

## XXIV SIMPÓSIO BRASILEIRO DE RECURSOS HÍDRICOS

### A INFLUÊNCIA DOS EVENTOS DE CHUVA NA CONTRIBUIÇÃO DA POLUIÇÃO NÃO PONTUAL PARA A QUALIDADE DA ÁGUAS DOS RIOS

*Caroline Kozak<sup>1</sup> & Cristovão Vicente Scapulatempo Fernandes<sup>2</sup>*

**RESUMO:** Com o objetivo de avaliar quali-quantitativamente a poluição por fonte não pontual em dois locais de uma mesma bacia hidrográfica, foram monitorados dois pontos (BA1 e BA2) na Bacia do Rio Barigui, localizada em Curitiba/PR durante a ocorrência dos eventos de chuva. Foram estabelecidos os valores de carga inserida no sistema aquático durante esses eventos entre os pontos monitorados, considerando as mudanças de uso da terra entre eles, além do perfil de base do rio (sem ocorrência de chuva). Foram usados amostradores automáticos que realizavam a coleta de amostras de água do rio de acordo com a ascensão e recessão do hidrograma. Para as amostras coletadas foram quantificados os parâmetros nitrogênio amoniacal ( $N-NH_4^+$ ), fósforo total (PT), carbono orgânico dissolvido (COD), cafeína e ibuprofeno. Os resultados mostraram que as concentrações dos parâmetros medidos são menores durante o perfil de base, aumentando durante a ocorrência do evento de chuva. Além disso, as concentrações medidas em BA2 foram maiores do que as concentrações medidas em BA1, visto que BA2 recebe a influência da própria área de drenagem, da descarga de uma estação de tratamento de esgoto (ETE) e a influência advinda de montante. Apenas a cafeína tem maiores concentrações medidas desde BA1, indicando maior influência no aporte deste poluente antes mesmo do despejo da ETE. O monitoramento da qualidade da água mostrou a influência que os eventos de chuva têm sob o aporte de carga potencialmente poluente, sendo condições de grande relevância para o aperfeiçoamento dos instrumentos de gestão dos recursos hídricos.

**Palavras-Chave** – amostradores automáticos, qualidade da água, poluição hídrica

### INTRODUÇÃO

O evento de chuva é o principal mecanismo indutor do carreamento de poluição acumulada na superfície da bacia para dentro de corpos hídricos. De maneira geral, esse tipo de influência é denominado poluição não pontual. O tipo e grau de poluição introduzido depende das características de uso da terra da área de drenagem. Áreas urbanizadas, por exemplo, tem a tendência de favorecer a introdução de mais poluição do que áreas vegetadas, principalmente devido ao acúmulo de poluentes nas áreas impermeabilizadas ou devido ao grande tráfego de automóveis, além das bem conhecidas fontes pontuais.

A avaliação da poluição por fonte não pontual deve ser realizada considerando três referências conceituais básicas: (i) A dinâmica de uso da terra; (ii) A estratégia de monitoramento adequada; (iii) A escolha de parâmetros de qualidade da água para a realidade da bacia hidrográfica. As características de uso da terra são importantes para identificar a predominante dinâmica do solo e variações associadas com a capacidade de acúmulo e lavagem da poluição para os corpos hídricos.

---

1) Universidade Federal do Paraná, PPG em Engenharia de Recursos Hídricos e Ambiental, Rua Cel. Francisco H dos Santos, 100, Jardim das Américas, Curitiba/PR; (42) 9 9914-2310; [carolkozak05@gmail.com](mailto:carolkozak05@gmail.com)

2) Universidade Federal do Paraná, PPG em Engenharia de Recursos Hídricos e Ambiental, Rua Cel. Francisco H dos Santos, 100, Jardim das Américas, Curitiba/PR; (42) 9 9914-2310; [carolkozak05@gmail.com](mailto:carolkozak05@gmail.com)

Conhecer esses aspectos e prováveis padrões e cenários, ajudará na determinação da estratégia de monitoramento adequada, visto que não existe um protocolo de como monitorar poluição não pontual (Nóbrega *et al.*, 2018; Mello *et al.*, 2018). A abordagem escolhida deve considerar aspectos como possíveis fontes e mecanismos de transporte da poluição para os rios, além das principais diferenças entre cada ponto de monitoramento escolhido (Yan *et al.*, 2019; Meyer *et al.*, 2019; Shein *et al.*, 2020). Definitivamente a discretização de amostras de qualidade ao longo do hidrograma é uma boa alternativa (Blaen *et al.*, 2016; Bender *et al.*, 2018; Kozak *et al.*, 2019). Além disso, o uso da química é uma ferramenta poderosa que permite caracterizar qualitativamente o que está acontecendo no sistema aquáticos durante os eventos de chuva (Blaen *et al.*, 2016; Nóbrega *et al.*, 2018; Ma e Li, 2020). O uso de múltiplos conjuntos de parâmetros ajuda a identificar, simultânea e complementarmente diferentes aspectos de poluição, como fontes pontuais e não pontuais.

Assim, o principal objetivo desse trabalho é avaliar quali-quantitativamente a poluição por fonte não pontual durante um evento de chuva usando o monitoramento em dois locais de forma simultânea e consecutiva. A intenção é obter a comparação com o perfil de base do rio, além da quantificação da carga inserida no sistema aquático durante esses eventos entre os pontos monitorados.

## MATERIAIS E MÉTODOS

### Área de estudo

Este estudo foi desenvolvido na Bacia do Rio Barigui, sendo uma das bacias que compõe a Bacia do Alto Iguaçu. A Bacia do Rio Barigui possui uma área total de, aproximadamente, 260 km<sup>2</sup>, e o Rio Barigui possui uma extensão total de 67 km. O monitoramento da qualidade da água aconteceu em dois pontos nesta bacia, denominados de BA1 e BA2.

O ponto BA1 é um ponto mais a montante na bacia e localiza-se no município de Almirante Tamandaré na Região Metropolitana de Curitiba/PR (coordenadas UTM 671556 L, 7199322 N). Neste local, a área de drenagem é de, aproximadamente, 58 km<sup>2</sup>, com o comprimento do rio de 14,8 km, o que representa cerca de 22% da bacia. O ponto BA2 é localizado a jusante do ponto BA1, no Parque Tingui do município de Curitiba/PR (coordenadas UTM 670683 L, 7191046 N), e ainda representando a porção mais ao norte da bacia. Neste local, a área de drenagem incremental (sem considerar o BA1) é de, aproximadamente, 46 km<sup>2</sup>, com o acréscimo de mais 18 km de rio, representando um aumento de 18% de abrangência da bacia. Assim, ao todo, esses dois pontos juntos drenam uma área de 104 km<sup>2</sup> da Bacia do Rio Barigui, o que corresponde a 40% dela.

Para essa porção, as categorias de vegetação, área urbana residencial e pastagem são os três usos da terra predominantes, correspondendo à 32,6%, 29,9% e 26,2%, respectivamente. As áreas industriais e de agricultura correspondem a uma parcela menor de ocupação com 5,8% e 4,7%, respectivamente (Ferreira, 2016). A Figura 1 mostra o mapa de localização desses dois pontos de monitoramento, juntamente com um detalhamento dos usos da terra em cada área de contribuição.

### Estratégia de monitoramento

O monitoramento dos eventos de chuva aconteceu simultaneamente nos pontos BA1 e BA2, durante 2018. Em ambos pontos foram instalados amostradores automáticos para coleta das amostras durante a ascensão e recessão do hidrograma (Kozak *et al.*, 2019). Os amostradores eram programados para identificar as variações de coluna d'água provenientes dos eventos de chuva e, a partir de um gatilho inicial de acionamento, realizar a coleta de amostras de água do rio. O uso dessa ferramenta permitiu, portanto, uma discretização quantitativa do hidrograma.

A intenção de monitorar esses pontos de forma consecutiva e simultânea era gerar um cenário de volume de controle, em que BA1 representa a entrada e BA2 representa a saída deste volume.

Assim, conhecendo as características de uso do solo de cada área de contribuição e estimando-se as potenciais fontes de poluição é possível avaliar a influência do uso da terra apenas da área incremental. Adicionalmente, para o melhor entendimento da influência dos eventos de chuva no carreamento de poluição (por fontes não pontuais) para dentro do corpo hídrico, também foi realizada uma coleta de perfil base do rio.

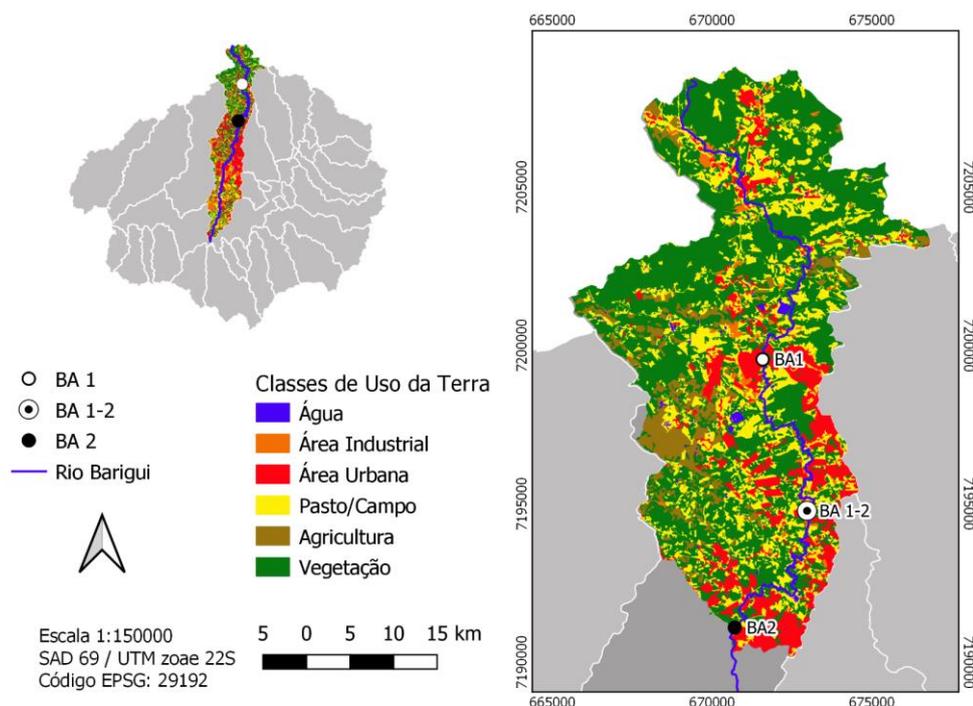


Figura 1 - Localização dos pontos de monitoramento BA1 e BA2 na Bacia do Rio Barigui e, em destaque, um perfil de uso da terra de cada área de contribuição dos pontos monitorados.

A amostragem do perfil base do rio aconteceu nos pontos BA1 e BA2, além de um ponto adicional entre eles. Este ponto adicional, denominado BA1-2 (Figura 1) foi escolhido por estar localizado na saída de uma estação de tratamento de esgotos (ETE), sendo possível traçar o perfil de influência dessa ETE na qualidade de água do rio. A coleta de perfil base aconteceu durante 24 horas (de quarta para quinta-feira), coletando uma amostra por hora em cada um dos três pontos mencionados (n=72).

### Análise de qualidade da água

A análise da qualidade da água foi composta por dois conjuntos distintos de parâmetros, porém complementares, sobre os aspectos da poluição não pontual e pontual inserida no rio durante os eventos de chuva. Os conjuntos são: (i) parâmetros tradicionais: nitrogênio amoniacal ( $N-NH_4^+$ ), fósforo total (PT) e carbono orgânico dissolvido (COD) e (ii) contaminantes emergentes: cafeína e ibuprofeno.

Os métodos usados para quantificação de  $N-NH_4^+$ , PT e COD foram, respectivamente, método do fenato ( $4500 - NH_3$ . F), método da digestão ácida seguida pela do método do ácido ascórbico ( $4500-P$ . E) e método da combustão em alta temperatura ( $5310 B$ ), todos de acordo com APHA (2012). E os contaminantes emergentes foram quantificados a partir da extração em fase sólida seguida de análises cromatográficas em equipamentos GC/MS-MS. Os detalhes do método utilizado para extração e o método cromatográfico são descritos em Kozak (2020). Os ensaios foram realizados em todas as amostras do perfil de base e dos eventos de chuva.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

### Perfil de Base

Os dados de concentração de  $N-NH_4^+$ , PT e COD das amostras analisados durante o perfil de base nos pontos BA1, BA1-2 e BA2 são mostrados na Figura 2.

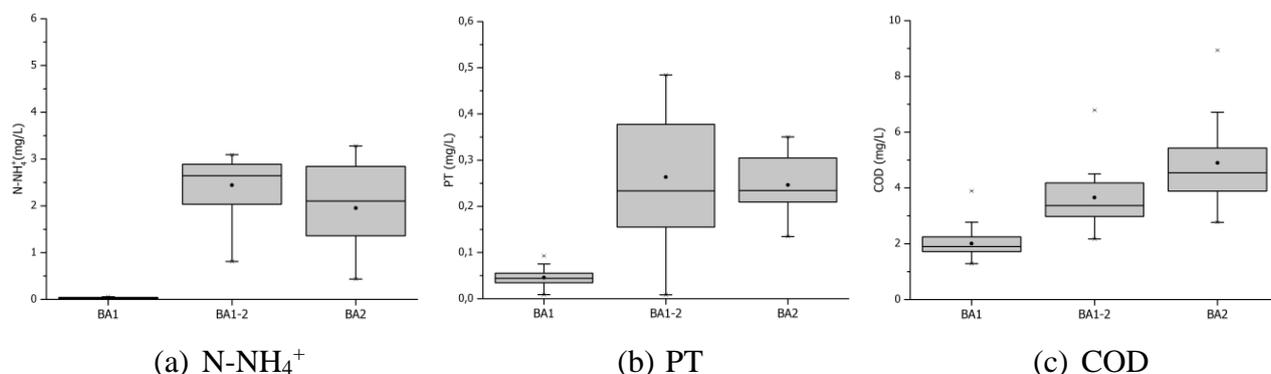


Figura 2 - Gráficos Box-Plot com os resultados de  $N-NH_4^+$ , PT e COD das amostras analisadas no perfil de base (n=72).

A partir dos dados obtidos, é possível observar que as concentrações aumentam de BA1 para BA1-2 e BA2. No ponto BA1 foram obtidas as menores concentrações médias destes parâmetros ( $0,03 \pm 0,01$  mg/L de  $N-NH_4^+$ ,  $0,05 \pm 0,02$  mg/L de PT e  $2,01 \pm 0,56$  mg/L de COD). As concentrações em BA1-2 possuem um aumento significativo em relação a BA1, devido a influência do despejo de efluente da ETE, aumentando os valores médio, respectivamente, em 8033% ( $2,44 \pm 0,57$  mg/L de  $N-NH_4^+$ ), 420% ( $0,26 \pm 0,14$  mg/L de PT) e 82% ( $3,66 \pm 1,06$  mg/L de COD). Os maiores valores, principalmente de  $N-NH_4^+$  e PT corroboram com a típica influência das ETEs na qualidade de água dos rios. Em sequência, os processos de advecção e a capacidade de autodepuração do corpo d'água podem ter contribuído para o decréscimo de concentração média de  $N-NH_4^+$  e PT no ponto BA2 ( $1,95 \pm 0,89$  mg/L e  $0,25 \pm 0,06$  mg/L, respectivamente). Apenas a média dos valores de COD aumentaram em BA2, com relação a BA1-2 ( $4,90 \pm 1,45$  mg/L).

A determinação dos contaminantes emergentes, cafeína e ibuprofeno, foram realizadas nos três pontos monitorados, em 4 das 24 amostras coletadas no perfil de base, nos horários de 22h00, 03h00, 09h00 e 15h00. Os resultados indicaram 100% de ocorrência (n = 12) de cafeína e 42% de ocorrência de ibuprofeno (n = 12) nas amostras analisadas. Em detalhe, portanto, a cafeína foi detectada em todos os pontos de monitoramento, enquanto que o medicamento ibuprofeno não foi detectado no ponto BA1, mas foi detectado em 3 amostras em BA1-2 e em 2 amostras em BA2. A Tabela 1 apresenta a porcentagem de ocorrência e concentração média quantificada de cada contaminante emergentes analisado.

Tabela 1 – Ocorrência e concentração média ( $\mu\text{g/L}$ ) de cafeína e ibuprofeno nas amostras analisadas do perfil de base nos pontos BA1, BA1-2 e BA2.

	Cafeína		Ibuprofeno	
	Ocorrência (%) (n= 4)	Concentração média ( $\mu\text{g/L}$ )	Ocorrência (n= 4)	Concentração média ( $\mu\text{g/L}$ )
BA1	100	$0,24 \pm 0,17$	0	< LD
BA1-2	100	$0,90 \pm 0,56$	75	$0,54 \pm 0,11$
BA2	100	$0,98 \pm 0,49$	50	0,46*

NOTA: LD significa o limite de detecção; \* concentração média calculada a partir do limite de quantificação do elemento no equipamento

De maneira geral, os parâmetros analisados mostram que o ponto BA1 é o que apresenta menores concentrações de parâmetros tradicionais de qualidade da água do que os demais, podendo ser classificado como um ponto mais limpo. Além disso, não há a identificação de nenhuma fonte pontual de poluição com influência em BA1, mas contaminantes emergentes de uso exclusivamente humano foram detectados, sendo potencialmente inserido no sistema por tanques sépticos ou falhas na rede coletora de esgoto sanitário. Assim, a área de drenagem do ponto BA1 pode ser considerado como a que recebe maiores influência de fontes não pontuais de poluição. Já no ponto BA1-2 fica evidente a contribuição dos despejos do efluente da ETE e os impactos na qualidade da água do rio, sendo carreados a jusante e medidos em BA2 também. Os valores dos parâmetros tradicionais e cafeína aumentam significativamente após a saída da ETE e, no caso do ibuprofeno, este começa a ser identificado a partir do ponto BA1-2 nas condições de perfil de base.

### Evento de chuva

O evento de chuva analisado aconteceu em outubro de 2018, e foram coletadas, 15 amostras no ponto BA1 e 13 amostras no ponto BA2. As características hidrológicas dos eventos são apresentadas na Tabela 2.

Tabela 2 - Características hidrológicas dos eventos de chuva monitorados em BA1 e BA2

<b>Características Hidrológicas</b>	<b>BA1</b>	<b>BA2</b>
Duração da chuva (h)	3,0	7,2
Precipitação acumulada (mm)	15,40	23,60
Intensidade da chuva (mm/h)	5,13	3,27
Volume do escoamento superficial (m <sup>3</sup> )	0,71	2,72
Vazão de base (m <sup>3</sup> /s)	0,36	1,23
Vazão máxima do evento (m <sup>3</sup> /s)	3,20	2,75
Duração total do evento (d)	1,05	1,97
Dias antecedentes sem chuva (d)	1,47	1,81

Apesar dos eventos terem acontecido simultaneamente e na mesma bacia, as características medidas em cada ponto de monitoramento mostram as diferentes influências e aspectos hidrológicos de cada um. Ambos eventos possuem uma classificação de intensidade de chuva moderada ( $2,5 < i < 10$  mm/h) (WMO, 2008), contudo em BA1 a chuva foi mais intensa que em BA2, proporcionando também uma variação maior de vazão (5,13 e 3,27 mm/h, respectivamente), mesmo que o volume de água transportado via escoamento superficial tenha sido maior no ponto de jusante (0,71 m<sup>3</sup> em BA1 e 2,72 m<sup>3</sup> em BA2), como esperado devido ao tamanho da seção transversal. Além disso, previamente aos eventos que ativaram o gatilho do equipamento, iniciando, portanto, a identificação do evento de chuva, houveram pequenas pancadas de chuva precedentes que contribuíram na infiltração de água e saturação do solo, sendo as chuvas subsequentes mais rapidamente identificadas. A duração total dos eventos foi de, aproximadamente, 1 e 2 dias nos pontos BA1 e BA2, respectivamente, que pode estar relacionada com a precipitação acumulada e tipos de usos da terra de cada área de drenagem. Neste caso, BA1 com menor área impermeável favoreceu a assimilação mais rápida do evento de chuva na bacia hidrográfica do que BA2, que possui maior área impermeável, e favorecendo mais o escoamento superficial e menos a infiltração.

Os parâmetros tradicionais analisados nas amostras dos eventos de chuva tiveram comportamento distintos entre os pontos monitorados. Os parâmetros N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup> e COD no ponto BA1 tiveram concentrações pouco variáveis ao longo do evento de chuva, se mantendo majoritariamente estável, com concentrações médias de  $0,45 \pm 0,35$  mg/L e  $4,09 \pm 0,35$  mg/L, respectivamente. Por

sua vez, no ponto BA2 houve uma redução das concentrações no início do evento para ambos parâmetros, provavelmente associado aos efeitos de diluição, seguido de uma estabilidade e aumento das concentrações no final do evento de chuva. No ponto BA2 a concentração média desses compostos foi de  $2,23 \pm 1,23$  mg/L de  $N-NH_4^+$  e  $5,83 \pm 1,83$  mg/L de COD. Já para o parâmetro PT o comportamento foi o mesmo nos pontos BA1 e BA2, em que as concentrações seguiram o mesmo perfil do hidrograma, com o aumento e diminuição das concentrações junto com a vazão. As concentrações médias de PT em BA1 e BA2 durante o evento de chuva foram de  $0,78 \pm 0,36$  mg/L e  $1,32 \pm 0,37$  mg/L, respectivamente. Este comportamento do PT seguindo o padrão do hidrograma, pode estar associado ao arraste de sólidos suspensos nos corpos hídricos durante os eventos de chuva, com o qual, o elemento fósforo possui afinidade química. Os polutogramas dos pontos BA1 e BA2 para os parâmetros  $N-NH_4^+$ , PT e COD são apresentados na Figura 3.

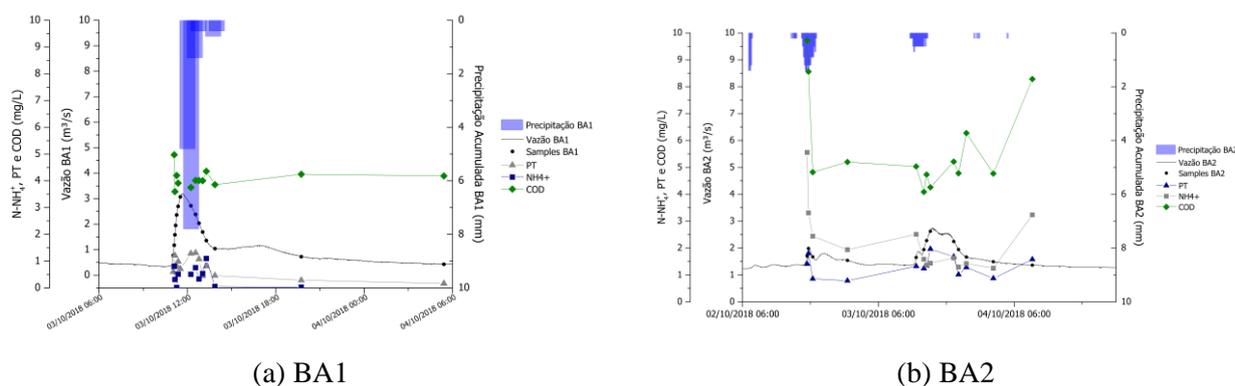


Figura 3 – Polutogramas dos pontos (a) BA1 e (b) BA2 dos parâmetros tradicionais  $N-NH_4^+$ , PT e COD analisados.

De maneira geral, as concentrações medidas em BA1 foram menores que as concentrações medidas em BA2, como esperado. Em termos de carga (baseado no evento médio da concentração), esse evento de chuva representa um aporte de, aproximadamente, 0,79 e 4,50 ton/dia de  $N-NH_4^+$ , 1,86 e 2,84 ton/dia de PT e 7,05 e 11,91 ton/dia de COD, respectivamente para os pontos BA1 e BA2.

A análise dos contaminantes emergentes resultou na quantificação de cafeína e ibuprofeno na maioria das amostras coletadas em BA1 (ocorrência de 100 e 60% respectivamente) e em BA2 (ocorrência de 100 e 89%, respectivamente). A distribuição desses compostos durante o evento de chuva, pode ser observado na Figura 4 que apresenta os polutogramas de cafeína e ibuprofeno nos pontos BA1 e BA2 monitorados. É possível observar que o ibuprofeno não possui grandes variações no ponto BA1 ao longo do evento, enquanto no ponto BA2 as concentrações são maiores no início, diminuindo ao longo dele. Já a cafeína, em ambos os pontos monitorados, possui concentrações que seguem o padrão do hidrograma, aumentando e diminuindo a concentração juntamente com a vazão.

A ocorrência desses contaminantes no ponto BA2 já era esperada devido ao despejo constante dos efluentes da ETE no rio. Contudo, o ponto BA1 representa uma introdução não esperada no corpo d'água devido a inexistência de fontes pontuais a montante, mas justificada pelo possível transbordamento de tanques ou fossas sépticas ou galerias de coleta de esgoto e drenagem direcionando esse aporte no sistema aquático. Muzikawa *et al.* (2019) avaliou a quantificação da cafeína como um traçador da influência antrópica sob o ecossistema aquático, e destacou que este parâmetro é uma ferramenta alternativa, com grande potencial, para o monitoramento da qualidade da água dos rios. O uso desses indicadores, exclusivamente antrópicos e geralmente associados a fontes pontuais de poluição, enaltece a influência dos eventos de chuva no transporte difusos de poluentes no sistema, sendo também significativos e relevantes para a gestão de recursos hídricos integrada. Esses dois compostos, em termos de carga representam um aporte de 8,07 e 6,31 kg/ano de cafeína e 1,55 e 5,21 kg/ano de ibuprofeno no corpo hídrico, em uma parcela da bacia sem grandes influências antrópicas.

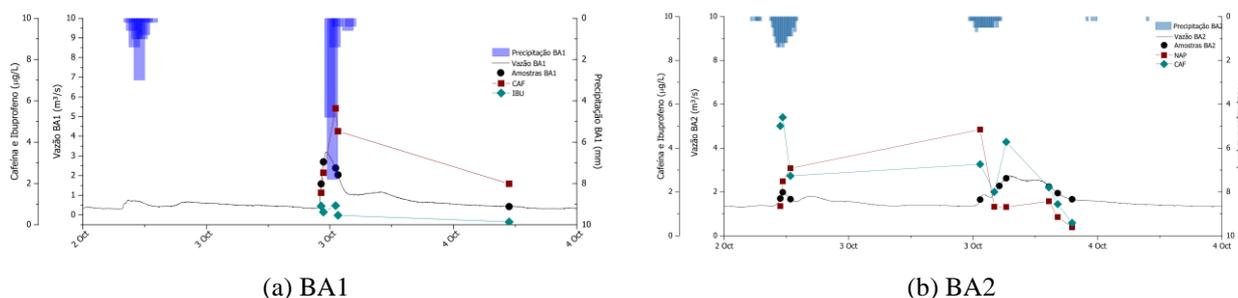


Figura 4 – Polutogramas dos contaminantes emergentes, cafeína e ibuprofeno. analisados durante o evento de chuva nos pontos (a) BA1 e (b) BA2.

Em síntese, a comparação entre as concentrações medidas em BA1 e BA2 durante o perfil de base e os eventos de chuva é exemplificada na Figura 5. É possível observar, portanto, que as concentrações dos parâmetros tradicionais e os contaminantes emergentes medidos são menores concentrações durante o perfil de base, aumentando durante o evento de chuva. Isto se deve ao principal efeito físico de uma chuva que promove a lavagem da área superficial e consequente introdução no corpo d'água. Além disso, as concentrações medidas em BA2 foram maiores do que as concentrações medidas em BA1, visto que BA2 recebe a influência da própria área de drenagem, da descarga da ETE e a influência advinda de BA1, mas é importante notar que as concentrações de cafeína já possuem valores elevados desde BA1.

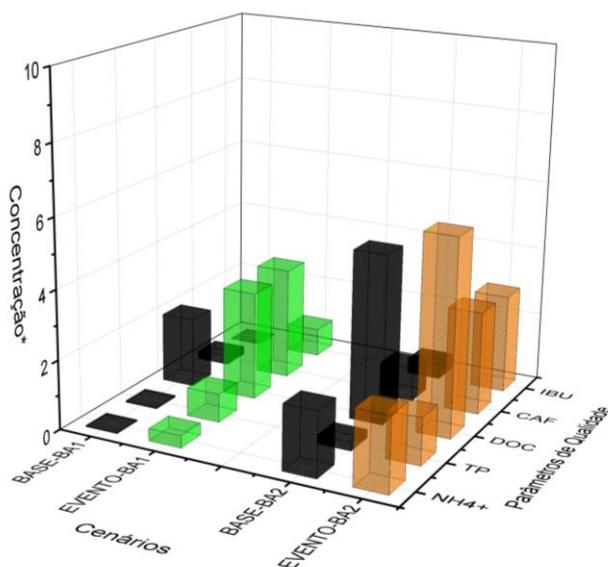


Figura 5 – Concentrações médias medidas durante o perfil de base (BASE) e o evento de chuva (EVENTO) em BA1 e BA2 para os parâmetros N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, PT, COD, cafeína (CAF) e ibuprofeno (IBU). OBSERVAÇÃO: os valores de concentração dos parâmetros N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, PT e COD são dados em mg/L e dos compostos cafeína e ibuprofeno são dados em µg/L.

Observando tais valores, fica claro que os eventos de chuva contribuem para a introdução de grandes quantidades de poluição para os corpos hídricos. Essas concentrações quando multiplicadas pela vazão e transformadas em carga (ton/dia ou kg/ano) são capazes de expressar o quanto as características hidrológicas da chuva associadas aos distintos usos da terra da bacia influenciam no aporte de poluição. Neste sentido, é válido destacar que os efeitos físicos de introdução de poluição por vias difusas (eventos de chuva), bem como a própria poluição não pontual (acúmulo em áreas impermeáveis, por exemplo), devem ser estudadas com mais detalhamento e devidamente incorporadas em planos e estratégias de gestão dos recursos hídricos

## Volume de Controle

No intuito de avaliar o quanto a área incremental entre BA1 e BA2 contribui no aporte de poluição e consequentemente na qualidade da água do rio durante os eventos de chuva, foi avaliado a diferença do evento médio de concentração entre os pontos. Caso a diferença resulte em um valor negativo, isso significa que a área de drenagem de BA1 exerce mais influência do que apenas a área incremental entre os pontos, e caso a diferença resulte em um valor positivo, a área incremental possui maior influência no aporte de poluição para dentro do rio. A Figura 6 mostra os valores de carga da área incremental entre BA1 e BA2.

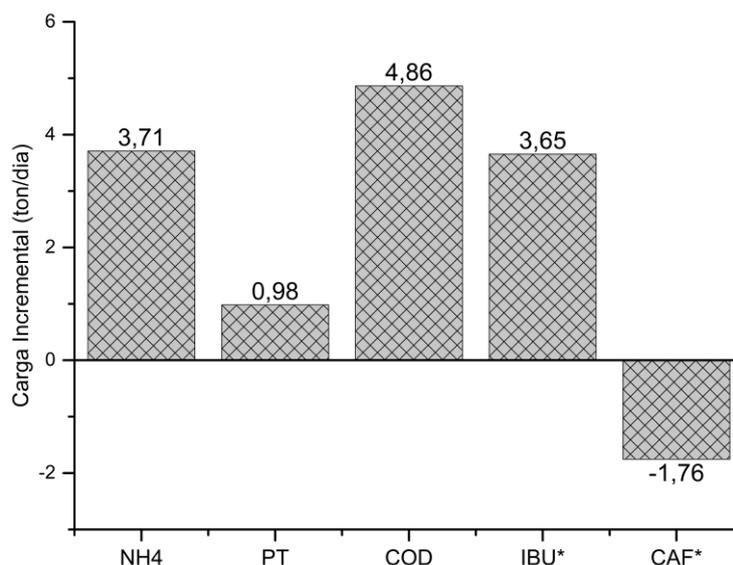


Figura 6 – Carga incremental (ton/dia) entre os pontos de monitoramento BA1 e BA2 durante um evento de chuva. Os valores de carga da cafeína (CAF) e ibuprofeno (IBU) estão apresentados em kg/dia.

Como pode ser observado na Figura 6, os parâmetros tradicionais avaliados e o medicamento ibuprofeno apresentam valores positivos de carga, com valores de 3,71 ton/dia de  $\text{NH}_4^+$ , 0,98 ton/dia de PT, 4,86 ton/dia de COD e 3,65 kg/dia de ibuprofeno aportado no rio. Isso indica que as diferenças de uso da terra entre os pontos de monitoramento, onde ocorre uma diminuição da porcentagem de vegetação em cerca de 22% e um aumento de área urbana residencial em cerca de 17%, podem estar contribuindo para o aporte desses poluentes no rio. É válido lembrar que os parâmetros  $\text{NH}_4^+$  e PT são indicadores comuns na avaliação da qualidade dos despejos de efluentes, sugerindo, portanto, a influência da ETEs mesmo frente aos efeitos de diluição. Em contrapartida, a cafeína teve valores negativos de carga, o que indica que a área de drenagem de BA1 exerce mais influência no aporte deste composto no rio do que apenas a área incremental. Mesmo que o ponto BA1 não tenha nenhuma fonte de poluição pontual conhecida. Os valores de carga de cafeína em BA1 foi de 8,07 kg/dia enquanto em BA2 foi de 6,31 kg/dia.

Além dos valores positivos de carga incremental recebida em BA2, é importante avaliar qual a porcentagem de contribuição de cada área de drenagem para realizar a correta associação dos parâmetros de qualidade da água, com a possível fonte de poluição. Neste sentido, a Figura 7 apresenta as porcentagens de contribuição dos quatros parâmetros com carga positiva durante o evento de chuva monitorado.

É possível observar que os elementos  $\text{NH}_4^+$  e ibuprofeno possuem maiores porcentagens associadas apenas à influência da área incremental entre BA1 e BA2, respectivamente 82,37% e 70,15%. Isto se deve a influência da fonte pontual de poluição, onde a descarga da ETE introduz no rio uma carga orgânica e medicamento de uso humano não degradados durante o tratamento. Para os parâmetros PT e COD, a maior porcentagem foi relacionada com influência apenas da área de drenagem de BA1, com 65,44% e 59,17%. Este comportamento pode estar associado ao menor grau

de urbanização nesta área e maiores áreas vegetadas e solo exposto (inclusive do leito do rio), sendo a poluição advinda de fontes não pontuais, como lavagem do entorno e processos erosivos intensificados durante os eventos de chuva.

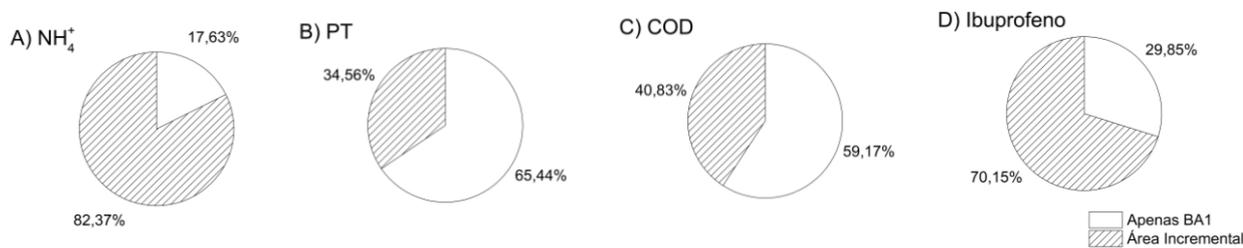


Figura 7 – Porcentagens de contribuição de cada área de drenagem avaliada para os parâmetros NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, PT, COD e ibuprofeno.

Portanto, o monitoramento da qualidade da água do Rio Barigui, neste estudo, mostrou a influência que os eventos de chuva têm sob o aporte de carga potencialmente poluente. Além disso, já no perfil de base, foi possível verificar a presença de cafeína, parâmetro indicador de atividades antrópicas, mesmo em um local sem conhecida fonte pontual de poluição, sendo um exemplo perceptível dos processos difusos em uma bacia hidrográfica. A cafeína, portanto, pode ser melhor explorada futuramente como um indicador de poluição antrópica presente nos processos de poluição não pontual induzidos pela chuva, e assim, promover o aperfeiçoamento dos instrumentos de gestão de recursos hídricos.

## CONCLUSÕES

Em síntese, a análise dos eventos de chuva e do perfil de base do rio indicaram a influência da lavagem promovida pelas chuvas no aporte de poluentes para o corpo hídrico, refletindo os efeitos da poluição não pontual e seu posterior arraste via transporte difuso. A cafeína, indicador de atividades antrópicas, foi o parâmetro avaliado que exemplificou os processos difusos de transporte de poluição em uma bacia hidrográfica. Além disso, o ponto de monitoramento a jusante (BA2) possui, em geral, maiores concentrações médias dos poluentes do que o ponto de montante (BA1), refletindo a contribuição da fonte pontual de poluição somadas a da área incremental com diferentes características de uso da terra para este cenário.

A estratégia usada para fazer a avaliação dos processos de poluição não pontual, usando amostradores automático para discretização quali-quantitativa do hidrograma facilita a associação com os parâmetros de qualidade. Além disso, o uso de diferentes conjuntos de parâmetros auxilia positivamente no entendimento dos diversos processos e possíveis fontes de poluição durante os eventos de chuva.

Este tipo de comparação mostra quanto um evento de chuva pode contribuir para a qualidade da água dos rios. A área incremental mostrou, claramente, a influência direta qualidade da água, associada também as mudanças de uso da terra neste trecho. Estas análises confirmam a hipótese estabelecida de que pequenas diferenças de uso da terra exercem influência notável na qualidade da água. Além disso, os processos não pontuais, possuem grande contribuição para este cenário, sendo um tópico relevante na gestão de recursos hídricos a ser mais explorada e melhorada, com o intuito de estabelecer melhores práticas de controle de introdução desses elementos nos corpos hídricos, e conseqüentemente, preservar a qualidade das águas.

## REFERÊNCIAS

- APHA. (2012) *Standard methods for the examination of water and wastewater*. 22nd ed. Washington, DC, 2012.
- BENDER, M. A.; DOS SANTOS, D. R.; TIECHER, T.; MINELLA, J. P. G.; DE BARROS, C. A. P.; RAMON, R. (2018). “*Phosphorus dynamics during storm events in a subtropical rural catchment in southern Brazil*”. *Agriculture, Ecosystems & Environment*, 261, pp. 93-102.
- BLAEN, P. J.; KHAMIS, K.; LLOYD, C. E.; BRADLEY, C.; HANNAH, D.; KRAUSE, S. (2016). “*Real-time monitoring of nutrients and dissolved organic matter in rivers: Capturing event dynamics, technological opportunities and future directions*”. *Science of the Total Environment*, 569, pp. 647-660.
- FERREIRA, D. B. (2016) *Nonpoint pollution and best management practices assessment using geographic information systems data – Application in the Barigui Basin, State of Paraná*. 200p. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Recursos Hídricos e Ambiental). Universidade Federal do Paraná, Curitiba/Paraná.
- KOZAK, C. (2020) *Non point source pollution assessment based on event driven influence*, 176p. Tese (Doutorado em Engenharia de Recursos Hídricos e Ambiental). Universidade Federal do Paraná, Curitiba/Paraná.
- KOZAK, C.; FERNANDES, C.V.S.; BRAGA, S.M.; PRADO, L.L do.; FROEHNER, S.; HILGERT, S. (2019). “*Water quality dynamic during rainfall episodes: integrated approach to assess diffuse pollution using automatic sampling*”. *Environmental Monitoring and Assessment*, 191(6), pp. 402. <<https://doi.org/10.1007/s10661-019-7537-6>>.
- MELLO, K.; VALENTE, R. A.; RANDHIR, T. O.; DOS SANTOS, A. C. A.; VETTORAZZI, C. A. (2018). “*Effects of land use and land cover on water quality of low-order streams in Southeastern Brazil: Watershed versus riparian zone*.” *Catena*, 167, pp. 130-138.
- MEYER, A. M.; KLEIN, C.; FÜNFROCKEN, E.; KAUTENBURGER, R.; BECK, H. P. (2019). “*Real-time monitoring of water quality to identify pollution pathways in small and middle scale rivers*” *Science of the Total Environment*, 651, pp. 2323-2333.
- MIZUKAWA, A.; FILIPPE, T. C.; PEIXOTO, L. O. M.; SCIPIONI, B.; LEONARDI, I. R.; AZEVEDO, J. C. R. D. (2019). “*Caffeine as a chemical tracer for contamination of urban rivers*”. *RBRH*, 24.
- NÓBREGA, R. L.; GUZHA, A. C.; LAMPARTER, G.; AMORIM, R. S.; COUTO, E. G.; HUGHES, H. J.; JUNGKUNST, H.F.; GEROLD, G. (2018). “*Impacts of land-use and land-cover change on stream hydrochemistry in the Cerrado and Amazon biomes*”. *Science of the Total Environment*, 635, pp.259-274.
- SHEN, W.; ZHANG, L.; LI, S.; ZHUANG, Y.; LIU, H.; PAN, J. (2020). “*A framework for evaluating county-level non-point source pollution: Joint use of monitoring and model assessment*”. *Science of The Total Environment*, 722, 137956.
- WMO, W. M. O. (2008). *Guide to Meteorological Instruments and Methods of Observation - WMO-No. 8*. Seventh edition. Geneva, Switzerland.
- YAN, R.; LI, L.; GAO, J. (2019) “*Framework for quantifying rural NPS pollution of a humid lowland catchment in Taihu Basin, Eastern China*”. *Science of the total environment*, Elsevier, v. 688, pp. 983–993.