,18 \text{ kg}\cdot\text{d}^{-1}$. Na bacia João Goulart, a média foi $7,05 \text{ kg}\cdot\text{d}^{-1}$, e a carga máxima foi $27,93 \text{ kg}\cdot\text{d}^{-1}$. As cargas de cloreto e sulfato foram maiores na João Goulart, com médias $215,43$ e $138,39 \text{ kg}\cdot\text{d}^{-1}$, respectivamente. Já a bacia Cancela-Tamandaí apresentou as maiores cargas de fosfato, com média $14,07 \text{ kg}\cdot\text{d}^{-1}$, enquanto que na bacia João Goulart a carga média de fosfato foi $5,79 \text{ kg}\cdot\text{d}^{-1}$.

Também foram avaliadas as presenças dos metais cobre, níquel, zinco e chumbo em ambas as bacias hidrográficas. Na bacia Cancela-Tamandaí, o cobre, o chumbo e o níquel nunca apresentaram concentrações superiores aos limites de detecção. O zinco foi detectado em três amostras, coletadas nos dias 04/05/16, 20/06/16 e 03/05/16, onde as concentrações foram $44,1$; $18,3$ e $32,8 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, respectivamente.

O zinco também foi o único metal que apresentou concentrações superiores ao limite de detecção na bacia João Goulart, porém apenas nas amostras coletadas nos dias 09/09/15; 04/05/16; 20/16/16; 03/08/16, onde as concentrações foram $6,58$; $50,3$; $47,7$ e $55,6 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, respectivamente.

Para os metais não detectados, as cargas foram calculadas com as concentrações dos limites de detecção, pois a não detecção não significa ausência desses elementos no corpo hídrico. Dessa forma, as cargas de metais apresentadas na tabela 5 são as cargas máximas que podem ter sido lançadas nas bacias Cancela-Tamandaí e João Goulart.

As maiores cargas de metais foram encontradas na bacia João Goulart, pois além das maiores concentrações detectadas, essa bacia também possui as maiores vazões. A carga média de zinco nessa bacia foi $704,57 \text{ g}\cdot\text{d}^{-1}$, enquanto que na bacia Cancela-Tamandaí a carga média de zinco foi $126,94 \text{ g}\cdot\text{d}^{-1}$.

Tabela 5 – Cargas de cobre, zinco, chumbo e níquel nas bacias Cancela-Tamandaí e João Goulart.

Bacia	Coleta	Data	Cobre (g·d ⁻¹)	Zinco (g·d ⁻¹)	Chumbo (g·d ⁻¹)	Níquel (g·d ⁻¹)
Cancela-Tamandaí	1	23/10/2015	94,30	157,16	157,16	62,86
	2	20/01/2016	56,16	63,65	74,88	67,40
	3	24/02/2016	94,30	106,87	125,73	113,16
	4	15/03/2016	52,42	59,91	71,14	63,65
	5	04/05/2016	62,86	277,23	169,73	113,16
	6	20/06/2016	37,44	68,52	86,12	56,16
	7	03/08/2016	33,70	122,81	67,40	52,42
	8	08/09/2016	62,86	188,59	113,16	88,01
	9	29/09/2016	37,44	112,33	67,40	52,42
	10	24/11/2016	37,44	112,33	67,40	52,42
	Média		56,89	126,94	100,01	72,17
João Goulart	1	09/09/2015	63,41	27,82	126,82	84,54
	2	20/01/2016	47,53	53,86	63,37	57,03
	3	24/02/2016	287,00	325,27	382,67	344,40
	4	15/03/2016	146,29	167,19	198,53	177,64
	5	04/05/2016	359,69	1809,25	971,17	647,45
	6	20/06/2016	359,69	1715,73	827,29	539,54
	7	03/08/2016	64,19	396,55	128,38	99,85
	8	08/09/2016	734,34	2203,01	1321,81	1028,07
	9	29/09/2016	62,84	188,52	113,11	87,98
	10	24/11/2016	52,85	158,54	95,12	73,98
	Média		217,78	704,57	422,83	314,05

Fonte: Autor.

4.3.1 Fármacos e hormônios

O principal enfoque desse trabalho foi avaliar a presença dos resíduos farmacêuticos e hormonais nos corpos hídricos das bacias Cancela-Tamandaí e João Goulart.

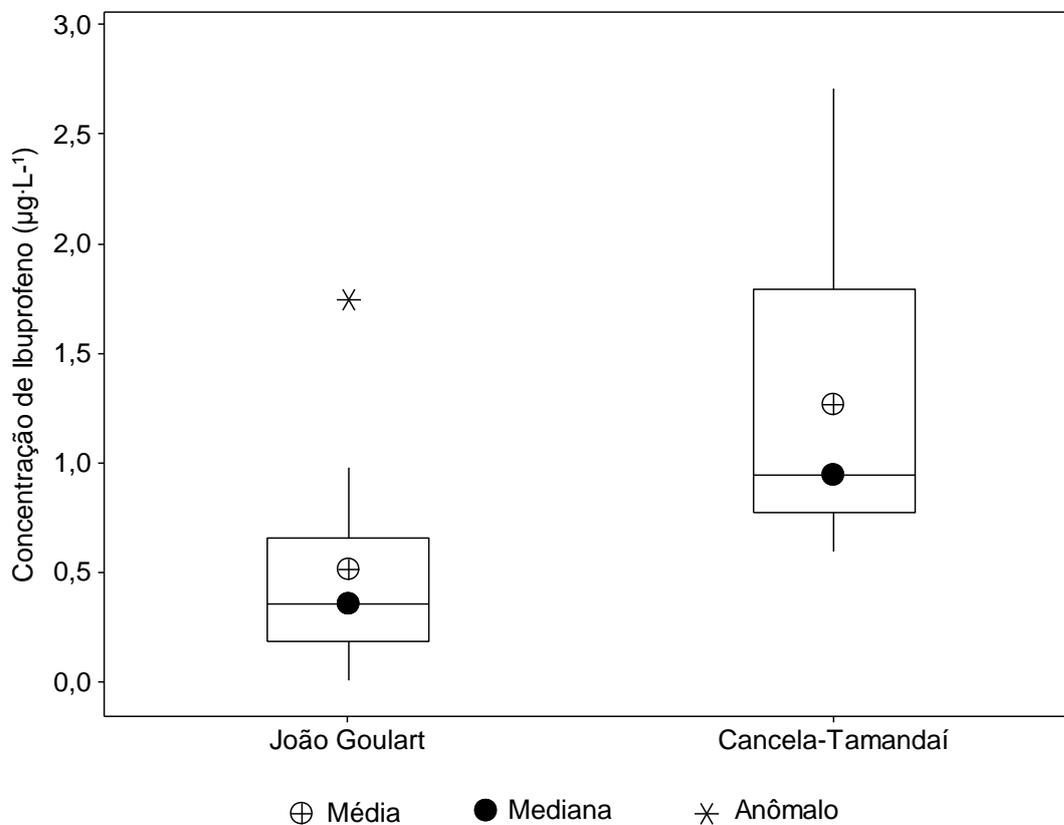
Em ambas as bacias hidrográficas, as concentrações dos hormônios 17 β -estradiol, estriol, estrona e acetato de megestrol nunca foram superiores aos limites de detecção do método empregado. Entretanto é errôneo afirmar que esses compostos estavam completamente ausentes nesses corpos hídricos. O que se pode afirmar é que, se presentes, estavam em concentrações abaixo dos limites de detecção dos compostos analisados. Os limites de detecção de cada composto estão detalhados nos apêndices B e C.

O mesmo foi verificado com o anti-inflamatório diclofenaco, que não foi detectado em nenhuma amostra coletada, possivelmente devido ao alto limite de detecção do método ou devido à rápida degradação desse fármaco. Buser et al. (1998) avaliaram a concentração de diclofenaco na entrada e na saída do lago Greifensee, na Suíça, e estimaram que mais de 90% da concentração de diclofenaco foi eliminado no lago através da degradação fotolítica.

A etisterona foi detectada em apenas uma amostragem na bacia Cancela-Tamandaí, onde a concentração desse composto foi de $0,053 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ na coleta realizada no dia 03/08/16. Na bacia João Goulart, as concentrações de etisterona sempre ficaram abaixo do limite de detecção, detalhados nos apêndices B e C.

O fármaco ibuprofeno foi detectado na maioria das amostras coletadas em ambas as bacias. A figura 2 mostra o *boxplot* com a variação da concentração desse composto nas bacias João Goulart e Cancela-Tamandaí.

Figura 2 – *Boxplot* com a variação da concentração de ibuprofeno nas bacias João Goulart e Cancela-Tamandaí.



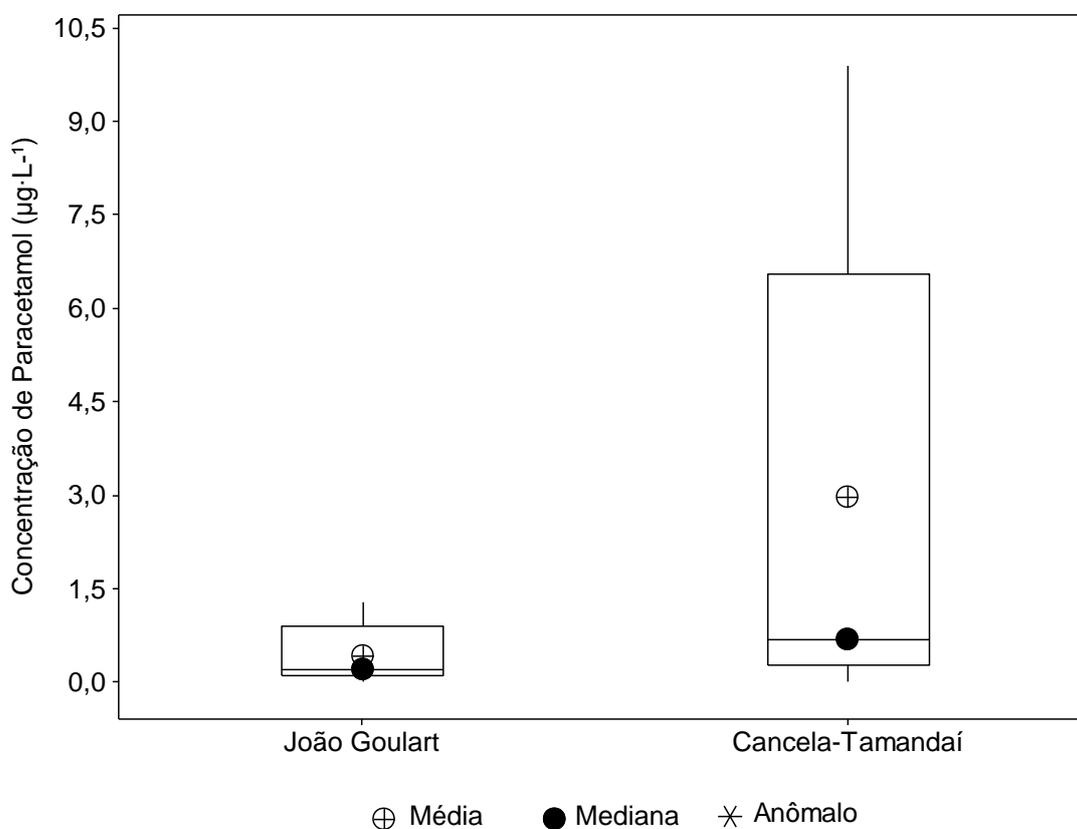
Fonte: Autor.

Na bacia João Goulart, o ibuprofeno ficou abaixo do limite de detecção em apenas duas amostragens, a do dia 09/09/15 com concentração abaixo de $0,15 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ e no dia 08/09/16, com concentração abaixo de $0,006 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$. A maior concentração deste composto foi de $1,75 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, na amostragem coletada no dia 20/06/16. A concentração média de ibuprofeno na bacia João Goulart foi de $0,51 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$.

Pela figura 2 verifica-se que a bacia Cancela-Tamandaí apresentou as maiores concentrações de ibuprofeno em seu curso hídrico. A média desse composto nessa bacia foi de $1,26 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, e a concentração máxima obtida foi $2,71 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, na amostra coletada no dia 04/05/15. Em todas as amostragens realizadas na bacia Cancela-Tamandaí o fármaco ibuprofeno foi detectado.

A bacia Cancela-Tamandaí também foi a que apresentou as maiores concentrações do fármaco paracetamol, como pode ser visualizado na figura 3.

Figura 3 - *Boxplot* com a variação da concentração de paracetamol nas bacias João Goulart e Cancela-Tamandaí.



Fonte: Autor.

A bacia João Goulart apresentou menor variabilidade na concentração de paracetamol ao longo do período analisado, onde a máxima concentração verificada foi $1,3 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ e a média foi de $0,4 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$. Esse composto não foi detectado na bacia João Goulart apenas em duas amostragens, nos dias 09/09/15, com concentração abaixo do limite de detecção de $0,02 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, e no dia 03/08/16 com concentração abaixo de $0,006 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$.

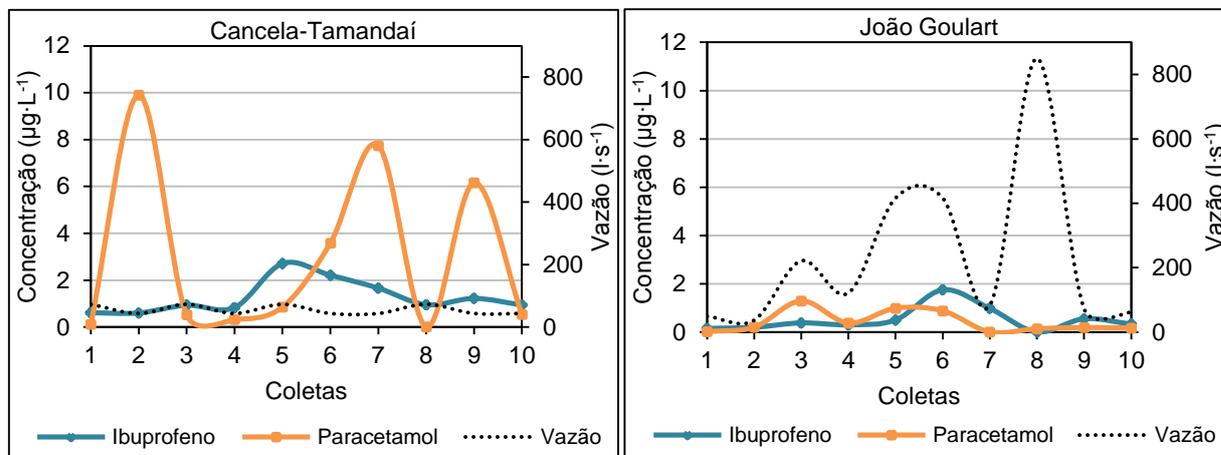
Na bacia Cancela-Tamandaí, o paracetamol não foi detectado apenas na amostragem coletada no dia 08/09/16, com concentração abaixo de $0,006 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$. A máxima concentração desse composto foi $9,9 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, amostrada no dia 20/01/16. A concentração média de paracetamol nessa bacia foi aproximadamente $3,0 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$.

Através da figura 4 é possível visualizar o comportamento das concentrações dos fármacos ibuprofeno e paracetamol ao longo das coletas e em função das vazões nas duas bacias. A bacia Cancela-Tamandaí apresenta as maiores concentrações de ambos os compostos, entretanto possui vazões inferiores do que a bacia João Goulart.

Ainda é possível verificar que as maiores concentrações de ambos os compostos, em ambas as bacias, foram maiores em vazões mais baixas. Além disso, o comportamento do ibuprofeno entre as bacias foi semelhante, com aumento nas concentrações a partir da coleta 3, picos nas coletas 5 e 6, decaimento na coleta 8 e novamente o aumento das concentrações nas coletas 9 e 10.

Sodré et al. (2009) investigaram a ocorrência de contaminantes emergentes na água potável da cidade de Campinas, SP, onde o manancial de abastecimento recebe grandes quantidades de esgoto bruto e encontraram seis contaminantes (estigmasterol, colesterol, bisfenol A, cafeína, estrona e 17β -estradiol) nas amostras analisadas. Das 12 amostras analisadas pelos autores, 17β -estradiol foi encontrado em apenas uma, com concentração de $0,1 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ e o estrona foi encontrado em duas amostras com concentração média de $0,07 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$. Nas bacias Cancela-Tamandaí e João Goulart, 17β -estradiol e estrona não foram detectadas em nenhuma amostra.

Figura 4 – Vazões e concentrações de ibuprofeno e paracetamol nas bacias Cancela-Tamandaí e João Goulart.



Fonte: Autor.

No município de Campinas, em São Paulo, o rio Atibaia é a principal fonte de abastecimento de água potável. Com isso, Montagner e Jardim (2011) realizaram o monitoramento espacial e sazonal de compostos farmacêuticos e desreguladores endócrinos nesse recurso hídrico, e dentre as quinze substâncias analisadas, dez foram detectadas pelo menos uma vez. Os hormônios 17β -estradiol e 17α -etinilestradiol foram os mais encontrados, e quanto aos medicamentos o ibuprofeno não foi encontrado em nenhuma amostra. Nas bacias Cancela-Tamandaí e João Goulart, a maioria dos hormônios analisados não foi encontrada, enquanto que o medicamento ibuprofeno foi recorrente em quase todas as amostras analisadas.

A avaliação de hormônios na água superficial foi estudada por Ternes et al. (1999), que investigaram quinze rios na Alemanha. Dos quinze rios, três apresentaram concentração de estrona entre $0,7$ e $1,6\text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$. Os demais hormônios investigados, como 17β -estradiol e 17α -etinilestradiol, não foram detectados, possivelmente devido ao baixo limite de detecção ($0,5\text{ ng}\cdot\text{L}^{-1}$) do método. O mesmo pode ter acontecido nas bacias Cancela-Tamandaí e João Goulart, onde apenas o hormônio estiterona foi detectado em uma única amostra.

A fim de explicar essas variações nas concentrações de hormônios e fármacos nas duas bacias estudadas, foi realizada a correlação de Pearson entre as concentrações desses compostos com as concentrações das demais variáveis, vazão e período de tempo seco antecedente às coletas. A tabela 6 apresenta as correlações para bacia Cancela-Tamandaí.

Tabela 6 – Coeficientes de correlação de Pearson entre as variáveis de qualidade da água, vazão e PTSA com os hormônios e fármacos na bacia Cancela-Tamandáí.

Parâmetros	17 β - estradiol	Estriol	Estrona	Etisterona	Acetato de Megestrol	Ibupro- feno	Parace- tamol
OD	0,096	0,096	0,429	0,010	0,096	-0,031	-0,460
Temperatura	0,554	0,554	0,403	0,238	0,554	-0,110	0,257
pH	0,503	0,503	0,486	0,864	0,503	-0,438	0,454
Condutividade	-0,771	-0,771	-0,722	-0,206	-0,771	0,318	-0,008
Turbidez	0,148	0,148	0,303	-0,093	0,148	-0,650	0,173
Cor	-0,272	-0,272	-0,117	0,775	-0,272	0,071	0,536
CT	0,675	0,675	0,675	0,488	0,675	-0,407	0,060
EC	-0,062	-0,062	-0,062	0,068	-0,062	-0,440	-0,184
DBO	-0,334	-0,334	-0,123	0,158	-0,334	-0,024	0,325
ST	-0,433	-0,433	-0,312	0,151	-0,433	-0,046	-0,076
SS	0,233	0,233	0,578	0,046	0,233	-0,042	-0,289
SD	-0,505	-0,505	-0,499	0,134	-0,505	-0,032	0,020
Nitrato	0,140	0,140	0,463	-0,152	0,140	-0,289	-0,485
Nitrito	0,370	0,370	0,671	-0,013	0,370	-0,005	-0,430
Fosfato	-0,262	-0,262	-0,429	-0,026	-0,262	0,116	0,565
Sulfato	0,481	0,481	0,423	-0,348	0,481	-0,176	-0,495
Cloreto	-0,542	-0,542	-0,657	-0,070	-0,542	0,227	0,295
Cobre	0,987	0,987	0,906	0,099	0,987	-0,636	-0,086
Zinco	-0,807	-0,807	-0,633	-0,272	-0,807	0,872	-0,035
Chumbo	0,105	0,105	0,298	-0,231	0,105	0,512	-0,275
Níquel	0,184	0,184	-0,205	-0,075	0,184	0,246	0,158
PTSA	-0,399	-0,399	-0,445	-0,264	-0,399	0,414	0,553
Vazão	0,167	0,167	0,311	-0,194	0,167	0,041	-0,609

Fonte: Autor.

Notas: PTSA: período de tempo seco antecedente à coleta, incluindo precipitações inferiores a 1 mm; Não foi possível obter as correlações com o diclofenaco, pois o mesmo apresentou valor constante.

O período de tempo seco antecedente à coleta só se correlacionou com o paracetamol, indicando que as concentrações desse fármaco eram maiores em períodos secos prolongados. O paracetamol também foi o único que se correlacionou com a vazão, indicando que para vazões altas, depois da ocorrência de precipitações, as concentrações desse fármaco eram menores, confirmando a correlação anterior. Para os demais compostos, não foi verificada correlações significativas com a vazão e PTSA.

O paracetamol também se correlacionou com a variável cor, com aumentos proporcionais, assim como para o fosfato. Os efluentes domésticos são as principais fontes de resíduos farmacêuticos em um corpo hídrico. Essa fonte também é uma das responsáveis pelo aumento da cor e das concentrações de fosfato na água.

O ibuprofeno se correlacionou com a turbidez, indicando que quanto mais turva era a água, menor era a concentração desse fármaco na água. A correlação negativa também ocorreu com o cobre, possivelmente devido às diferentes fontes de poluição, como atividades desenvolvidas no solo e deposição atmosférica. Já com o zinco e com o chumbo, a correlação foi positiva, podendo ser provenientes das mesmas fontes poluidoras, no caso os efluentes domésticos.

Correlações significativas não foram observadas com o hormônio etisterona, que só se correlacionou com o pH e com a cor. Os parâmetros pH, condutividade e temperatura apresentam correlações significativas com os demais hormônios. Em temperaturas mais elevadas e pH mais alcalino, as concentrações dos hormônios eram maiores. A correlação positiva de CT com os hormônios indicam a presença de efluentes domésticos na água.

Também não foram verificadas correlações significativas das concentrações de hormônios e fármacos com a DBO, que é uma das principais variáveis da qualidade da água, pois é indicativo de efluentes domésticos na água.

A tabela 7 apresenta as correlações para bacia João Goulart. O paracetamol não se correlacionou com nenhuma outra variável da qualidade da água. O PTSA se correlacionou apenas com o ibuprofeno, indicando que as concentrações desse composto foram maiores nos dias mais secos. Durante os períodos secos, a detecção de alguns compostos está diretamente relacionada ao baixo fluxo do rio (TORRES et al., 2015).

O ibuprofeno também se correlacionou positivamente com o nitrato, zinco e com a condutividade, uma vez que uma das fontes dessas variáveis na água é a mesma dos resíduos farmacêuticos. A correlação negativa com a temperatura indica que as concentrações de ibuprofeno foram menores quando as temperaturas foram mais elevadas.

Tabela 7 - Correlação de Pearson entre os parâmetros de qualidade da água, vazão e PTSA com os hormônios e fármacos na bacia João Goulart.

Pearson	17 β - estradiol	Estriol	Estrona	Etisterona	Acetato de Megestrol	Diclo- fenaco	Ibupro- feno	Parace- tamol
OD	-0,637	-0,579	-0,637	-0,612	-0,637	-0,285	-0,139	0,080
Temperatura	0,773	0,470	0,773	0,579	0,773	-0,109	-0,628	0,208
pH	0,487	0,467	0,487	0,485	0,487	0,266	-0,375	-0,246
Condutividade	-0,339	-0,093	-0,339	-0,174	-0,339	0,278	0,553	-0,427
Turbidez	0,255	0,239	0,255	0,250	0,255	0,128	-0,003	-0,393
Cor	-0,272	-0,229	-0,272	-0,249	-0,272	-0,086	0,305	-0,406
CT	-0,055	-0,208	-0,055	-0,164	-0,055	-0,332	-0,067	0,439
EC	-0,631	-0,594	-0,631	-0,622	-0,631	-0,323	0,298	-0,059
DBO	-0,130	0,041	-0,130	-0,013	-0,130	0,260	0,485	-0,334
ST	0,244	0,643	0,244	0,530	0,244	0,951	-0,077	-0,464
SS	-0,551	-0,526	-0,551	-0,547	-0,551	-0,296	-0,225	-0,005
SD	0,266	0,658	0,266	0,548	0,266	0,952	-0,066	-0,457
Nitrato	-0,260	-0,234	-0,260	-0,248	-0,260	-0,111	0,811	0,411
Nitrito	0,702	0,397	0,702	0,505	0,702	-0,169	-0,300	0,413
Fosfato	0,533	0,335	0,533	0,407	0,533	-0,059	-0,005	0,330
Sulfato	0,192	0,395	0,192	0,340	0,192	0,527	0,389	-0,350
Cloreto	-0,005	0,180	-0,005	0,125	-0,005	0,366	0,448	-0,439
Cobre	0,987	0,895	0,987	0,946	0,987	0,437	-0,457	0,129
Zinco	-0,826	-0,815	-0,826	-0,839	-0,826	-0,498	0,671	0,158
Chumbo	0,233	0,527	0,233	0,445	0,233	0,735	0,029	0,212
Níquel	0,784	0,834	0,784	0,838	0,784	0,593	-0,335	0,289
PTSA	-0,183	-0,019	-0,183	-0,072	-0,183	0,213	0,624	-0,021
Vazão	-0,415	-0,409	-0,415	-0,421	-0,415	-0,248	0,017	0,253

Fonte: Autor.

Notas: PTSA: período de tempo seco antecedente à coleta, incluindo precipitações inferiores a 1 mm.

Vale ressaltar que as variações nas concentrações dos hormônios foram devido aos diferentes limites de detecção para esses compostos, mesmo assim optou-se em correlacionar esses parâmetros, pois não se pode negligenciar a presença desses compostos em concentrações menores que os limites de detecção.

Destacam-se as correlações dos hormônios com o OD e a temperatura. Essas correlações eram esperadas, pois baixas concentrações de OD indicam que a qualidade da água do corpo hídrico está prejudicada. Além disso, as fontes de hormônios na água, como o lançamento de esgotos, contribuem para o decaimento do OD e a solubilidade de oxigênio na água é menor em temperaturas mais elevadas.

Foram calculadas as cargas dos hormônios e fármacos lançadas diariamente sobre os corpos hídricos das duas bacias estudadas, conforme mostra a tabela 8. Para os compostos que não foram detectados, as cargas foram calculadas com as concentrações dos limites de detecção de cada composto, com isso, são as cargas máximas que podem ter ocorrido nos cursos hídricos.

As maiores cargas foram verificadas na bacia João Goulart, pois esse corpo hídrico tem maiores vazões do que o rio da bacia Cancela-Tamandaí, apesar de ter apresentado as menores concentrações desses compostos. A variabilidade das cargas encontradas entre as duas bacias hidrográficas podem estar relacionadas aos diferentes padrões de consumo de medicamentos pela população, à existência de rede coletora de esgoto e às diferentes dinâmicas entre as bacias (TORRES et al., 2015).

Na bacia Cancela-Tamandaí, destaca-se o dia 04/05/16, no qual houve o lançamento de aproximadamente 17 gramas de ibuprofeno no curso hídrico. O paracetamol apresentou as maiores cargas lançadas nessa bacia, com 37 gramas no dia 20/01/16, 29 gramas no dia 03/08/16 e com 23 gramas no dia 29/09/16.

Na bacia João Goulart, destaca-se o lançamento de cerca 63 gramas de ibuprofeno no dia 20/06/16, e neste dia, o lançamento de paracetamol no curso hídrico foi de aproximadamente 32 gramas.

O lançamento de hormônios, em ambas as bacias hidrográficas, foi inferior a um grama em todos os dias amostrados. A carga máxima lançada de diclofenaco na bacia João Goulart foi em média $1,2 \text{ g}\cdot\text{d}^{-1}$, e na Cancela-Tamandaí foi, em média, $0,28 \text{ g}\cdot\text{d}^{-1}$.

Tabela 8 – Cargas de hormônios e fármacos nas bacias Cancela-Tamandaí e João Goulart.

Bacia	Coleta	Data	17 β -estradiol (g·d ⁻¹)	Estriol (g·d ⁻¹)	Estrona (g·d ⁻¹)	Etisterona (g·d ⁻¹)	Acetato de megestrol (g·d ⁻¹)	Diclofenaco (g·d ⁻¹)	Ibuprofeno (g·d ⁻¹)	Paracetamol (g·d ⁻¹)
Cancela-Tamandaí	1	23/10/15	0,943	0,943	1,886	0,126	0,126	0,377	3,835	0,754
	2	20/01/16	0,562	0,562	0,562	0,075	0,075	0,225	2,247	37,068
	3	24/02/16	0,943	0,943	0,943	0,126	0,126	0,377	5,846	3,269
	4	15/03/16	0,562	0,562	0,562	0,075	0,075	0,225	3,108	1,198
	5	04/05/16	0,151	0,151	0,075	0,038	0,038	0,377	17,036	5,343
	6	20/06/16	0,090	0,090	0,045	0,022	0,022	0,225	8,275	13,404
	7	03/08/16	0,090	0,090	0,045	0,198	0,022	0,225	6,215	29,018
	8	08/09/16	0,151	0,151	0,075	0,038	0,038	0,377	5,972	0,038
	9	29/09/16	0,090	0,090	0,045	0,022	0,022	0,225	4,568	23,064
	10	24/11/16	0,090	0,090	0,045	0,022	0,022	0,225	3,520	2,022
	Média		0,367	0,367	0,428	0,074	0,057	0,286	6,062	11,518
João Goulart	1	09/09/15	0,634	1,268	0,634	0,127	0,085	0,634	0,634	0,085
	2	20/01/16	0,475	0,475	0,475	0,063	0,063	0,190	0,634	0,634
	3	24/02/16	2,870	2,870	2,870	0,383	0,383	1,148	7,271	24,682
	4	15/03/16	1,567	1,567	1,567	0,209	0,209	0,627	3,135	3,866
	5	04/05/16	0,863	0,863	0,432	0,216	0,216	2,158	17,985	35,609
	6	20/06/16	0,863	0,863	0,432	0,216	0,216	2,158	62,946	31,653
	7	03/08/16	0,171	0,171	0,086	0,043	0,043	0,428	6,990	0,043
	8	08/09/16	1,762	1,762	0,881	0,441	0,441	4,406	0,441	10,281
	9	29/09/16	0,151	0,151	0,075	0,038	0,038	0,377	3,456	1,194
	10	24/11/16	0,127	0,127	0,063	0,032	0,032	0,317	1,744	0,898
	Média		0,948	1,012	0,752	0,177	0,172	1,244	10,523	10,894

Fonte: Autor.

A fim de melhor compreender a dimensão das cargas dos fármacos e hormônios lançadas nos corpos hídricos, as cargas diárias desses medicamentos foram divididas pelas concentrações dos medicamentos que são comercializados na forma de comprimidos revestidos. Com isso foi possível obter o número de comprimidos equivalente à carga lançada diariamente no corpo hídrico, conforme mostra a tabela 9.

Tabela 9 – Número de comprimidos equivalentes à carga lançada diariamente nas bacias Cancela-Tamandaí e João Goulart.

Bacia	Coleta	Data	Ibuprofeno	Paracetamol	Diclofenaco	Acetato de megestrol
Cancela-Tamandaí	1	23/10/2015	19,2	1,0	< 7,5	< 3,1
	2	20/01/2016	11,2	49,4	< 4,5	< 1,9
	3	24/02/2016	29,2	4,4	< 7,5	< 3,1
	4	15/03/2016	15,5	1,6	< 4,5	< 1,9
	5	04/05/2016	85,2	7,1	< 7,5	< 0,9
	6	20/06/2016	41,4	17,9	< 4,5	< 0,6
	7	03/08/2016	31,1	38,7	< 4,5	< 0,6
	8	08/09/2016	29,9	< 0,1	< 7,5	< 0,9
	9	29/09/2016	22,8	30,8	< 4,5	< 0,6
	10	24/11/2016	17,6	2,7	< 4,5	< 0,6
	Média		30,3	15,4	5,7	1,4
João Goulart	1	09/09/2015	< 3,2	< 0,1	< 12,7	< 2,1
	2	20/01/2016	3,2	0,8	< 3,8	< 1,6
	3	24/02/2016	36,4	32,9	< 23,0	< 9,6
	4	15/03/2016	15,7	5,2	< 12,5	< 5,2
	5	04/05/2016	89,9	47,5	< 43,2	< 5,4
	6	20/06/2016	314,7	42,2	< 43,2	< 5,4
	7	03/08/2016	34,9	< 0,1	< 8,6	< 1,1
	8	08/09/2016	< 2,2	13,7	< 88,1	< 11,0
	9	29/09/2016	17,3	1,6	< 7,5	< 0,9
	10	24/11/2016	8,7	1,2	< 6,3	< 0,8
	Média		52,6	14,5	24,9	4,3

Fonte: Autor.

Notas: Concentrações comparadas aos produtos comerciais na forma de comprimidos revestidos - Ibuprofeno: 200 mg; paracetamol: 750 mg; diclofenaco: 50 mg; acetato de megestrol: 40 mg.

Dentre o grupo dos anti-inflamatórios, foram lançados em média por dia 30 comprimidos de ibuprofeno, 15 comprimidos de paracetamol e aproximadamente 6 comprimidos de diclofenaco no curso hídrico da bacia Cancela-Tamandaí. Na coleta 5, no dia 04/05/2016, foi lançada uma carga diária equivalente a 85 comprimidos de

ibuprofeno. Já a maior carga de paracetamol foi lançada no dia 20/01/2016, com um equivalente de aproximadamente 50 comprimidos.

A concentração de diclofenaco nas amostras coletadas nunca foi superior aos limites de detecção do método. Porém é errôneo afirmar que esse composto estava completamente ausente nas amostras analisadas. A carga lançada diariamente equivaleu a, no máximo, 4,5 ou 7,5 comprimidos de diclofenaco na bacia Cancela-Tamandaí.

O acetato de megestrol é comercializado em duas concentrações usuais, 40 e 160 mg. Para fins de equivalência, utilizou-se o medicamento de menor concentração. Diariamente, foi encontrado, no máximo, um comprimido e meio deste medicamento hormonal no curso hídrico da bacia Cancela-Tamandaí. A maior carga lançada foi o equivalente a, no máximo, 3 comprimidos, no dia 24/02/2016.

Ao apresentar a carga desses fármacos na forma equivalente ao número de comprimidos, fica mais clara a percepção do grau de comprometimento da qualidade das águas superficiais dessas bacias hidrográficas. A disposição inadequada dos medicamentos não utilizados e o lançamento de efluentes na sua forma bruta foram os responsáveis pelas altas concentrações e cargas de fármacos encontradas. Aukidy et al. (2012) atribuem as altas concentrações de fármacos nos cursos hídricos ao elevado consumo desse medicamento por parte da população e a ausência/ineficácia do tratamento dos efluentes sanitários.

4.4 CONCLUSÃO

Os contaminantes emergentes estão presentes na composição de produtos farmacêuticos, de higiene, cuidado pessoal e diversos produtos de uso cotidiano. Após seu uso, os destinos finais destes contaminantes são os resíduos sólidos e os efluentes domésticos. A presença destes poluentes emergentes podem apresentar efeitos adversos ao meio ambiente, principalmente em relação ao desequilíbrio ambiental e distúrbios metabólicos nos seres vivos que habitam os corpos hídricos contaminados.

Diante disso, foi analisada a qualidade da água e a presença de resíduos farmacêuticos e hormonais em dois corpos hídricos urbanos do município de Santa Maria, RS. As duas bacias hidrográficas estudadas apresentaram a qualidade da água bastante comprometida. A bacia Cancela-Tamandaí apresentou concentração

média de OD de $2,54 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, enquanto que a bacia João Goulart apresentou concentração média de $5,19 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$.

A bacia Cancela-Tamandaí é a mais impactada em relação à matéria orgânica e às bactérias de origem fecal. As cargas médias de DBO, CT, EC foram $82,66 \text{ Kg}\cdot\text{d}^{-1}$; $4,13\text{E}+09$ e $3,07\text{E}+08 \text{ NMP}\cdot\text{d}^{-1}$, respectivamente. A bacia João Goulart é a mais impactada em relação à erosão e transporte de sólidos, onde as cargas médias de ST, SS e SD foram $3.218,22$; $210,01$ e $3,008,18 \text{ Kg}\cdot\text{d}^{-1}$, respectivamente.

Em relação aos nutrientes, as cargas de nitrato, nitrito, sulfato e cloreto foram maiores na bacia João Goulart, com médias de $130,40$; $7,05$; $138,39$ e $215,43 \text{ Kg}\cdot\text{d}^{-1}$, respectivamente. Já o fosfato foi maior na bacia Cancela-Tamandaí, com média de $14,07 \text{ Kg}\cdot\text{d}^{-1}$, enquanto que a média desse nutriente na João Goulart foi de $5,79 \text{ Kg}\cdot\text{d}^{-1}$.

As maiores cargas de metais foram encontradas na bacia João Goulart. A carga média de zinco nessa bacia foi $704,57 \text{ g}\cdot\text{d}^{-1}$, enquanto que na bacia Cancela-Tamandaí a carga média foi $126,94 \text{ g}\cdot\text{d}^{-1}$. Os metais cobre, níquel e chumbo nunca foram detectados nas dez amostragens realizadas nas duas bacias hidrográficas.

Quanto aos resíduos hormonais, em ambas as bacias hidrográficas, as concentrações de 17β -estradiol, estriol, estrona e acetato de megestrol nunca foram superiores aos limites de detecção do método empregado. O fármaco diclofenaco também não foi detectado em nenhuma das dez amostragens realizadas nas duas bacias. Possivelmente esses compostos não foram detectados devido ao alto limite de detecção do método empregado.

O hormônio etisterona foi detectado em apenas uma amostragem na bacia Cancela-Tamandaí, onde a concentração desse composto foi de $0,053 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ na coleta realizada no dia 03/08/16. Na bacia João Goulart, as concentrações de etisterona sempre ficaram abaixo do limite de detecção, que variou de $0,006$; $0,02$ a $0,03 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$.

Os anti-inflamatórios ibuprofeno e paracetamol foram frequentemente detectados em ambas as bacias analisadas. A presença recorrente desses compostos nas águas dessas bacias indica o grau de comprometimento da qualidade da água desses corpos hídricos. Na bacia João Goulart, o ibuprofeno ficou abaixo do limite de detecção em apenas duas amostragens, com concentrações abaixo de $0,15$ e de $0,006 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$. A maior concentração deste composto foi de $1,75 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ e a concentração média de ibuprofeno na João Goulart foi de $0,51 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$. O

paracetamol também não foi detectado em duas amostragens na bacia João Goulart, com concentrações abaixo de 0,02 e de 0,006 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$. A máxima concentração verificada foi 1,3 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ e a concentração média de paracetamol foi de 0,4 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$.

Na bacia Cancela-Tamandaí, o fármaco ibuprofeno foi detectado em todas as amostragens. A média desse composto foi de 1,26 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, e a concentração máxima obtida foi 2,71 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$. O paracetamol não foi detectado em apenas uma amostragem, com concentração abaixo de 0,006 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$. A máxima concentração desse composto foi 9,9 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ e a concentração média de paracetamol nessa bacia foi aproximadamente 3,0 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$.

A correlação de Pearson resultou em correlações fortes entre o paracetamol, o período de tempo seco e a vazão na bacia Cancela-Tamandaí. Na bacia João Goulart, foi forte a correlação entre o ibuprofeno e o período de tempo seco. Essas correlações indicam que as concentrações desses compostos eram maiores em dias secos.

As maiores cargas de hormônios e fármacos foram verificadas na bacia João Goulart, na qual foram lançados no corpo hídrico, em média por dia, o equivalente a 52 comprimidos de ibuprofeno, 14,5 comprimidos de paracetamol, 25 de diclofenaco e 4 de acetado de megestrol. Na bacia Cancela-Tamandaí foram lançados, em média por dia, o equivalente a 30 comprimidos de ibuprofeno, 15 de paracetamol, 6 de diclofenaco e 1,4 de acetado de megestrol.

O descaso por parte da população, ao dispor os medicamentos não utilizados e/ou vencidos incorretamente, e por parte dos órgãos governamentais, ao não proporcionarem políticas sustentáveis, contribuem com o decaimento da qualidade da água nas bacias Cancela-Tamandaí e João Goulart.

É necessário que sejam tomadas medidas mitigadoras no sentido de tentar recuperar a qualidade das águas dos rios destas bacias hidrográficas, implementando e aumentando a rede coletora de esgotos e investindo em estações de tratamento, a fim de evitar a entrada de esgotos clandestinos dentro dos rios, com altas concentrações de matéria orgânica, nutrientes e outros compostos poluentes. Além disso, os serviços de coleta de resíduos sólidos devem abranger toda a população, que por sua vez, carece ser contemplada com atividades de educação ambiental.

4.5 REFERÊNCIAS

ALONSO, R. G.; FERRERA, Z. S.; RODRÍGUEZ, J. J. S. Simultaneous Determination of Hormonal Residues in Treated Waters Using Ultrahigh Performance Liquid Chromatography-Tandem Mass Spectrometry. **Journal Of Analytical Methods In Chemistry**, v. 2013, p.1-8, 2013.

APHA, AWWA, WEF. **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**. 20a ed., Public Health Association Inc., New York, 1998.

AUKIDY, M. A.; VERLICCHI, P.; JELIC, A.; PETROVIC, M.; BARCELO, D. Monitoring release of pharmaceutical compounds: Occurrence and environmental risk assessment of two WWTP effluents and their receiving bodies in the Po Valley, Italy. **Science Of The Total Environment**, v. 438, p.15-25, nov. 2012.

BRASIL. Ministério das Cidades. Secretaria Nacional de Saneamento Ambiental – SNSA. Sistema Nacional de Informações sobre Saneamento: **Diagnóstico dos Serviços de Água e Esgotos** – 2014. Brasília: SNSA/MCIDADES, 2016. 212 p.

BUSER, H. R.; MULLER, M. D.; THEOBALD, N. Occurrence of the pharmaceutical drug, clofibric acid and the herbicide mecoprop in various Swiss lakes and in the North Sea. **Environ Sci Technol**, v. 32, p.188–192, 1998.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE - CONAMA. 2005. **Resolução Conama no 357**. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/>> Acesso em 29/11/2016.

FILBY, Amy L. et al. Health Impacts of Estrogens in the Environment, Considering Complex Mixture Effects. **Environ Health Perspect**, v. 115, n. 12, p.1704-1710, 30 ago. 2007.

HEBERER, T. Occurrence, fate, and removal of pharmaceutical residues in the aquatic environment: a review of recent research data. **Toxicology Letters**, v. 131, p-5-17, 2002.

HERNANDO, M. D.; MEZCUA, M.; ALBA, A. R. F.; BARCELÓ, D. Environmental risk assessment of pharmaceutical residues in wastewater effluents, surface waters and sediments. **Talanta**, v. 69, n. 2, p.334-342, 2006.

IBGE – Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. **Atlas do Censo Demográfico 2010**. Rio de Janeiro, Brasil.

KRAMER, R. D.; MIZUKAWA, A.; IDE, A. H.; MARCANTE, L. O.; SANTOS, M. M.; AZEVEDO, J. C. R. Determinação de anti-inflamatórios na água e sedimento e suas relações com a qualidade da água na bacia do Alto Iguaçu, Curitiba-PR. **Revista Brasileira de Recursos Hídricos**, v. 20, n. 3, p. 657 –667, jul./set. 2015

JARDIM, W. F.; MONTAGNER, C. C.; PESCARA, I. C.; UMBUZEIRO, G. A.; BERGAMASCO, A. M. D. D.; ELDRIDGE, M. L.; SODRÉ, F. F. An integrated approach to evaluate emerging contaminants in drinking water. **Separation and Purification Technology**, v. 84, p. 3-8, 2012.

JONES, O. A. H.; VOULVOULIS, N.; LESTER, J. N. Aquatic environmental assessment of the top 25 English prescription pharmaceuticals. **Water Research**, v.36, p.5013-5022, 2002.

LARSSON, D G. J.; ERICI, M. A.; PARKKONEM, J.; PETTERSSON, M.; BERG, A. H.; OLSSON, P. E.; FÖRLIN, L. Ethinyloestradiol — an undesired fish contraceptive? **Aquatic Toxicology**, v. 45, n. 2-3, p.91-97, abr. 1999.

LAURIDSEN, F. S.; BIRKVED, M.; HANSEN, L. P.; LÜTZHOFT, H.; SORENSEN, B. H. Environmental risk assessment of human pharmaceuticals in Denmark after normal therapeutic use. **Chemosphere**, v. 40, p.783-793, 2000.

MONTAGNER, C. C.; JARDIM, W. F. Spatial and Seasonal Variations of Pharmaceuticals and Endocrine Disruptors in the Atibaia River, São Paulo State (Brazil). **J. Braz. Chem. Soc.**, v. 22, n. 8, p.1452-1462, 2011.

MULROY, A. Monitoring and analysis of water and wastes. **Water Environmental & Technology**, v.13, n. 2, p. 32-36, 2001.

OSAWA, R.A.; IDE, A. H.; SAMPAIO, N. M. F. M.; AZEVEDO, J. C. R. Determinação de fármacos anti-hipertensivos em águas superficiais na região metropolitana de Curitiba. **Revista Brasileira de Recursos Hídricos**, v. 20, n. 4, Porto Alegre, out./dez. 2015, p. 1039 – 1050.

PATROLECCO, L.; CAPRI, S.; ADEMOLLO, N. Occurrence of selected pharmaceuticals in the principal sewage treatment plants in Rome (Italy) and in the receiving surface waters. **Environmental Science And Pollution Research**, v. 22, n. 8, p.5864-5876, 2014.

SANTOS, M. M.; BREHM, F. A.; FILIPPE, T. C.; KNAPIK, H. G.; AZEVEDO, J. C. R. Occurrence and risk assessment of parabens and triclosan in surface waters of southern Brazil: a problem of emerging compounds in an emerging country. **Brazilian Journal of water resources**, v. 21, n. 3, p.603-617, set. 2016.

SANTOS, S. A. **Carga poluidora difusa na água e nos sedimentos de sub-bacia do arroio Cadena-Santa Maria/RS**. 2014. 176 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil)-Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 2014.

SANTOS, S. A.; GASTALDINI, M. C. C. An assessment of quality of stormwater in a subtropical urban watershed. **Environ Earth Sci**, v. 75, n. 5, p.379-394, 23 fev. 2016.

SEMA - RS. **Bacia hidrográfica dos rios Vacacaí - Vacacaí Mirim**. Disponível em:http://www.sema.rs.gov.br/conteudo.asp?cod_menu=56&cod_conteudo=6120 >. Acesso em: 04 abr. 2016.

SILVA, C. G. A.; COLLINS, C. H. Aplicação de cromatografia líquida de alta eficiência para o estudo de poluentes orgânicos emergentes. **Química Nova**, v. 34, n. 4, p 665-676, 2011.

SODRÉ, F. F.; LOCATELLI, M. A. F.; JARDIM, W. F. Occurrence of Emerging Contaminants in Brazilian Drinking Waters: A Sewage-To-Tap Issue. **Water Air Soil Pollut**, v. 206, n. 1-4, p.57-67, 2009.

TAMSCHICK, S.; KOSCISTY, B. R.; OGIELSKA, M.; LEHMANN, S.; LYMBERAKIS, P.; HOFFMANN, F.; LUTZ, I.; LOAS, W.; STÖCK, M. Sex reversal assessments reveal different vulnerability to endocrine disruption between deeply diverged anuran lineages. **Scientific Reports**, v. 6, p.23825-23833, 31 mar. 2016. Nature Publishing Group.

TEIXEIRA, L. C. **Caracterização hidrossedimentométrica de uma pequena bacia hidrográfica e balanço sedimentométrico no reservatório do Vacacaí Mirim**. 2015. 160 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental)-Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 2015.

TERNES, T. A.; STUMPF, M.; MUELLER, J.; HABERER, K.; WILKEN, R. D.; SERVOS, M. Behavior and occurrence of estrogens in municipal sewage treatment plants - I. Investigations in Germany, Canada and Brazil. **The Science of the Total Environment**, v. 225, p.81-90, 1999.

TORRES, N. H.; AGUIAR, M. M.; FERREIRA, L. F. R.; AMÉRICO, J. H. P.; MACHADO, A. M.; CAVALCANTI, E. B.; TORNISIELO, V. L. Detection of hormones in surface and drinking water in Brazil by LC-ESI-MS/MS and ecotoxicological assessment with *Daphnia magna*. **Environmental Monitoring And Assessment**, v. 187, n. 6, p.379-392, 2015.

YU, Y.; WU, L. Analysis of endocrine disrupting compounds, pharmaceuticals and personal care products in sewage sludge by gas chromatography–mass spectrometry. **Talanta**, v. 89, p.258-263, jan. 2012.

5 DISCUSSÃO

A bacia hidrográfica dos rios Vacacaí e Vacacaí Mirim é fundamental para o atendimento das necessidades hídricas da população da região central do estado do Rio Grande do Sul. Parte do abastecimento público dessa região é feita com o recurso dessa bacia, além do uso para manutenção das atividades agrícolas.

Frente a isso, esse estudo teve como objetivo geral avaliar a qualidade da água da bacia hidrográfica dos rios Vacacaí e Vacacaí Mirim. Três artigos foram apresentados ao longo desse estudo, destacando a problemática da qualidade da água superficial com diferentes enfoques.

A qualidade da água da bacia hidrográfica dos rios Vacacaí e Vacacaí Mirim encontra-se bastante comprometida, principalmente devido ao desenvolvimento das atividades antrópicas, como a urbanização e uso do solo para a agropecuária.

Essas atividades contribuem para o decaimento da qualidade da água de diversas formas. Juntamente com a urbanização, surge a problemática da impermeabilização do solo, favorecendo o aumento do escoamento superficial. Como apresentado no artigo 1, o escoamento carrega elevadas cargas de poluentes que estavam depositados ao longo da bacia.

O crescimento das cidades nem sempre é acompanhado por práticas sustentáveis. Serviços básicos de saneamento são ineficientes, onde grande parte dos efluentes domésticos é lançada na rede de drenagem ou diretamente sobre o curso hídrico. A ineficiência nos serviços de coleta de resíduos sólidos também favorece a degradação da qualidade da água, pois muitas vezes o corpo hídrico acaba sendo o receptor final desses resíduos.

As atividades agropecuárias também contribuem com a piora na qualidade da água, principalmente quando não há um manejo sustentável do solo. A erosão, através do transporte de grandes quantidades de solo e nutrientes, além de outros poluentes como os fertilizantes e defensivos agrícolas, acaba tendo como destino o curso hídrico.

De fato, as atividades antrópicas relatadas acima contribuíram com a baixa qualidade da água nos rios da bacia Vacacaí e Vacacaí Mirim. Como visto ao longo desse estudo, o escoamento superficial transportou para o curso hídrico da sub-bacia João Goulart, pertencente à Vacacaí Mirim, grandes cargas de poluentes, ressaltando a importância do controle das fontes difusas de poluição.

Ao comparar as sub-bacias com diferentes usos e ocupações do solo, foi possível afirmar que as atividades geradas pela urbanização impactam negativamente a qualidade da água, pois as sub-bacias com maiores percentuais de áreas impermeáveis foram as mais degradadas. As atividades agropastoris também são importantes fontes poluidoras, entretanto, as sub-bacias em que havia esse tipo de atividade também apresentaram o maior percentual de mata nativa, fazendo com que essas sub-bacias fossem as menos impactadas.

As atividades antrópicas são responsáveis pela presença de contaminantes emergentes na água superficial. As duas sub-bacias urbanas estudadas aqui, estão contaminadas com resíduos farmacêuticos. Essa contaminação se deve ao uso descontrolado de medicamentos, à disposição inadequada de medicamentos vencidos e /ou não utilizados, e ao lançamento de efluentes domésticos não tratados nos corpos hídricos.

6 CONCLUSÃO

Ao longo do desenvolvimento desse estudo, constatou-se que a qualidade da água da bacia hidrográfica dos rios Vacacaí – Vacacaí Mirim encontra-se bastante comprometida. Além disso, os diferentes usos e ocupações do solo e a presença de contaminantes emergentes nesses corpos hídricos contribuem para a degradação da qualidade da água.

As fontes de poluição difusa foram avaliadas através do escoamento superficial, sobretudo sobre o seu impacto na qualidade da água da bacia João Goulart, pertencente à bacia do rio Vacacaí Mirim, localizado em Santa Maria, RS. Foi amostrado o escoamento superficial gerado por cinco eventos de precipitação, além da qualidade da água do rio em tempo seco, e com isso foi gerada a concentração média do evento (CME) para as variáveis da qualidade da água.

A CME média para a variável DBO foi $51,3 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, sendo que o limite estabelecido para a classe 2 da Resolução CONAMA 357/2005 é de apenas $5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. A CME média de sólidos totais foi de $321,4 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ e para o nitrato foi $9,6 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. Além disso, foram quantificadas as massas transportadas nos eventos monitorados. As massas transportadas dos poluentes analisados foram maiores quanto maior era a precipitação, o volume precipitado e o volume escoado na bacia hidrográfica João Goulart.

Com as CME geradas na bacia João Goulart, e com as CME calculadas em estudos anteriores na bacia Vacacaí Mirim, foram realizadas análises estatísticas para avaliar a variabilidade da poluição difusa em relação ao uso e ocupação do solo na bacia Vacacaí Mirim. Foram analisadas estatisticamente as sub-bacias João Goulart, Rancho do Amaral, Alto da Colina, Menino Deus II e Menino Deus IV. A análise de agrupamento permitiu identificar as similaridades entre as sub-bacias estudadas, e a análise de componentes principais permitiu identificar as principais variáveis que caracterizam a qualidade da água em cada sub-bacia da bacia Vacacaí Mirim.

O uso e ocupação do solo das sub-bacias foram determinantes para a formação dos grupos na análise de agrupamentos, sendo que as bacias onde predominam a mata nativa e características rurais formaram um grupo, a sub-bacia com características de solo mistas formou outro grupo, e a sub-bacia com maior percentual de impermeabilização gerou o terceiro grupo.

A ACP resultou que a variável DBO foi importante na caracterização da qualidade da água de todas as sub-bacias. As variáveis CT e *E.coli* também foram importantes, assim como ST, nitrogênio e fósforo, que contribuíram com a caracterização da qualidade da água na maioria das sub-bacias.

Além disso, foi investigada a presença de resíduos farmacêuticos e hormonais em dois corpos hídricos urbanos da bacia hidrográfica Vacacaí – Vacacaí Mirim. Foram realizadas dez amostragens da água das bacias Cancela-Tamandaí e João Goulart. Com essas amostragens, foi possível verificar a presença de contaminantes emergentes nos rios urbanos do município de Santa Maria, RS. O hormônio estisterona foi detectado em apenas uma amostragem na bacia Cancela-Tamandaí, e em nenhuma amostragem na João Goulart. Os demais hormônios 17 β -estradiol, estriol, estrona e acetato de megestrol nunca foram detectados nas bacias estudadas.

Dentre os fármacos, anti-inflamatórios ibuprofeno e paracetamol foram frequentemente detectados em ambas as bacias, ao contrário do diclofenaco, que nunca foi detectado. Foi lançado, em média diária, o equivalente a 52 comprimidos de ibuprofeno e 14,5 comprimidos de paracetamol no curso hídrico da bacia João Goulart. No curso hídrico da bacia Cancela-Tamandaí, foi lançado, em média por dia, o equivalente a 30 comprimidos de ibuprofeno e 15 de paracetamol.

Para que a qualidade da água desses corpos hídricos não decaia cada vez mais, são necessárias medidas que minimizem o impacto negativo das ações antrópicas sobre a qualidade da água. Além disso, devem ser tomadas medidas mitigadoras para tentar recuperar a qualidade das águas dos rios destas bacias hidrográficas. Ações de investimento em coleta e tratamento de efluentes domésticos, resíduos sólidos e práticas de educação ambiental voltada à população devem ser prioridades no planejamento da bacia hidrográfica dos rios Vacacaí e Vacacaí Mirim.

REFERÊNCIAS

- BELKHIRI, L.; NARANY, T. H. Using Multivariate Statistical Analysis, Geostatistical Techniques and Structural Equation Modeling to Identify Spatial Variability of Groundwater Quality. **Water Resour Manage**. V. 29, p. 2073-2089, 2015.
- KRAMER, R. D.; MIZUKAWA, A.; IDE, A. H.; MARCANTE, L. O.; SANTOS, M. M.; AZEVEDO, J. C. R. Determinação de anti-inflamatórios na água e sedimento e suas relações com a qualidade da água na bacia do Alto Iguaçu, Curitiba-PR. **Revista Brasileira de Recursos Hídricos**, v. 20, n. 3, p. 657 –667, jul./set. 2015
- MONTAGNER, C. C.; JARDIM, W. F. Spatial and Seasonal Variations of Pharmaceuticals and Endocrine Disruptors in the Atibaia River, São Paulo State (Brazil). **J. Braz. Chem. Soc.**, v. 22, n. 8, p.1452-1462, 2011.
- NOVOTNY, V. **Water quality: Diffuse pollution and watershed management**. 2. ed. Wiley: Hoboken, 2003. 864 p.
- OSAWA, R.A; IDE, A. H.; SAMPAIO, N. M. F. M.; AZEVEDO, J. C. R. Determinação de fármacos anti-hipertensivos em águas superficiais na região metropolitana de Curitiba. **Revista Brasileira de Recursos Hídricos**, v. 20, n. 4, Porto Alegre, out./dez. 2015, p. 1039 – 1050.
- SANTOS, M. M.; BREHM, F. A.; FILIPPE, T. C.; KNAPIK, H. G.; AZEVEDO, J. C. R. Occurrence and risk assessment of parabens and triclosan in surface waters of southern Brazil: a problem of emerging compounds in an emerging country. **Brazilian Journal of water resources**, v. 21, n. 3, p.603-617, set. 2016.
- SODRÉ, F. F.; LOCATELLI, M. A. F.; JARDIM, W. F. Occurrence of Emerging Contaminants in Brazilian Drinking Waters: A Sewage-To-Tap Issue. **Water Air Soil Pollut**, v. 206, n. 1-4, p.57-67, 2009.
- TORRES, N. H.; AGUIAR, M. M.; FERREIRA, L. F. R.; AMÉRICO, J. H. P.; MACHADO, A. M.; CAVALCANTI, E. B.; TORNISIELO, V. L. Detection of hormones in surface and drinking water in Brazil by LC-ESI-MS/MS and ecotoxicological assessment with *Daphnia magna*. **Environmental Monitoring And Assessment**, v. 187, n. 6, p.379-392, 2015.
- TRINDADE, A. L. C. **Aplicação de técnicas estatísticas para avaliação de dados de monitoramento de qualidade das águas superficiais da porção mineira da bacia do rio São Francisco**. 2013. 165 p. Dissertação (Mestrado em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos)-Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2013.

7 APÊNDICE A - DADOS DE QUALIDADE DA ÁGUA DOS CINCO EVENTOS MONITORADOS NA BACIA JOÃO GOULART.

Data do evento	14 de abril de 2015			23 de maio de 2015				04 de agosto de 2015			
	Pré	ANA	Pós	Pré	ANA1	ANA2	Pós	Pré	ANA1	ANA2	Pós
pH	7,5	7,1	7,0	7,4	7,5	7,4	7,2	7,1	7,2	7,3	7,3
OD (mg·L⁻¹)	4,35	-	4,35	2,69	-	-	2,20	4,80	-	-	8,05
Temperatura	20,7	-	20,8	20,7	-	-	19,5	15,5	-	-	14,0
Turbidez	10,0	45,0	11,0	12,0	47,9	35,9	17,5	9,0	48,8	36,3	17,0
Cor	158,0	432,0	121,0	99,0	384,8	411,2	192,0	91,4	> 500	409,8	173,0
Condutividade	303,0	224,0	165,0	289,0	306,1	303,7	256,0	463,2	130,4	136,6	1150,0
CT (NMP·100mL⁻¹)	3,73E+04	3,11E+06	6,91E+05	9,01E+04	1,13E+06	1,04E+06	1,59E+06	2,66E+04	2,06E+05	5,82E+04	1,48E+04
E. coli (NMP·100mL⁻¹)	4,10E+03	9,78E+04	6,45E+04	2,19E+04	9,28E+04	4,61E+04	7,87E+04	7,35E+03	1,55E+06	1,06E+05	9,15E+03
DBO (mg·L⁻¹)	52	110	45	70	26	23	21	42	25	24	34
DQO (mg·L⁻¹)	103	168	87	147	153	154	47	75	68	52	88
ST (mg·L⁻¹)	161	368	116	219	317	270	119	87	288	169	250
SS (mg·L⁻¹)	7	224	14	13	85	65	5	12	198	14	8
SD (mg·L⁻¹)	154	144	102	206	232	205	114	75	90	155	242
Nitrito (mg·L⁻¹)	0,61	0,19	0,88	0,16	0,01	0,01	0,01	0,01	-	0,11	0,10
Nitrato (mg·L⁻¹)	4,26	7,75	4,30	25,49	15,86	39,85	26,63	5,60	-	9,02	5,86
Sulfato (mg·L⁻¹)	10,95	8,54	9,90	11,48	11,90	11,28	12,74	6,10	-	13,11	5,89
Fosfato (mg·L⁻¹)	0,01	0,10	0,01	0,69	1,02	1,02	0,40	0,48	-	0,80	0,35
Cloreto (mg·L⁻¹)	20,92	12,58	9,95	22,12	20,74	20,76	14,43	8,90	-	10,90	5,01
Cobre (mg·L⁻¹)	0,02000	0,00550	0,02000	0,00500	0,01607	0,00706	0,00500	0,00500	0,03150	0,00885	0,00500
Níquel (mg·L⁻¹)	0,01000	0,01000	0,01000	0,02000	0,02000	0,02000	0,02000	0,02000	0,02000	0,02000	0,02000
Zinco (mg·L⁻¹)	0,02800	0,00500	0,55800	0,00500	0,00500	0,00785	0,00825	0,00537	0,05116	0,00814	0,00551
Chumbo (mg·L⁻¹)	0,02000	0,02000	0,02000	0,03000	0,03000	0,03000	0,03000	0,03000	0,03000	0,03000	0,03000

Data do evento	18 de agosto de 2015			17 de setembro de 2015		
	Pré	ANA	Pós	Pré	ANA	Pós
Amostra						
pH	7,2	4,9	7,2	7,4	6,9	6,9
OD (mg·L ⁻¹)	2,74	-	6,48	3,80	-	4,35
Temperatura	19,5	-	17,2	15,8	-	16,5
Turbidez	9,0	27,1	11,0	8,0	32,0	12,0
Cor	102,6	338,5	116,7	85,8	> 500	136,8
Condutividade	704,4	327,3	112,6	402	193,3	278,4
CT (NMP·100mL ⁻¹)	4,00E+03	7,86E+04	1,55E+04	6,45E+03	5,70E+04	2,98E+05
E. coli (NMP·100mL ⁻¹)	6,20E+03	2,18E+04	7,20E+03	7,50E+02	1,48E+04	3,05E+04
DBO (mg·L ⁻¹)	21	67	19	13	55	31
DQO (mg·L ⁻¹)	40	118	42	26	90	57
ST (mg·L ⁻¹)	357	293	95	433	410	222
SS (mg·L ⁻¹)	0	42	8	3	330	5
SD (mg·L ⁻¹)	357	251	87	430	80	217
Nitrito (mg·L ⁻¹)	0,01	0,01	0,01	0,22	0,19	0,44
Nitrato (mg·L ⁻¹)	3,05	6,05	4,18	3,23	9,46	2,86
Sulfato (mg·L ⁻¹)	10,88	10,90	5,54	14,25	14,72	16,91
Fosfato (mg·L ⁻¹)	0,61	0,74	0,24	0,34	0,49	0,28
Cloreto (mg·L ⁻¹)	15,41	15,22	4,90	22,01	9,70	17,71
Cobre (mg·L ⁻¹)	0,00500	0,04050	0,00500	0,00500	0,02831	0,00500
Níquel (mg·L ⁻¹)	0,02000	0,02000	0,02000	0,02000	0,02000	0,02000
Zinco (mg·L ⁻¹)	0,00783	0,00500	0,00500	6,58000	0,02352	7,25000
Chumbo (mg·L ⁻¹)	0,03000	0,03000	0,03000	0,03000	0,03000	0,03000

8 APÊNDICE B - DADOS DE QUALIDADE DA ÁGUA E VAZÃO COLETADOS DURANTE O PERÍODO ESTUDADO NA BACIA CANCELA-TAMANDAÍ.

Campanha	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Data	23/10/2015	20/01/2016	24/02/2016	15/03/2016	04/05/2016	20/06/2016	03/08/2016	08/09/2016	29/09/2016	24/11/2016
Vazão (m ³ ·s ⁻¹)	0,07276	0,04334	0,07276	0,04334	0,07276	0,04334	0,04334	0,07276	0,04334	0,04334
Oxigênio dissolvido (mg·L ⁻¹)	5,82	1,22	2,06	1,72	3,25	2,05	2,38	4,3	1,45	1,12
Temperatura (°C)	14,5	19,8	17	19,8	15,4	11,4	13,6	14,4	15,7	-
pH	7,814	7,739	7,693	7,616	6,86	6,77	8,3	6,85	7,48	7,05
Condutividade (µS·cm ⁻¹)	313	260	391	377	375	641	532	468	598	670
Turbidez (UNT)	14	11	5,91	8,41	0,02	10,5	7,23	9,22	12,7	12,3
Cor (uC)	141	113	75	87	80	122	241,1	94	122	116
Coliformes totais (NMP·100mL ⁻¹)	-	1,30E+06	3,11E+06	7,23E+05	9,32E+04	7,33E+04	1,30E+06	4,81E+05	1,68E+05	1,92E+05
<i>Escherichia coli</i> (NMP·100mL ⁻¹)	-	6,04E+04	6,34E+04	4,38E+04	1,04E+04	1,01E+04	7,59E+04	2,07E+05	2,70E+04	4,92E+04
DBO (mg·L ⁻¹)	21	16	13	14	10	25	22	19	21	17
Sólidos totais (mg·L ⁻¹)	232	230	211	203	224	227	261	275	195,5	270
Sólidos suspensos (mg·L ⁻¹)	34	8	3	10	11	17,75	9,5	10,25	1,5	7,75
Sólidos dissolvidos (mg·L ⁻¹)	198	222	208	193	213	209,25	251,5	264,75	194	262,25
Nitrato (mg·L ⁻¹)	4,95	0,8	0,97	0,9	1,72	0,61	0,73	3,87	0,99	1,07
Nitrito (mg·L ⁻¹)	0,73	< 0,1	0,23	0,16	0,43	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1
Fosfato (mg·L ⁻¹)	1,03	3,9	2,97	3,31	2,29	4,31	3,71	0,94	5,82	4,39
Sulfato (mg·L ⁻¹)	14,35	14,26	14,36	14,63	13,79	14,8	12,64	14,15	12,42	14,13

Cloreto (mg·L ⁻¹)	11,4	20,15	19,63	20,72	19,64	26,06	25,67	15,34	28,42	33,68
Cobre (µg·L ⁻¹)	< 15	< 15	< 15	< 14	< 10	< 10	< 9	< 10	< 10	< 10
Zinco (µg·L ⁻¹)	< 25	< 17	< 17	< 16	44,1	18,3	32,8	< 30	< 30	< 30
Chumbo (µg·L ⁻¹)	< 25	< 20	< 20	< 19	< 27	< 23	< 18	< 18	< 18	< 18
Níquel (µg·L ⁻¹)	< 10	< 18	< 18	< 17	< 18	< 15	< 14	< 14	< 14	< 14
17 β-estradiol (µg·L ⁻¹)	< 0,15	< 0,15	< 0,15	< 0,15	< 0,024	< 0,024	< 0,024	< 0,024	< 0,024	< 0,024
Estriol (µg·L ⁻¹)	< 0,15	< 0,15	< 0,15	< 0,15	< 0,024	< 0,024	< 0,024	< 0,024	< 0,024	< 0,024
Estrona (µg·L ⁻¹)	< 0,3	< 0,15	< 0,15	< 0,15	< 0,012	< 0,012	< 0,012	< 0,012	< 0,012	< 0,012
Etisterona (µg·L ⁻¹)	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,006	< 0,006	0,053	< 0,006	< 0,006	< 0,006
Acetato de megestrol (µg·L ⁻¹)	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,006	< 0,006	< 0,006	< 0,006	< 0,006	< 0,006
Diclofenaco (µg·L ⁻¹)	< 0,06	< 0,06	< 0,06	< 0,06	< 0,06	< 0,06	< 0,06	< 0,06	< 0,06	< 0,06
Ibuprofeno(µg·L ⁻¹)	0,61	0,6	0,93	0,83	2,71	2,21	1,66	0,95	1,22	0,94
Paracetamol (µg·L ⁻¹)	0,12	9,9	0,52	0,32	0,85	3,58	7,75	< 0,006	6,16	0,54

9 APÊNDICE C - DADOS DE QUALIDADE DA ÁGUA E VAZÃO COLETADOS DURANTE O PERÍODO ESTUDADO NA BACIA JOÃO GOULART.

Campanha	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Data	09/09/2015	20/01/2016	24/02/2016	15/03/2016	04/05/2016	20/06/2016	03/08/2016	08/09/2016	29/09/2016	24/11/2016
Vazão (m ³ ·s ⁻¹)	0,04893	0,03667	0,22145	0,12094	0,41631	0,41631	0,08255	0,84993	0,07273	0,06116
Oxigênio dissolvido (mg·L ⁻¹)	3,8	3,78	4,65	3,46	6,88	5,15	4,48	8,52	4,1	7,1
Temperatura (°C)	15,8	24,2	25	20,3	15,7	9,9	13	15,3	16,1	-
pH	7,378	6,93	7,431	7,413	6,69	6,15	7,5	6,59	7,41	6,74
Condutividade (µS·cm ⁻¹)	402	195,7	141,2	220	138,9	448	442,2	140	383,7	423,8
Turbidez (UNT)	8	10	6	7	0,02	7,6	8,29	10,2	9,21	0,34
Cor (uC)	85,8	95	70	70	62	84	322,7	93	83	81
Coliformes totais (NMP·100mL ⁻¹)	6,45E+03	1,41E+05	4,35E+05	5,18E+04	-	9,60E+04	9,60E+03	8,21E+04	5,17E+05	1,85E+05
<i>Escherichia coli</i> (NMP·100mL ⁻¹)	7,50E+02	1,00E+03	1,00E+03	4,00E+03	-	8,60E+03	3,10E+03	8,70E+03	1,46E+04	2,00E+03
DBO (mg·L ⁻¹)	13	7	7	12	4	16	11	10	14	9
Sólidos totais (mg·L ⁻¹)	433	168	98	140	145	187	204	154	148,5	159,5
Sólidos suspensos (mg·L ⁻¹)	3	3	5,3	4,25	11	4,5	7,5	17,12	4,75	6,44
Sólidos dissolvidos (mg·L ⁻¹)	430	165	92,7	135,75	134	182,5	196,5	136,875	143,75	153,0625
Nitrato (mg·L ⁻¹)	3,23	3,92	2,76	3,35	5,44	21,72	1,25	2,22	3,24	3,96
Nitrito (mg·L ⁻¹)	0,22	1,56	1,46	0,55	0,48	0,1	0,13	< 0,1	0,2	< 0,1
Fosfato (mg·L ⁻¹)	0,34	0,32	0,52	0,72	0,32	0,36	0,21	< 0,1	0,48	0,32
Sulfato (mg·L ⁻¹)	14,25	10,4	5,88	8,66	4,47	13,12	9,42	3,67	11,03	9,28
Cloreto (mg·L ⁻¹)	22,01	17,56	8,4	12,51	6,55	21,72	20,09	4,54	18,86	19,32
Cobre (µg·L ⁻¹)	< 15	< 15	< 15	< 14	< 10	< 10	< 9	< 10	< 10	< 10

Zinco ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	6,58	< 17	< 17	< 16	50,3	47,7	55,6	< 30	< 30	< 30
Chumbo ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	< 30	< 20	< 20	< 19	< 27	< 23	< 18	< 18	< 18	< 18
Níquel ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	< 20	< 18	< 18	< 17	< 18	< 15	< 14	< 14	< 14	< 14
17 β -estradiol ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	< 0,15	< 0,15	< 0,15	< 0,15	< 0,024	< 0,024	< 0,024	< 0,024	< 0,024	< 0,024
Estriol ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	< 0,3	< 0,15	< 0,15	< 0,15	< 0,024	< 0,024	< 0,024	< 0,024	< 0,024	< 0,024
Estrona ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	< 0,15	< 0,15	< 0,15	< 0,15	< 0,012	< 0,012	< 0,012	< 0,012	< 0,012	< 0,012
Etisterona ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	< 0,03	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,006	< 0,006	< 0,006	< 0,006	< 0,006	< 0,006
Acetato de megestrol ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,006	< 0,006	< 0,006	< 0,006	< 0,006	< 0,006
Diclofenaco ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	< 0,15	< 0,06	< 0,06	< 0,06	< 0,06	< 0,06	< 0,06	< 0,06	< 0,06	< 0,06
Ibuprofeno($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	< 0,15	0,2	0,38	0,3	0,5	1,75	0,98	< 0,006	0,55	0,33
Paracetamol ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	< 0,02	0,2	1,29	0,37	0,99	0,88	< 0,006	0,14	0,19	0,17