

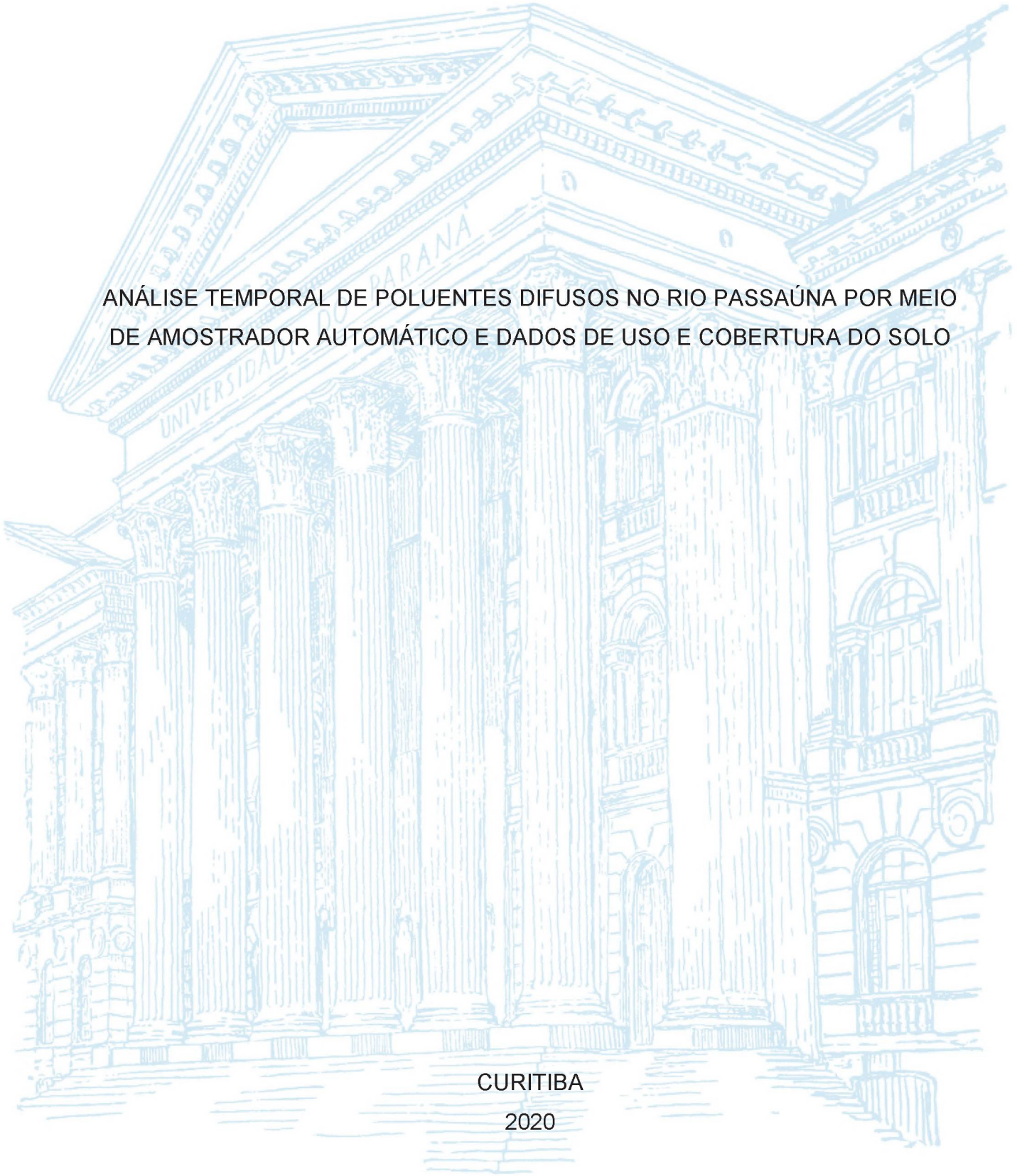
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

SABRINA BITTENCOURT MEDEIROS DRUMMOND

ANÁLISE TEMPORAL DE POLUENTES DIFUSOS NO RIO PASSAÚNA POR MEIO
DE AMOSTRADOR AUTOMÁTICO E DADOS DE USO E COBERTURA DO SOLO

CURITIBA

2020



SABRINA BITTENCOURT MEDEIROS DRUMMOND

ANÁLISE TEMPORAL DE POLUENTES DIFUSOS NO RIO PASSAÚNA POR MEIO
DE AMOSTRADOR AUTOMÁTICO E DADOS DE USO E COBERTURA DO SOLO

Dissertação apresentada ao curso de Pós-Graduação em Engenharia de Recursos Hídricos e Ambiental, Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Engenharia de Recursos Hídricos e Ambiental.

Orientador: Prof. Dr. Sérgio Michelotto Braga

Coorientadora: Prof^ª. Maria Cristina Borba Braga,
PhD, DIC

CURITIBA

2020

CATALOGAÇÃO NA FONTE – SIBI/UFPR

D795a

Drummond, Sabrina Bittencourt Medeiros

Análise temporal de poluentes difusos no Rio Passaúna por meio de amostrador automático e dados de uso e cobertura do solo [recurso eletrônico]/ Sabrina Bittencourt Medeiros Drummond - Curitiba, 2020.

Dissertação apresentada ao curso de Pós-graduação em Engenharia de Recursos Hídricos e Ambiental, Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Engenharia de Recursos Hídricos e Ambiental.

Orientador: Prof. Dr. Sérgio Michelotto Braga

Coorientadora: Profa. PhD. Maria Cristina Borba Braga

1. Água – controle de qualidade. 2. Urbanização. 3. Solo. I. Braga, Sérgio Michelotto. II. Braga, Maria Cristina Borba. III. Título. IV. Universidade Federal do Paraná.

CDD 628.16

Bibliotecária: Vilma Machado CRB9/1563

TERMO DE APROVAÇÃO

Os membros da Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em ENGENHARIA DE RECURSOS HÍDRICOS E AMBIENTAL da Universidade Federal do Paraná foram convocados para realizar a arguição da dissertação de Mestrado de **SABRINA BITTENCOURT MEDEIROS DRUMMOND** intitulada: **Análise temporal de poluentes difusos no Rio Passaúna por meio de amostrador automático e de dados de uso e cobertura de solo.**, que após terem inquirido a aluna e realizada a avaliação do trabalho, são de parecer pela sua APROVAÇÃO no rito de defesa.

A outorga do título de mestre está sujeita à homologação pelo colegiado, ao atendimento de todas as indicações e correções solicitadas pela banca e ao pleno atendimento das demandas regimentais do Programa de Pós-Graduação.

CURITIBA, 02 de Outubro de 2020.

Assinatura Eletrônica

14/12/2020 15:30:49.0

SÉRGIO MICHELOTTO BRAGA
Presidente da Banca Examinadora

Assinatura Eletrônica

14/12/2020 19:52:45.0

CRISTOVÃO VICENTE SCAPULATEMPO FERNANDES
Avaliador Interno (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ)

Assinatura Eletrônica

14/12/2020 15:13:00.0

LEONARDO ERCOLIN FILHO
Avaliador Externo (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ)

Assinatura Eletrônica

14/12/2020 20:15:19.0

JÚLIO CÉSAR RODRIGUES DE AZEVEDO
Avaliador Interno (UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO
PARANÁ)

Para Beatriz

AGRADECIMENTOS

Não cabem neste documento todos os meus agradecimentos.

Para minha filha Beatriz, razão deste trabalho e em minha certeza de um mundo melhor.

Para meu marido Fernando José, companheiro desta vida, incentivador e parte fundamental deste projeto.

Para minha mãe Regina, por seu amor e apoio incondicional.

Para meu pai Devani, que desde o início me incentivou neste caminho de estudos.

Para toda minha família, em especial meus irmãos Karina, Monique e Lúcio. Para Jorceli.

Para meus colegas e amigos, importantes em tão diversas formas e momentos. Michele, Luziadne, Liége, Lediane, Paula, Laís, Elaine, Carolina, Nanúbia, Larissa, Ellen, Patrícia, Juliana Leithold, Luciane... perdoem-me mas será impossível escrever uma lista com todos. Foi um privilégio encontrar tantas pessoas boas para dividir este caminho.

Para Nikolas que, tornou este trabalho possível com sua dedicação e profissionalismo.

Juliana Grudzien, este trabalho não aconteceria sem seu suporte e apoio.

Amanda e Gabrielli dedicadas parceiras de laboratório, meu muito obrigada.

Para todos os professores que foram além no seu papel e compromisso com a educação.

Para o professor Leonardo Cury, por gentilmente realizar as análises mineralógicas durante o período de quarentena.

Agradeço aos meus orientadores Sérgio e Cristina, por aceitarem o desafio e permanecerem ao meu lado durante esta jornada.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

Sou das que pensam que a ciência tem uma grande beleza. Um cientista em seu laboratório não é só um técnico é, também, uma criança colocada diante de fenômenos naturais que o impressionam como um conto de fadas. Nós não devemos deixar de acreditar que todo progresso científico pode ser reduzido a mecanismos, máquinas e equipamentos, mesmo que estes também tenham a sua beleza. Também não acredito que o espírito de aventura corra o risco de desaparecer em nosso mundo. Se eu vejo alguma coisa vital ao meu redor, é precisamente este espírito de aventura, que me parece indestrutível e intrinsecamente ligado à curiosidade.

(CURIE, 1937, p. 341)

RESUMO

A gestão de recursos hídricos exerce não somente importante papel na preservação dos ecossistemas aquáticos e sua biodiversidade mas, também, representa uma forma de racionalização na produção de alimentos e energia, sendo fundamental para o crescimento econômico, uma vez que viabiliza a implementação de ações sociais e estruturais de planejamento e controle para o exercício da cidadania. Neste sentido, várias ações nos âmbitos municipal, estadual e federal, além das pesquisas científicas, têm sido desenvolvidas visando ao monitoramento e à fiscalização da qualidade da água. No âmbito da pesquisa, vários estudos têm sido realizados tomando como estudo de caso o rio Passaúna, um dos maiores mananciais de abastecimento da cidade de Curitiba e Região Metropolitana e área de grande interesse ambiental. Entretanto, até o momento, pouco se realizou no sentido de integrar as pesquisas realizadas. O presente trabalho avalia, de forma integrada, a evolução temporal da concentração de diversos parâmetros de qualidade da água e do sedimento de um trecho da bacia. A utilização de um equipamento amostrador automático permitiu caracterizar o aporte de poluentes difusos a partir de análises de parâmetros como fósforo total, nitrogênio total, sólidos totais e carbono orgânico dissolvido na água. Também foram analisados fósforo total, nitrogênio total, sólidos totais e carbono orgânico total em sedimentos, sendo adicionalmente realizada análise mineralógica. Foram identificadas alterações de concentração em alguns dos parâmetros estudados, sendo que a mais notável é uma redução de uma ordem de grandeza nas concentrações de nitrogênio total presentes na água. A comparação entre as imagens de satélite de 2009 e 2019 produzidas para avaliar a evolução da ocupação do solo permite afirmar que houve aumento de 40% na área de solo exposto.

Palavras-chave: Qualidade da água. Cobertura do solo. Urbanização. Poluição difusa.

ABSTRACT

Surface water quality management is of fundamental importance not only for ecosystem preservation but also because it is strongly related to food and energy production. These actions could enable the implementation of social and structural actions of planning and control of water resources as well as exercise citizenship. Thus, some actions at local, state, and federal levels, aside from scientific research are of importance. have been carried out in an attempt to improve both water quality monitoring and control. The Passauna river basin has been used as a case study for the development of various academic studies, which is due to the importance of this river basin for the supply of water for Curitiba and its Metropolitan Area. Nevertheless, it has been observed that little effort has been made to integrate the results of various approaches. The main goal of this research was to assess, evaluate, and compare results produced by other authors who studied the same river basin over the last 10 years, integrating them with thematic maps of land use and cover. Hence, a comparison between the temporal evolution of the concentration of several parameters of quality of water and sediment of a segment of the river was carried out. The utilization of an automatic sampler allowed the collection and thus the characterization of diffuse pollutants carried by runoff. The physicochemical parameters evaluated were total phosphorus, total nitrogen, total solids, and dissolved organic carbon in the water column and in the surficial sediment were observed in the concentration of some of the parameters studied. In terms of the water quality parameters, the most remarkable observation was the reduction of one order of magnitude in the concentrations of total nitrogen in the water. The comparison between the satellite images from 2009 and 2019 produced to assess the evolution of land cover shows that there has been a 40% increase in the area of exposed soil.

Key-words: Water quality. Land cover. Urbanization. Diffuse pollution.

LISTA DE FIGURAS

| | |
|--|----|
| FIGURA 01 – MÉTODO GRÁFICO DE SEPARAÇÃO DO ESCOAMENTO..... | 07 |
| FIGURA 02 – MÉTODO DE ANÁLISE BASEADO NA CURVA NORMALIZADA DE MASSA POR VOLUME..... | 09 |
| FIGURA 03 – APLICAÇÃO DO MÉTODO DE ANÁLISE BASEADO NA CURVA NORMALIZADA DE MASSA POR VOLUME- EVENTO DE FEVEREIRO DE 2012 | 10 |
| FIGURA 04 – PROCESSO ESQUEMÁTICO DA INTERFACE ÁGUA-SEDIMENTO | 12 |
| FIGURA 05 –PROCESSOS DE TRANSPORTE NO MEIO AQUÁTICO..... | 13 |
| FIGURA 06 – TRANSPORTE NO ESPAÇO E NO TEMPO..... | 13 |
| FIGURA 07 – AMOSTRAGEM INTELIGENTE VS. AMOSTRAGEM TEMPORIZADA – EVENTO DE FEVEREIRO DE 2012..... | 23 |
| FIGURA 08 – LOCALIZAÇÃO DA ÁREA DE ESTUDO | 28 |
| FIGURA 09 – MAPA DE COBERTURA DO SOLO NA BACIA DO RIO PASSAÚNA EM 2017..... | 29 |
| FIGURA 10 – IMAGEM DA REGIÃO DO PONTO DE ESTUDO P | 31 |
| FIGURA 11 – TEMPERATURA MENSAL E PRECIPITAÇÃO PARA CURITIBA..... | 32 |
| FIGURA 12 – REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DA INSTALAÇÃO IN LOCO DO SBN..... | 36 |
| FIGURA 13 – AMOSTRADOR AUTOMÁTICO SBN..... | 38 |
| FIGURA 14 – IMAGEM DAS AMOSTRAS SECAS DE SEDIMENTOS | 40 |
| FIGURA 15 – FÓSFORO TOTAL COMO UM DOS CRITÉRIOS PARA O DIAGNÓSTICO DA QUALIDADE DOS SEDIMENTOS..... | 41 |
| FIGURA 16 – COMPOSIÇÕES DA BACIA DO PASSAUNA EM 2019 UTILIZADAS PARA FINS DE CLASSIFICAÇÃO..... | 45 |
| FIGURA 17 – AMOSTRAS DA PRIMEIRA COLETA | 49 |
| FIGURA 18 – VARIAÇÃO DA VAZÃO DO RIO E AMOSTRAGEM DO EVENTO DA COLETA 2..... | 52 |
| FIGURA 19 –RESULTADOS OBTIDOS NA COLETA 2 | 53 |
| FIGURA 20 – IMAGEM DO RIO PASSAÚNA RECEBENDO EFLUENTE PROXIMO AO PONTO DE COLETA | 54 |
| FIGURA 21 – PONTO DE MISTURA DO EFLUENTE LANÇADO AO RIO PASSAÚNA PROXIMO AO PONTO DE COLETA..... | 54 |

| | |
|--|----|
| FIGURA 22 – VARIAÇÃO DA VAZÃO DO RIO E AMOSTRAGEM PARA DO EVENTO DA COLETA 3..... | 56 |
| FIGURA 23 –RIO PASSAUNA NA DATA DA COLETA 3 | 56 |
| FIGURA 24 –RESULTADOS OBTIDOS NA COLETA 3 | 57 |
| FIGURA 25 – CURVA DE MASSA POR VAZÃO PARA OS PARAMETROS DA COLETA 3..... | 58 |
| FIGURA 26 – VARIAÇÃO DA VAZÃO DO RIO E AMOSTRAGEM DO EVENTO DA COLETA 4..... | 59 |
| FIGURA 27 – RESULTADOS OBTIDOS NA COLETA 4 | 60 |
| FIGURA 28 – CURVA DE MASSA POR VAZÃO PARA OS PARAMETROS DA COLETA 4..... | 61 |
| FIGURA 29 – VARIAÇÃO DA VAZÃO DO RIO E AMOSTRAGEM PARA DO EVENTO DA COLETA 5..... | 61 |
| FIGURA 30 – RESULTADOS OBTIDOS NA COLETA 5 | 62 |
| FIGURA 31 – CURVA DE MASSA POR VAZÃO PARA OS PARAMETROS DA COLETA 5..... | 63 |
| FIGURA 32 – VARIAÇÃO DA VAZÃO DO RIO E AMOSTRAGEM PARA DO EVENTO DA COLETA 6..... | 64 |
| FIGURA 33 – AMOSTRAS TOMADAS NA COLETA 6..... | 65 |
| FIGURA 34 –RESULTADOS OBTIDOS NA COLETA 6 | 65 |
| FIGURA 35 – CURVA DE MASSA POR VAZÃO PARA OS PARAMETROS DA COLETA 6..... | 66 |
| FIGURA 36 – AMOSTRAS TOMADAS NA COLETA 7 | 67 |
| FIGURA 37 – VARIAÇÃO DA VAZÃO DO RIO E AMOSTRAGEM PARA DOS EVENTOS DA COLETA 7..... | 67 |
| FIGURA 38 – VARIAÇÃO DA VAZÃO DO RIO E AMOSTRAGEM DO EVENTO 7 | 68 |
| FIGURA 39 – RESULTADOS OBTIDOS NO EVENTO 7 | 69 |
| FIGURA 40 – CURVA DE MASSA POR VAZÃO PARA OS PARAMETROS DO EVENTO 7 | 70 |
| FIGURA 41 – VARIAÇÃO DA VAZÃO DO RIO E AMOSTRAGEM PARA DO EVENTO 8 | 71 |
| FIGURA 42 –RESULTADOS OBTIDOS NO EVENTO 8 | 72 |
| FIGURA 43 – CURVA DE MASSA POR VAZÃO PARA OS PARAMETROS DO EVENTO 8 | 73 |

| | |
|---|----|
| FIGURA 44 – VARIAÇÃO DA VAZÃO DO RIO E AMOSTRAGEM PARA DO EVENTO 9 | 74 |
| FIGURA 45 – RESULTADOS OBTIDOS NO EVENTO 9 | 74 |
| FIGURA 46 – CURVA DE MASSA POR VAZÃO PARA OS PARAMETROS DO EVENTO 9 | 75 |
| FIGURA 47 – VARIAÇÃO DA VAZÃO DO RIO E AMOSTRAGEM PARA DO EVENTO 10 | 76 |
| FIGURA 48 – RESULTADOS OBTIDOS NO EVENTO 10 | 76 |
| FIGURA 49 – CURVA DE MASSA POR VAZÃO PARA OS PARAMETROS DO EVENTO 10 | 77 |
| FIGURA 50 – MAPA TEMATICO DE COBERTURA DO SOLO DA BACIA DO RIO PASSAUNA EM 2009 E EM 2019..... | 80 |
| FIGURA 51 – FÓSFORO TOTAL..... | 82 |
| FIGURA 52 – NITROGÊNIO TOTAL | 83 |
| FIGURA 53 – CARBONO ORGÂNICO DISSOLVIDO..... | 84 |
| FIGURA 54 – SÓLIDOS TOTAIS | 85 |

LISTA DE QUADROS

| | |
|---|----|
| QUADRO 1 – FATORES QUE INTERFEREM NA QUALIDADE DA ÁGUA | 17 |
| QUADRO 2 – SÍNTESE DOS MÉTODOS PARA ANÁLISE DE AGUA..... | 39 |
| QUADRO 3 –RESUMO DE ALGUNS DOS VALORES LIMITES PARA CORPOS DE ÁGUA DOCE CLASSE 2..... | 39 |
| QUADRO 4 – SÍNTESE DOS MÉTODOS PARA ANÁLISE DE SEDIMENTOS UTILIZADOS | 40 |
| QUADRO 5 – RESUMO DOS VALORES ORIENTADORES PARA RESUMO DOS VALORES ORIENTADORES PARA MATERIAL A SER DRAGADOS DE ACORDO COM RESOLUÇÃO CONAMA Nº 454/12 | 41 |
| QUADRO 6 – RESUMO DAS INFORMAÇÕES ADICIONAIS DE ORIGEM DAS IMAGENS UTILIZADAS NESTE ESTUDO | 44 |
| QUADRO 7 – QUALIDADE DE CLASSIFICAÇÃO ASSOCIADA AOS VALORES KAPPA | 47 |

LISTA DE TABELAS

| | |
|--|----|
| TABELA 1 – CARACTERÍSTICAS DAS COLETAS DE AGUA..... | 48 |
| TABELA 2 – SÍNTESE DOS RESULTADOS OBTIDOS PARA A COLETA 1 | 50 |
| TABELA 3 – RESULTADOS OBTIDOS PARA A COLETA DE EFLUENTE ANÔMALO | 55 |
| TABELA 4 – SUBDIVISÕES DE EVENTOS PARA A COLETA 7 | 68 |
| TABELA 5 – RESULTADOS DOS ENSAIOS DE SEDIMENTOS | 78 |
| TABELA 6 – RESULTADOS DE ESPECTROMETRIA DE FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X, DE SEDIMENTOS | 78 |
| TABELA 7 – AVALIAÇÃO QUANTITATIVA DO PROCESSO DE CLASSIFICAÇÃO PARA O ANO DE 2009 | 81 |
| TABELA 8 – AVALIAÇÃO QUANTITATIVA DO PROCESSO DE CLASSIFICAÇÃO PARA O ANO DE 2019 | 81 |
| TABELA 9 – EMC CALCULADO POR EVENTO | 86 |
| TABELA 10 – COMPARATIVO DOS RESULTADOS OBTIDOS EM 07/2009 E 07/2019 | 87 |
| TABELA 11 – COMPARATIVO DOS RESULTADOS OBTIDOS EM 11/2009 E 11/2019 | 88 |
| TABELA 12 – COMPARATIVO DE VALORES DE ESPECTROMETRIA DE FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X, DE SEDIMENTOS EM 2009 E 2019 | 90 |
| TABELA 13 – COMPARATIVO DE RESULTADOS DOS PROCESSOS DE CLASSIFICAÇÃO DE 2009 E 2019 | 91 |

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

| | |
|---------|--|
| ANA | - Agência Nacional de Águas |
| APA | - Área de Proteção Ambiental |
| COD | - Carbono Orgânico Dissolvido |
| COT | - Carbono Orgânico Total |
| CONAMA | - Conselho Nacional do Meio Ambiente |
| EMBRAPA | - Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária |
| EMC | - Event Mean Concentration ou Concentração Média do Evento |
| IAP | - Instituto Ambiental do Paraná |
| IAT | - Instituto Água e Terra |
| IBGE | - Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística |
| INPE | - Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais |
| NT | - Nitrogênio Total |
| PT | - Fósforo Total |
| SBn | - Amostrador automático desenvolvido por Braga em 2013 |
| SST | - Sólidos Suspensos Totais |
| ST | - Sólidos Totais |

SUMÁRIO

| | | |
|----------|---|-----------|
| 1 | INTRODUÇÃO | 1 |
| 1.1 | OBJETIVOS | 3 |
| 1.1.1 | Objetivo Geral..... | 3 |
| 1.1.2 | Objetivos Específicos | 3 |
| 2 | REFERENCIAL TEORICO..... | 4 |
| 2.1 | POLUIÇÃO | 4 |
| 2.2 | APORTES DE POLUENTES POR MEIOS DIFUSOS..... | 5 |
| 2.3 | ESCOAMENTO | 6 |
| 2.4 | <i>FIRST FLUSH</i> | 7 |
| 2.5 | CONCENTRAÇÃO MÉDIA DO EVENTO..... | 10 |
| 2.6 | MECANISMOS DE TRANSPORTES DE POLUENTES..... | 11 |
| 2.7 | QUALIDADE DA ÁGUA..... | 15 |
| 2.8 | QUALIDADE DO SEDIMENTO | 18 |
| 2.9 | PARÂMETROS QUÍMICOS DE INTERESSE PARA A DETERMINAÇÃO DA QUALIDADE DA ÁGUA E SEDIMENTO..... | 18 |
| 2.9.1 | Fósforo e Nitrogênio | 19 |
| 2.9.2 | Carbono Orgânico | 21 |
| 2.10 | AMOSTRAGEM E AMOSTRADOR AUTOMÁTICO..... | 22 |
| 2.11 | SENSORIAMENTO REMOTO | 24 |
| 2.12 | USO E COBERTURA DO SOLO..... | 26 |
| 3 | MATERIAIS E MÉTODOS | 28 |
| 3.1 | ÁREA DE ESTUDO | 28 |
| 3.2 | CLIMA..... | 31 |
| 3.3 | GEOLOGIA E GEOMORFOLOGIA..... | 32 |
| 3.4 | DADOS UTILIZADOS..... | 33 |
| 3.4.1 | Precipitação..... | 33 |
| 3.4.2 | Determinação do <i>Event Mean Concentration</i> e da carga transportada | 34 |
| 3.4.3 | Nível da coluna d'água e determinação da vazão do rio..... | 34 |
| 3.5 | QUALIDADE DA ÁGUA..... | 35 |
| 3.5.1 | Coleta automática de amostras de água | 35 |
| 3.5.2 | Coleta de amostras de sedimentos | 37 |
| 3.5.3 | Parâmetros para análise da qualidade da água | 37 |

| | | |
|----------|---|------------|
| 3.5.4 | Análise da qualidade da água | 39 |
| 3.5.5 | Análise da qualidade dos sedimentos | 40 |
| 3.6 | USO E COBERTURA DO SOLO..... | 44 |
| 4 | RESULTADOS | 48 |
| 4.1 | ÁGUA | 48 |
| 4.2 | SÉRIE EM PERÍODO DE ESTIAGEM..... | 48 |
| 4.3 | EVENTOS DE PRECIPITAÇÃO | 52 |
| 4.4 | SEDIMENTOS..... | 77 |
| 4.5 | USO E COBERTURA DO SOLO..... | 79 |
| 5 | DISCUSSÃO DOS RESULTADOS | 82 |
| 5.1 | ÁGUA | 82 |
| 5.1.1 | Comparativo entre os dados em 2019..... | 82 |
| 5.1.2 | Comparação entre os dados obtidos em 2009 e em 2019 | 87 |
| 5.2 | SEDIMENTOS..... | 89 |
| 5.3 | USO E COBERTURA DO SOLO..... | 91 |
| 6 | CONCLUSÕES | 93 |
| | REFERÊNCIAS..... | 95 |
| | ANEXO A – RESULTADO DA ANÁLISE DE COMPOSIÇÃO MINERALÓGICA .. | 107 |

1 INTRODUÇÃO

De acordo com a Organização das Nações Unidas (2015), os objetivos do desenvolvimento sustentável identificam a gestão da água não apenas como uma forma de preservar os ecossistemas aquáticos e sua biodiversidade, mas, também, como forma de racionalizar a produção de alimentos e energia, contribuindo para o crescimento econômico - ferramenta para a construção de condições sociais, estruturais e materiais para o exercício da cidadania.

Por outro lado, os crescimentos populacional e econômico estão associados a uma série de desafios relacionados à exploração sustentável do uso de recursos naturais, especialmente quando relacionados à conservação da qualidade da água, ao desmatamento; à geração e à destinação de resíduos sólidos em ambientes urbanos.

Em relação à gestão dos recursos hídricos, muitas têm sido as iniciativas para a caracterização da qualidade da água, principalmente em rios que contribuem com reservatórios utilizados para abastecimento público. Dada a importância da preservação de mananciais para abastecimento público, a avaliação da evolução temporal da dos diversos parâmetros utilizados para a determinação da qualidade da água é de fundamental importância e poderá ser realizada pela comparação entre resultados obtidos ao longo dos anos. Esta avaliação pode ser considerada uma ferramenta importante para indicar tendências à degradação. Da mesma forma, a análise da qualidade do sedimento também desempenha papel relevante como testemunho da qualidade da água ao longo do tempo.

Adicionalmente, a cobertura do solo na área de drenagem da bacia hidrográfica apresenta influência direta sobre as variações temporais da qualidade da água. Desta forma, a elaboração de mapas temáticos de cobertura do solo apresenta-se como ferramenta de grande importância para a compreensão do impacto das atividades antrópicas sobre o meio ambiente.

Considerando a qualidade ambiental relativa à água superficial e ao solo, pode-se citar como um dos principais desafios no âmbito do município de Curitiba a preservação dos mananciais. Por um lado, visando à manutenção da disponibilidade hídrica para abastecimento público, tem-se buscado reduzir a pressão da ocupação urbana sobre as áreas das principais bacias hidrográficas localizadas nos limites territoriais do município. Por outro lado, a pesquisa científica tem se dedicado ao

entendimento das interações entre as ações antrópicas e suas implicações no ambiente natural, em particular, no meio aquático. Neste sentido, pesquisas têm sido desenvolvidas para a compreensão dos fenômenos que ocorrem em mananciais.

Por se tratar de um dos maiores mananciais de abastecimento de Curitiba e Região Metropolitana, a área de drenagem da bacia do rio Passaúna e do reservatório homônimo são de grande interesse ambiental.

Vários estudos têm sido desenvolvidos com vistas ao melhor entendimento dos fenômenos de transporte e transferência de contaminantes na bacia do Passaúna. Pitrat (2009) por exemplo, avaliou a contaminação por metais na fase líquida e no sedimento; enquanto Silva Filho (2009) avaliou diferentes parâmetros de qualidade da água, ocupação do solo e percepção ambiental na bacia. Mais recentemente, Grudzien (2019), utilizou amostrador automático para a identificação do aporte de poluentes ao rio Passaúna por mecanismos difusos, especificamente metais. Entretanto, pouco se realizou no sentido de integrar e dar continuidade às pesquisas realizadas.

Assim, visando estimar os impactos da variação temporal da urbanização sobre a bacia hidrográfica do Rio Passaúna após uma década, a proposta desta pesquisa foi avaliar a qualidade da água e do sedimento via aporte de poluentes por poluição difusa, bem como identificar em mapas temáticos as características da cobertura do solo na área daquela bacia hidrográfica.

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Objetivo Geral

O objetivo geral desta pesquisa foi analisar a evolução temporal da qualidade da água, sedimento e cobertura do solo na bacia do rio Passaúna.

1.1.2 Objetivos Específicos

Para atingir o objetivo geral desta pesquisa foram determinados os seguintes objetivos específicos:

- a) avaliar a qualidade da água e do sedimento, em função do aporte de poluentes por poluição difusa;
- b) identificar a cobertura do solo da bacia do rio Passaúna até o ponto de estudo;
- c) relacionar os dados obtidos para a qualidade da água e sedimento com aqueles de cobertura do solo;
- d) comparar os dados obtidos com resultados de estudos anteriores.

2 REFERENCIAL TEORICO

Neste capítulo são apresentados conceitos relevantes à pesquisa, seu embasamento teórico e estruturação em relação ao tema abordado.

2.1 POLUIÇÃO

Russel, em 1974, apresentou uma revisão do termo poluição ao longo do tempo. O autor cita que, por exemplo, Hynes em 1960, utilizou uma fonte legal que definia poluição como:

“a adição de algo à água, que altera suas qualidades naturais para que o proprietário ribeirinho não obtenha a água natural da corrente transmitida a ele.”

Russel também apresentou a definição adotada em 1961 pelo Conselho Europeu para a poluição da água:

“o curso de água deve ser considerado poluído quando a água for alterada em composição ou condição, direta ou indiretamente, como resultado das atividades do homem, de forma que seja menos adequada para qualquer um ou todos os propósitos.”

Até por fim chegar a uma definição simplificada de 1971, em que Martin utilizou a expressão:

“poluição é o uso imprudente dos recursos naturais.”

No Brasil, de acordo com os incisos I, II e III, do Artigo 3º, da Política Nacional de Meio Ambiente (Lei Federal nº 6938, publicada em 31 de agosto de 1981), que dispõe sobre a Política Nacional do Meio Ambiente, seus fins e mecanismos de formulação e aplicação, são apresentadas as seguintes definições:

I - meio ambiente, o conjunto de condições, leis, influências e interações de ordem física, química e biológica, que permite, abriga e rege a vida em todas as suas formas;

II - degradação da qualidade ambiental, a alteração adversa das características do meio ambiente;

III - poluição, a degradação da qualidade ambiental resultante de atividades que direta ou indiretamente:

- a) prejudiquem a saúde, a segurança e o bem-estar da população;
- b) criem condições adversas às atividades sociais e econômicas;
- c) afetem desfavoravelmente a biota;
- d) afetem as condições estéticas ou sanitárias do meio ambiente;
- e) lancem matérias ou energia em desacordo com os padrões ambientais estabelecidos;”

Ao considerar apenas a origem antrópica, poluentes seriam então os resíduos gerados pelas atividades humanas, causando impacto ambiental negativo, ou seja, uma alteração indesejável no meio ambiente. Dessa forma a poluição estaria ligada

à concentração ou quantidade de resíduos presentes no ar, na água e/ou no solo (BRAGA, 2005).

Portanto, o desenvolvimento das ações naturais e antrópicas sobre o sistema natural envolve várias etapas desde as fontes, o impacto sobre o ambiente e a ação sobre a saúde ambiental e da população.

Por outro lado, concepções mais recentes de poluição abrangem o uso dos recursos naturais e o uso da capacidade de assimilação do meio ambiente ao longo de toda a cadeia de suprimentos, desde a extração da matéria prima à disposição dos resíduos produzidos. A pegada de carbono é uma destas abordagens que mede a emissão de gases de efeito estufa, em equivalentes a dióxido de carbono. A pegada ecológica quantifica a quantidade de espaço bioprodutivo necessário, medido em hectares. A pegada hídrica proposta por (HOEKSTRA, 2013) quantifica o consumo e a poluição dos recursos de água doce, em metros cúbicos de água. A pegada hídrica de uma mercadoria seria então o volume total de água doce utilizada, consumida ou poluída, para produzir um determinado bem, medida em toda a cadeia produtiva. A pegada hídrica de um indivíduo ou comunidade refere-se ao volume total de água doce que é usada para produzir os vários bens e serviços consumidos pelo indivíduo ou pela comunidade.

2.2 APORTES DE POLUENTES POR MEIOS DIFUSOS

Outra forma de entender a poluição seria por meio da dispersão dos poluentes. De acordo com documento publicado pelo Programa das Nações Unidas para o Meio Ambiente (PNUMA, 1987), as atividades de mineração e as indústrias de manufatura estão relacionadas à poluição pontual, enquanto a agricultura, a silvicultura e a pesca estariam relacionadas à poluição difusa. Desta forma, o termo poluição difusa ou poluição não pontual refere-se à poluição cuja fonte não pode ser imediatamente relacionada a um ponto específico de contribuição, mas cujos efeitos são observáveis e passíveis de quantificação.

Conforme Braga (2013), o aporte de poluentes aos corpos aquáticos por via difusa ocorre predominantemente durante eventos de precipitação que apresentem intensidade suficiente para, ao exceder a capacidade de absorção do solo, provocar a formação do escoamento superficial. O autor acrescenta ainda que, as fontes

difusas destacam-se tanto pela difícil detecção dos mecanismos de geração da poluição e transporte do poluente, quanto por seus efeitos perceptíveis. Assim, quando a fonte da poluição é difusa, os efeitos podem ser relacionados aos impactos que tendem a persistir em maior ou menor grau mesmo após o estabelecimento de controle rigoroso dos lançamentos diretos. Desta afirmação resulta a importância do estudo do transporte de poluentes como consequência da drenagem da bacia hidrográfica.

2.3 ESCOAMENTO

Para melhor entendimento dos processos associados à poluição difusa, faz necessário compreender de forma integrada as medidas de qualidade e de quantidade de água, em especial comparando momentos nos quais existe maior chance de ocorrer o transporte dos poluentes para o interior do corpo hídrico, de acordo com Braga (2013), em eventos de chuva. Também é necessário compreender o escoamento base do corpo hídrico.

De acordo com Tucci (2001) pode-se classificar escoamento de um rio como:

- a) superficial, no qual o fluxo se desloca sobre a superfície do solo até finalmente alcançar a o leito do rio;
- b) subsuperficial, definido como aquele que composto pelo fluxo junto às raízes da cobertura vegetal;
- c) subterrâneo ou base, sendo o fluxo resultante da contribuição do aquífero.

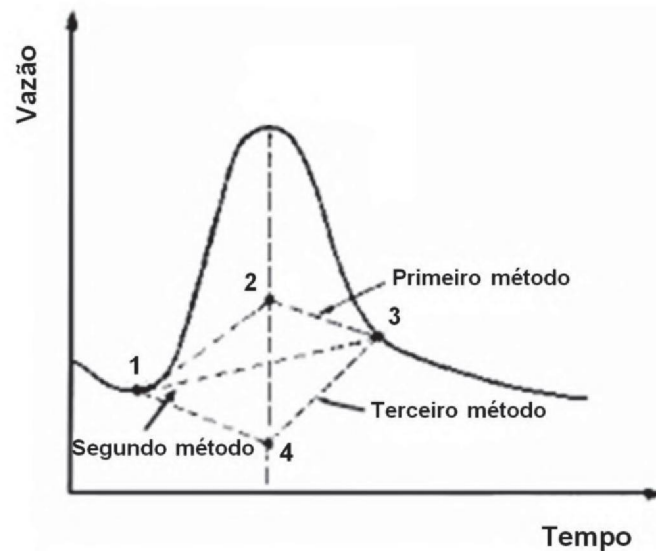
É possível identificar o escoamento superficial diretamente do hidrograma por métodos gráficos. Na FIGURA 01 é apresentada a representação gráfica dos três métodos apresentados por Tucci (2001):

Primeiro: extrapola-se a curva de recessão a partir do ponto 3 até uma linha vertical traçada a partir do pico do hidrograma definindo o ponto 2. Ligam-se os pontos 1, 2 e 3.

Segundo: método da linha reta em que após o traçado gráfico do hidrograma ligam-se graficamente os pontos 1 (início do evento) e 3 (final do evento) por uma reta.

Terceiro: extrapola-se o a tendência anterior ao ponto 1 até uma linha vertical traçada a partir do pico do hidrograma definindo o ponto 4. Ligam-se os pontos 1, 4 e 3.

FIGURA 01 – MÉTODO GRÁFICO DE SEPARAÇÃO DO ESCOAMENTO



FONTE: Adaptado de Tucci (2001)

Para todos os métodos apresentados, o volume calculado por meio da área acima da reta traçada é definido como o escoamento superficial e, abaixo da reta traçada, o escoamento base.

Para o desenvolvimento desta pesquisa foi utilizada a definição dos eventos como situações nas quais a intensidade da precipitação provocou o escoamento superficial e este escoamento induziu um súbito e detectável aumento da vazão dos rios.

2.4 FIRST FLUSH

No início do escoamento superficial ocasionado por um evento de precipitação pode ocorrer maior transporte de poluentes para os rios, um fenômeno descrito em 1916 por Metcalf e Eddy (SANSALONE; CRISTINA, 2004) e denominado *first flush*. Se, no princípio do Século XX, o material oriundo dos excrementos de cavalos era a preocupação, atualmente temos uma ampla variedade de poluentes de origem antrópica, em especial, devido à urbanização das

bacias hidrográficas. Cargas mais elevadas de sólidos, metais, matéria orgânica, hidrocarbonetos, nitrogênio, fósforo e patógenos são associados ao fenômeno (STENSTROM et al., 1984; CHARACKLIS; WIESNER, 1997; BARRETT et al., 1998; BERTRAND-KRAJEWSKI et al., 1998; DELETIC, 1998; SANSALONE; BUCHBERGER, 1997; LEE et al. 2002; SANSALONE; CRISTINA, 2004; FLINT; DAVIS 2007; HATHAWAY; HUNT, 2011; LIU et al., 2016; SCHIFF et al., 2016).

De acordo com Bach e colaboradores (2010), não existe consenso sobre uma definição dos limites a partir dos quais seria caracterizado o *first flush*. Saget e colaboradores (1996) afirmam que o fenômeno acontece quando pelo menos 80% da massa do poluente total sejam transportados pelos 30% do volume inicial do escoamento superficial. Por outro lado, Wanielista e Yousef (1992), e Flint e Davis (2007) defendem que 50% da massa total sejam transportados nos primeiros 25% do volume da vazão do evento de precipitação. Por sua vez, Vorreiter e Hickey (1994) discordam dos pesquisadores citados anteriormente e consideram que os primeiros 25% do escoamento superficial deveriam ser considerados para fins de cálculo. Ainda outros autores afirmam que os primeiros 20% do escoamento superficial seriam mais adequados (Deletic, 1998; Lee et al., 2011) ou, também, sugerem que 30% do volume referente ao escoamento superficial (Bertrand-Krajewski et al., 1998). Assim, um mesmo evento de precipitação pode caracterizar ou não um *first flush* dependendo do critério adotado.

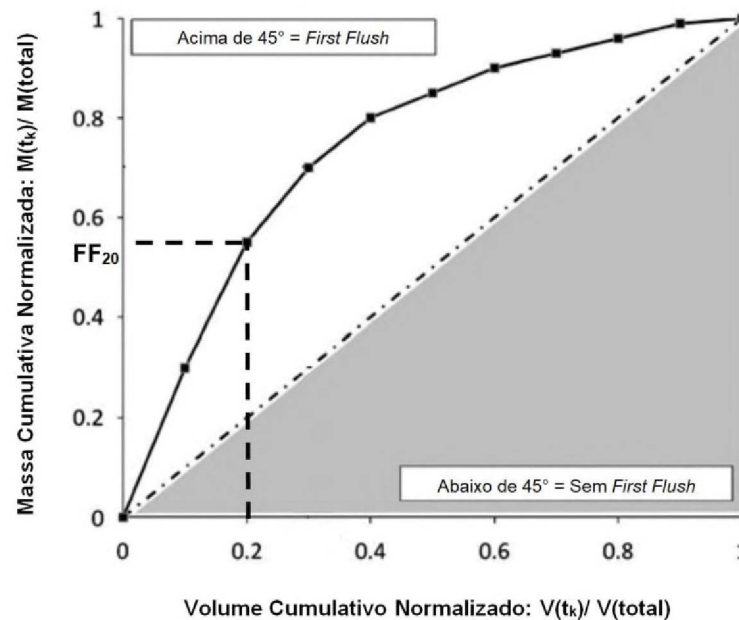
Em 2004, Sansalone e Cristina compararam os resultados de três diferentes abordagens baseadas em transporte de massa, obtendo resultados muito semelhantes com a mesma conclusão quando cada um dos métodos foi aplicado a um mesmo conjunto de dados experimentais.

Hathaway e Hunt (2011) utilizaram curva normalizada de massa por volume, no qual se considera que o *first flush* ocorre quando uma porcentagem desproporcionalmente alta de massa seria transportada em um determinado volume, como mostrado na FIGURA 02.

Ao longo dos anos diversos estudos foram realizados para definir a ocorrência propriamente dita do *first flush* e a identificar a influência das variáveis que dão origem ao processo (GUPTA; SAUL, 1996; LEE et al., 2002; SANSALONE; CRISTINA, 2004; GOONETILLEKE, 2004; KAYHANIAN; STENSTROM, 2005; KANG et al., 2006; LI et al., 2007; BACH et al., 2010; SCHIFF et al., 2016; PERERA

et al., 2019; TODESCHINI et al., 2019). Entre os fatores que podem influenciar a primeira descarga de poluentes podem ser citados as características da bacia de drenagem, como declividade e tipo de cobertura; características da precipitação como intensidade, volume e, até mesmo, o período anterior sem chuvas.

FIGURA 02 – MÉTODO DE ANÁLISE BASEADO NA CURVA NORMALIZADA DE MASSA POR VOLUME

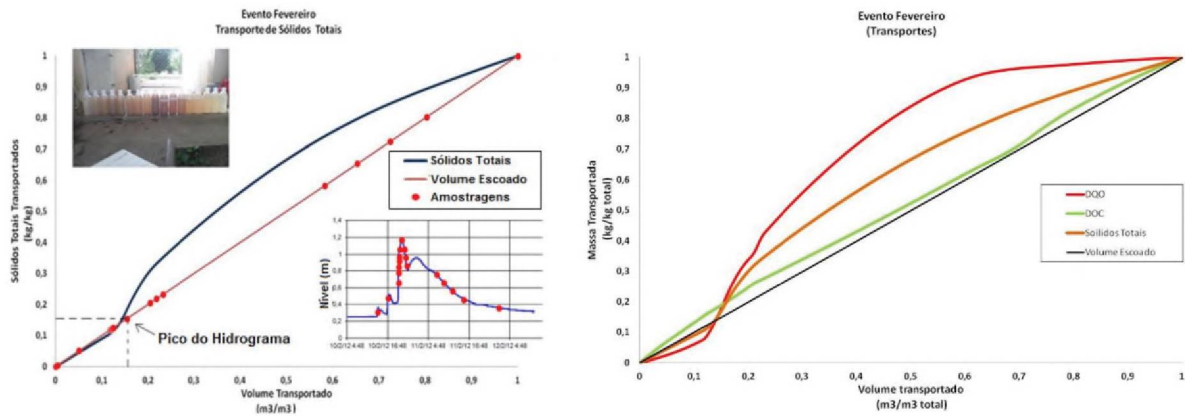


FONTE: Adaptado de Hathaway e Hunt (2011)

Atualmente, ferramentas estatísticas e computacionais têm sido utilizadas para auxiliar no processo de definição e mesmo na predição da probabilidade de ocorrência do fenômeno. Utilizando algoritmos de *machine learning* Perera et al. (2019) identificaram a intensidade de precipitação como sendo o fator mais importante na predição de ocorrência de *first flush*, em detrimento dos procedimentos tradicionalmente apontadas como, por exemplo, o período seco anterior ao evento de chuva e a área impermeável da bacia.

O efeito da lavagem inicial, o *first flush*, é um dos principais mecanismos de aporte de poluentes por via difusa em rios, com especial relevância para bacias urbanas. Documentado por diversos autores, foi observado no rio Barigui (afluente do rio Iguaçu) em 2013 por Braga, que caracterizou o fenômeno para sólidos totais, DQO e carbono orgânico dissolvido com a utilização de amostrador automático, como ilustrado na FIGURA 03.

FIGURA 03 – APLICAÇÃO DO MÉTODO DE ANÁLISE BASEADO NA CURVA NORMALIZADA DE MASSA POR VOLUME- EVENTO DE FEVEREIRO DE 2012



(a) Transporte de sólidos totais com detalhe do hidrograma

(b) Comparativo entre DQO, COD e sólidos totais

FONTE: Braga (2013) (reprodução autorizada)

2.5 CONCENTRAÇÃO MÉDIA DO EVENTO

Para estabelecer a quantidade de poluentes aportada durante a ocorrência de eventos de precipitação, determina-se a concentração média do evento (ou *event mean concentration* – EMC), conforme pontuado por Braga (2013). A definição da concentração média do evento pode ser utilizada para avaliar a condição instantânea do corpo hídrico. O EMC pode ser calculado por meio da média ponderada das concentrações das amostras coletadas, conforme apresentado na Equação 1.

$$EMC = \frac{\sum_{i=1}^n Q_i C_i}{\sum_{i=1}^n Q_i} \quad (1)$$

Em que:

EMC = *event mean concentration*

Q_i = Descarga correspondente à amostra i

C_i = Concentração do poluente na amostra i

i = número da amostra

n = número total de amostras do evento

Nesse sentido é possível estimar a carga poluente total transportada durante um evento ou vazão mássica como sendo o produto do EMC pela vazão total do evento, expresso em quilogramas ou toneladas.

2.6 MECANISMOS DE TRANSPORTES DE POLUENTES

O estudo do destino de poluentes em corpos hídricos coloca em foco os vários processos físicos, químicos e biológicos que podem estar envolvidos.

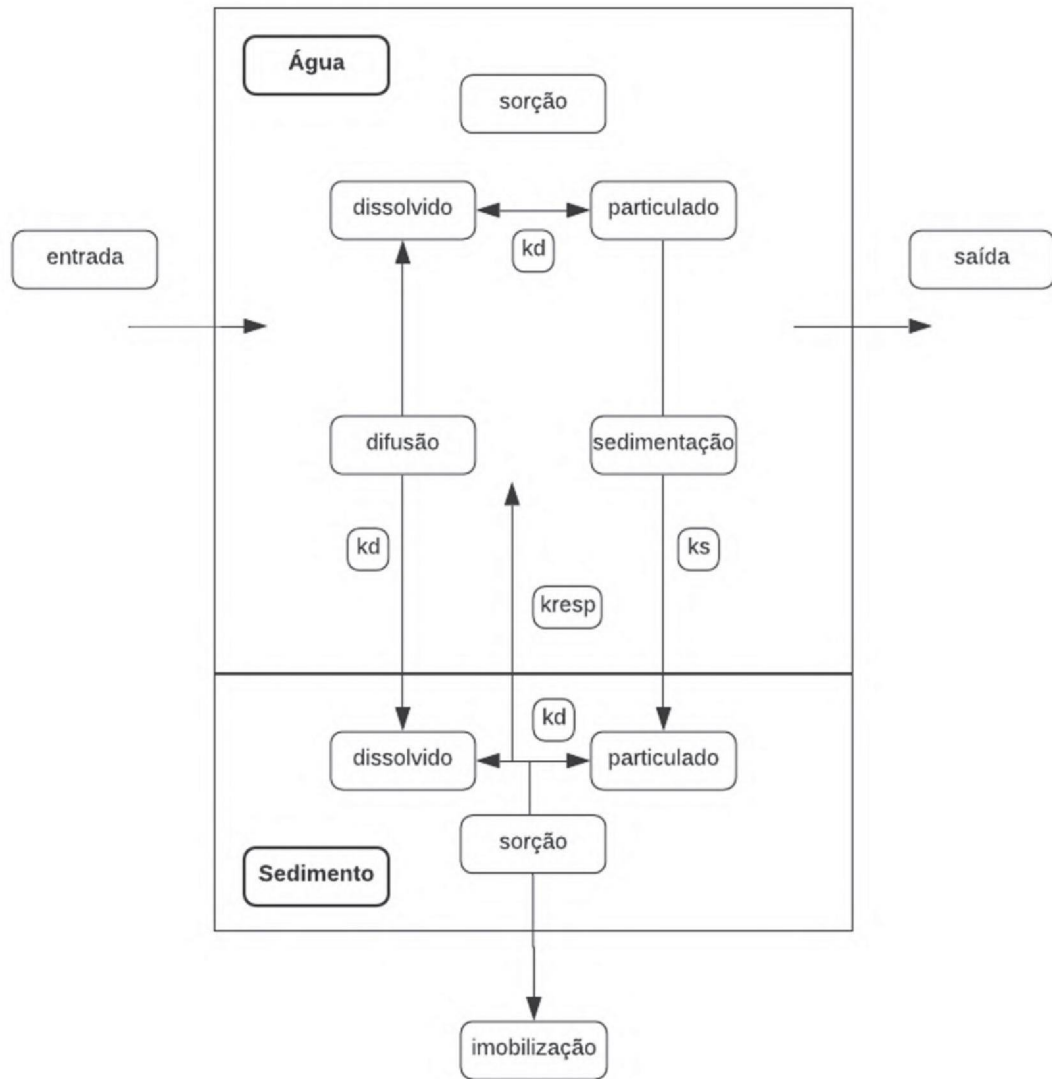
Na FIGURA 04 é apresentada a concepção para a relação entre os processos de transporte e transferência no meio aquático e a ocorrência em determinadas condições dos processos físicos, químicos e biológicos (BRAGA, 2001).

Na coluna d'água e no sedimento superficial, o transporte ocorre tanto em forma dissolvida quanto em suspensão. Enquanto na camada de fundo, os processos de transferência ocorrem do meio poroso e em situações de bioturbação de sedimentos (SOCOLOFSKY; JIRKA, 2005).

Schnoor (1996) destaca três processos de transporte de massa em ambientes aquáticos, a saber:

- a) advecção, transporte com a corrente de água. Refere-se ao movimento de compostos dissolvidos ou partículas muito finas a velocidade de corrente do rio em qualquer direção (longitudinal, transversal ou vertical);
- b) dispersão, transporte devido à mistura de substâncias no corpo d'água. Refere-se ao processo pelo qual as referidas substâncias são misturadas na coluna d'água em qualquer direção (longitudinal, transversal ou vertical). Para o autor dispersão seria a mistura causada pela interação de difusão turbulenta (mistura de substâncias dissolvidas e partículas finas causada por turbulência em microescala) e com o gradiente de velocidade do corpo d'água;
- c) transporte de partículas de sedimentos na coluna d'água e entre a coluna d'água e o leito do rio.

FIGURA 04 – PROCESSO ESQUEMÁTICO DA INTERFACE ÁGUA-SEDIMENTO



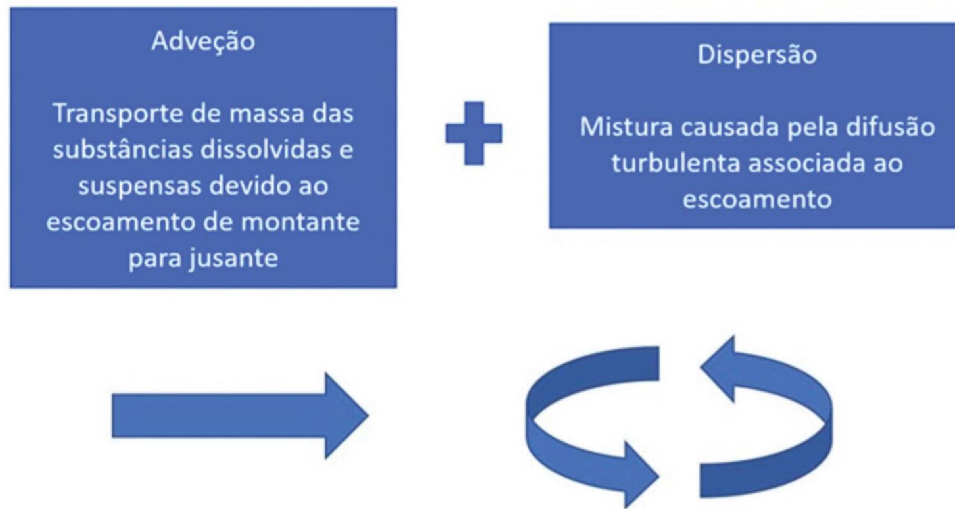
FONTE: Adaptado de Braga (2001) (reprodução autorizada)

Nota: k_s = coeficiente de taxa de sedimentação (T-1); k_{resp} = coeficiente de taxa de ressuspensão (T-1); K_d = partition coefficient (L3 M-1); - substâncias em fase particulada = estado variável (M M-1); - substância em fase dissolvida = estado variável (M L-3); - sorção, dessorção, difusão = processos físico-químicos; - sedimentação, ressuspensão, imobilização = processos físicos

Na FIGURA 05 são apresentados, esquematicamente, os processos de transporte de massa segundo Braga (2020).

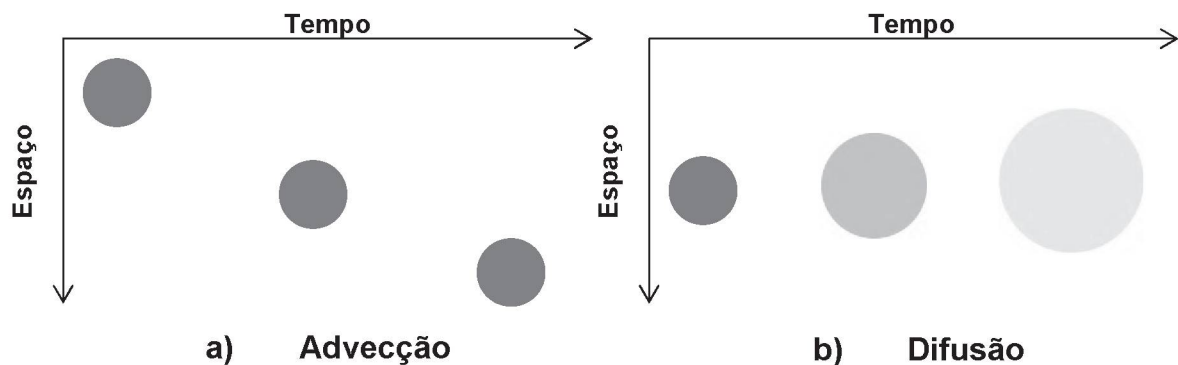
Por sua vez, Chapra (1997) diferencia advecção de difusão por meio das alterações no tempo e no espaço, conforme apresentado na FIGURA 6. Desta maneira, mediante processo de advecção, a substância é simplesmente transportada de um ponto a outro. Por outro lado, mediante processo de difusão, a substância transportada espalha-se e é diluída no meio aquático ao longo do tempo.

FIGURA 05 – PROCESSOS DE TRANSPORTE NO MEIO AQUÁTICO



FONTE: Braga (2020) (reprodução autorizada)

FIGURA 06 – TRANSPORTE NO ESPAÇO E NO TEMPO



FONTE: Adaptado de Chapra (1997)

De acordo com Chapman (1996), em ambientes naturais não poluídos, a maioria dos compostos inorgânicos, como o fósforo e metais traço, são encontrados na forma de óxidos de ferro e de manganês, no interior da estrutura mineral e em silicatos e outros minerais.

Esta autora entende que o material particulado participa no processo de transporte e transferência de poluentes quando:

- a) adsorvido em partículas minerais;
- b) ligado à matéria orgânica, consistindo, principalmente, de detritos orgânicos e substâncias húmicas;

- c) ligado a carbonatos;
- d) ligado a sulfetos;
- e) componente de óxidos de Fe e Mn, revestindo as partículas;
- f) no interior da estrutura mineral;
- g) em silicatos e outros minerais não alteráveis em condições não poluídas.

Por outro lado, em ambientes poluídos, os poluentes são encontrados, principalmente, adsorvidas às partículas em suspensão ou no sedimento superficial, ligadas à matéria orgânica particulada. Como resultado, a concentração de poluentes no material particulado também pode ser proporcional à quantidade de particulados orgânicos ou à quantidade de carbono adsorvido nas superfícies minerais, influenciando os mecanismos de transporte (Chapman, 1996).

O transporte do material em suspensão gera separação por tamanho de partícula do material existente em um corpo d'água em movimento, composta principalmente por material suspenso de granulação fina, ativo geoquimicamente e uma carga de fundo grossa relativamente inativa em termos geoquímicos. Segundo Liu e colaboradores (2016) o transporte de poluentes é fortemente afetado pelo tamanho das partículas de sedimento, sendo substancialmente maior na parcela mais fina. As partículas em suspensão normalmente são constituídas por materiais finos, geralmente argilas e coloides, ocasionalmente com uma proporção substancial de silte. Poluentes e nutrientes particulados podem ser particionados em diferentes formas prováveis de ocorrer em sedimentos em suspensão ou depositados. Essas formas dependem da origem das substâncias ligadas ao material particulado e das condições ambientais, como pH e potencial redox, entre outros, conforme indicado por Chapman (1996).

A concentração do total de sólidos em suspensão varia com as mudanças na vazão do corpo aquático. Na maioria dos rios, os picos de concentração de sólidos precedem levemente os picos de hidrograma, com a ressuspensão de sedimentos de fundo de grão fino ocasionada pelo aumento da vazão que é a causa do maior aumento de sólidos em suspensão. Eventos individuais ou séries de eventos removem uma parte do sedimento armazenado, incluindo poluentes associados principalmente ao sedimento superficial. Quando isso acontece em uma série de eventos próximos no tempo, uma quantidade menor de sedimentos estará disponível

no leito do rio a ser remobilizado em cada evento subsequente. No entanto, durante períodos de estiagem, ocorre a deposição dos sólidos sedimentáveis e em suspensão, renovando a camada mais superficial de sedimentos (CHAPMAN, 1996).

Deve-se observar que a adsorção desempenha papel fundamental no transporte de poluentes via associação com os sedimentos (GUAN et al., 2019), sendo baseada não apenas na sua natureza e área específica, mas, também, na composição geoquímica de seus componentes. Os autores afirmam que os componentes geoquímicos dos sedimentos de diferentes ambientes aquáticos (como por exemplo um rio, lago ou reservatório) podem variar muito e ter diferentes capacidades de adsorção.

A alta capacidade de acúmulo de metais em sedimentos faz deste compartimento um importante repositório e um dos meios mais importantes de identificar o nível de contaminação destes materiais no ecossistema aquático (SILVA; REZENDE, 2002; WEI et al., 2016).

Sob condições específicas e por meio de processos de remobilização, alguns poluentes que usualmente são encontrados ligados a sedimentos podem ser liberados novamente no corpo d'água (JAHAN; STREZOV, 2018; LI et al., 2019). Assim, sedimentos seriam considerados também fonte de poluição, segundo alguns autores (ADAMS et al. 1992; ROWLATT; LOVELL, 1994; WENG; WANG, 2014; YAN et al., 2016; JAFARABADI et al., 2017; ZHANG et al., 2019).

2.7 QUALIDADE DA ÁGUA

As águas interiores apresentam características de qualidade muito variadas, que estão associadas aos ambientes de origem, à drenagem superficial, à percolação e infiltração no solo e, também, às condições de preservação para captação e tratamento. Também é imprescindível considerar a influência de fatores antrópicos na qualidade das águas, isto é, devem ser consideradas as formas de uso e ocupação do meio físico e das atividades socioeconômicas.

No Brasil, a Resolução CONAMA n° 357/2005 (CONAMA, 2005), dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento. As águas doces, salobras e salinas do território nacional são classificadas, de acordo com esta resolução e segundo a qualidade requerida para

os seus usos preponderantes, em treze classes de qualidade. Desta forma, tanto maior o rigor em relação à qualidade da água pretendida, menor a carga poluidora aceitável.

Embora não seja o foco desta pesquisa, o enquadramento de um corpo hídrico às categorias de qualidade especificadas pelo CONAMA está associado ao estabelecimento e garantia de padrões de qualidade da água compatíveis com os usos que dela se faz ou se pretende fazer. Quando aplicado a um dos principais mananciais destinados ao abastecimento público de parte da cidade de Curitiba e da Sua Região Metropolitana, o rio Passaúna, o enquadramento especificado é a Classe 2, isto é, águas destinadas ao abastecimento público após tratamento convencional.

No QUADRO 01 são apresentadas algumas condições relacionadas à degradação da qualidade das águas e os possíveis fatores de contribuição.

QUADRO 01 – FATORES QUE INTERFEREM NA QUALIDADE DA ÁGUA

| Fatores de contribuição | Questões referentes à qualidade de água | | | | | | | | | | | | | |
|------------------------------------|---|---|------------------|-----------------------------------|---|------------------------------------|------------|----------|-----------|-----------------------------|-------------------|-------------------|-----------------------|--------------------|
| | Elevada liberação de metais | Elevada liberação de NH ₃ e H ₂ S | Elevada turbidez | Elevado teor de sólidos suspensos | Sólidos dissolvidos totais / salinidade | Elevada concentração de nutrientes | pH elevado | pH baixo | Orgânicos | Componentes de sabor e odor | Floração de algas | Plantas aquáticas | Bactérias patogênicas | Estresse em peixes |
| Remoção de fundo | | | | | | | | | | | | | | |
| Flutuação do nível da água | | | | | | | | | | | | | | |
| Estabilidade do nível da água | | | | | | | | | | | | | | |
| Uso da bacia (agricultura/urbana) | | | | | | | | | | | | | | |
| Elevado aporte de sedimentos | | | | | | | | | | | | | | |
| Elevado aporte de nutrientes | | | | | | | | | | | | | | |
| Elevado aporte de carbono orgânico | | | | | | | | | | | | | | |
| Descargas pontuais | | | | | | | | | | | | | | |
| Decomposição orgânica | | | | | | | | | | | | | | |
| Fundo anóxico | | | | | | | | | | | | | | |
| Redução das espécies químicas | | | | | | | | | | | | | | |
| Carga interna de nutrientes | | | | | | | | | | | | | | |
| Elevada produção de algas | | | | | | | | | | | | | | |
| Elevada produção de macrófitas | | | | | | | | | | | | | | |

FONTE: Adaptado de USGS (2018)

2.8 QUALIDADE DO SEDIMENTO

Nos ambientes aquáticos, o sedimento de fundo, de forma análoga à água, possui características de qualidade que dependem de sua origem e da influência de fatores antrópicos.

A capacidade de acumular compostos faz deste compartimento um dos mais importantes na avaliação do nível de contaminação de ecossistemas aquáticos continentais uma vez que reflete os principais processos que ocorrem no corpo hídrico (ESTEVES, 1998; FURLAN, 2007). O sedimento ainda possui papel significativo na remobilização de poluentes no ecossistema aquático por meio de processos naturais e antropogênicos (PEKEY, 2006; DAVUTLUOGLU et al., 2011, NIKOLIK et al., 2020).

A adsorção de contaminantes nos sedimentos controla, por exemplo, o transporte, destino e biodisponibilidade de substâncias como metais em ambientes aquáticos (ISLAM et al., 2015; FISHER-POWER et al., 2016; GUAN et al., 2019). Geralmente, mais de 90% dos metais liga-se a sólidos suspensos e sedimentos (CALMANO et al., 1993; WEI et al., 2016).

A ocupação do solo está diretamente ligada à qualidade da água e do sedimento, conforme apresentado por Furlan e colaboradores (2007). Os resultados obtidos por estes autores mostraram que maiores concentrações de fósforo e nitrogênio eram encontradas próximas a casas ribeirinhas e propriedades de criação de animais.

Apesar da intrínseca relação entre as matrizes água e sedimentos, poucos trabalhos a utilizam para fins de classificação e caracterização de corpos aquáticos, como salienta Almeida (2020).

2.9 PARÂMETROS QUÍMICOS DE INTERESSE PARA A DETERMINAÇÃO DA QUALIDADE DA ÁGUA E SEDIMENTO

A seguir é apresentada uma breve descrição de alguns parâmetros químicos de interesse para a determinação de qualidade da água, introduzindo conceitos relevantes para o desenvolvimento da pesquisa.

2.9.1 Fósforo e Nitrogênio

Compostos de nitrogênio e fósforo são os principais componentes celulares nos organismos. Como a disponibilidade destes elementos pode ser menor do que a demanda biológica, a quantidade desses elementos pode regular ou limitar a produtividade dos organismos em ecossistemas aquáticos, um conceito importante de ecologia também denominado “Lei do Mínimo de Liebig” descrito por (Odum, 2007). Diz-se então que este recurso é o “fator limitante”, termo bastante conhecido em estudos ambientais. (VEIGA, 2010).

Kalf (2001) afirma que a probabilidade de limitação primária de nitrogênio pelo fitoplâncton é maior quando a razão de fornecimento de N:P é significativamente inferior à razão de demanda de algas de 16: 1, aproximadamente.

Por sua vez, Wetzel (1993) considera as concentrações de nitrogênio e fósforo muito dinâmicas nos corpos d’água, uma vez que os mesmos podem ser utilizados, armazenados, transformados e excretados rapidamente e repetidamente por vários organismos aquáticos. Além disso, as concentrações são muitas vezes excessivamente baixas, requerendo grande cuidado na coleta e análise das amostras de água para evitar contaminação.

Processos naturais em uma bacia hidrográfica causam um aumento progressivo e lento da sedimentação, concentração de nitrogênio, fósforo e matéria orgânica relacionados com efeitos dos ventos, chuvas, adição de material biológico oriundo da decomposição de matéria orgânica das regiões ciliares. Em corpos aquáticos que receberam diversos aportes de fósforo e nitrogênio pode-se observar densa e rápida multiplicação ou floração de algas, o que interfere com outras formas de vida aquática, sobrecarregando o corpo hídrico com detritos que podem conduzir à depleção de oxigênio em um nível no qual haverá prejuízo à diversidade da vida aquática (HEM, 1989).

Esteves (2011) afirma que o entendimento do padrão dos fluxos de fósforo entre o sedimento e a água é essencial para a dinâmica do fósforo no corpo aquático. As fontes naturais de fósforo poderiam ser as rochas e outros depósitos formados em idades geológicas passadas, conforme discorre Odum (2007). Desta forma, sob a ação de intemperismo, o fosfato é liberado pela rocha e transportado ao longo do escoamento superficial para finalmente atingir os diferentes ecossistemas aquáticos. Nos sistemas aquáticos existe grande interação entre os

ciclos do fósforo e do ferro devido à formação de precipitado de fosfato férrico durante períodos de oxigenação da coluna d'água e da redissolução do fosfato ferroso durante períodos de redução, especialmente com as diferenças oriundas da sazonalidade inter-relacionando os dois ciclos. (WETZEL, 1993; HEM, 1989; TUNDISI et al., 2008; ESTEVES, 2011)

Por outro lado, entre as principais fontes artificiais de fósforo destacam-se as descargas de águas residuárias domésticas, contendo compostos fosfatados oriundos de detergentes, lixiviamento de áreas agrícolas e fosfato resultante da decomposição de organismos de origem alóctone. O fósforo é um dos componentes do esgoto, como elemento essencial do metabolismo, estando sempre presente nas excreções metabólicas dos animais (WETZEL, 1993; HEM, 1989).

Segundo Esteves (2011) a concentração dos íons de ferro, alumínio, sulfeto, compostos orgânicos e carbonatos, pH e condições de oxirredução interferem na mobilização por meio da precipitação dos íons fosfatos no ambiente aquático. As argilas, um dos principais componentes do solo, apresentam grande capacidade de adsorção do fosfato, em especial aquelas cuja composição é rica em fósforo e alumínio. A adsorção de fosfato às argilas pode compreender a ligação química da carga negativa do fosfato com a positiva das bordas das argilas e substituição do fosfato por silicatos da argila, sendo maior em pH ácido ou ligeiramente ácido. Já o processo inverso, em que ocorre a liberação de nutrientes do sedimento para a coluna d'água, foi denominado fertilização interna muito embora não se trate de aporte propriamente dito uma vez que o nutriente já se encontrava no sedimento.

Um dos mais importantes elementos de ecossistemas aquáticos devido a sua participação na formação de proteínas, o nitrogênio tem como suas principais fontes naturais a chuva, material orgânico e inorgânico de origem alóctone, além da fixação de nitrogênio molecular (ESTEVES, 1998). O nitrogênio é fornecido aos sistemas aquáticos a partir das bacias de drenagem e da atmosfera e pode ser produzido in situ por meio da fixação de nitrogênio (KALLF, 2001).

Kalf (2001) relata que a atividade humana elevou a exportação de nitrogênio dos solos para os corpos hídricos e, também, para sistemas aquáticos muitas vezes distantes de regiões de atividade industrial e agrícola por meio da atmosfera.

2.9.2 Carbono Orgânico

A relação entre a água no ciclo hidrológico, a matéria viva e seus resíduos garante que toda a água doce natural contenha alguma parcela de matéria orgânica, pois, mesmo quando presente em pequenas quantidades, a matéria orgânica pode apresentar efeitos significativos nas propriedades químicas e biológicas dos sistemas aquáticos (HEM, 1989).

O carbono orgânico total (COT) pode ser separado em carbono orgânico particulado (COP) e carbono orgânico dissolvido (COD). Segundo Esteves (1998), Birge e Juday estudaram o tema em 1934, tendo concluído que a concentração de carbono orgânico dissolvido é aproximadamente 10 vezes a do particulado, sendo que muitas vezes a soma das frações ainda excede a concentração de carbono orgânico da biomassa viva.

As substâncias húmicas dissolvidas são geralmente formadas a partir da decomposição de espécies vegetais e são de grande relevância para a formação do COD, tendo entre suas principais funções o tamponamento do pH, a imobilização de nutrientes na coluna d'água e a quelação de metais. A presença do carbono orgânico dissolvido está diretamente relacionada ao transporte e transferência de contaminantes entre os compartimentos do corpo hídrico. Isto ocorre pela formação de complexos metal-orgânicos, os quais serão transportados com o fluxo ou serão depositados no sedimento, com remobilização devida à presença de organismos de fundo ou devido ao fluxo aumentado durante eventos de chuva (HEM, 1989; ESTEVES, 1998; 2011).

O carbono orgânico nas águas doces é também resultante da descarga de resíduos líquidos e sólidos, sendo que a determinação da concentração de matéria orgânica total na água é indicação do grau de poluição. A quantidade de carbono orgânico ainda é afetada por flutuações na concentração dos sólidos em suspensão. Ambos os fenômenos podem ser observados de forma bastante pronunciada nos rios, especialmente em eventos de (HEM, 1989; CHAPMAN, 1996; ESTEVES, 1998).

2.10 AMOSTRAGEM E AMOSTRADOR AUTOMÁTICO

Conforme apresentado por Bicudo e colaboradores (2004), especialmente no que se refere ao estudo de rios, o planejamento amostral espacial e temporal é fundamental. Considerando-se que os elementos dissolvidos na fase líquida dos corpos aquáticos encontram-se homoganeamente distribuídos ao longo da coluna d'água, a medida da descarga seria um dos parâmetros mais importantes a ser considerado, pois influencia tanto parâmetros bióticos quanto abióticos. O material particulado aportado, distribui-se de forma não homogênea, sendo necessário contemplar esta variabilidade espacial e temporal, recomendando-se a utilização de equipamento que permita coleta integrada.

A maioria dos programas de monitoramento da qualidade da água depende da coleta de amostras simples, sendo que a análise laboratorial subsequente fornece apenas uma informação pontual da presença e das concentrações dos poluentes no momento da amostragem. Em ambientes em que as concentrações de contaminantes variam ao longo do tempo como, por exemplo, em eventos de precipitação, a avaliação da contribuição de poluentes pela drenagem da bacia pode deixar de ser registrada. Neste caso, uma solução seria aumentar a frequência da amostragem ou instalar sistemas automáticos de amostragem que permitam coletar várias amostras de água durante estes eventos.

A amostragem automática baseada em eventos busca realizar coletas representativas ao longo de episódios de precipitação que produzam considerável variação da vazão dos rios. Consiste em tarefa bem mais complexa e particularmente importante para a quantificação dos fenômenos de transporte de poluentes associados a esses eventos.

Por outro lado, a utilização de amostradores automáticos baseada em coletas em intervalos regulares de tempo é simples, depende apenas da utilização de função comumente previamente instalada na grande maioria dos equipamentos comerciais disponíveis no mercado, e é peculiarmente útil para a obtenção de valores médios em períodos de estiagem, por exemplo.

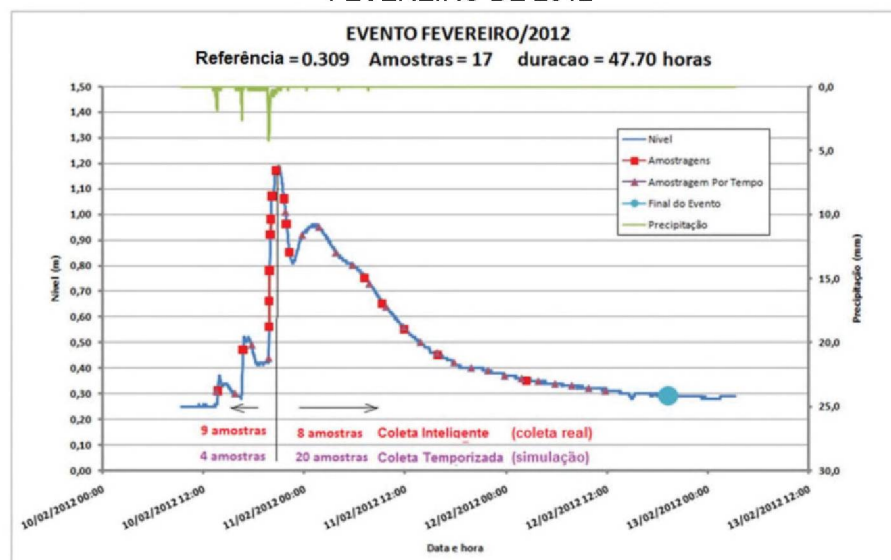
Assim, o uso de amostradores automáticos é de fundamental importância, principalmente quando existe a possibilidade de variações bruscas de nível da coluna d'água como no caso de variações de descarga em rios e córregos durante

eventos de precipitação. A utilização de variação de nível como gatilho da amostragem, por exemplo, possibilita melhor distribuição das amostras em um evento ao longo tempo. (BICUDO et al., 2004; VRANA et al., 2005; BRAGA, 2013; HATHAWAY et al., 2014; KOZAC, 2016; GRUDZIEN, 2019; LESSELS; BISHOP, 2019).

Existem vários equipamentos, que podem ser adaptados para a tomada de amostras em eventos de chuva visando a quantificação de a poluição difusa. Podem-se citar de forma não exaustiva as marcas como: CampbellScientific®, Ejer Tech®, Ysi®, Endress+Hauser®, Teledyne ISCO®, entre outras sendo este último o mais utilizado entre eles. Cada um dos equipamentos possui características próprias, permitindo diversas combinações entre números de garrafas, sistemas de amostragem e sensores (BRAGA, 2013; KOZAC, 2016; GRUDZIEN, 2019).

No estudo de Braga (2013), um amostrador automático foi desenvolvido para realizar coletas em intervalos regulares de nível ou vazão. A concepção do equipamento foi baseada na necessidade de melhor representatividade da distribuição das amostras ao longo do evento, sendo que variação do nível da coluna d'água foi utilizado como gatilho para o início da coleta das amostras. Na FIGURA 07 são apresentadas informações sobre um evento real observado pelo autor durante um intervalo de 48 horas, no qual foi comparado o sistema de intervalo de tempo e a utilização de variação de nível como gatilho.

FIGURA 07 – AMOSTRAGEM INTELIGENTE VS. AMOSTRAGEM TEMPORIZADA – EVENTO DE FEVEREIRO DE 2012



FONTE: Braga (2013) (reprodução autorizada)

Considerando o evento de duração de 47,7 horas e a programação de coleta para o modo temporizado de duas em duas horas, verifica-se que o amostrador teria coletado 24 amostras neste intervalo de tempo. O período de elevação do nível do rio corresponderia a 4 amostras e o período de recessão 21. O intervalo de 2 horas entre amostras temporizadas número 4 e 5 revelou ser muito extenso, pois nenhuma amostragem foi realizada durante a elevação principal de nível. A distribuição mais adequada das amostras ao longo do evento poderia ser obtida, entretanto, com a utilização da variação de nível como gatilho de amostragem. Neste caso, 9 amostras seriam obtidas na elevação de nível e 8 amostras tomadas em sua recessão. Dessa forma, observa-se distribuição mais adequada e representatividade no caso da amostragem por patamares de nível (BRAGA, 2013).

Apesar de amplamente utilizados em pesquisas sobre monitoramento ambiental, os amostradores automáticos apresentam algumas restrições. Uma questão está relacionada ao número de frascos disponíveis para coleta garrafas, geralmente 24 garrafas individuais, podendo esgotar a capacidade do amostrador antes do final do evento devido a sua intensidade e duração. Outra questão relevante está relacionada ao fato que as amostras tendem a ficar maior tempo em campo até que o evento encerre completamente. Com isso parâmetros sujeitos a alterações significativas na concentração em função do tempo podem perder a representatividade. Coletas automatizadas para análise de parâmetros biológicos, ou carbono orgânico, por exemplo, são questionadas devido ao tempo transcorrido entre a coleta e a análise, além da dificuldade para garantir a assepsia de frascos e distribuidores em campo (BRAGA, 2013; HATHAWAY et al., 2014; GRUDZIEN, 2019).

2.11 SENSORIAMENTO REMOTO

Para Centeno (2010), o surgimento do sensoriamento remoto confunde-se com o surgimento da própria fotografia. O autor relata que as primeiras tentativas de fotografar regiões distantes utilizaram torres ou montanhas para posicionar a câmara fotográfica a grandes alturas acima dos alvos, posteriormente evoluindo para balões e aviões. No início do século XIX guerras mundiais utilizaram da tecnologia para fins bélicos, posteriormente extrapolando seu potencial para a engenharia. Também o

surgimento de computadores disponibilizados a comunidade científica nas décadas de 50 e 60, possibilitando rápido processamento de grande número de dados alavancou segundo Centeno, não apenas o sensoriamento remoto, mas todos os campos da engenharia. Por fim a tecnologia espacial permitiu a observação da Terra de grandes distâncias, sendo em 1972 o ERTS (*Earth Resources Technology Satellite*) colocado em órbita com a finalidade específica de coletar dados a respeito dos recursos naturais e dando origem à série Landsat.

Diversas são as definições de sensoriamento remoto, como apresentaram Fussel e colaboradores (1986) ao enunciar que:

“Um exame das definições de sensoriamento remoto enquanto ferramenta explica por que não existe uma definição geralmente aceita e por que essa situação provavelmente continuará.”

Para tanto os autores analisaram a trajetória histórica do termo, seus diferentes usos e definições. Entretanto, ainda segundo Fussel e colaboradores (1986), alguns elementos comuns de diferentes concepções devem ser considerados para fins de uma definição abrangente. São eles:

- a) a ausência de contato com o objeto para a aquisição, coleta ou registro de dado;
- b) emprego de regiões do espectro eletromagnético (tipicamente, embora não exclusivamente) que incluem e podem exceder a região do espectro visível;
- c) realizado com o uso de instrumentos;
- d) localizado em plataformas móveis;
- e) transformação simbólica dos dados coletados;
- f) utilização de técnicas interpretativas e/ou reconhecimento de padrões auxiliado por computador.

O uso de imagens de sensoriamento remoto na área de meio ambiente e, em especial no que se refere a recursos hídricos, mostra-se de grande valia pelo custo reduzido, qualidade dos dados e ampla área de cobertura, como defendem diversos pesquisadores como Chuvieco (1990), Ribeiro et al (2007), Neves (2007), Centeno (2010), Pessanha e Silva (2017), entre outros.

Diversas são as opções atuais disponíveis em sensoriamento remoto entre sensores óticos e radares. Em termos de sensores acoplados a plataformas espaciais pode-se citar o CBERS (resultado da parceria entre Brasil e China),

RESOURCESAT 1 e 2 (Índia), TERRA (Estados Unidos, Canadá e Japão), AQUA (Estados Unidos, Brasil e Japão), Sentinel (Europa), Landsat 8 e Landsat 7 (ambos da NASA, Estados Unidos), além dos privados IKONOS e RapidEye (INPE, 2020; EMBRAPA, 2020).

2.12 USO E COBERTURA DO SOLO

De acordo com Thomann e Müller (1987), as atividades antrópicas podem alterar significativamente a vazão de rios devido:

- a) à construção de estruturas reguladoras como barragens e reservatórios.
- b) ao aumento da utilização para fins de agricultura incluindo drenagem de áreas baixas ou desvios de canais.
- c) a alterações da área de vegetação pela da derrubada de árvores ou reflorestamento.
- d) ao aumento de área urbanizada.

Esses problemas assumem elevados níveis de complexidade e têm como consequência provável a degradação da qualidade ambiental (Hardt, 1994), associado ao acentuado aumento do número de habitantes das cidades.

Atualmente, com o desenvolvimento das tecnologias de sensoriamento remoto, é possível analisar evoluções temporais de áreas para estudos ambientais. Esta condição possibilita a compreensão do desenvolvimento das atividades antrópicas e sua relação com o meio, assim como, com o apoio de mapas temáticos, permite visualizar a distribuição das variações no espaço geográfico. A classificação de imagens digitais tem se constituído em um dos principais campos do Sensoriamento Remoto, permitindo a interpretação de imagens e representação temática de fenômenos e objetos, apresentando-se como uma opção viável para mapeamentos de cobertura do solo. Neste processo a imagem tem a associação de cada pixel a classe específica com o intuito de identificar e extrair informações da imagem. Desta forma, a classificação digital possibilita a extração de informações e geração de mapas nos quais seria possível reconhecer e segmentar os padrões homogêneos (NEVES et al., 2007; PESSANHA; SILVA, 2017; DRUMMOND et al., 2019).

A utilização dessas ferramentas permite o estudo da ocupação do solo das bacias hidrográficas, fundamental para a compreensão dos fenômenos associados ao estudo da poluição de corpos hídricos Pitrat (2010). Em bacias de ocupação majoritariamente agrícola, por exemplo, a utilização de agrotóxicos está associado a cargas poluentes consideráveis aportadas ao corpo hídrico pela drenagem da bacia hidrográfica. Por outro lado, em ambientes predominantemente urbanos, as vias impermeabilizadas podem levar ao aporte de metais, óleos e graxas aos corpos receptores. Para este tipo de ocupação podem ser geradas cargas poluidoras provenientes de telhados, ruas, circulação de veículos, entre outros.

Bacias hidrográficas semiurbanas, ou localizadas na proximidade de grandes concentrações urbanas, como a Bacia do Rio Passaúna, estão em constante modificação devido aos processos de urbanização (ZHA, 2003; KARANAM E BABUNEELA, 2017), motivo pelo qual é importante avaliar o uso do solo para que seja possível correlacionar as mudanças observadas na evolução qualidade das águas drenadas.

Como observado por Drummond e colaboradores (2019), é possível analisar a evolução temporal de áreas em um determinado espaço geográfico e por meio da visualização com apoio de mapas, compreender a relação entre o meio e o desenvolvimento das atividades antrópicas. Diversos estudos como Silva Filho (2010), Bu e colaboradores (2014), Zhang e colaboradores (2019), Duffy e colaboradores (2020), entre tantos, buscaram uma análise integrada entre a cobertura ou uso do solo e qualidade da água. Alguns trabalhos como Carstens e Amer (2019), Risal e colaboradores (2020) e o presente estudo buscaram relacionar modificações da cobertura do solo em bacias hidrográficas com as alterações dos parâmetros de qualidade da água observados.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

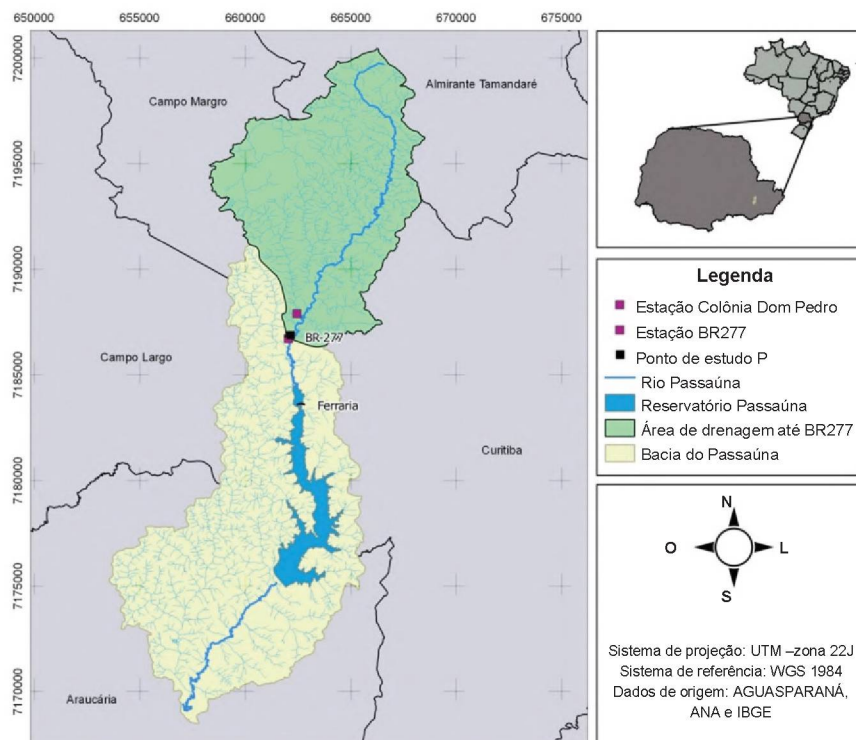
Neste capítulo são apresentadas informações sobre a área de estudo e os procedimentos adotados para o desenvolvimento da amostragem e das análises em laboratório.

3.1 ÁREA DE ESTUDO

Para o desenvolvimento desta pesquisa um trecho da bacia hidrográfica do rio Passaúna foi selecionado como estudo de caso.

A bacia do rio Passaúna está localizada a oeste da cidade de Curitiba; possui área de drenagem de 182 km² e é inserida em uma Área de Proteção Ambiental (APA), criada pelo Decreto Estadual Nº 458 de 05/06/1991. Abrange parte dos municípios de Araucária, Campo Largo, Campo Magro, Curitiba e Almirante Tamandaré como descrito por Andreoli (2003), IAP (2017) e ilustrado na FIGURA 08.

FIGURA 08 – LOCALIZAÇÃO DA ÁREA DE ESTUDO



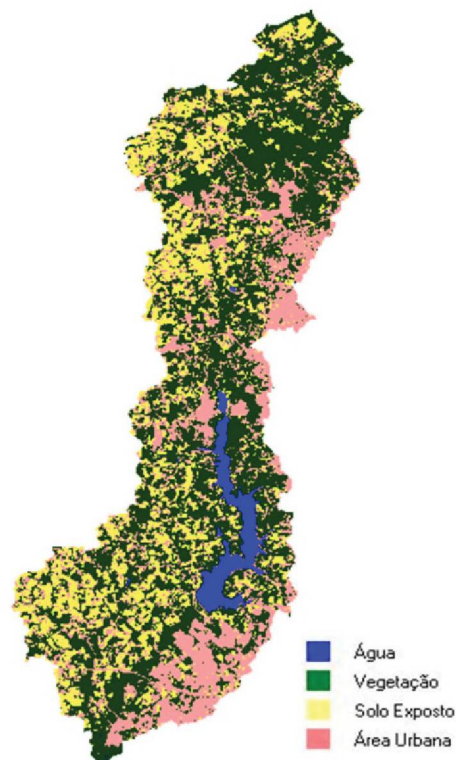
FONTE: Adaptado de Wosiacki (2019)

O Rio Passaúna nasce entre as Serras de São Luiz do Purunã e Bocaina, ambas localizadas no município de Almirante Tamandaré. O reservatório do Passaúna, formado em 1989, está localizado na bacia homônima sendo responsável por abastecer 22% da população de Curitiba e da RMC, com uma vazão de captação de 2.000 L/s (ANDREOLI, 2003; IAP, 2017).

A Bacia do Passaúna apresenta características de ocupação preponderantemente rural e, conseqüentemente, baixa taxa de ocupação urbana, segundo dados do Instituto Ambiental do Paraná - IAP (2018). Nesta bacia ocorrem atividades industriais e agrícolas, como o cultivo da batata e conseqüente uso intensivo de fertilizantes e agroquímicos (IAP, 2018). O órgão também aponta riscos relacionados a acidentes e à pressão da ocupação urbana dos municípios de Curitiba e Campo Largo devido à transposição pela BR277.

Para melhor contextualização do problema, na FIGURA 09 é apresentado um mapa de classificação de cobertura do solo realizado em 2017. Nesta figura é apresentado um panorama geral das ocupações ao longo do rio Passaúna Drummond e colaboradores (2019)

FIGURA 09 – COBERTURA DO SOLO NA BACIA DO RIO PASSAÚNA EM 2017



FONTE: Drummond et al. (2019)

O crescimento demográfico e o avanço da malha urbana, inclusive com focos de ocupação irregular, podem ser considerados decorrentes da expansão dos municípios constituintes da bacia, em especial quando observados no entorno do reservatório. Esses fenômenos são responsáveis pelo aporte de efluentes domésticos e industriais, esgotos não tratados, transporte de nutrientes de solos degradados, fertilizantes agrícolas e adubos de origem animal, afetando a qualidade da água afluente ao reservatório (SAUNITTI, 2003; COQUEMALA, 2005; SILVA FILHO, 2010; CONCEIÇÃO, 2014).

Entre os problemas relacionados ao uso e ocupação do solo está o desflorestamento e o crescimento da área utilizada para agricultura na bacia hidrográfica, que favorecem o carreamento de nutrientes de solos degradados. Estudos como de Saunitti (2003) já apontavam o aumento de cargas difusas e esgotos clandestinos, além de alta taxa de produção de sedimentos transportados para o reservatório do Passaúna. Silva Filho (2010) observa que o transporte de sedimentos estaria relacionado à erosão superficial do solo devido a ações de plantio próximo às margens do rio e do reservatório, desmatamento de fundos de vales e zonas ribeirinhas, plantio e pastagens em solos com alta declividade.

Na divisa entre os municípios de Curitiba e Campo Magro localiza-se um aterro de resíduos urbanos, no bairro Lamenha Pequena o qual, apesar de encerrado em 1989, pode ainda contribuir com aporte de poluentes ao rio, mesmo que em pequenas concentrações. Estudos como os de Pitrat (2010) e Grudzien (2019) observam, no entanto, que não é possível identificar contribuições oriundas de poluentes deste aterro, de forma a afetar a qualidade da água do rio Passaúna.

Os dados necessários para o desenvolvimento desta pesquisa foram coletados em um ponto cujas coordenadas geográficas são: 25°25'18,7"S e 49°23'07,2"W, chamado ponto de estudos P.

Considerado uma das principais entradas do reservatório do Passaúna, situa-se no limite dos municípios de Campo Largo e Curitiba, conforme apresentado na FIGURA 08 e ilustrado na FIGURA 10.

FIGURA 10 – IMAGEM DA REGIÃO DO PONTO DE ESTUDO P



FONTE: A autora (2020)

O local apresenta facilidade de acesso pela área da Pedreira Central, sendo que o Ponto P está localizado a poucos metros da estação Ponte BR-277, operada pelo ÁGUASPARANA e IAP. Além disso, outros estudos como os de Grudzien (2019) e diversos relacionados ao Projeto MuDak (*Multidisciplinary Data Acquisition as Key for a Globally Applicable Water Resource Management*) utilizaram este mesmo local para o desenvolvimento de suas pesquisas e medições

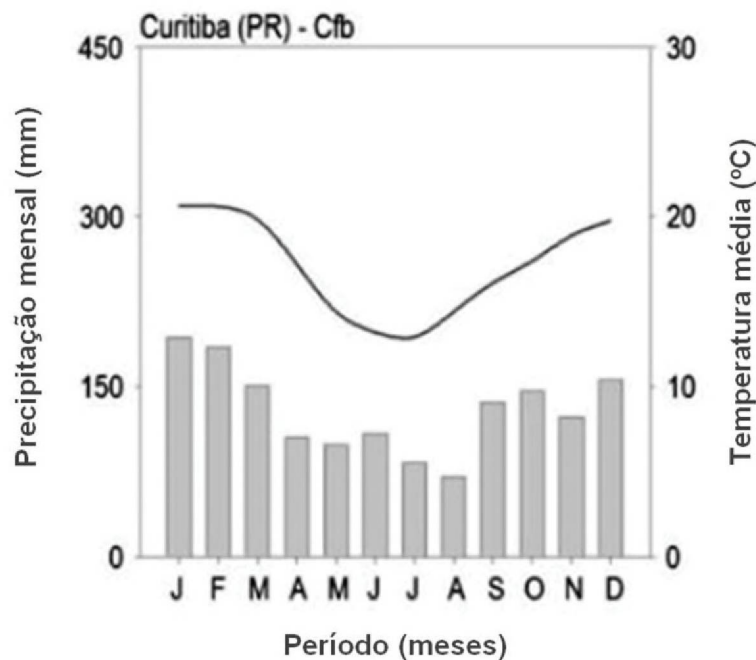
3.2 CLIMA

De acordo com o sistema de classificação de Koeppen-Geiger, o clima da região é caracterizado como Cfb - isto é, subtropical úmido com verão temperado (Alvares et al., 2013). Tal clima é caracterizado por temperaturas médias anuais de 17 °C (20,5 °C em janeiro e 13 °C em julho) e média de precipitação anual de 1.550 mm, ligeiramente concentrado nos meses de verão, com julho e agosto sendo os meses de menor precipitação conforme apresentado na FIGURA 11.

De acordo com Dias (1997), os sistemas orográficos determinados pelas grandes linhas que limitam o Primeiro Planalto Paranaense, Serra do Mar e Escarpa Devoniana, combinados com as altitudes regionais de 850m a 950m e posição geográfica ao sul do Trópico de Capricórnio, caracterizam o clima regional pluvial, quente-temperado e sempre úmido.

Resultados da pesquisa realizada por Mendonça e Castelhana (2019), apontam que, estatisticamente, a temperatura da região de Curitiba aumentou nos últimos cinquenta anos. Os autores citam uma forte tendência de crescimento do número de dias em que a temperatura mínima diária excede 20°C, passando de menos de dois dias por ano na década de 1960 para mais de vinte dias atualmente. Temperaturas mínimas também acompanham esta tendência de crescimento de forma geral, mantendo a amplitude térmica da região. Os dados apresentados no referido estudo indicam ainda uma tendência ao aumento da intensidade dos eventos de precipitação.

FIGURA 11 – TEMPERATURA MENSAL E PRECIPITAÇÃO PARA CURITIBA



FONTE: Adaptado de Alvares *et. al* (2013)

3.3 GEOLOGIA E GEOMORFOLOGIA

Estudos desenvolvidos na bacia hidrográfica do Passaúna avaliaram a relação entre a ocupação do solo e a qualidade da água (Dias, 1997) e a erosão do solo (Saunitti, 2003). Os referidos autores apresentam uma boa descrição dos principais compartimentos geológicos para a região. A saber:

a) Complexo Atuba - área majoritária da bacia, que totaliza 70% de sua cobertura. É composta por morros de topos arredondados e colinas, com solos

pouco desenvolvidos e com alta susceptibilidade a erosão, granulometria silto-argilosa e pobre em matéria orgânica.;

b) Grupo Açungui / formação Capiru - apresenta morfologia montanhosa, cujas formações superficiais variam de acordo com a gênese. Os filitos sílico-argilosos com pequenos seixos de quartzo na matriz e os quartzitos arenosos com quantidades oscilantes de silte apresentam baixa concentração de matéria orgânica. Sobre a formação de filitos e rochas carbonatadas ocorrem colúvios espessos constituídos por argila ou areno-sílico-argiloso. Solos bem desenvolvidos são geralmente oriundos de rochas carbonatadas. As rochas carbonáticas possuem alta permeabilidade e solubilidade, apresentando alto potencial de armazenamento de água;

c) Formação Guabirota - observado conjunto de colunas suaves e vertentes pouco inclinadas comporta predominantemente por depósitos argilosos e sílticos. Solos formação arenosa, muito pouco siltosa e com baixa concentração de matéria orgânica;

d) Grupo São Bento / formação Serra Geral – ocorrem principalmente na porção norte da bacia, cortando rochas do grupo Açungui, rareando no Complexo Atuba compostos por minerais ferromagnesianos e plagioclásios decompostos por ação físico-químicas;

e) Aluviões – constituídos por argilas, siltes, e matéria orgânica, intercalados por cascalho. Morfologicamente apresentam relevo plano, com declividades muito baixas. Ocorrem em planícies de inundações ou várzeas, nos fundos de vale do rio Passaúna e seus principais afluentes.

3.4 DADOS UTILIZADOS

3.4.1 Precipitação

Os dados de precipitação utilizados neste estudo foram obtidos da estação meteorológica Ponte BR-277 (AGUASPARANA, 2019), situada a 700m a jusante do ponto de estudo, cuja localização é apresentada na FIGURA 08. Quando da ausência de dados deste ponto serão utilizados dados da estação Colônia Dom Pedro, situada a latitude 25° 25' 01"e longitude 49° 23' 05", a montante do ponto de estudo, conforme indicado na FIGURA 08.

3.4.2 Determinação do *Event Mean Concentration* e da carga transportada

A concentração média do evento (EMC) foi calculada por meio da média ponderada das concentrações das amostras obtidas durante a coleta de eventos de precipitação, conforme Equação 1.

$$EMC = \frac{\sum_{i=1}^n Q_i C_i}{\sum_{i=1}^n Q_i} \quad (1)$$

Em que:

EMC = *event mean concentration*

Q_i = Descarga correspondente à amostra i

C_i = Concentração do poluente na amostra i

i = número da amostra

n = número total de amostras do evento

A carga transportada ou vazão mássica pela seção de estudo durante o evento de precipitação foi determinada em função do produto do EMC pela vazão do evento em sua duração. A vazão mássica diária foi calculada pela aplicação da Equação 2.

$$Q_{t/dia} = C_{mg/L} \times Q_{m^3/s} \times 0,0864 \quad (2)$$

Em que:

Q = Vazão mássica (t/dia)

C = Concentração do poluente (mg/L)

Q = Descarga correspondente (m^3/s)

3.4.3 Nível da coluna d'água e determinação da vazão do rio

A cota, ou nível, do rio Passaúna no ponto de estudo foi determinada por um sensor de nível calibrado para este estudo e acoplado à placa de comando do SBn conforme descrito no item 3.3.1.

A curva chave para o ponto de estudo (Ponto P) foi determinada por Grudzien e colaboradores (2019), mediante transposição da curva chave do ponto onde a Estação Ponte BR-277 está instalada, 700m a jusante do ponto de estudo. A transposição foi realizada por meio da Equação 3.

$$h_{BR-277} = 1,41456h_p - 8,62563 \quad (3)$$

Em que:

h_{BR-277} = nível na ponte BR-277, e

h_p = nível no ponto de estudo

Sendo a curva chave definida representada pela Equação 4.

$$Q = 2,342071(h_p + 0,27)^{2,0873} \quad (4)$$

Em que:

h_p = nível no ponto de estudo

Q = Descarga correspondente (m³/s)

3.5 QUALIDADE DA ÁGUA

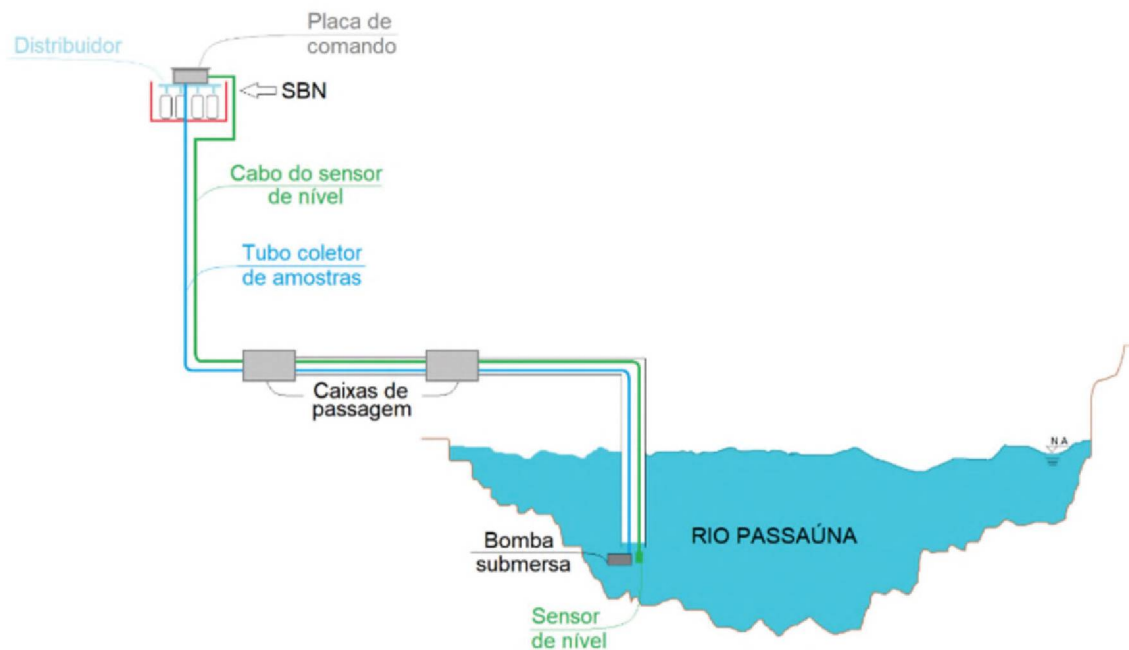
Para o desenvolvimento desta pesquisa, foram coletadas amostras de água e de sedimento para a determinação de parâmetros físicos e químicos, como fósforo total, nitrogênio total, sólidos totais e carbono orgânico dissolvido.

3.5.1 Coleta automática de amostras de água

A coleta automática de amostras foi realizada por meio de um amostrador automático experimental desenvolvido por Braga (2013). Trata-se de um equipamento que integra um amostrador em um *data logger*, denominado SBn. Este equipamento foi concebido para leitura e registro do nível da seção do rio e da quantidade precipitada associadas a um sistema de coleta de amostras com capacidade de armazenamento de 24 frascos de 1 litro.

O SBn opera em conjunto com uma bomba submersa e um sensor de nível instalado no interior do rio, conforme apresentado na FIGURA 12. As instalações elétricas e hidráulicas percorrem subterraneamente o trecho entre o rio e o amostrador por dutos e caixas de passagem. Estes dutos conduzem uma mangueira que levará as amostras de água do rio ao distribuidor e eletrodutos para conectar a bomba e o sensor de nível à placa de comando do SBn.

FIGURA 12 – REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DA INSTALAÇÃO IN LOCO DO SBN



FONTE: Grudzien (2019) (reprodução autorizada)

O SBN pode operar de forma temporizada ou em modo evento. Ambos os modos são utilizados com função específica nesta pesquisa, a saber:

- i. modo temporizado: realiza coleta de amostras em intervalos regulares de tempo. É o modo ideal para produzir uma coleção de amostras representativas durante períodos de estiagem, durante os quais não são esperadas grandes alterações na vazão escoada.
- ii. modo evento: o aparelho detecta a ocorrência de eventos de variação de vazão (comparando os registros de nível atual e passados) e realiza coleta de amostras durante ao longo de eventos de chuva, caso estes sejam capazes de provocar alterações na vazão escoada, identificada pelo equipamento por meio da variação de nível. No modo evento, o equipamento é programado para iniciar a coleta quando ocorrem variações de nível em curto espaço de tempo. Após a amostragem inicial, o SBN calcula novos patamares de nível nos quais serão realizadas coletas de amostras e o patamar no qual será considerado como “final do evento” a partir do qual as coleta das amostras é encerrada.

Para caracterizar as concentrações de poluentes no escoamento de base nesta pesquisa, o modo temporizado foi utilizado para a coleta de amostras em períodos de estiagem. O aparelho foi programado para realizar duas coletas diárias, uma próxima ao meio dia e outra em horário próximo à meia noite.

Por outro lado, o modo evento foi utilizado para a realização de coleta de amostras durante a ocorrência de precipitações mais intensas, visando à quantificação da poluição difusa. O equipamento foi ajustado para iniciar a coleta de amostras na ocorrência de variação de nível mínima na ordem de 3cm em um intervalo de tempo máximo de 25 minutos, seguindo aproximadamente os ajustes realizados por Grudzien (2019) para a mesma seção.

As amostras foram coletadas em garrafas plásticas com volume de 1 litro, devidamente descontaminadas com ácido clorídrico e ácido nítrico. O equipamento possui capacidade para recepção de 24 garrafas, cada uma caracterizando uma amostra fracionada para a realização das análises necessárias à caracterização dos parâmetros físicos e químicos.

Na FIGURA 13 detalhes dos componentes do sistema SBn em operação e manutenção em campo são apresentados.

3.5.2 Coleta de amostras de sedimentos

Para a coleta de amostras do sedimento utilizou-se uma draga tipo Petersen. Três amostras simples de sedimentos foram realizadas na mesma localização da seção onde o amostrador automático SBn está instalado, visando melhor correspondência com as amostras de água. Uma amostra adicional de sedimentos foi coletada no reservatório do Passaúna, após a região de pré-reservatório (denominada *buffer*) no ponto Ponte da Ferrara, conforme FIGURA 08, com as respectivas coordenadas geográficas 25°27'23,8"S e 49°22'56,9"W.

3.5.3 Parâmetros para análise da qualidade da água

Visando à avaliação da qualidade da água no ponto de amostragem, foram analisados os seguintes parâmetros físico-químicos: sólidos totais, suspensos e dissolvidos em suas frações fixas e voláteis, nitrogênio total, fósforo total além de carbono orgânico dissolvido (COD). Já as amostras de sedimentos foram analisadas

segundo o percentual de matéria orgânica, nitrogênio total, fósforo total e carbono orgânico total (COT).

As análises dos parâmetros físico-químicos foram realizadas no Laboratório de Engenharia Ambiental Professor Francisco Borsari Netto – LABEAM e Laboratório de Análise de Minerais e Rochas – LAMIR, ambos na Universidade Federal do Paraná.

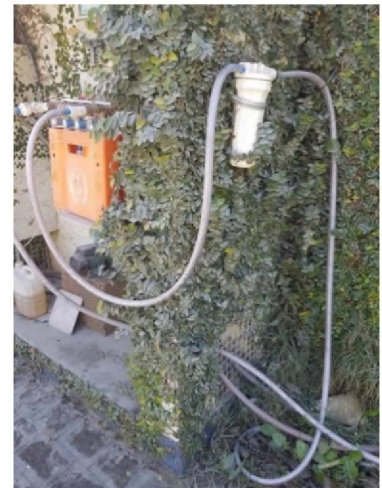
FIGURA 13 – AMOSTRADOR AUTOMÁTICO SBN



a) Placa de controle



b) Distribuidores garrafas



c) Entrada de água e filtro



d) Instalação dos equipamentos *in loco*



e) Bomba



f) Sensor de nível

FONTE: A autora (2020)

3.5.4 Análise da qualidade da água

No QUADRO 2 são apresentados os métodos de análise utilizados para caracterizar as amostras de água, bem como os equipamentos utilizados.

QUADRO 2 – SÍNTESE DOS MÉTODOS PARA ANÁLISE DE ÁGUA

| PARÂMETRO | MÉTODO | EQUIPAMENTO |
|-----------------------------|---|---------------------------------------|
| Sólidos | <i>Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater</i> (APHA,1998) - 2540 B | Estufa MaxBiomedical, modelo Delta 04 |
| Nitrogênio Total | <i>Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater</i> (APHA,1998) - 4500-N. C: persulfate method | Kazuaki, modelo IL-0082-BI |
| Fósforo Total | <i>Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater</i> (APHA,1998) - 4500-P. E: ascorbic acid method | Kazuaki, modelo IL-0082-BI |
| Carbono Orgânico Dissolvido | <i>Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater</i> (APHA,1998) – 5310B / COT-VCPH Shimadzu Corporation, 2003 | Shimadzu, modelo TOC V-CPH |

FONTE: A autora (2020)

Os resultados obtidos a partir da determinação dos parâmetros físicos e químicos de qualidade da água foram comparados com os valores limites estabelecidos pela Resolução CONAMA nº 357/05 (CONAMA, 2005) para corpos de águas doces de Classe 2, classificação do rio Passaúna (SUREHMA, 1992).

No QUADRO 3 são apresentados os valores recomendados pela Resolução CONAMA nº 357/05 para alguns parâmetros de interesse.

QUADRO 3 – RESUMO DE ALGUNS DOS VALORES LIMITE DE INTERESSE PARA CORPOS DE ÁGUA DOCE CLASSE 2

| PARÂMETRO | VALOR MÁXIMO |
|---|--------------|
| Sólidos dissolvidos totais mg/L | 500 |
| Fósforo total (ambiente intermediário) mg/L | 0,05 |
| Turbidez UNT | 100 |

FONTE: Resolução CONAMA nº 357 (2005)

3.5.5 Análise da qualidade dos sedimentos

As amostras de sedimentos foram preparadas por secagem em cápsulas de porcelana a 30°C por 7 dias, em estufa microbiológica Nova Ética, modelo 410/1ND. Após este período, o sedimento seco (FIGURA 14) foi desagregado em almofariz de porcelana, sendo a seguir passado por peneira de 0,075 mm para separação do material fino, utilizado na realização das análises químicas.

FIGURA 14 – IMAGEM DAS AMOSTRAS SECAS DE SEDIMENTOS



FONTE: A autora (2020).

Os procedimentos para a determinação das concentrações dos parâmetros químicos de interesse são apresentados na QUADRO 4.

QUADRO 4 – SÍNTESE DOS MÉTODOS PARA ANÁLISE DE SEDIMENTOS UTILIZADOS

| ENSAIO | MÉTODO | EQUIPAMENTO |
|---------------------------------------|--|--------------------------------------|
| Matéria Orgânica (materiais voláteis) | Método da estimativa por perda na calcinação (DAVIES, 1974) | Mufla Fornitec, modelo F3-DM/T |
| Nitrogênio Total | Método da digestão por persulfato de potássio (SMART et al., 1983) | Kazuaki, modelo IL-0082-BI |
| Fósforo Total | <i>Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater</i> (APHA, 1998) - 4500-P. E: ascorbic acid method | Kazuaki, modelo IL-0082-BI |
| Carbono Orgânico Total | Combustão em alta temperatura e detecção por infravermelho não dispersivo (NDIR) | Shimadzu, modelo TOC V-CPH |
| Composição Química Mineralógica | Espectrometria de fluorescência de raios X | Espectrômetro PANalytical Axios Max. |
| Composição Mineralógica | Difratometria de raios-X | Difratômetro Empyrean PANalytical |

FONTE: A autora (2020)

Devido à não existência de normativa resolução ou normativa nacional específica para fins de caracterização da qualidade de sedimentos de fundo para águas doces, os resultados obtidos pela caracterização físico-química dos sedimentos foram comparados com os valores estabelecidos pela Resolução CONAMA nº 454/12 (CONAMA, 2012) e relatório orientativo da CETESB (2018), como indicado no QUADRO 5 e FIGURA 15.

QUADRO 5 – RESUMO DOS VALORES ORIENTADORES PARA MATERIAL A SER DRAGADOS DE ACORDO COM RESOLUÇÃO CONAMA Nº 454/12

| PARÂMETRO | VALOR MÁXIMO |
|---|--------------|
| Carbono orgânico total / teor de matéria orgânica (%) | 10 |
| Nitrogênio total (mg/Kg) | 4800 |
| Fosforo total (mg/Kg) | 2000 |

FONTE: Resolução CONAMA nº 454 (2012)

FIGURA 15 – FÓSFORO TOTAL COMO UM DOS CRITÉRIOS PARA O DIAGNÓSTICO DA QUALIDADE DOS SEDIMENTOS

| Critério | ÓTIMA | BOA | REGULAR | RUIM | PÉSSIMA |
|-----------------|-------|-------|---------|----------------|---------|
| Fósforo (mg/kg) | | < 750 | | >750 até 1.500 | >1.500 |

FONTE: Adaptado de CETESB (2018)

3.5.5.1 Matéria orgânica

Após o processo de secagem do sedimento a 30°C em estufa, foram pesados 0,20 g do material passante na peneira 0,075mm. Na sequência, as amostras foram calcinadas em forno mufla a 550 °C por 3 horas, conforme método da estimativa por perda na ignição/calцинаção, estabelecido por Davies (1974). Para a determinação do percentual de matéria orgânica volatilizada, após o resfriamento, a amostra foi pesada novamente.

3.5.5.2 Nitrogênio total

O método da digestão por persulfato de potássio (Smart et al., 1983) foi aplicado para a determinação de nitrogênio total das amostras de sedimentos. Aproximadamente 0,050 g de sedimento seco em estufa a 30 °C foi pesado em

tubos de vidro, aos quais foram adicionados 2,5 ml de solução digestora à base de persulfato de potássio e hidróxido de sódio. As amostras preparadas foram levadas para a autoclave por 25 minutos após atingir a temperatura de 120 °C. Esta operação converte o nitrogênio presente em suas diversas formas para nitrato (N-NO_3^-). Após o resfriamento, as amostras digeridas foram centrifugadas a, aproximadamente, 4000 rpm por 3 minutos. O material sobrenadante foi transferido para um balão volumétrico, tamponado com 2 mL de solução tampão borato, diluído 25 vezes e, após a adição de 10 mL de EDTA, transferido para uma coluna de cádmio e cobre para converter o nitrato a nitrito (N-NO_2^-). A determinação da concentração de nitrogênio total foi realizada em espectrofotômetro de luz visível (Kazuaki, modelo IL-0082-BI), no comprimento de onda de 543nm.

3.5.5.3 Fósforo total

Após o processo de secagem do sedimento a 30°C em estufa, foram pesados 0,20 g de sedimento seco a 30°C em estufa e, posteriormente, peneirados em malha de 0,075 mm. Estas amostras foram então calcinadas em forno mufla a 550 °C em frascos de vidro, por 3 horas, conforme método para determinação do percentual de matéria orgânica descrito no item 1.3.5.1. O material resfriado foi digerido em chapa aquecedora pelo método do ácido ascórbico (APHA 4500-P E) com adição de 5 mL de ácido nítrico P.A. As amostras digeridas foram transferidas para tubos de polietileno de 10 mL, centrifugadas por 15 minutos a 4000 rpm e, a parcela líquida neutralizada, diluindo-se 5 vezes em seguida. Na sequência foi adicionada solução reativa à base de ácido sulfúrico, tartarato de antimônio e potássio, molibdato de amônio e ácido ascórbico, conforme descrito em APHA 4500-P E. A determinação da concentração de fósforo total foi realizada em espectrofotômetro de luz visível (Kazuaki, modelo IL-0082-BI), no comprimento de onda de 880nm.

3.5.5.4 Carbono orgânico total

Visando à eliminação do carbono inorgânico total, realizou-se pré-tratamento da amostra com 10 ml de solução de HCl a 1 mol L⁻¹.

As amostras foram digeridas em chapa aquecedora entre 150 e 180° C até a secagem. A digestão foi seguida de pequenas adições de água e, após a secura completa, desagregou-se o material digerido e pesou-se 0,40 g de amostra em um

pequeno recipiente de quartzo e introduzida em forno a 1000° C para sua total combustão. O carbono liberado na forma de CO₂ foi quantificado mediante utilização do detector de infravermelho não dispersivo (NDIR).

3.5.5.5 Análise mineralógica

a) Composição química

A análise semiquantitativa pela técnica de fluorescência de raios-X permite avaliar a porcentagem dos óxidos predominantes na amostra, assim como o percentual de elementos voláteis como matéria orgânica, enxofre, CO₂ medida pela perda ao fogo (P.F) e possui amplo espectro de detecção.

As amostras retidas na peneira de 0,075 mm foram quarteadas, moídas e, em seguida, foi realizada a confecção de pastilha prensada com a amostra e cera orgânica. No ensaio de perda ao fogo desta fração, as amostras foram submetidas à temperatura de 1.000° C, por um período de 2 horas. A leitura de dos principais óxidos presentes nas amostras de sedimentos foi realizada em espectrômetro PANalytical Axios Max do Laboratório de Análise de Minerais e Rochas (LAMIR) na Universidade Federal do Paraná (anexo 1).

b) Composição mineralógica

A análise qualitativa pela técnica de difratometria de raios-X permite identificar os minerais predominantes na amostra, em especial argilominerais, por meio da determinação da estrutura cristalina.

As amostras retidas na peneira de 0,075 mm foram quarteadas, moídas e, em seguida, preparou-se 2g do material sobre porta amostra apropriado. Nesta análise foram realizados difratogramas de raios X em Difratômetro Empyrean Panalytical do Laboratório de Análise de Minerais e Rochas (LAMIR) na Universidade Federal do Paraná com obtenção de resultados em amostras secas, tratadas com etilenoglicol e calcinadas a 550° C (anexo 2). A análise de dados foi feita considerando a posição de máximo dos picos dos padrões de difração por comparação com os padrões do ICDD (International Centre for Diffraction Data) e adicionalmente por comparação das distâncias interplanares em diferentes condições de tratamento com a utilização do programa computacional "HighScore plus 3.0".

3.6 USO E COBERTURA DO SOLO

As informações sobre cobertura do solo da área da bacia do rio Passaúna foram obtidas a partir de imagens de satélite Landsat, disponíveis na base de dados da USGS (Geological Survey of the United States), conforme QUADRO 6.

QUADRO 6 – RESUMO DAS INFORMAÇÕES ADICIONAIS DE ORIGEM DAS IMAGENS UTILIZADAS NESTE ESTUDO

| ANO | SATELITE | SENSOR | IMAGEADA NA DATA |
|------|-----------|-----------------------------|------------------|
| 2009 | Landsat 5 | Thematic Mapper (TM) | 20/09/2009 |
| 2019 | Landsat 8 | Operation Land Imager (OLI) | 16/09/2019 |

FONTE: A autora (2020)

Visando avaliar a evolução do uso e ocupação do solo na bacia do Passaúna ao longo dos últimos 10 anos, foram utilizadas duas imagens tomadas nos anos de 2009 e 2019, sendo que o critério de escolha foi baseado na menor interferência de nuvens na mesma época do ano.

As imagens são fornecidas ortorretificadas pelo USGS, todavia, as diferentes bandas precisam ser empilhadas para que possam ser adequadamente utilizadas. Para empilhar as bandas das duas imagens em questão foi utilizado o programa computacional “QuantumGis” com a ferramenta de mesclar.

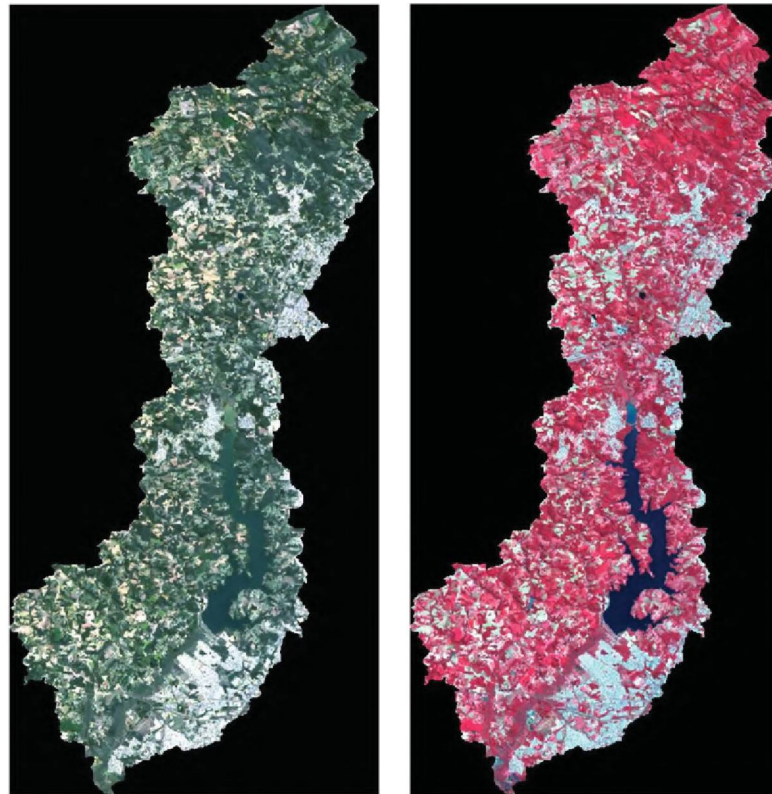
A utilização do mesmo *software* permitiu o recorte das imagens com uma máscara *shapefile* da área correspondente a área da bacia do Passaúna fornecida pelo ÁGUASPARANA (2018).

Após o processo do empilhamento das bandas e delimitação da bacia, as duas imagens foram salvas em formato “TIFF” para processamento no programa computacional “Multispec”, utilizado no processo de classificação das imagens.

A composição colorida em RGB (*Red, Green, Blue*) representa a imagem com as bandas na região do visível, sendo a combinação de bandas que proporciona melhor resultados quanto à distinção de alvos, o que permite a análise interpretativa.

Para a identificação e diferenciação entre água e vegetação, foi utilizada a composição a R4G3B2 com a utilização do infravermelho próximo. Na FIGURA 16 são apresentados os modos de visualização com cores reais e falsa cor R4G3B2 da área de estudo.

FIGURA 16 – COMPOSIÇÕES DA BACIA DO PASSAUNA EM 2019 UTILIZADAS PARA FINS DE CLASSIFICAÇÃO



a) Composição colorida b) Composição falsa cor

FONTE: A autora (2020)

O método supervisionado de classificação requer conhecimentos prévios das classes dos alvos para poder distinguir as classes por meio da escolha de pequenas áreas de amostras na imagem, contendo poucas centenas de pixels que sejam representativos espectralmente de padrões ou feições dos alvos.

A ferramenta “Processor – Statistics” no programa computacional “Multispec” foi utilizada para este tipo de classificação. As escolhas das classes foram: Água, Vegetação, Área Urbana e Solo Exposto, sendo a ocupação urbana caracterizada em maioria por construções; a vegetação constituída por árvores em bosques, outras plantas de pequeno porte, gramíneas e arbustos; solo exposto constituído de solos sem vegetação; e a água basicamente representada pela área do reservatório em questão.

A distinção das classes e a determinação de regiões homogêneas foi realizada por interpretação visual, sendo que a diferenciação entre objetos foi baseada em padrões indicadores como cor, textura e contexto.

Para fins de classificação da cobertura do solo foi utilizado o método da Máxima Verossimilhança Gaussiana. Foram utilizados dados fornecidos pelo Instituto de Pesquisa e Planejamento Urbano de Curitiba – IPPUC de imagens classificadas por este órgão na região de Curitiba.

Para avaliar a qualidade do mapa temático elaborado, ou seja, a sua confiabilidade, serão utilizados dois métodos:

- i) o cálculo da matriz de confusão;
- ii) coeficiente Kappa.

Para Centeno (2010), a estimativa global da qualidade por meio de cálculo da matriz de confusão pode ser calculada como a soma da diagonal principal dividida pela soma total de pixels nas amostras.

$$Q_{\text{Confusão}} = \frac{\text{Somatório diagonal principal}}{\text{Somatório de todas células}} \quad (5)$$

Segundo Cohen (1960), o sucesso atingido no processo classificatório de um mapa temático também pode ser medido pelo coeficiente Kappa (κ).

$$\kappa = \frac{N * \sum_{i=1}^M M(i,i) - \sum_{i=1}^M SL(i) * SC(i)}{N^2 - \sum_{i=1}^M SL(i) * SC(i)} \quad (6)$$

Em que:

N= número de pixels de verificação

M= número de classes

SL (i)= soma parcial da linha i

SC (i)= soma parcial da coluna i

O índice Kappa será um valor igual ou inferior a 1. Moreira (2007) adaptou o QUADRO 7 de Lindis e Koch (1977), propondo relação entre os valores do índice Kappa e desempenho de classificação obtido.

QUADRO 7 – QUALIDADE DE CLASSIFICAÇÃO ASSOCIADA AOS VALORES KAPPA

| Índice Kappa | Desempenho da Classificação |
|-------------------------|-----------------------------|
| <0 | Péssima |
| $0 < \kappa \leq 0,2$ | Ruim |
| $0,2 < \kappa \leq 0,4$ | Razoável |
| $0,4 < \kappa \leq 0,6$ | Boa |
| $0,6 < \kappa \leq 0,8$ | Muito boa |
| $0,8 < \kappa \leq 1$ | Excelente |

FONTE: Lindis e Koch (1977) apud Moreira (2001)

Ambos os índices são calculados pelo programa computacional “Multispec”.

A quantificação e a qualificação da alteração ocorrida, resultante da cobertura do solo da bacia do Passaúna foi possível mediante mapeamento das imagens de 2009 e 2019.

4 RESULTADOS

4.1 ÁGUA

Nesta pesquisa, a utilização do amostrador automático SBn foi adotada, em primeiro lugar para dar continuidade ao estudo da poluição difusa na bacia do rio Passaúna e, também, por apresentar vantagens como o baixo custo de fabricação, a simplicidade de operação e de manutenção, a flexibilidade das opções de coleta em modo temporizado e evento, além da performance testada em campo com sucesso conforme apresentado por Braga (2013), Kozak (2016) e Grudzien (2019).

O equipamento utilizado nesta pesquisa foi desenvolvido no Laboratório de Monitoramento Eletrônico (LME/DHS – UFPR), produzido com baixo custo, apresentando como principais características a simplicidade de operação, reparos e manutenções.

Com a utilização do SBn foram realizadas 7 coletas de água, sendo a primeira por mecanismo temporizado em período de estiagem e 6 coletas subsequentes em modo evento para coletas de amostras de eventos de precipitação.

Na TABELA 1 são apresentadas, resumidamente, as características das coletas, que serão detalhadas a seguir.

TABELA 1 – CARACTERÍSTICAS DAS COLETAS DE AGUA

| COLETA | NÚMERO DE AMOSTRAS | DATA DE INÍCIO | DATA DE FIM | PRECIPI- TAÇÃO (mm) | VAZÃO MÁXIMA (m ³ /s) |
|--------|--------------------|----------------|-------------|---------------------|----------------------------------|
| 1 | 24 | 29/07/2019 | 08/08/2019 | 0 | 0,83 |
| 2 | 2 | 19/08/2019 | 19/08/2019 | 37,5 | 2,14 |
| 3 | 9 | 18/09/2019 | 19/09/2019 | 78,5 | 4,34 |
| 4 | 4 | 08/10/2019 | 10/10/2019 | 41,4 | 1,90 |
| 5 | 5 | 14/10/2019 | 16/10/2019 | 38,6 | 1,96 |
| 6 | 5 | 10/11/2019 | 12/11/2019 | 23,4 | 2,08 |
| 7 | 18 | 13/11/2019 | 06/12/2019 | 114,3 | 2,70 |

FONTE: A autora (2020)

4.2 SÉRIE EM PERÍODO DE ESTIAGEM

Visando à avaliação das condições do escoamento base do rio, a série em período de estiagem foi realizada na primeira coleta.

Com o SBn configurado em modo temporizado, a coleta 1 foi realizada duas vezes ao dia, em intervalos regulares de tempo durante um período sem chuvas,

entre os dias 29/07/2019 e 08/08/2019. A última precipitação documentada no local, segundo a agência AGUASPARANÁ (2019) havia sido em 16/07/2019 (com apenas 2,1 mm).

As amostras coletadas em um período de estiagem têm importante papel para a compreensão da contribuição da poluição difusa, uma vez que são realizadas em períodos nos quais a esse tipo de contribuição é mínima, estabelecem a base de comparação para as amostras tomadas em eventos. A aparência das 24 amostras coletadas é apresentada na FIGURA 17.

FIGURA 17 – AMOSTRAS DA PRIMEIRA COLETA



FONTE: A autora (2020)

Os resultados da série de sólidos, fósforo total, nitrogênio total e carbono orgânico dissolvido são apresentados na TABELA 2. A unidade da vazão mássica diária é apresentada em toneladas, tendo sido calculada a partir da concentração dos poluentes e da vazão média. Também são apresentadas de forma destacada as amostras coletadas aos sábados e domingos.

É importante destacar que o nível do rio Passaúna permaneceu constante durante todo o período de 11 dias, variando entre 33,8cm e 34cm, correspondente a uma vazão média de 0,83 m³/s.

As amostras 8 e 19 foram tomadas em duplicidade (com as amostras 9 e 20 respectivamente) devido a um conflito de configuração do SBn. Dessa forma, estas amostras 9 e 20 não compuseram a série, tendo sido utilizadas apenas para conferência dos resultados obtidos.

TABELA 2 – SÍNTESE DOS RESULTADOS OBTIDOS PARA A COLETA 1

(continua)

| AMOS- TRA | DATA | VAZÃO MÉDIA DIÁRIA (m³/s) | CONCENTRAÇÃO (mg/L) | | | | | | VAZÃO MÁSSICA DIÁRIA (t) | | | | | |
|--------------|----------|------------------------------------|---------------------|----------------|-------|--------|-------|-------|--------------------------|-------|--------|-------|--|--|
| | | | P _T | N _T | COD | ST | SST | PT | NT | COD | ST | SST | | |
| 1 | 29/07/19 | 0,832 | 0,045 | 0,256 | 2,633 | 246,75 | 54,88 | 0,004 | 0,019 | 0,209 | 17,740 | 3,946 | | |
| 2 | | | 0,073 | 0,271 | 3,183 | | | | | | | | | |
| 3 | 30/07/19 | 0,832 | 0,054 | 0,187 | 3,616 | 220,25 | 38,50 | 0,003 | 0,012 | 0,224 | 15,835 | 2,768 | | |
| 4 | | | 0,043 | 0,157 | 2,629 | | | | | | | | | |
| 5 | 31/07/19 | 0,832 | 0,069 | 0,264 | 2,556 | 164,00 | 26,50 | 0,004 | 0,016 | 0,211 | 11,791 | 1,905 | | |
| 6 | | | 0,054 | 0,176 | 3,320 | | | | | | | | | |
| 7 | 01/08/19 | 0,832 | 0,070 | 0,168 | 2,988 | 153,25 | 78,75 | 0,005 | 0,013 | 0,216 | 11,018 | 5,662 | | |
| 8 | | | 0,067 | 0,180 | 3,015 | | | | | | | | | |
| 10 | 02/08/19 | 0,832 | 0,065 | 0,160 | 2,794 | 165,00 | 29,75 | 0,006 | 0,012 | 0,191 | 11,863 | 2,139 | | |
| 11 | | | 0,096 | 0,178 | 2,529 | | | | | | | | | |
| 12 | 03/08/19 | 0,832 | 0,074 | 0,125 | 3,052 | 173,00 | 79,50 | 0,005 | 0,009 | 0,209 | 12,438 | 5,716 | | |
| 13 | | | 0,072 | 0,129 | 2,754 | | | | | | | | | |
| 14 | 04/08/19 | 0,833 | 0,059 | 0,143 | 2,199 | 177,75 | 79,50 | 0,004 | 0,011 | 0,184 | 12,779 | 5,716 | | |
| 15 | | | 0,055 | 0,162 | 2,906 | | | | | | | | | |

(conclusão)

| AMOS- TRA | DATA | VAZÃO MÉDIA DIÁRIA (m³/s) | CONCENTRAÇÃO (mg/L) | | | | | | VAZÃO MÁSSICA DIÁRIA (t) | | | | | | | | |
|--------------|----------|------------------------------------|---------------------|----------------|-------|--------|--------|-------|--------------------------|-------|--------|-------|------|-------|------|--------|-------|
| | | | P _T | N _T | COD | ST | SST | PT | NT | COD | ST | SST | | | | | |
| 16 | 05/08/19 | 0,832 | 0,048 | 0,175 | 2,636 | 158,25 | 23,50 | 0,005 | 0,013 | 0,172 | 11,377 | 1,690 | | | | | |
| 17 | | | 0,085 | 0,173 | 2,161 | | | | | | | | | | | | |
| 18 | 06/08/19 | 0,832 | 0,059 | 0,165 | 2,427 | 165,00 | 123,50 | 0,004 | 0,012 | 0,205 | 11,863 | 8,879 | | | | | |
| 19 | | | 0,058 | 0,170 | 3,267 | | | | | | | | | | | | |
| 21 | 07/08/19 | 0,832 | 0,070 | 0,169 | 3,899 | 141,00 | 25,75 | 0,005 | 0,012 | 0,295 | 10,137 | 1,851 | | | | | |
| 22 | | | 0,069 | 0,176 | 4,307 | | | | | | | | | | | | |
| 23 | 08/08/19 | 0,832 | 0,058 | 0,153 | 4,176 | 199,50 | 19,75 | 0,004 | 0,011 | 0,323 | 14,343 | 1,420 | | | | | |
| 24 | | | 0,066 | 0,166 | 4,821 | | | | | | | | | | | | |
| TOTAL | | | | | | | | | | | | | 0,05 | 0,140 | 2,44 | 141,18 | 41,69 |

FONTE: A autora (2020)

NOTA: destaque para as coletas de final de semana em cinza

Por serem efetuadas em período de estiagem, o resultado das análises das amostras coletadas deve refletir a condição na qual o corpo aquático sofre menos interferências. Destacou-se a concentração de nitrogênio total, que pode ter origem em lançamentos de esgotos sem tratamento ou ainda ser resultado da aplicação de compostos nitrogenados nas lavouras existentes na área de estudo.

4.3 EVENTOS DE PRECIPITAÇÃO

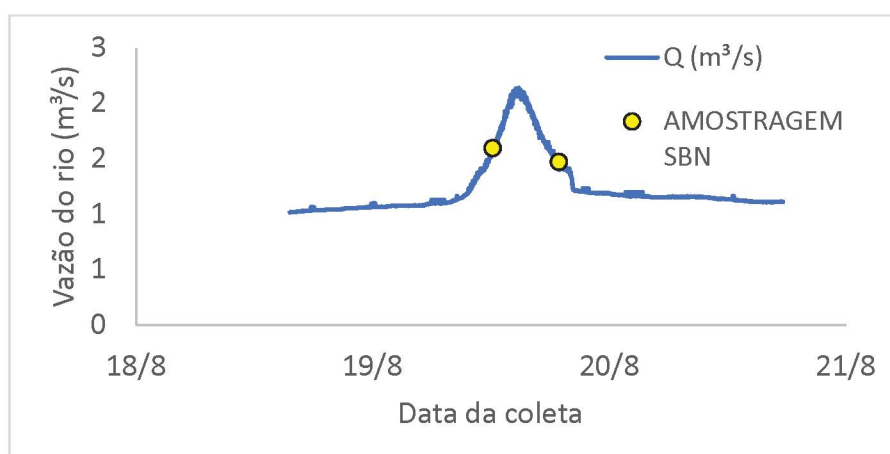
Visando à caracterização da poluição difusa, foram realizadas coletas de amostras durante eventos de precipitação com escoamento superficial e incremento da vazão do rio.

O SBn foi configurado para o modo evento, sendo que a identificação do início de cada evento foi disparada pela detecção de uma variação positiva de 3 cm no nível da coluna d'água, em um período de 25 minutos.

4.3.1.1 Coleta 2

Na coleta 2 foram tomadas 2 amostras, conforme apresentado na TABELA 1 e FIGURA 18. Ao observar a distribuição destas duas amostras, percebe-se que a primeira foi coletada na ascensão do evento e a segunda na recessão, não sendo amostrado o pico deste evento. Isto ocorre por eu o SBn é programado para efetuar coletas em variações regulares do nível do escoamento (tanto na elevação quanto na recessão).

FIGURA 18 – VARIÇÃO DA VAZAO DO RIO E AMOSTRAGEM DO EVENTO DA COLETA 2

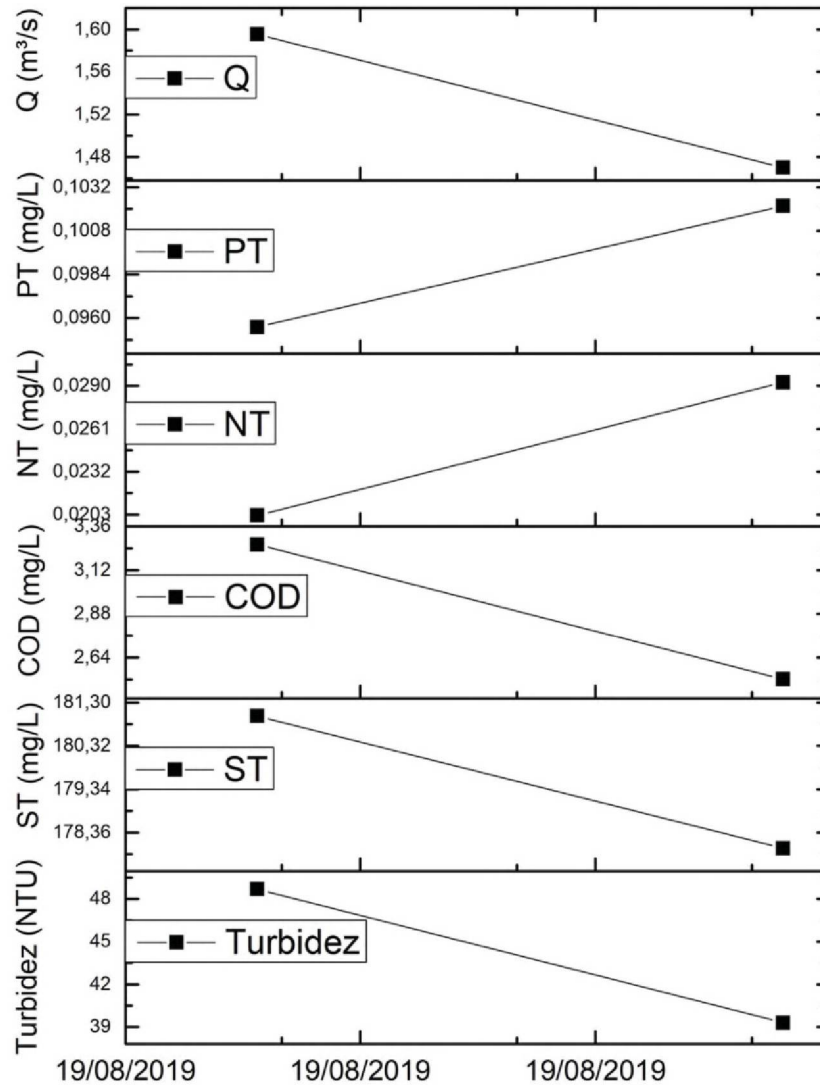


NOTA: Data da coleta 19/08/2019

FONTE: A autora (2020)

Ao analisar os resultados obtidos representados na Figura 19, observou-se tendência decrescente de COD, sólidos totais e turbidez. O contrário ocorreu com fósforo total e nitrogênio total que, apresentaram concentrações que tenderam a ser mais elevadas durante a recessão deste evento de precipitação.

FIGURA 19 – RESULTADOS OBTIDOS NA COLETA 2



FONTE: A autora (2020)

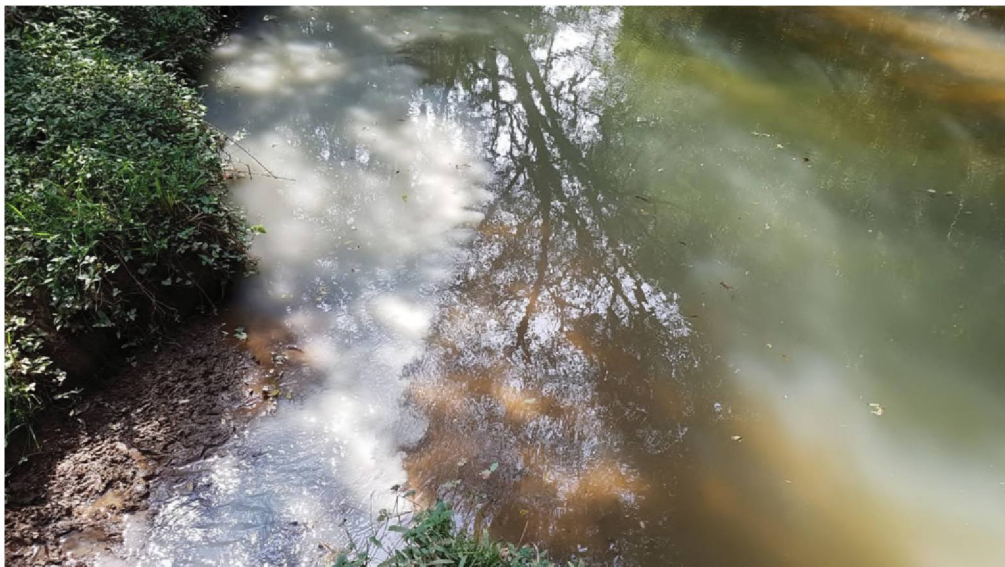
Durante a ida a campo para coleta das amostras referentes a este evento observou-se descarga anômala no rio Passaúna, próximo ao ponto em estudo, conforme ilustrado pela FIGURAS 20 e 21.

FIGURA 20 – IMAGEM DO RIO PASSAÚNA RECEBENDO EFLUENTE PROXIMO AO PONTO DE COLETA



FONTE: A autora (2020)

FIGURA 21 – PONTO DE MISTURA DO EFLUENTE LANÇADO AO RIO PASSAÚNA PROXIMO AO PONTO DE COLETA



FONTE: A autora (2020)

Excepcionalmente, foi tomada amostra simples deste efluente, cujos resultados analíticos estão apresentados na TABELA 3.

TABELA 3 – RESULTADOS OBTIDOS PARA A COLETA DE EFLUENTE ANÔMALO

| PARÂMETRO | VALOR |
|-----------------------------|-------|
| Fósforo Total (mg/L) | 0,36 |
| Nitrogênio Total (mg/L) | 0,07 |
| COD (mg/L) | 3,42 |
| Sólidos Totais (mg/L) | 503 |
| Turbidez (NTU) | 668 |
| pH | 2,8 |
| Condutividade (μ S/cm) | 75 |

FONTE: A autora (2020)

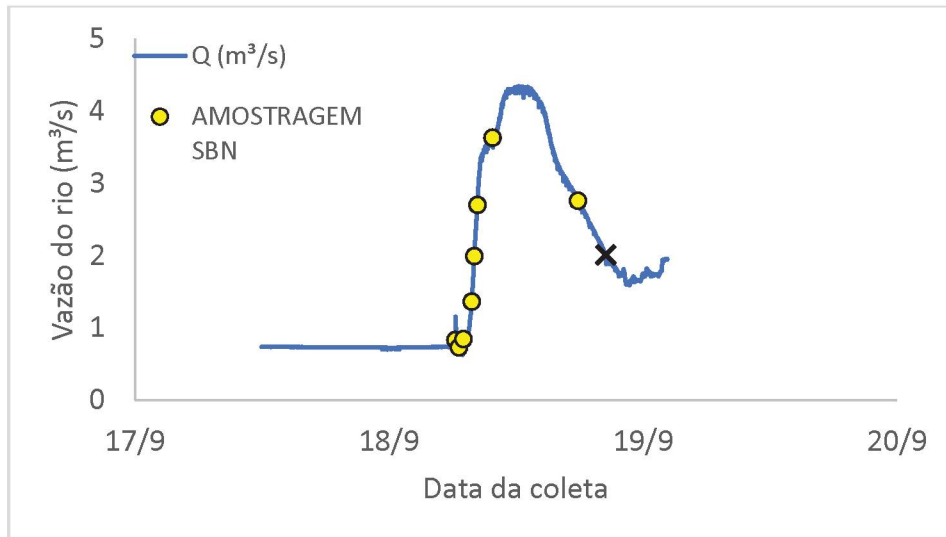
Os valores obtidos nesta amostra anômala caracterizam um efluente com características de qualidade inferiores aos recomendados pela Resolução CONAMA nº 357/05. Este efluente poderia então ser caracterizado como descarga pontual no rio Passaúna.

4.3.1.2 Coleta 3

No dia 18/10/2019, no qual foi registrada intensa precipitação de 78,5 mm, foi realizada a coleta do terceiro conjunto de amostras. Durante o período de estudo, este foi o evento de precipitação mais intenso amostrado, no qual o rio Passaúna chegou a apresentar vazão de 4,34 m³/s. Na FIGURA 22 é apresentada a distribuição das amostras referentes à coleta.

É importante salientar que as amostras 5, 6, 7 foram coletadas parcialmente (volume inferior a um litro), o que resultou na impossibilidade da análise de todos os parâmetros. Também foi observado que, para esta coleta, a válvula referente à amostra 9 encontrava-se aberta no momento da amostragem. Conseqüentemente, esta amostra foi considerada comprometida e, por isso, descartada. No período entre 19/09/2019 e 21/09/2019, em função de outro problema com as válvulas de controle da amostragem, não foram realizadas coletas para a caracterização da sequência deste evento.

FIGURA 22 – VARIAÇÃO DA VAZÃO DO RIO E AMOSTRAGEM DO EVENTO DA COLETA 3



FONTE: A autora (2020)

NOTA: Coletas realizadas nos dias 18/09/2019 e 19/09/2019

Na FIGURA 23 é apresentada a condição do rio nesta data. Pode-se perceber que mesmo durante a recessão o rio ainda estava bastante cheio, com uma grande quantidade de sólidos suspensos e elevada turbidez, como indicado nos resultados apresentados na FIGURA 25.

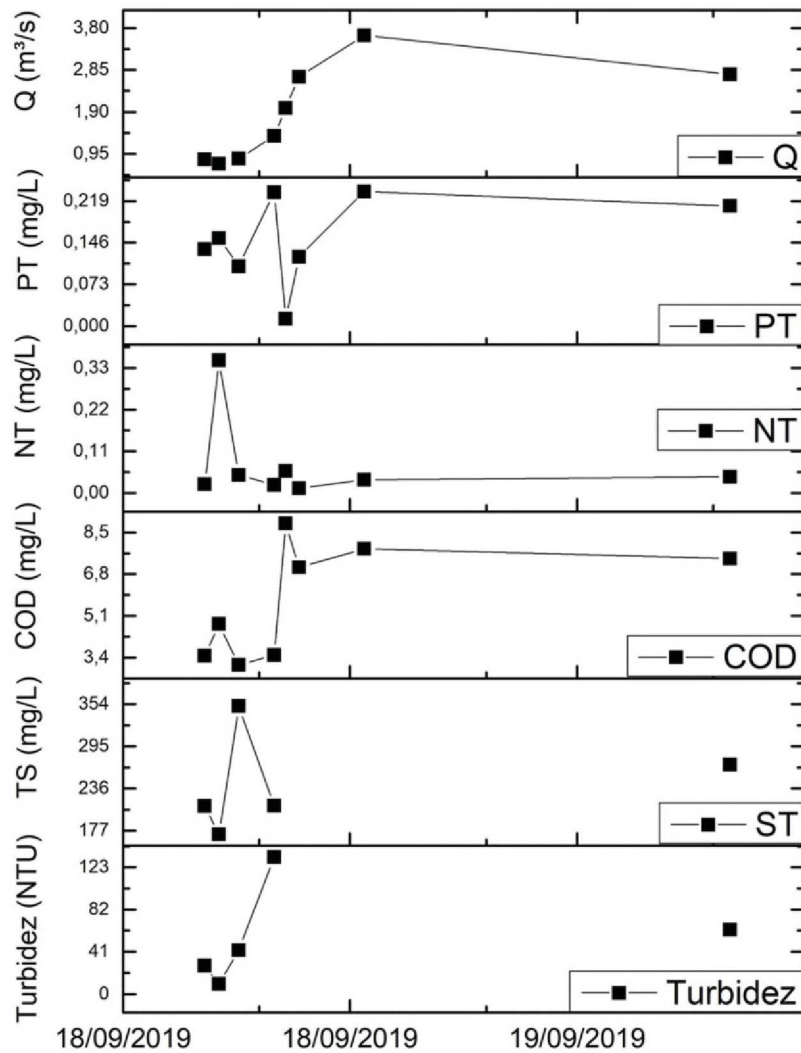
FIGURA 23 – RIO PASSAUNA NA DATA DA COLETA 3



FONTE: A autora (2020)

Os resultados obtidos para fósforo total, nitrogênio total, carbono orgânico dissolvido, sólidos totais e turbidez também são representados na FIGURA 24.

FIGURA 24 – RESULTADOS OBTIDOS PARA A COLETA 3

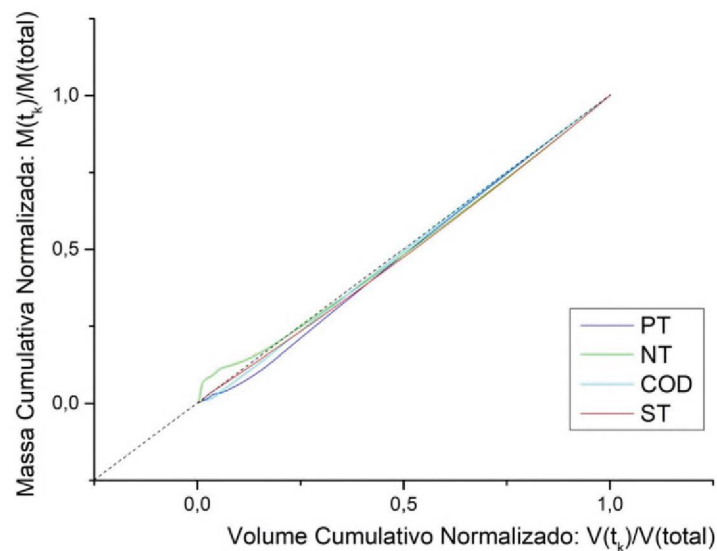


FONTE: A autora (2020)

A vazão aumentou de um patamar de $0,73\text{m}^3/\text{s}$ para $3,63\text{m}^3/\text{s}$ em um pouco mais de duas horas entre a segunda e a sétima amostra. Na porção final do evento tanto o fósforo total quanto o COD permaneceram estáveis e em altas concentrações (aproximadamente $0,21\text{mg/L}$ e $7,4\text{m/L}$ respectivamente), podendo indicar a origem difusa destes poluentes. De forma oposta, o nitrogênio passou de $0,35\text{mg/L}$ na segunda amostra para $0,03\text{mg/L}$ no pico de $3,63\text{m}^3/\text{s}$ de vazão, então por fim $0,04\text{mg/L}$ nas últimas amostras tomadas com vazão acima de $2\text{m}^3/\text{s}$. Este efeito de diluição pode estar relacionado a aportes de poluição pontuais, prováveis lançamentos de esgoto, o que será discutido posteriormente neste documento.

Para as amostras referentes à coleta 3 o nitrogênio total apresentou comportamento de carga de massa discretamente desproporcional ao volume no período inicial do evento, conforme apresentado na FIGURA 25.

FIGURA 25 – CURVA DE MASSA POR VAZÃO PARA OS PARAMETROS DA COLETA 3



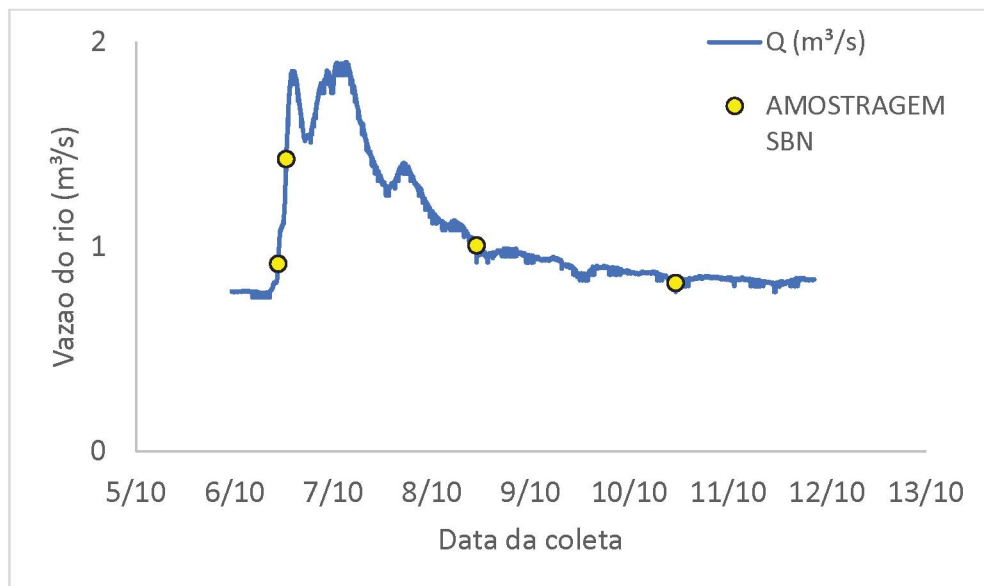
FONTE: A autora (2020)

Entretanto, devido ao comportamento do nitrogênio total no período restante do evento e, as evidências de descargas pontuais apresentadas no item 4.3.1.1, esta discrepância de aporte mássico poderia estar relacionada a descargas pontuais.

4.3.1.3 Coleta 4

Quatro amostras foram coletadas para a caracterização do evento associado, conforme apresentado em FIGURA 27 e 28. Da FIGURA 26 observa-se que o pico de 1,90 m³/s não foi amostrado. Entretanto, observa-se o registro da ascensão e da recessão do evento.

FIGURA 26 – VARIAÇÃO DA VAZÃO DO RIO E AMOSTRAGEM DO EVENTO DA COLETA 4

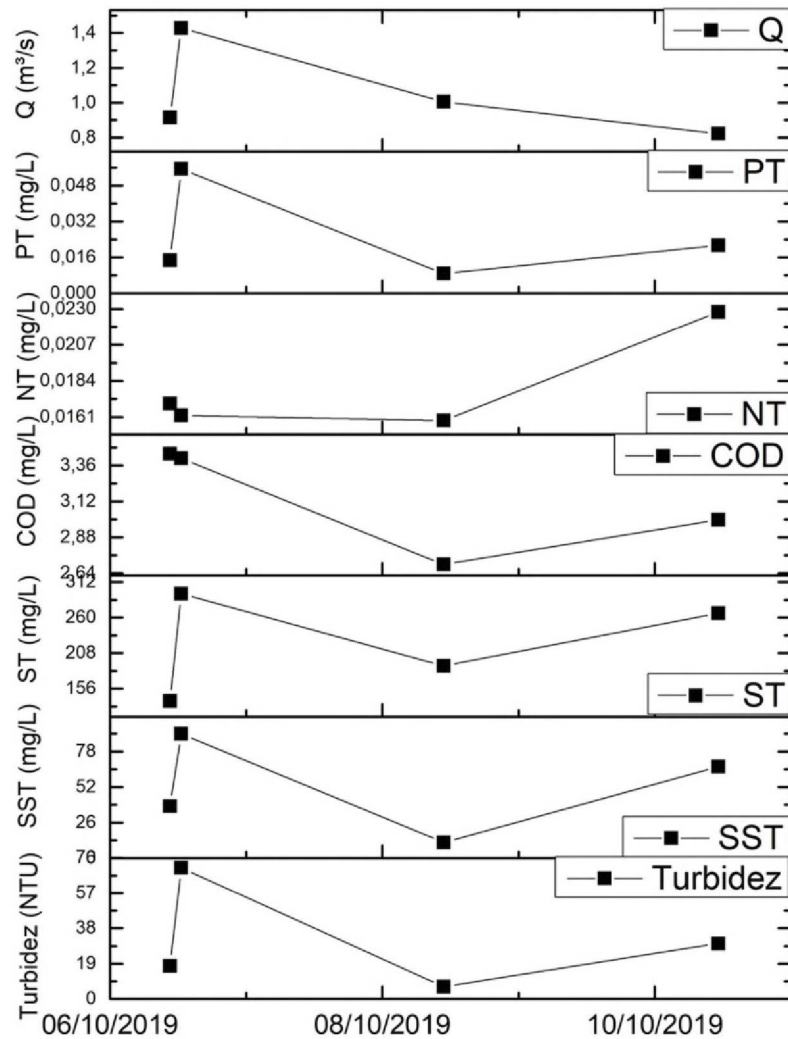


FONTE: A autora (2020)

NOTA: Coletas realizadas nos dias 06/10 a 10/10/2019

Na FIGURA 27 são apresentados os resultados obtidos para fósforo total, nitrogênio total, carbono orgânico dissolvido, sólidos totais, sólidos suspensos totais e turbidez. Pode-se observar uma mesma tendência de variação para parâmetros fósforo total, sólidos totais, sólidos suspensos totais e turbidez. Estas variações tenderam a acompanhar o perfil de vazão para o período indicado. Observa-se um efeito de diluição para os parâmetros nitrogênio total, da mesma forma que no evento anterior, e carbono orgânico dissolvido que podem estar relacionados a aportes de poluição pontuais.

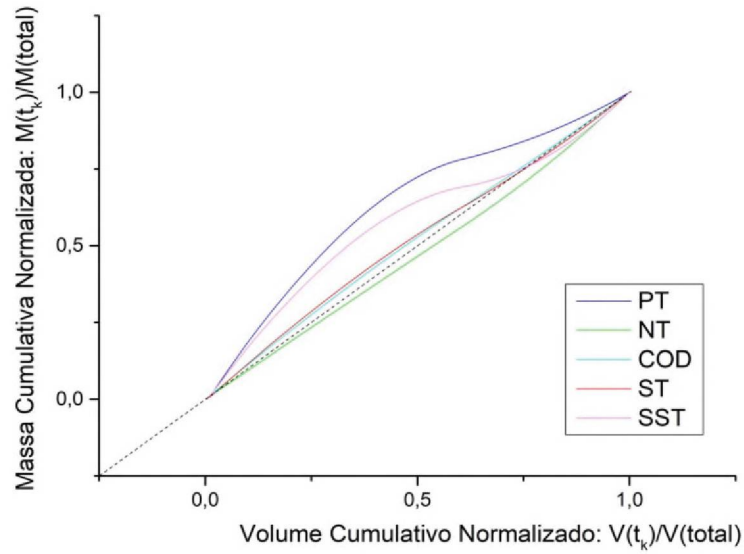
FIGURA 27 – RESULTADOS OBTIDOS NA COLETA 4



FONTE: a autora (2020)

Conforme apresentado na FIGURA 28, foi observado um acentuado aporte de fósforo total e sólidos suspensos totais em relação ao volume escoado, principalmente no início do evento de precipitação, podendo indicar *first flush* para estes parâmetros. Este material pode ter sido transportado para o rio por meios difusos ou ressuspendido a partir dos sedimentos de fundo.

FIGURA 28 – CURVA DE MASSA POR VAZÃO PARA OS PARAMETROS DA COLETA 4

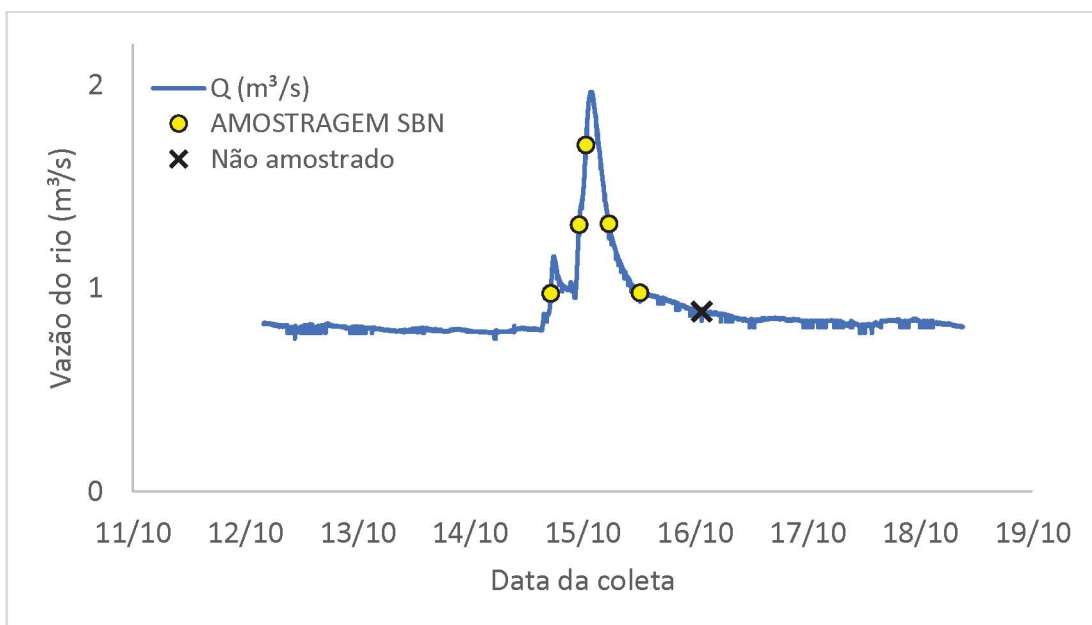


FONTE: A autora (2020)

4.3.1.4 Coleta 5

No evento 5 foram coletadas 5 amostras, conforme apresentado na FIGURA 29.

FIGURA 29 – VARIAÇÃO DA VAZÃO DO RIO E AMOSTRAGEM DO EVENTO DA COLETA 5



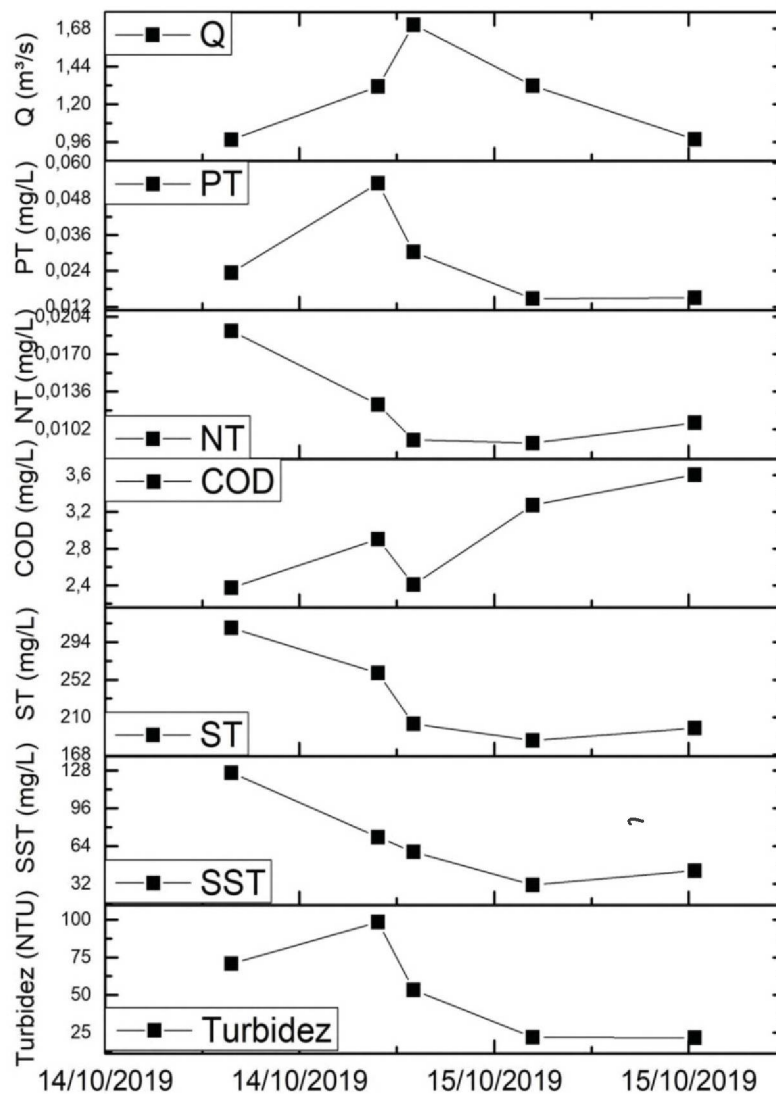
FONTE: A autora (2020)

NOTA: Coletas realizadas nos dias 15/10/2019 e 16/10/2019

Uma coleção de amostras bem distribuídas tornou possível identificar, para o evento da coleta 5, tanto o período de ascensão quanto o da recessão. A vazão alcançou o pico de 1,96 m³/s.

Os resultados obtidos das diferentes concentrações de fósforo total, nitrogênio total, carbono orgânico dissolvido, sólidos totais, sólidos suspensos totais e turbidez para as amostras coletadas estão indicados na FIGURA 30.

FIGURA 30 – SÍNTESE DOS RESULTADOS OBTIDOS NA COLETA 5



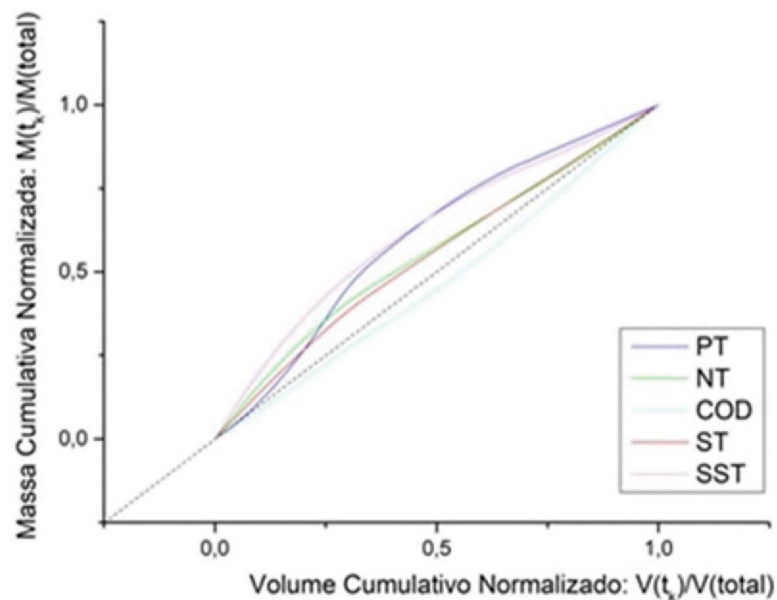
FONTE: A autora (2020)

A vazão se alterou de 0,97m³/s para 1,70 m³/s em oito horas entre a primeira e a terceira amostra. Neste intervalo o fósforo manteve a tendência ascendente da vazão, com sua concentração aumentando de 0,02 mg/L para 0,03 mg/L. No

entanto, na recessão do evento de precipitação mesmo com vazões mais intensas do que as registradas no início da medição, a concentração de fósforo total diminuiu para 0,01 mg/L. Este comportamento pode indicar a natureza difusa deste poluente, da mesma maneira que o registrado no evento anterior, o que é reforçado com os dados da FIGURA 32, indicando a concentração reduzida de fósforo total após o período de lavagem superficial. Uma outra possibilidade a se levantar refere-se a ressuspensão de sedimentos de fundo que podem ser ricos em fósforo.

Os valores de nitrogênio total, sólidos totais e sólidos suspensos totais tiveram seu maior valor no início do evento (0,02 mg/L, 310 mg/L e 126 mg/L respectivamente), com tendência decrescente no evento de precipitação (chegando a 0,01 mg/L, 198 mg/L e 43 mg/L respectivamente, ao final). Este comportamento pode indicar que, para este evento, a maior contribuição destes poluentes foi reduzida após a lavagem inicial, o que é reforçado ao observar a FIGURA 31.

FIGURA 31 – CURVA DE MASSA POR VAZÃO PARA OS PARAMETROS DA COLETA 5



FONTE: A autora (2020)

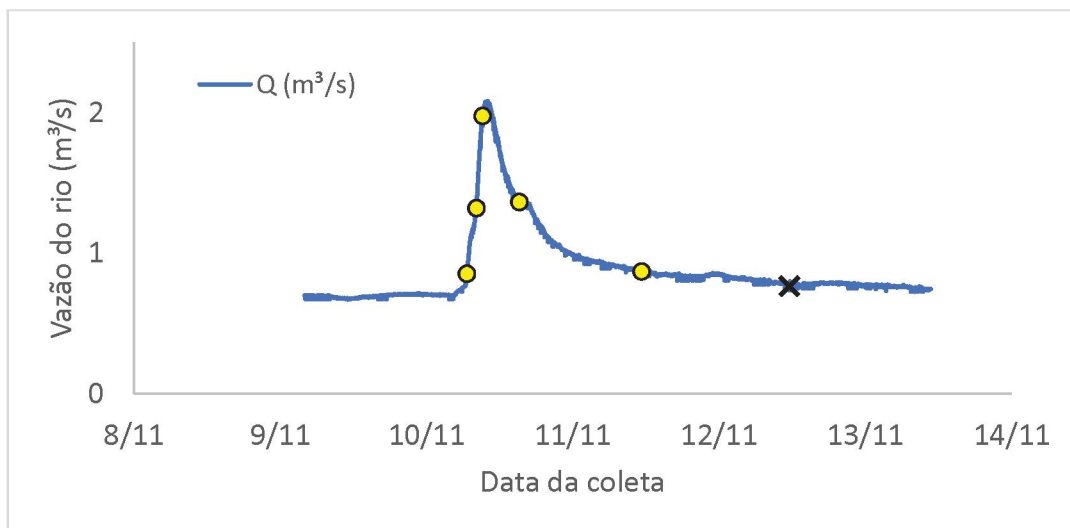
Da mesma forma que o fósforo total, também nitrogênio total, sólidos suspensos e sólidos suspensos totais apresentaram diferença de proporção em relação ao volume, como pode ser observado da FIGURA 31, com possibilidade de ocorrência de *first flush*.

Apenas o COD apresentou efeito de diluição neste evento de precipitação, podendo indicar a sua natureza não difusa.

4.3.1.5 Coleta 6

O evento referente à sexta coleta apresentou boa distribuição das amostras, obtendo sucesso em 5 de 6 amostragens, conforme indicado no FIGURA 32. Novamente foi possível analisar as características e concentrações dos períodos de ascensão, pico de 2,08 m³/s e recessão.

FIGURA 32 – VARIAÇÃO DA VAZAO DO RIO E AMOSTRAGEM DO EVENTO DA COLETA 6



FONTE: A autora (2020)

NOTA: Coletas realizadas nos dias 10/11/2019 e 11/11/2019

Na FIGURA 32 é possível observar a diferença de coloração e transparência com a evolução do evento, como ilustrado na FIGURA 33. A medição da turbidez, cujos resultados estão representados na FIGURA 34, confirma as alterações observadas visualmente.

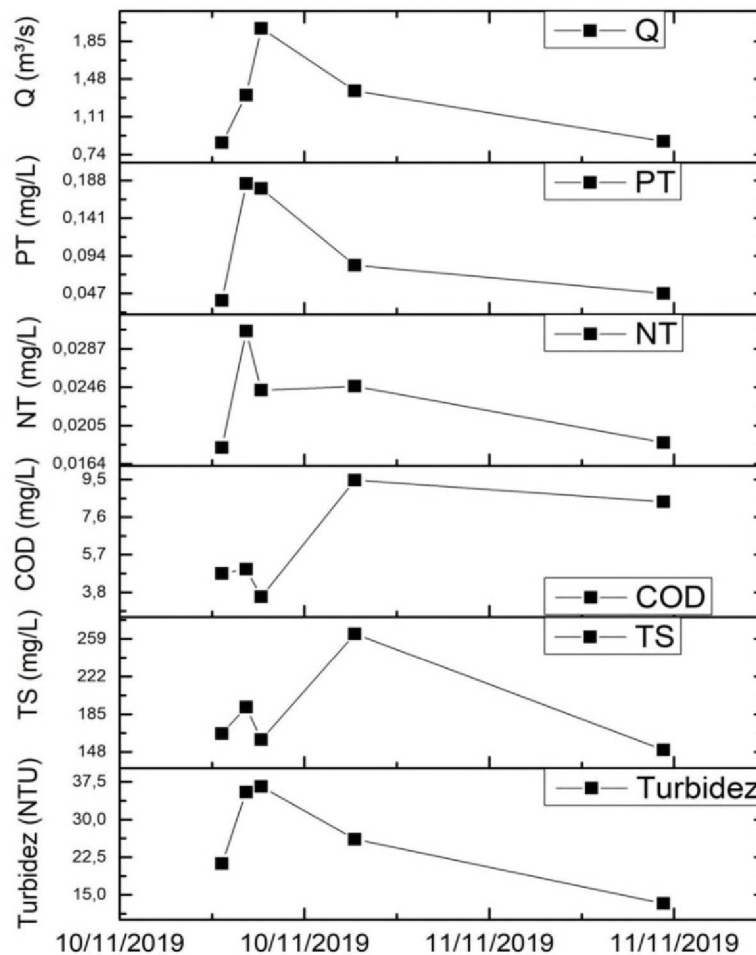
FIGURA 33 – AMOSTRAS TOMADAS NA COLETA 6



FONTE: A autora (2020)

Os resultados obtidos para fósforo total, nitrogênio total, carbono orgânico dissolvido e sólidos totais também são representados na FIGURA 34.

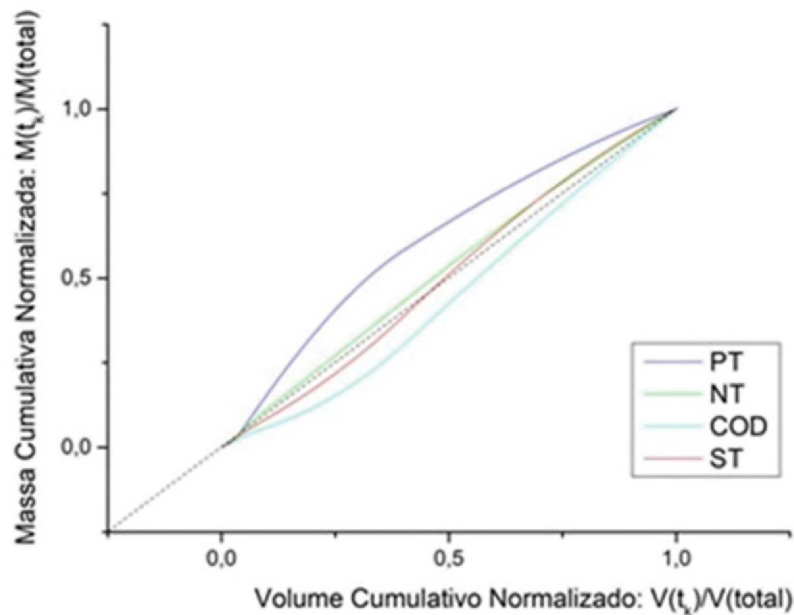
FIGURA 34 – RESULTADOS OBTIDOS A COLETA 6



FONTE: A autora (2020)

A vazão acendeu de 0,85 m³/s para 1,98 m³/s em um pouco mais de duas horas entre a primeira e a terceira amostra referente ao pico. Neste intervalo de tempo os valores de fósforo total alteraram de 0,04 mg/L para 0,18 mg/L, ou seja, mais de quatro vezes o valor de sua concentração inicial. Esta descarga desproporcional de fósforo em relação ao volume escoado pôde ser evidenciada na FIGURA 35. Também foi observado, conforme apresentado na FIGURA 34, que o fósforo total e a turbidez acompanharam o perfil de variações da vazão, da mesma forma que o evento de precipitação referente a coleta 4.

FIGURA 35– CURVA DE MASSA POR VAZÃO PARA OS PARAMETROS DA COLETA 6



FONTE: A autora (2020)

Por outro lado, o transporte de COD apresentou comportamento inverso ao do fósforo total, indicando dissolução do poluente quando do aumento da vazão, como em eventos anteriores. No fim do evento de precipitação a concentração de COD aumentou, mesmo com a desproporção observada entre a descarga mássica e vazão.

4.3.1.6 Coleta 7

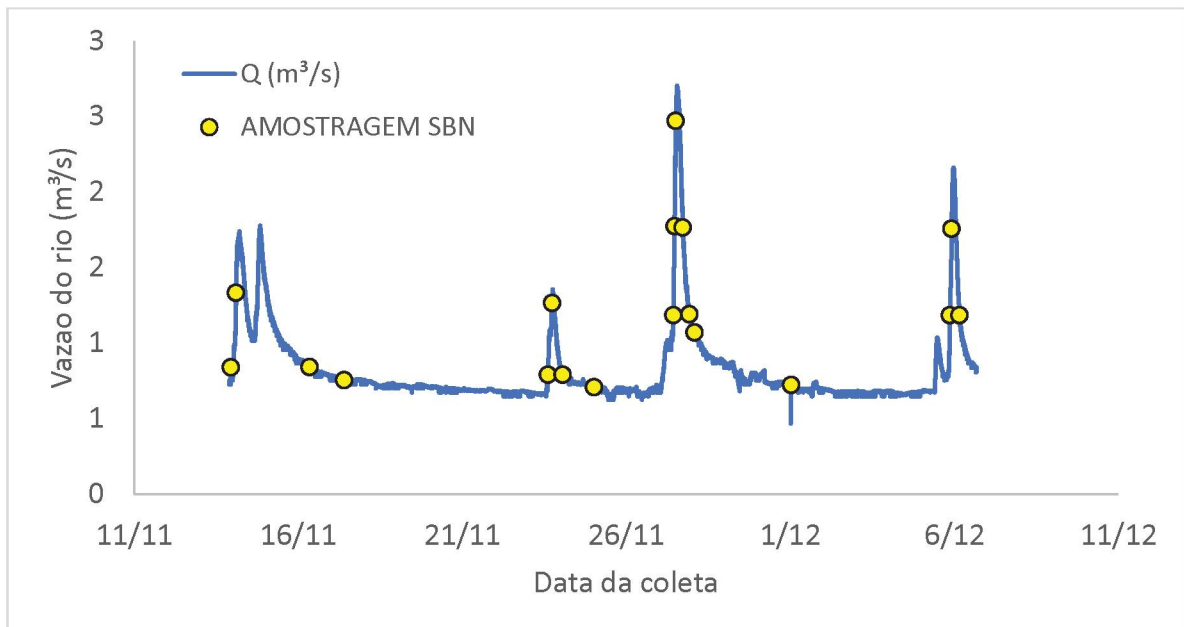
Durante o período de 13/1/2019 e 06/12/2019 o SBn coletou 18 amostras, como pode ser observado na FIGURAS 36 e 37.

FIGURA 36 – AMOSTRAS TOMADAS NA COLETA 7



FONTE: A autora (2020)

FIGURA 37 – VARIAÇÃO DO NÍVEL DO RIO E AMOSTRAGEM DOS EVENTOS DA COLETA 7



FONTE: a autora (2020)

NOTA: Coletas realizadas nos dias 13/11/2019 a 06/12/2019

Para apoio à análise dos resultados e, devido ao tempo transcorrido entre a tomada das amostras e a retirada em campo, optou-se por separar a sétima coleta em quatro eventos, conforme apresentado na TABELA 4.

TABELA 4 – SUBDIVISÕES DE EVENTOS PARA A COLETA 7

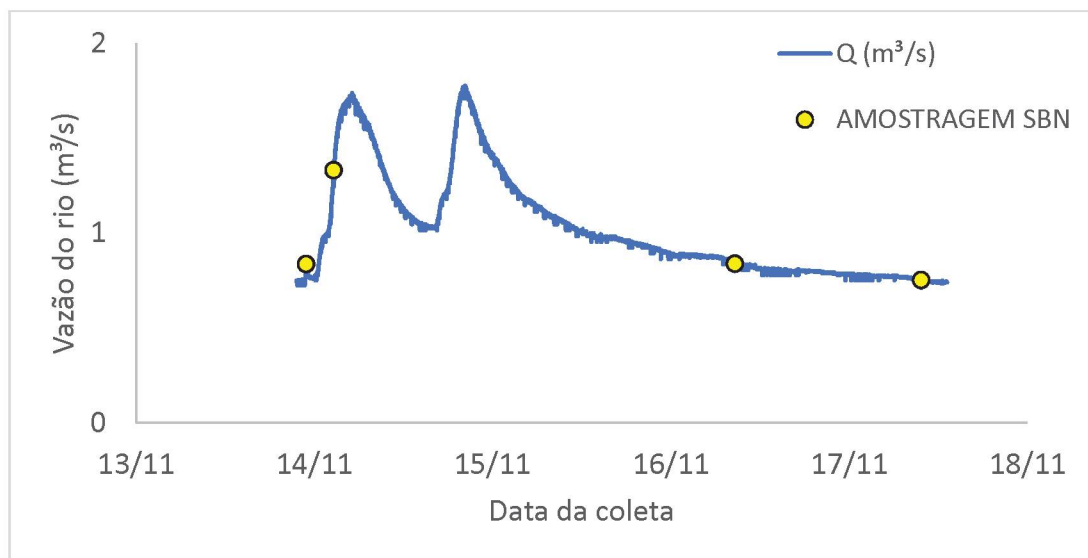
| EVENTO | AMOSTRAS | DATA DE INÍCIO | DATA DE FIM | PRECIPITAÇÃO (MM) |
|--------|----------|----------------|-------------|-------------------|
| 7 | 1 a 4 | 13/11/2019 | 17/11/2019 | 29,8 |
| 8 | 5 a 8 | 23/11/2019 | 25/11/2019 | 26,4 |
| 9 | 9 a 15 | 27/11/2019 | 01/12/2019 | 34,7 |
| 10 | 16 a 18 | 05/12/2019 | 06/12/2019 | 23,4 |

FONTE: A autora (2020)

4.3.1.6.1 Evento 7

O primeiro evento da coleta 7, ora denominado evento 7, iniciou em 13/11/2019 e terminou em 17/11/2019 atingindo uma vazão máxima de 1,78 m³/s. Foram obtidas 4 amostras distribuídas conforme indicado no FIGURA 38.

FIGURA 38 – VARIAÇÃO DA VAZÃO DO RIO E AMOSTRAGEM DO EVENTO 7



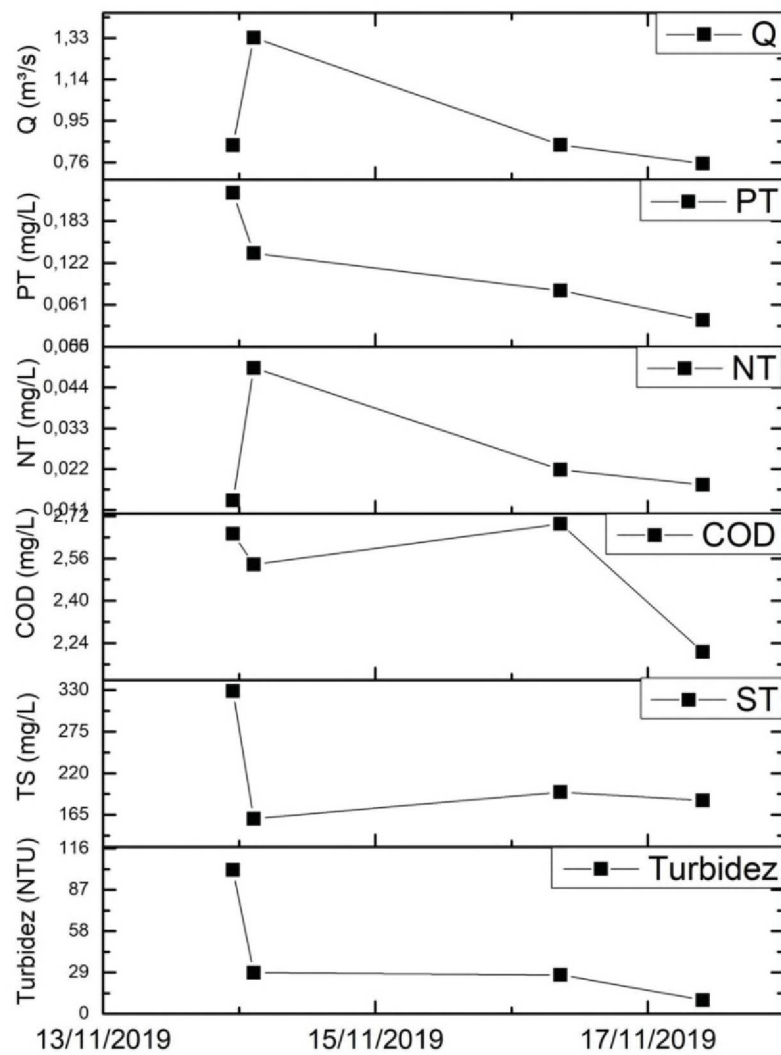
FONTE: A autora (2020)

NOTA: Coletas realizadas nos dias 13/11/2019 a 17/11/2019

Os resultados obtidos para fósforo total, nitrogênio total, carbono orgânico dissolvido, sólidos totais e turbidez são apresentados na FIGURA 39.

Durante este evento a vazão aumentou de 0,84 m³/s para 1,33 m³/s em duas horas e meia entre a primeira e a segunda amostra. Neste intervalo de tempo o nitrogênio total foi de 0,01 mg/L para 0,05 mg/L, aumentando a concentração, ao contrário da maioria dos eventos observados. Já o fósforo total se comportou de maneira oposta, reduzindo de 0,22 mg/L para 0,14 mg/L neste mesmo intervalo de tempo.

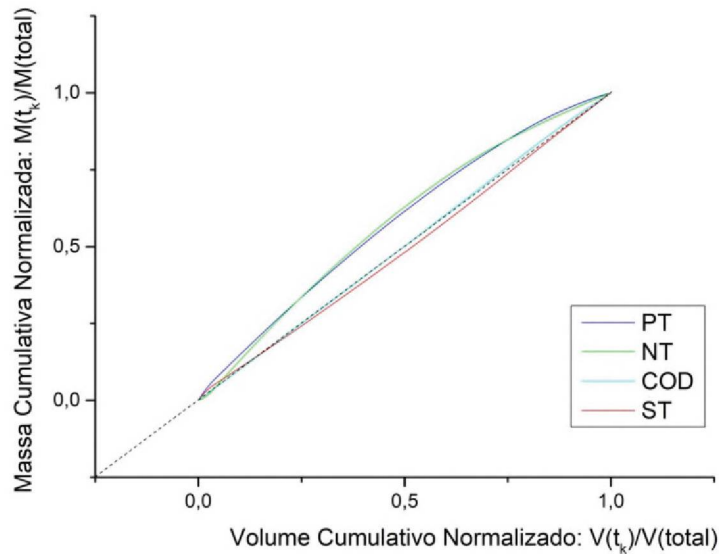
FIGURA 39 – SÍNTESE DOS RESULTADOS OBTIDOS NO EVENTO 7



FONTE: A autora (2020)

Pode-se verificar visualmente na FIGURA 40 que fósforo total e nitrogênio total apresentam discrepância entre a distribuição da massa e a distribuição de volume na porção inicial para todos os quatro eventos, com possível ocorrência de *first flush*.

FIGURA 40 – CURVA DE MASSA POR VAZÃO PARA OS PARAMETROS DO EVENTO 7



FONTE: A autora (2020)

Embora a descarga mássica desproporcionalmente alta em relação ao volume de descarga durante o evento de precipitação seja fenômeno frequente para o fósforo total na maioria dos eventos observados, pela primeira vez neste trabalho o nitrogênio total apresenta este comportamento. Esta variação excepcional de nitrogênio talvez possa ser atribuída a adições sazonais de compostos nitrogenados ao solo para fins de agricultura.

4.3.1.6.2 Evento 8

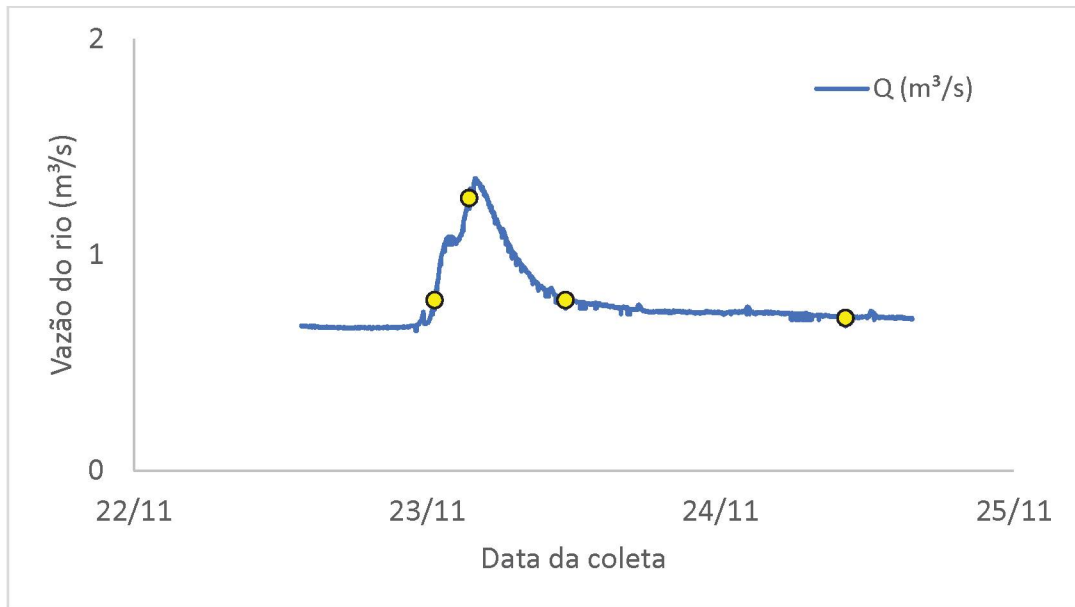
O evento 8 iniciou em 23/11/2019 e terminou em 24/11/2019 (FIGURA 41), tendo sido coletadas 4 amostras com boa distribuição ao longo do desenrolar do evento.

Os resultados obtidos nas análises de fósforo total, nitrogênio total, carbono orgânico dissolvido, sólidos totais, sólidos suspensos totais e turbidez estão apresentados na FIGURA 42.

Durante este evento a vazão subiu de 0,79 m³/s para 1,26 m³/s em menos de três horas entre a primeira e a segunda amostra. Neste período o fósforo total foi de 0,07 mg/L para 0,11 mg/L, o nitrogênio total de 0,02 mg/L para 0,03 mg/L, sólidos totais de 161 mg/L para 208 mg/L. Durante todo o evento de precipitação o fósforo total, sólidos totais e turbidez apresentaram o mesmo perfil de variações da vazão.

Não foi possível observar similaridade entre o comportamento das concentrações de COD e demais parâmetros analisados durante o evento 8.

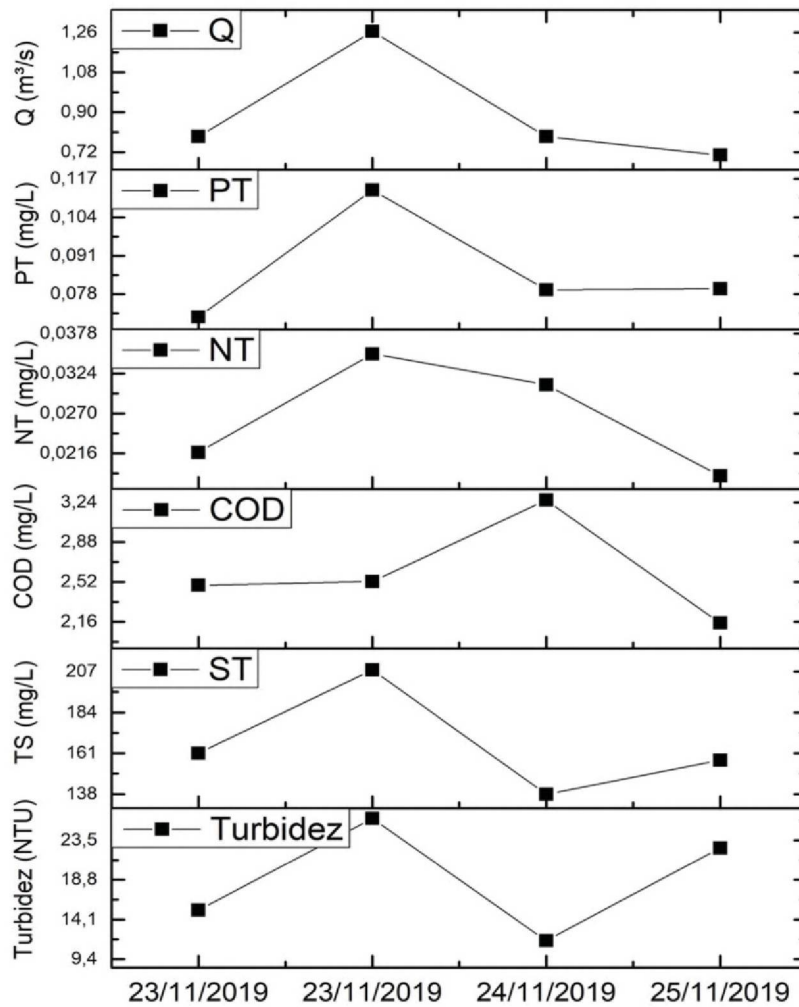
FIGURA 41 – VARIAÇÃO DA VAZÃO DO RIO E AMOSTRAGEM DO EVENTO 8



FONTE: A autora (2020)

NOTA: Coletas realizadas nos dias 23/11/2019 e 24/11/2019

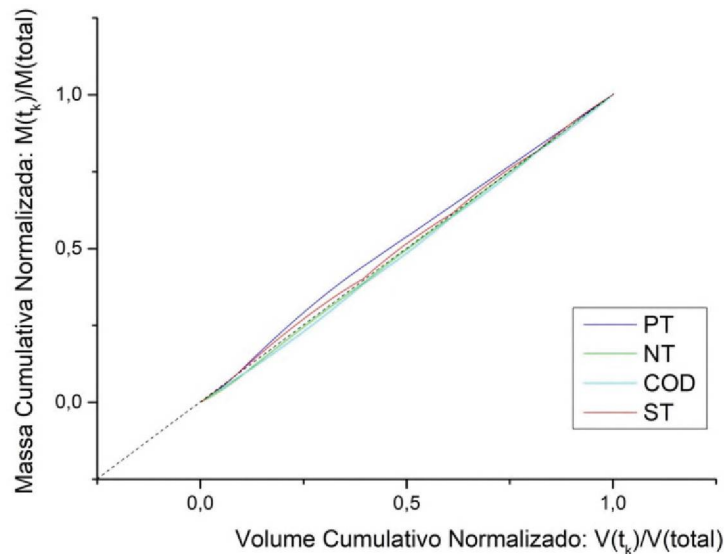
FIGURA 42 –RESULTADOS OBTIDOS NO EVENTO 8



FONTE: A autora (2020)

Conforme apresentado na FIGURA 43, foi possível observar discreta discrepância entre o aporte mássico em relação ao volume para fósforo total, da mesma forma que os eventos 4, 5, 6 e 7, reforçando a possível origem difusa do poluente.

FIGURA 43 – CURVA DE MASSA POR VAZÃO PARA OS PARAMETROS DO EVENTO 8



FONTE: A autora (2020)

Observa-se que o evento 8 sucedeu o evento 7 com poucos dias de intervalo. Isto significa poucos dias de deposição de possíveis poluentes de origem difusa a serem carregados para o rio neste evento de precipitação.

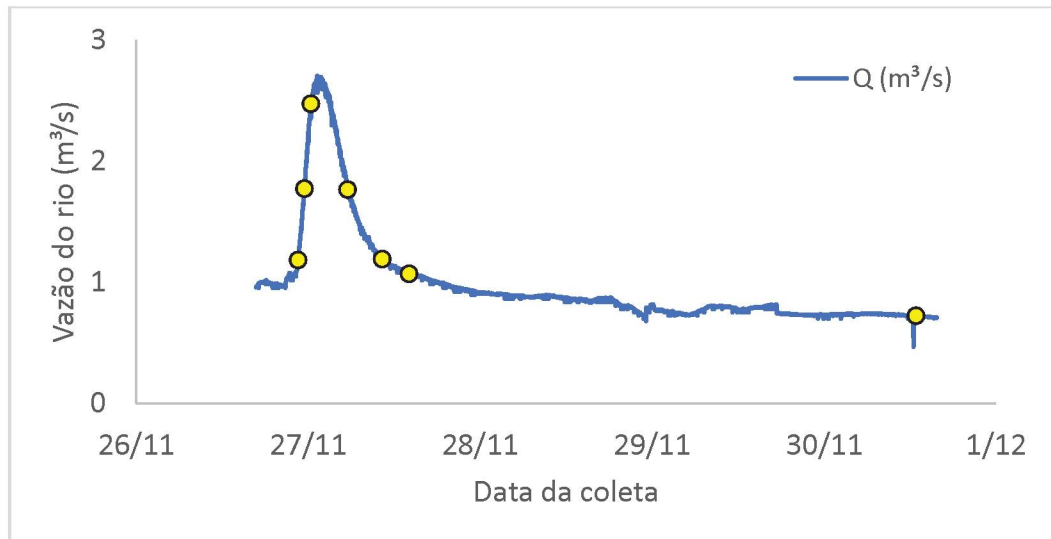
4.3.1.6.3 Evento 9

O nono evento apresentou boa distribuição de amostras, permitindo coleta de ascensão, pico de 2,70 m³/s e recessão. Foram coletadas 7 amostras, como pode ser verificado nas FIGURAS 44 e 45.

O evento 9 foi de curta duração, encerrando-se em menos de 24 horas. Durante o presente evento de precipitação a vazão se alterou de 1,18 m³/s para 2,47 m³/s em menos de duas horas entre a primeira e a terceira amostra de pico. Neste período o fósforo total aumentou de 0,09 mg/L para 0,23 mg/L, já o nitrogênio total reduziu de 0,02 mg/L para 0,01 mg/L no mesmo período.

Sólidos totais estiveram presentes em maior quantidade no início do evento a 256 mg/L, decrescendo ao longo do tempo e chegando ao mínimo de 165 mg/L na penúltima amostra. COD apresentou o comportamento oposto, iniciando a 2,69 mg/L na primeira amostra e 3,69 mg/L na penúltima.

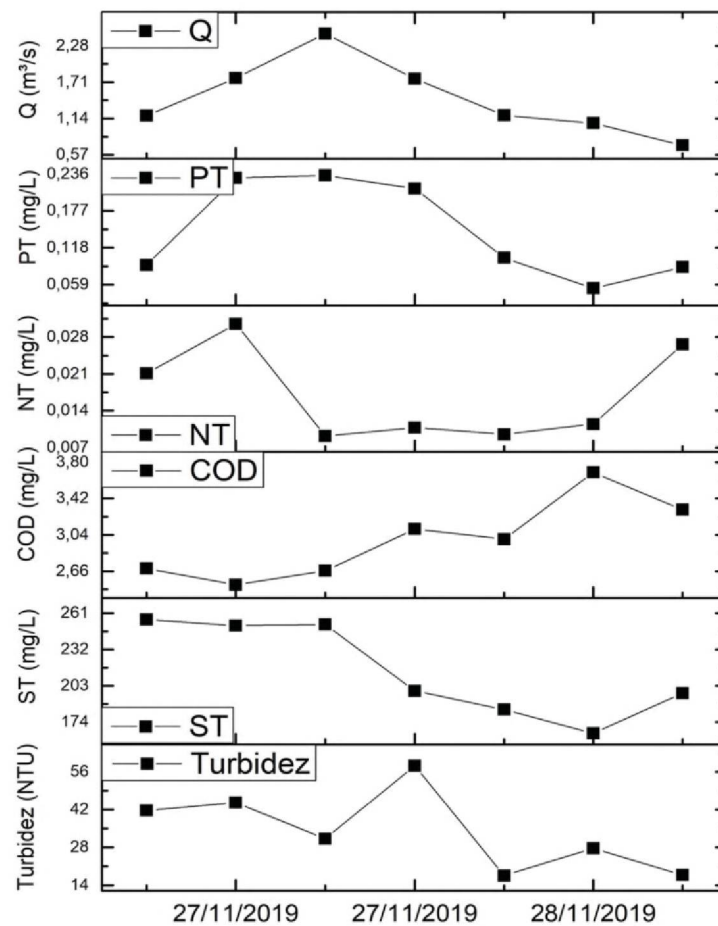
FIGURA 44 – VARIAÇÃO DA VAZÃO DO RIO E AMOSTRAGEM DO EVENTO 9



FONTE: A autora (2020)

NOTA: Coletas realizadas nos dias 27/11/2019 a 01/12/2019

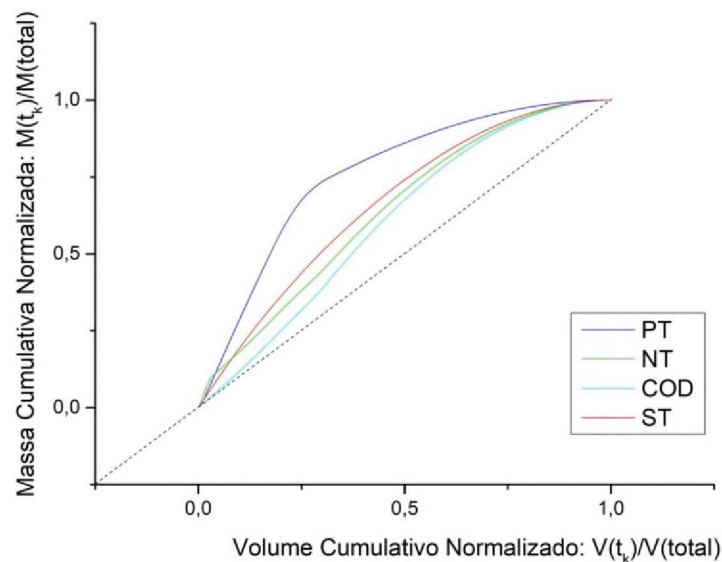
FIGURA 45 – RESULTADOS OBTIDOS PARA O EVENTO 9



FONTE: A autora (2020)

O evento 9 também foi analisado quanto à ocorrência de *first flush*. Na FIGURA 46 podem ser observadas as concentrações de fósforo total, nitrogênio total, carbono orgânico dissolvido e sólidos totais, ou seja, todos os parâmetros analisados apresentaram discrepância entre a distribuição da massa e a distribuição de volume na porção inicial para todos os quatro eventos.

FIGURA 46– CURVA DE MASSA POR VAZÃO PARA OS PARAMETROS DO EVENTO 9



FONTE: A autora (2020)

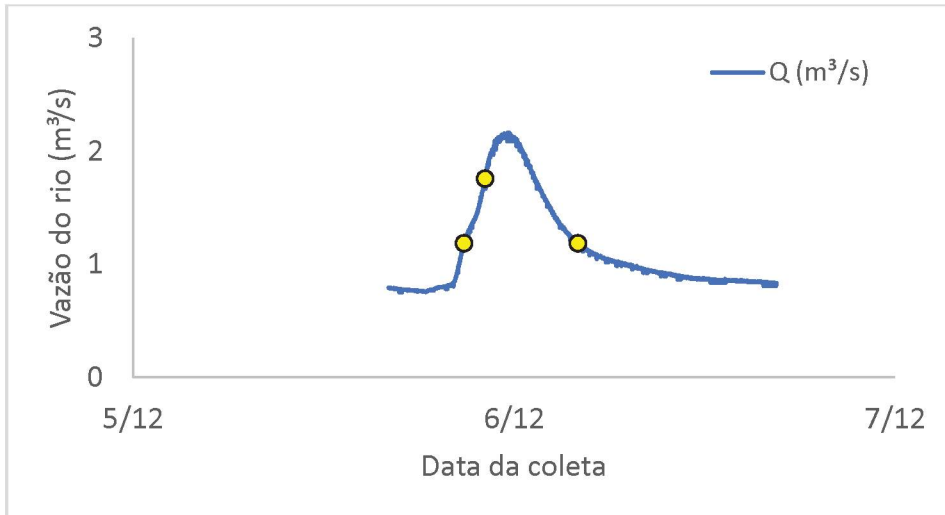
Embora evento 9, terceiro evento sequencial da sétima coleta, apresente pouco tempo para acúmulo de poluentes difusos, a intensidade de precipitação consideravelmente maior do que os dois eventos antecessores pode explicar a presente ocorrência de *first flush*.

4.3.1.6.4 Evento 10

Última porção da coleta 7, ora denominado evento 10, apresentou vazão de pico de 2,16 m³ e amostrou 3 vezes como indicado no FIGURA 47.

Os resultados obtidos para fósforo total, nitrogênio total, carbono orgânico dissolvido, sólidos totais e turbidez são apresentados na FIGURA 48.

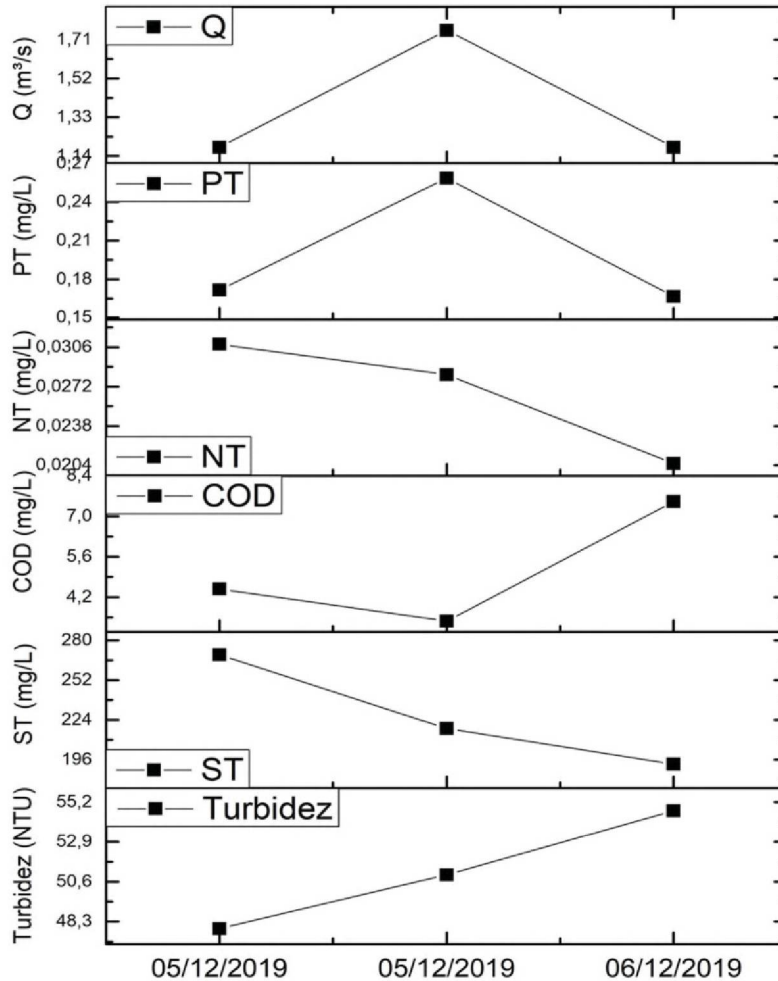
FIGURA 47 – VARIÇÃO DA VAZÃO DO RIO E AMOSTRAGEM DO EVENTO 10



FONTE: a autora (2020)

NOTA: Coletas realizadas nos dias 05/12/2019 e 06/12/2019

FIGURA 48 – RESULTADOS OBTIDOS PARA O EVENTO 10



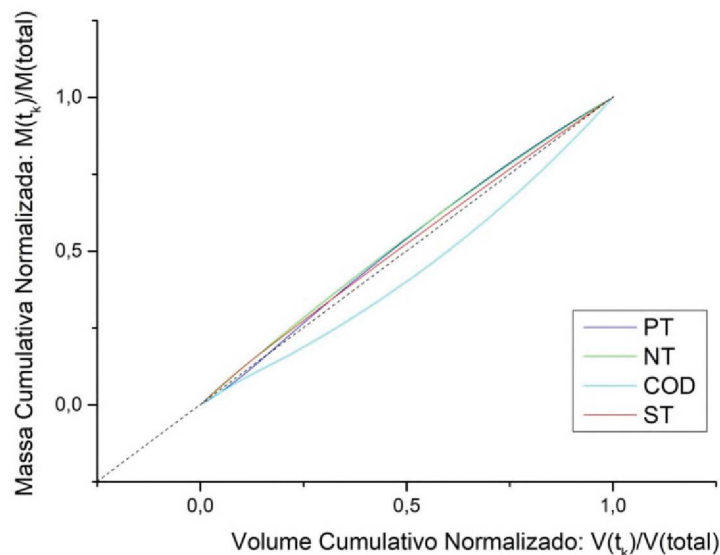
FONTE: A autora (2020)

Observou-se que o fósforo total apresentou perfil de variação semelhante a vazão, da mesma forma ocorrida em eventos anteriores. Enquanto a vazão foi de 1,18 m³/s para 1,75 m³/s no pico e retornou novamente para o mesmo valor de 1,18 m³/s na recessão, o fósforo apresentou valores de 0,17 mg/L, 0,26 mg/L e 0,17 mg/L respectivamente.

O nitrogênio total e sólidos totais apresentaram comportamento semelhante entre si, iniciando com sua maior concentração de 0,03 mg/L e 270 mg/L respectivamente, decrescendo até 0,02 mg/L e 193 mg/L ao final.

O COD apresentou comportamento oposto ao fósforo total, com a amostra inicial em 4,48 mg/L, diluindo para 3,37 mg/L no pico e atingindo 7,50 mg/L na recessão. Este efeito de diluição pode ser mais bem observado por meio da curva de massa por vazão na FIGURA 49.

FIGURA 49 – CURVA DE MASSA POR VAZÃO PARA OS PARAMETROS DO EVENTO 10



FONTE: A autora (2020)

O comportamento observado no COD para esta coleta pode indicar a origem pontual deste poluente.

4.4 SEDIMENTOS

Para a determinação da qualidade ambiental dos sedimentos, em relação aos parâmetros fósforo total, nitrogênio total, carbono orgânico total, matéria orgânica e

composição mineralógica, foram realizadas três amostragens nos meses de setembro, outubro e novembro de 2019. Entretanto, na última data, adicionalmente, foi realizada coleta de uma amostra do *buffer*, conforme item 1.3.2. Os resultados das análises são apresentados na TABELA 5.

TABELA 5 – RESULTADOS DOS ENSAIOS PARA OS SEDIMENTOS

| PARÂMETROS | COLETAS | | | |
|-------------------------|----------|----------|----------|------------------------------|
| | 09/2019 | 10/2019 | 11/2019 | 11/2019 (<i>buffer</i>) |
| Nitrogênio total (µg/g) | 957,04 | 1.376,81 | 1.485,28 | 1.273,82 |
| Fosforo total (µg/g) | 1.515,35 | 956,82 | 1.238,36 | 1.292,23 |
| COT (mg/g) | 16,42 | 15,80 | 16,42 | 16,78 |
| Matéria Orgânica (%) | 11,90 | 11,8 | 12,10 | 13,50 |

FONTE: A autora (2020)

Conforme apresentado na TABELA 6, todas as amostras apresentaram maior percentual de sílica. No entanto, as amostras correspondentes ao rio Passaúna, compostas por um maior percentual de areia, apresentaram mais composição de sílica (77,8 e 80,6%) e menores de óxido de alumínio e ferro. A amostra do *buffer*, com maior percentual de argila, resultou em maiores percentuais de óxidos de alumínio (15,8%) e óxidos de ferro (32,2%), assim como um percentual muito menor de sílica (38,5%).

TABELA 6 – RESULTADOS DE ESPECTROMETRIA DE FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X PARA AMOSTRAS DE SEDIMENTO

| PARÂMETROS / AMOSTRAS | 09/2019 | 10/2019 | 11/2019 | 11/2019 – BUFFER |
|------------------------------------|---------|---------|---------|---------------------|
| SiO ₂ (%) | 80,6 | 78,4 | 77,8 | 38,5 |
| Al ₂ O ₃ (%) | 8,3 | 9,2 | 9,3 | 15,8 |
| Fe ₂ O ₃ (%) | 5,3 | 6,1 | 6,3 | 32,2 |
| K ₂ O (%) | 1,3 | 1,3 | 1,3 | 0,3 |
| MgO (%) | 0,5 | 0,6 | 0,7 | 0,7 |
| TiO ₂ (%) | 0,6 | 0,5 | 0,6 | 3,1 |
| CaO (%) | 0,4 | 0,4 | 0,4 | 0,4 |
| P ₂ O ₅ (%) | 0,2 | 0,3 | 0,3 | 0,4 |
| Na ₂ O (%) | 0,3 | 0,3 | 0,2 | 0,2 |
| MnO (%) | 0,1 | 0,2 | 0,2 | 0,3 |
| BaO (%) | 0,1 | 0,1 | 0,1 | |
| SO ₃ (%) | <0,1 | <0,1 | <0,1 | <0,1 |
| ZrO ₂ (%) | <0,1 | <0,1 | <0,1 | <0,1 |
| SrO (%) | <0,1 | <0,1 | <0,1 | <0,1 |
| Cr ₂ O ₃ | | | | 0,1 |
| V ₂ O ₅ | | | | 0,1 |
| ZnO | | | | <0,1 |
| Rb ₂ O | <0,1 | | | |
| Perda ao fogo (%) | 2,27 | 2,54 | 2,78 | 7,73 |

FONTE: A autora / UFPR - LAMIR (2020)

Apesar do primeiro trecho do rio Passaúna estar localizado no grupo Açungui, uma zona geológica de calcários magnesianos, as amostras coletadas apresentaram percentual de carbonatos abaixo de 1% e não podem ser classificadas como carbonatadas.

A localização das amostras na zona geológica do grupo Atuba permitiu observar titânio, possivelmente devido à existência de ilmenita (FeTiO_3), o que é reforçado pelo resultado da composição mineralógica qualitativa (anexo A) que identifica este mineral.

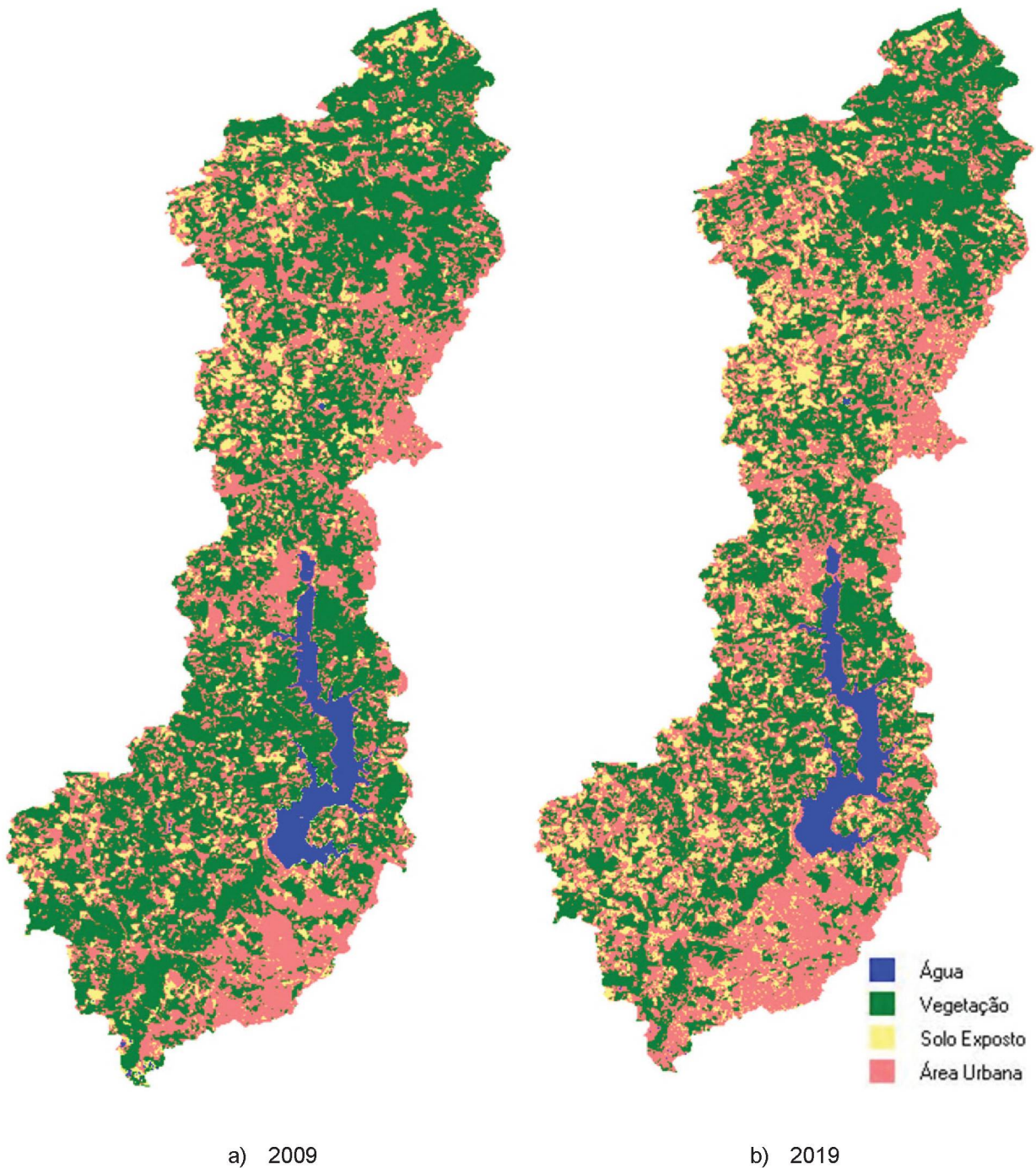
A análise integrada dos resultados de sedimentos e água será realizada na sessão específica para discussão dos resultados.

4.5 USO E COBERTURA DO SOLO

Buscando a compreensão dos resultados obtidos, e entendendo que a qualidade da água e do sedimento estão intimamente ligados ao uso da terra, a cobertura do solo na bacia do rio Passaúna também foi avaliada.

O processo de classificação das imagens desenvolvido no programa computacional "Multispec" identificou as classes Água, Vegetação, Área Urbana e Solo Exposto selecionadas. O mapa temático apresentado na FIGURA 50a foi gerado a partir do processo de classificação para o ano de 2009.

FIGURA 50 – COBERTURA DO SOLO DA BACIA DO RIO PASSAUNA EM 2009 E EM 2019



FONTE: A autora (2020)

Durante o processo de classificação, contabiliza-se a quantidade de pixels atribuídos por classe, assim como a área correspondente conforme apresentado na TABELA 7.

TABELA 7 – AVALIAÇÃO QUANTITATIVA DO PROCESSO DE CLASSIFICAÇÃO PARA O ANO DE 2009

| CLASSE | ÁREA (ha) | PERCENTUAL (%) |
|--------------|-----------|----------------|
| Água | 760,14 | 3,5% |
| Área urbana | 8.042,85 | 37,1% |
| Vegetação | 11.103,75 | 51,2% |
| Solo exposto | 1.762,74 | 8,1% |
| TOTAL | 21.669,48 | 100% |

FONTE: A autora (2020)

A matriz de confusão calculada estima a performance do processo classificatório da imagem referente ao ano de 2009 em 98,6%. O coeficiente Kappa calculado pelo software Mustispec foi de 98,2%, considerado excelente, conforme apresentado no item 3.6 (pág. 47).

O processo de classificação de imagens foi repetido utilizando as mesmas premissas para o ano de 2019. O resultado gráfico é apresentado na FIGURA 50b.

Da mesma forma, os valores apresentados para 2019 são apresentados quantitativamente na TABELA 8, gerada a partir do processo de classificação.

TABELA 8 – AVALIAÇÃO QUANTITATIVA DO PROCESSO DE CLASSIFICAÇÃO PARA O ANO DE 2019

| CLASSE | ÁREA (ha) | PERCENTUAL (%) |
|--------------|-----------|----------------|
| Água | 730,53 | 3,4% |
| Área urbana | 9.221,31 | 42,6% |
| Vegetação | 9.248,49 | 42,7% |
| Solo exposto | 2.469,15 | 11,4% |
| TOTAL | 21.669,48 | 100% |

FONTE: A autora (2020)

A performance do processo classificatório da imagem referente ao ano de 2019 foi calculada em 96,5% por meio de matriz de confusão. O coeficiente Kappa calculado para este mesmo ano pelo software Mustispec foi de 97,3%, considerado excelente, conforme apresentado no item 3.6 (pág. 47).

Observou-se o aumento da área urbana de quase 15% e solo exposto 40%, importando num aumento da urbanização na área da bacia hidrográfica. Este tema será discutido na sessão 5.3 deste trabalho.

5 DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

5.1 ÁGUA

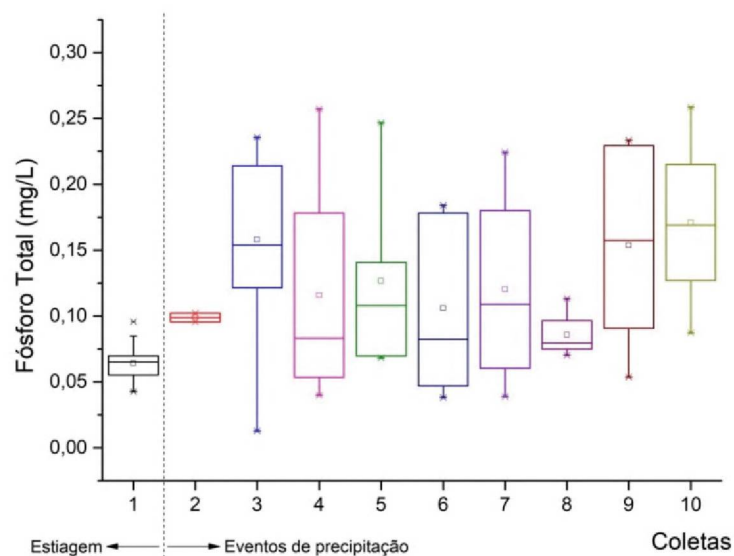
5.1.1 Comparativo entre os dados em 2019

Os resultados condensados das coletas são apresentados nas FIGURAS 51 a 54. Nestas figuras também se apresenta a variação das amostras coletadas em um mesmo evento.

5.1.1.1 Fósforo Total

A partir da FIGURA 51, tendo sido observada a diferença de magnitude dos valores das concentrações de fósforo total entre a coleta de estiagem e as coletas de eventos de precipitação, pode-se deduzir que o comportamento do fósforo total estava relacionado à vazão escoada pelo rio Passaúna no momento da coleta, e conseqüentemente da precipitação registrada nos eventos de chuva. Dessa forma, pode-se entender que o fósforo total seria escoado para o corpo hídrico por mecanismos difusos ou seria ressuspêndido do fundo do rio em eventos de precipitação ou ainda uma combinação dos dois fatores.

FIGURA 51 – FÓSFORO TOTAL

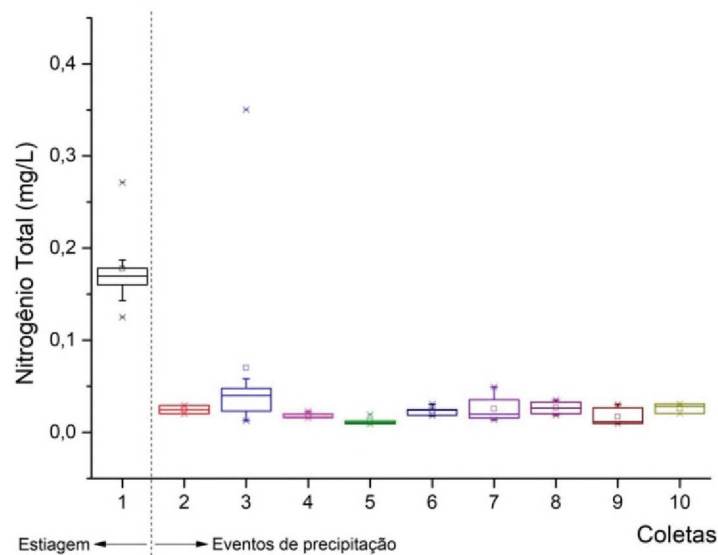


FONTE: A autora (2020)

5.1.1.2 Nitrogênio Total

O comportamento do nitrogênio total também mostrou-se relacionado à vazão escoada pelo rio Passaúna no momento da coleta, entretanto observa-se na FIGURA 52 fenômeno de diluição.

FIGURA 52 – NITROGÊNIO TOTAL



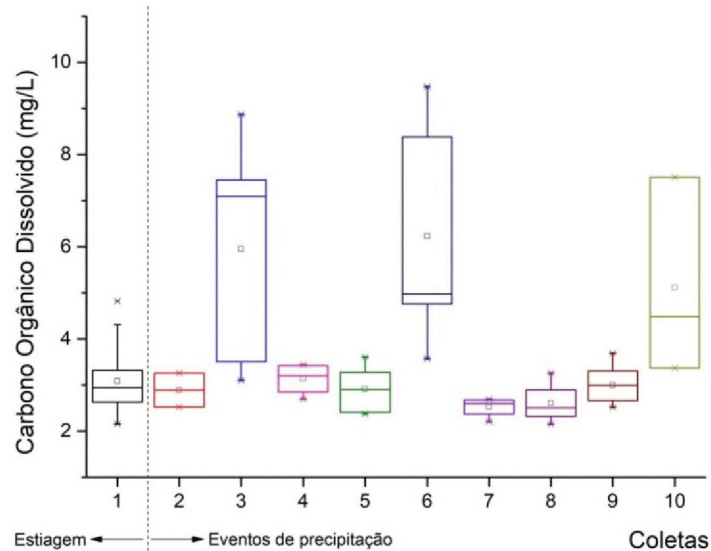
FONTE: A autora (2020)

Como a ordem de magnitude das concentrações de nitrogênio total na coleta de estiagem e nas coletas de eventos de precipitação difere-se em uma ordem de grandeza de 10 vezes e, em nenhum evento de precipitação foi observado nenhum valor próximo das coletas do período seco, foi possível deduzir que a origem das concentrações observadas foi antrópica e provavelmente pontual oriundas de lançamentos de esgotos.

5.1.1.3 Carbono Orgânico Dissolvido

Ao contrário do observado para fósforo total e nitrogênio total, não foi possível estabelecer comportamento típico para o carbono orgânico dissolvido. Embora para a maioria dos eventos observados o COD tenha apresentado pouca variação nos valores de concentração, existem eventos nos quais ocorreu o contrário como representado na FIGURA 53.

FIGURA 53 – CARBONO ORGÂNICO DISSOLVIDO



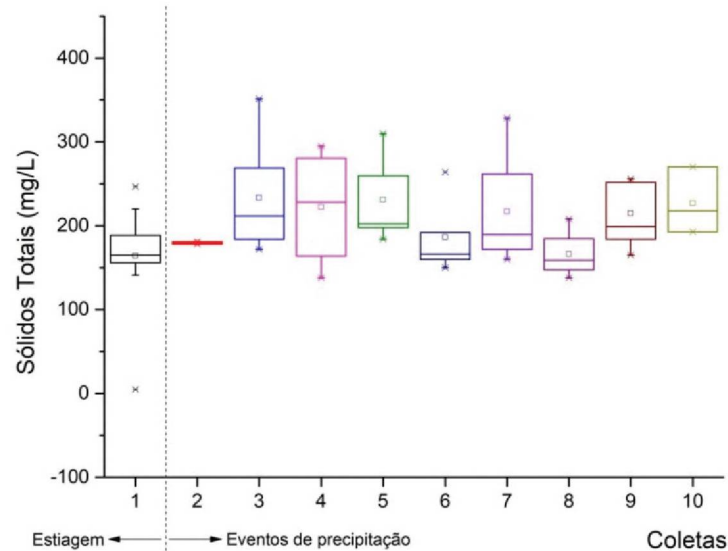
FONTE: A autora (2020)

Maiores estudos são necessários para identificação da causa do comportamento de COD observado.

5.1.1.4 Sólidos Totais

Os valores obtidos para os resultados de sólidos totais apresentaram diferenças em função, principalmente, da intensidade da chuva. Dessa forma, eventos de precipitação mais intensos levaram ao aumento relevante da vazão do rio e resultaram em uma maior amplitude dos valores obtidos para este parâmetro, como pode ser observado na FIGURA 54. A coleta de estiagem e alguns eventos com baixa precipitação registrada como os eventos 6 e 8 produziram amostras com menores valores de sólidos totais e menor amplitude de variação destes valores.

FIGURA 54 – SÓLIDOS TOTAIS



FONTE: A autora (2020)

5.1.1.5 EMC

As concentrações médias (EMC) de cada evento foram calculadas, assim como o aporte de poluentes dado pela vazão mássica, conforme apresentado na TABELA 9. Buscou-se desta forma viabilizar a utilização dos dados produzidos no presente trabalho para estudos de quantificação do aporte de poluentes no reservatório do Passaúna.

É notável a diferença entre a vazão do período da coleta de estiagem de aproximadamente $0,83 \text{ m}^3/\text{s}$ para um evento como o terceiro, que chegou a apresentar $4,34 \text{ m}^3/\text{s}$ em seu pico. Em algumas horas deste evento de precipitação foi escoado o equivalente a mais de 6 dias em relação ao medido durante o período de estiagem, como pode ser observado na TABELA 2 (pág. 50). Evidencia-se assim a importância de uma amostragem adequada, no tempo correto, que permita mensurar a poluição difusa em sua ocorrência e maior potencial.

TABELA 9 – EMC CALCULADO POR EVENTO

| EVENTO | DURAÇÃO (dias) | VAZÃO MÁXIMA (m³/s) | VAZÃO TOTAL (m³) | EMC (mg/L) | | | | | | VAZÃO MÁSSICA DO EVENTO (toneladas) | | | | | |
|--------|----------------|---------------------|------------------|------------|--------|--------|---------|--------|-------|-------------------------------------|-------|--------|--------|--------|--------|
| | | | | PT | NT | COD | ST | SST | PT | NT | COD | ST | SST | | |
| 2 | 0,5 | 2,14 | 44.022 | 0,0987 | 0,0246 | 2,9015 | 179,543 | - | 0,004 | 0,001 | 0,128 | 7,904 | - | - | - |
| 3 | 1 | 4,34 | 136.163 | 0,2118 | 0,0386 | 7,4781 | 241,115 | - | 0,029 | 0,005 | 1,018 | 32,831 | - | - | - |
| 4 | 4 | 1,90 | 407.343 | 0,0268 | 0,0173 | 3,000 | 238,962 | 48,902 | 0,011 | 0,007 | 1,222 | 97,340 | 19,920 | 19,920 | 19,920 |
| 5 | 2 | 1,96 | 86.749 | 0,2617 | 0,0112 | 2,941 | 219,932 | 58,693 | 0,002 | 0,001 | 0,255 | 19,079 | 5,092 | 5,092 | 5,092 |
| 6 | 2 | 2,08 | 123.686 | 0,0946 | 0,0231 | 7,7172 | 206,885 | - | 0,012 | 0,003 | 0,955 | 25,589 | - | - | - |
| 7 | 4 | 1,78 | 308.287 | 0,1026 | 0,0328 | 2,5698 | 181,328 | - | 0,032 | 0,010 | 0,792 | 55,901 | - | - | - |
| 8 | 2 | 1,35 | 100.774 | 0,0863 | 0,0326 | 2,8345 | 175,930 | - | 0,009 | 0,003 | 0,286 | 17,729 | - | - | - |
| 9 | 4 | 2,70 | 303.990 | 0,0766 | 0,0078 | 2,2761 | 126,934 | - | 0,023 | 0,002 | 0,692 | 38,587 | - | - | - |
| 10 | 1 | 2,16 | 43.485 | 0,2171 | 0,0255 | 5,0249 | 212,360 | - | 0,009 | 0,001 | 0,219 | 9,235 | - | - | - |

FONTE: A autora (2020)

5.1.2 Comparação entre os dados obtidos em 2009 e em 2019

Para fins de comparação com os resultados obtidos em 2009, utilizaram-se as médias dos resultados obtidos na coleta de estiagem e os EMCs calculados para os parâmetros do evento 6, como indicado nas TABELAS 10 e 11 respectivamente.

As épocas de coleta mais próximas no ano de 2009 do estudo realizado por de Silva Filho (2010) seriam 14/07/2009 e 06/11/2009. Os resultados correspondentes ao ponto P2, localizado a jusante da BR-277, o mais próximo geograficamente, do local do presente estudo, estão resumidos nas TABELAS 10 e 11.

É de se observar que a amostragem de Silva Filho foi simples, diferente da tomada automaticamente em evento neste trabalho.

5.1.2.1 Comparação de resultados dos meses de julho

Quando se comparam os resultados de 2009 e 2019 para o mês de julho, conforme indicado na TABELA 10, identificam-se valores inferiores de nitrogênio total (quase 10 vezes menor). Notícias de jornal local informam que o Ministério Público do Paraná instaurou inquérito civil público para investigar a prestação de serviços da SANEPAR, após denúncias da imprensa sobre a qualidade da água do rio Iguaçu (Brembatti, 2012). Após o ano de 2012 é possível identificar diversos movimentos para melhoria da água no corpo hídrico como recuperação de mata ciliar, relocação de moradores de assentamentos irregulares as margens do rio, ampliação das rede coletora de esgoto e ainda projetos multidisciplinares como o de revitalização da bacia do alto Iguaçu, do qual o rio Passaúna faz parte. Estas ações podem ter contribuído para a redução de lançamentos ricos em compostos nitrogenados.

TABELA 10 – COMPARATIVO DOS RESULTADOS OBTIDOS EM 07/2009 E 07/2019

| PARÂMETROS / CAMPANHAS | 14/07/2009 ^a | 07/2019 ^b |
|----------------------------------|-------------------------|----------------------|
| Nitrogênio total (mg/L) | 1,34 | 0,18 |
| Fósforo total (mg/L) | 0,06 | 0,06 |
| COD (mg/L) | 1,25 | 3,08 |
| Sólidos Totais (mg/L) | 198 | 178 |
| Sólidos suspensos totais(mg/L) | 12 | 42 |
| Sólidos dissolvidos totais(mg/L) | 186 | 141 |

FONTE: (a) Silva Filho (2009) e (b) a autora (2019)

A ocorrência de chuvas mais intensas no mês de julho de 2009 (186,2mm) do que em julho de 2019 (menos de 100mm) de acordo com dados do AGUASPARANÁ (2019) e também precipitações mais recentes ao período imediatamente anterior a coleta de 2009 (precipitação de 30mm em 09/07/2019) podem ser a causa da pequena redução de sólidos totais na coluna d'água. Outra possibilidade seria a presença de partículas superiores a 2 mm que, se retidas no filtro de entrada do SBn, não constituiriam parte da amostra.

Os resultados obtidos para fósforo total no período de estiagem estão praticamente inalterados.

O COD, no entanto, apresentava valores bem superiores (mais de duas vezes maior) no mesmo período de 2019.

5.1.2.2 Comparação de resultados dos meses de novembro

Ao analisar os valores de nitrogênio total na coleta de evento de precipitação, conforme apresentado na TABELA 11, podem ser observados valores ainda menores de nitrogênio total em comparação aos resultados produzidos em 2009 e mesmo na coleta de estiagem de 2019. Este efeito de diluição foi observado na maioria dos eventos amostrados e pode estar relacionado a lançamentos pontuais de efluentes, conforme observado na ocasião da coleta 2.

TABELA 11 – COMPARATIVO DOS RESULTADOS OBTIDOS EM 11/2009 E 11/2019

| PARÂMETROS / CAMPANHAS | 06/11/2009 ^a | 11/2019 ^b |
|-------------------------|-------------------------|----------------------|
| Nitrogênio total (mg/L) | 1,96 | 0,02 |
| Fósforo total (mg/L) | 0,1 | 0,1 |
| COD (mg/L) | 3,54 | 7,72 |
| Sólidos Totais (mg/L) | 192 | 207 |

FONTE: (a) Silva Filho (2009) e (b) a autora (2019)

O comportamento do fósforo total esteve associado à intensidade da vazão do rio em eventos de precipitação. Em períodos de estiagem ou baixa vazão, como os indicados na TABELA 10 (pág. 87), os resultados obtidos para este parâmetro foram semelhantes. Em eventos de precipitação mais intensa no ano de 2019 chegaram a 0,25 mg/L (150% maior do que o maior valor amostrado em 2009) indicando comportamento compatível com poluente de origem difusa. Outra possibilidade a ser levantada seria referente a ressuspensão de sedimentos de fundo do rios, ricos em fósforo, como indicado também nos resultados obtidos para

as análises de sedimentos (TABELA 5, pág. 78) Tendo em vista o estabelecido pela resolução 357/05 do CONAMA como o valor máximo de fósforo total de 0,05 mg/L, tanto em 2009 como em 2019 os valores obtidos para este parâmetro seriam inadequados a classe 2 na qual o rio Passaúna deveria se enquadrar.

Os valores de carbono orgânico dissolvido de 2019 estiveram sempre muito superiores aos de 2009. Se os valores de nitrogênio total poderiam ser reduzidos em função do tempo decorrido entre a coleta do amostrador automático em campo e a análise de laboratório, o mesmo fenômeno não foi percebido em relação ao COD.

5.2 SEDIMENTOS

Ao comparar as amostras do ponto de estudo e do *buffer* na mesma data, observou-se que as concentrações de fósforo, carbono orgânico e matéria orgânica são mais elevadas a jusante (no caso da matéria orgânica, sensivelmente maior). O nitrogênio, por outro lado, estava 16% maior no ponto de estudo em relação ao *buffer*. Uma possível explicação para estes valores poderia ser o transporte e deposição de compostos nitrogenados oriundos de atividades agrícolas e residenciais a montante e nas proximidades do ponto de coleta, como pode ser verificado no mapa de cobertura do solo (FIGURA 50, pág. 80).

A CETESB, em seu relatório de qualidade das águas interiores de São Paulo publicado em 2018, classifica o sedimento amostrado como de péssima qualidade em relação aos valores obtidos para fósforo total (acima de 1500 µg/g) ou ruim (de 750 µg/g a 1500 µg/g). Já ao compararmos com a Resolução CONAMA n° 454/2012, este parâmetro ainda estaria dentro dos 2000 indicados para material a ser dragado.

A matéria orgânica volátil e o carbono orgânico total apresentaram valores elevados em todas as análises. Se compararmos os valores obtidos com a Resolução CONAMA n° 454/2012 que, embora não específica para fins de classificação da qualidade de sedimentos de fundo em corpos de água doce, indica valores de referência para material a ser dragado, observou-se que o carbono orgânico total encontrar-se entre 2 e 68% mais elevada do que o recomendado. A formação geológica da bacia, pobre em matéria orgânica (conforme item 3.3), nos indica a origem externa dos valores apresentados.

Quando analisamos a evolução durante os três meses de coleta, percebe-se uma tendência crescente dos valores de nitrogênio total. O mesmo comportamento não se verifica para os demais parâmetros, uma vez que o mês de outubro apresenta os menores valores da série para fósforo total, carbono orgânico total e matéria orgânica. Assim como o fósforo total, os valores de nitrogênio total ainda estariam dentro dos 4800 µg/g permitidos para sedimentos dragados, segundo CONAMA nº 454/2012

Ao analisar os valores da fluorescência de raios-X para sedimentos dos anos de 2009 e 2019 (TABELA 12), percebe-se uma grande redução do teor de óxido de alumínio em 2019.

TABELA 12 – COMPARATIVO DE VALORES DE ESPECTROMETRIA DE FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X, DE SEDIMENTOS EM 2009 E 2019

| PARÂMETROS / AMOSTRAS | RIO PASSAÚNA | | BUFFER | |
|------------------------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|
| | 2009 ^(a) | 2019 ^(b) | 2009 ^(a) | 2019 ^(b) |
| SiO ₂ (%) | 73,57 | 78,4 | 33,96 | 38,5 |
| Al ₂ O ₃ (%) | 23,67 | 9,2 | 23,67 | 15,8 |
| Fe ₂ O ₃ (%) | 6,81 | 6,1 | 25,5 | 32,2 |
| K ₂ O (%) | 1,33 | 1,3 | 0,3 | 0,3 |
| MgO (%) | 0,58 | 0,6 | 0,9 | 0,7 |
| TiO ₂ (%) | 2,12 | 0,5 | 1,35 | 3,1 |
| CaO (%) | 0,42 | 0,4 | 0,11 | 0,4 |
| P ₂ O ₅ (%) | 0,15 | 0,3 | 0,12 | 0,4 |
| Na ₂ O (%) | 0,23 | 0,3 | 0,05 | 0,2 |
| MnO (%) | 0,14 | 0,2 | 0,32 | 0,3 |
| BaO (%) | | 0,1 | | |
| SO ₃ (%) | | <0,1 | | <0,1 |
| ZrO ₂ (%) | | <0,1 | | <0,1 |
| SrO (%) | | <0,1 | | <0,1 |
| Cr ₂ O ₃ | | | | 0,1 |
| V ₂ O ₅ | | | | 0,1 |
| ZnO | | | | <0,1 |
| Perda ao fogo (%) | 5,94 | 2,54 | 14,06 | 7,73 |

FONTE: (a) Pitrat / UFPR – LAMIR (2019) e (b) a autora / UFPR – LAMIR

O óxido de ferro permaneceu em percentuais muito semelhantes no rio Passaúna, mas aumentou mais de 25% no *buffer* nos últimos 10 anos. O fósforo, embora em menor percentual, mais do que dobrou no mesmo período. Por outro lado os elementos voláteis indicados na perda ao fogo reduziram-se a metade.

5.3 USO E COBERTURA DO SOLO

Da classificação das imagens obtidas por meio de sensoriamento remoto, obtiveram-se dois mapas ilustrados na FIGURA 50 que correspondem à ocupação do solo na região da bacia hidrográfica do rio Passaúna nos anos de 2009 e 2019 respectivamente. Identificadas as classes temáticas água, vegetação, solo exposto e área urbana para os anos indicados, foi percebida uma alteração no uso e ocupação do solo.

Analisando a imagem, é possível verificar que nas áreas mais urbanizadas da bacia parte dos pixels classificados como solo exposto em 2009 passaram a ser classificados como área urbana na imagem de 2019. Isto pode ter ocorrido por dois motivos:

- i) a área pode ter sofrido processo de urbanização ao longo dos dez anos;
- ii) tratou-se de variação no brilho das imagens devido a diferença de luminosidade ou do sensor no momento da tomada da imagem, fazendo com que solo exposto e área urbana apresentassem resposta espectral semelhante. Entretanto ao verificar novas imagens dos mesmos períodos analisados, verificam-se características de brilho semelhantes.

Após a classificação foi extraída a quantidade de pixels atribuídos para cada classe, assim como a área correspondente a cada classe indicada para fins de comparação na TABELA 13.

TABELA 13 – PROCESSOS DE CLASSIFICACAO DE 2009 E DE 2019

| CLASSE | 2009 | | 2019 | | DIFERENÇA | |
|--------------|-----------|-------|-----------|-------|-----------|---------|
| | Área (ha) | % | Área (ha) | % | Área (ha) | % |
| Água | 760,14 | 3,5% | 730,53 | 3,4% | -29,61 | -3,90% |
| Área urbana | 8.042,85 | 37,1% | 9.221,31 | 42,6% | 1.178,46 | 14,65% |
| Vegetação | 11.103,75 | 51,2% | 9.248,49 | 42,7% | -1.855,26 | -16,71% |
| Solo exposto | 1.762,74 | 8,1% | 2.469,15 | 11,4% | 706,41 | 40,07% |
| TOTAL | 21.669,48 | 100% | 21.669,48 | 100% | - | - |

FONTE: A autora (2020)

Dos dados apresentados na TABELA 13, foi possível observar evolução da área urbana entre os anos de 2009 e 2019 (acréscimo de aproximadamente 11 km²), solo exposto (acréscimo de aproximadamente 7 km²) e, conseqüente, redução da área de vegetação (redução de aproximadamente 18 km²).

Com o auxílio dos mapas temáticos é possível analisar a evolução da bacia do Passaúna no que diz respeito do uso da terra por meio de classificação digital. Assim, comparando a ocupação do solo da bacia do entre os anos de 2009 e 2019, observou-se uma crescente atividade agrícola com potenciais danos ambientais e a saúde, ao se levar em conta a proximidade do reservatório do utilizado para abastecimento público.

O avanço da urbanização também pode ser percebido pela degradação dos valores da água e sedimentos. Os valores de fósforo total obtidos nas análises das duas matrizes são considerados excessivos em relação ao preconizado pela Resolução CONAMA nº 357/05 no caso da água e CETESB (2018) em relação a sedimentos. O comportamento do fósforo total na água caracterizado em eventos de precipitação pode indicar origem difusa deste poluente, em consonância com o aumento de solo exposto observado, possivelmente para fins agrícolas.

Da mesma forma, foram identificados valores elevados de carbono orgânico na água e nos sedimentos. No caso do COD, muitas vezes superior ao obtido em 2009 por Silva Filho. O comportamento de diluição verificado em diversos eventos de precipitação pode indicar a origem pontual deste poluente, como descarga de efluentes in natura amostrada na coleta 2. O aumento da área urbana residencial detectada nos mapas temáticos de 2009 e 2019 apoiam este entendimento.

6 CONCLUSÕES

Analisando o volume de informações obtidas em quatro meses, totalizando 7 coletas distribuídas em 73 amostras, pode-se afirmar que os resultados obtidos contribuem para o entendimento da evolução temporal da qualidade da água, sedimento, cobertura do solo, estimando os aportes de poluição por meios difusos na entrada do reservatório do Passaúna.

Os resultados desta pesquisa permitiram avaliar o aporte de poluentes por meios difusos comparando os resultados de uma importante série de estiagem e das coletas de eventos. Assim, observou-se o comportamento de parâmetros como fósforo total, nitrogênio total, COD e sólidos em diferentes situações de forma a caracterizar comportamento da poluição difusa no local. Em alguns eventos a ocorrência de *first flush* foi acentuada. O nitrogênio total, no entanto, apresentou evolução positiva, com concentração dez vezes menor do que em 2009 para o período de estiagem e até cem vezes em eventos de precipitação.

A análise dos sedimentos permitiu uma visão mais ampla dos resultados, remetendo a analogia utilizada por alguns autores em que as amostras de sedimentos representariam um filme e as amostras de água fotografias. Os sedimentos indicam, além de sua origem geoquímica, um acréscimo de duas vezes o valor de fósforo nos diferentes pontos analisados nos últimos anos, conforme apresentado nos resultados de composição química mineralógica. Este excesso de fósforo total também fora observado em análises de água e, da mesma forma, carbono orgânico.

Considerando-se a cobertura do solo, foi possível obter duas imagens de mesma época para os anos 2009 e 2019 e, com base nas imagens obtidas, elaborar mapas temáticos para identificar diferentes tipos de cobertura como água, vegetação, solo exposto e área urbanizada para a bacia do rio Passaúna.

Em função dos resultados obtidos, pode-se concluir que existe relação entre a cobertura do solo da região, predominantemente agrícola (cuja área de solo exposto aumentou em 40% nos últimos 10 anos), e o aporte de fósforo e carbono orgânico na água e no sedimento. Em especial, quando se considera em eventos de precipitação, o aporte de fósforo tende a aumentar em perfil semelhante à vazão, com pronunciado efeito de *first flush*, indicando a origem antrópica, possivelmente

difusa, do poluente na região. O nitrogênio apresenta comportamento oposto, para o qual a dissolução em eventos de chuva sugere a descarga pontual do poluente.

Ao analisar o conjunto de dados de qualidade da água de 2009 e de 2019, comparando com os mapas de evolução da urbanização na bacia, pode-se deduzir que o aumento de área urbana reflete-se na degradação da qualidade da água, evidenciado pelos valores das concentrações de carbono orgânico e fósforo total nos últimos 10 anos.

É necessário observar que, apesar dos resultados obtidos, a amplitude temporal da amostragem utilizada para o desenvolvimento desta pesquisa não permitiu a compreensão das variações sazonais do corpo hídrico, tampouco da totalidade dos fatores intervenientes em termos de poluição difusa. Uma sequência de amostragem mais longa, tanto para fins de caracterização do escoamento base quanto de eventos em outras épocas do ano, podem trazer informações importantes em relação aos mecanismos associados à poluição difusa na bacia do rio Passaúna.

Neste sentido, sugere-se a adoção de amostragem por um período mais longo, compreendendo outras estações do ano. Sugere-se, também, a instalação, no mesmo local de estudo, em paralelo àquele utilizado, de outra unidade do equipamento de amostragem automática – SBn. Isso viabilizaria a coleta temporizada ao mesmo tempo em que se realiza a coleta acionada por modo evento, permitindo maior compreensão do comportamento do rio no ponto analisado.

Cabe salientar que, apesar das falhas identificadas, o amostrador automático SBn confirmou a capacidade de amostragem tanto para o modo temporizado quanto para o modo evento.

Para melhor entendimento da dinâmica envolvida na determinação da qualidade ambiental das águas e sedimentos da bacia do Passaúna, é imperativo que os estudos na região sejam continuados.

Por fim, tendo em vista o papel do reservatório do Passaúna para o abastecimento de água de Curitiba e parte da sua Região Metropolitana, é de fundamental importância que seja controlado o avanço da ocupação antrópica na área da bacia cujos resultados preocupantes já se refletem nas águas e sedimentos do rio Passaúna.

REFERÊNCIAS

- ADAMS, W.J.; KIMERLE, R.A.; BARNETT JR., J.W. Sediment quality and aquatic life assessment. *Environmental Science Technology*, 26, 1864–1875, 1992. Disponível em: doi.org/10.1021/es00034a001. Acesso em: 28 de junho de 2020.
- AGUASPARANÁ (INSTITUTO DAS ÁGUAS DO PARANÁ). *Mapas e Dados Espaciais*. Disponível em: <http://www.aguasparana.pr.gov.br/pagina-78.html>. Acesso em: 08 de maio de 2018.
- AGUASPARANÁ (INSTITUTO DAS ÁGUAS DO PARANÁ). SIH – Sistema de Informações Hidrológicas. *Relatórios sobre estação hidrológica*. Disponível em: www.sih-web.aguasparana.pr.gov.br/sih-web. Acesso em: 25/02/2019.
- ALMEIDA, E. C. O. *Classificação De Corpos D'Água Com Base Na Integração Água - Sedimento: Estratégias Para Nova Visão De Enquadramento*. Dissertação (Mestrado. em Engenharia de Recursos Hídricos e Ambiental) – Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2020.
- ALVARES, C. A.; STAPE, J. L.; SENTELHAS, P. C.; GONÇALVES, J. L. M.; SPAROVEK, G. Köppen's climate classification map for Brazil. *Meteorologische Zeitschrift*, v 22 (6), 711 – 728, 2013. Disponível em: [10.1127/0941-2948/2013/0507](https://doi.org/10.1127/0941-2948/2013/0507). Acesso em: 28 de outubro de 2019.
- ANA (AGÊNCIA NACIONAL DE ÁGUAS). *Variáveis e Parâmetros de Qualidade da Água em Rios e Reservatórios*. 2013.
- ANDREOLI, C. L. *Mananciais de Abastecimento: Planejamento e gestão. Estudo de caso do Altíssimo Iguaçu*. Curitiba: SANEPAR, 2003.
- APHA (AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION). *Standard methods for the examination of water and wastewater*, 20^a ed. Washington. 1998.
- APRILE, F. M.; BIANCHINI JUNIOR, I.; LORANDI, R. Balanço de massa N e P no sistema água-sedimento de uma lagoa costeira do baixo rio Doce, ES, Brasil. *Bioikos*, v 21(1), 21-32, 2007.
- BACH, P.M.; MCCARTHY, D.T.; DELETIC, A. Redefining the stormwater first flush phenomenon. *Water Research*, v. 44 (8), 2487-2498, 2010. Disponível em: doi.org/10.1016/j.watres.2010.01.022. Acesso em: 05 de abril de 2020.
- BARRETT, M. E.; IRISH, L. B., JR.; MALINA, J. F., JR.; CHARBENEAU, R. J. Characterization of highway runoff in Austin, Texas, area. *Journal of Environmental Engineering*, v 124(2), 131– 137, 1998. Disponível em: [doi.org/10.1061/\(ASCE\)0733-9372\(1998\)124:2\(131\)](https://doi.org/10.1061/(ASCE)0733-9372(1998)124:2(131)). Acesso em :05 de abril de 2020.
- BERTRAND-KRAJEWSKI, J.-L.; CHEBBO, G.; SAGET, A. Distribution of pollutant mass vs volume in stormwater discharges and the first flush phenomenon. *Water Research*, v 32, 2341–2356, 1998. Disponível em: [doi.org/10.1016/S0043-1354\(97\)00420-X](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(97)00420-X). Acesso em: 05 de abril de 2020.

BICUDO, C. E. M.; BICUDO, D.C. *Amostragem em Limnologia*. São Carlos: RiMa. 2004

BRAGA, B.; HESPANHOS, I.; CONEJO, J. G. L.; MIERZWA, J. C.; BARROS, M. T. L.; SPENCER, M.; PORTO, M.; NUCCI, N.; JULIANO, N.; EIGER, S. *Introdução à Engenharia Ambiental*. 2ª ed. São Paulo: Pearson Prentice Hall, 2005.

BRAGA, M. C. B; *Surface water quality modelling of mercury contamination*. Tese (Doutorado). University of London, Londres, 2001.

BRAGA, M. C. B. Tipos de transporte de massa. *Química ambiental – anotações de aula*. Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2020.

BRAGA, S. M. *Uma nova abordagem para integração entre quantidade e qualidade da água para a avaliação da poluição difusa*. Tese (Doutorado em Engenharia de Recursos Hídricos e Ambiental) – Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2013.

BRASIL. Lei nº 6938, de 31 de agosto de 1981. Dispõe sobre a Política Nacional do Meio Ambiente, seus fins e mecanismos de formulação e aplicação, e dá outras providências. Diário Oficial da União, Brasília, DF, 02 de setembro de 1981.

BREMBATTI, K. Polícia indícia a cúpula da Sanepar por causa de poluição no Rio Iguazu. *Gazeta do Povo*. Curitiba, 20 de setembro de 2012. Disponível em: <https://www.gazetadopovo.com.br/vida-e-cidadania/policia-indicia-a-cupula-da-sanepar-por-causa-de-poluicao-no-rio-iguacu-9j2gboanrpwqn2lmg268r1d1q>. Acesso em: 31 de agosto de 2020.

BU, H.; MENG, W.; ZHANG, Y.; WAN, J. Relationships between land use patterns and water quality in the Taizi River basin, China. *Ecological Indicators*, v 41, 187-197, 2017. Disponível em: doi.org/10.1016/j.ecolind.2014.02.003. Acesso em: 02 de março de 2019.

CALMANO, W.; HONG, J.; FORSTNER, U. Binding and Mobilization of Heavy Metals in Contaminated Sediments Affected by pH and Redox Potential. *Water Science & Technology*, v 28 (8-9), 223-235, 1993. Disponível em: 10.2166/wst.1993.0622. Acesso em: 28 de junho de 2020.

CARSTENS, D.; AMER, R. Spatio-temporal analysis of urban changes and surface water quality. *Journal of Hydrology*, v 569, 720-734, 2019. Disponível em: doi.org/10.1016/j.jhydrol.2018.12.033. Acesso em: 02 de março de 2019.

CENTENO, J. A. S. *Sensoriamento remoto e processamento de imagens digitais*. Curitiba: Ed. Curso de Pós Graduação em Ciências Geodésicas, Universidade Federal do Paraná, 2010.

CETESB - Companhia Estadual do estado de São Paulo. *Qualidade das águas interiores no estado de São Paulo*. São Paulo, SP. p. 301, 2018. Disponível em <https://cetesb.sp.gov.br/aguas-interiores/wp-content/uploads/sites/12/2019/10/Relatório-de-Qualidade-das-Águas-Interiores-no-Estado-de-SP-2018.pdf>. Acesso em 10 de março de 2020.

CHAPMAN, D. *Water Quality Assessments - A Guide to Use of Biota, Sediments and Water in Environmental Monitoring*. 2ª ed. Cambridge: E&FN Spon. 1996.

CHAPRA, S.C. *Surface Water quality modeling*. Nova York: McGraw-Hill. 1997.

CHARACKLIS, G. W.; WIESNER, M. R. Particles, metals, and water quality in runoff from large urban watershed. *Journal of Environmental Engineering*, 123(8), 753–759, 1997. Disponível em: [doi.org/10.1061/\(ASCE\)0733-9372\(1997\)123:8\(753\)](https://doi.org/10.1061/(ASCE)0733-9372(1997)123:8(753)). Acesso em: 05 de abril de 2020.

COHEN, J. A coefficient of agreement of nominal scales. *Educational and psychological measurement*, v20, 37-46, 1960.

CONAMA (CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE). Resolução nº 357, de 18 de março de 2005. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. Diário Oficial da União, Brasília, DF, n. 53, 18 de março de 2005, p. 58-63. Disponível em: <http://www2.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=459> Acesso em: 08 de julho de 2019.

CONAMA (CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE). Resolução nº 454, de 01 de novembro de 2012. Estabelece as diretrizes gerais e os procedimentos referenciais para o gerenciamento do material a ser dragado em águas sob jurisdição nacional. Diário Oficial da União, Brasília, DF, n. 216, 08 de novembro de 2012, p. 66. Disponível em: <http://www2.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=693> Acesso em: 01 de outubro de 2019.

CONCEIÇÃO, J. R., *Metodologia para Identificação de áreas prioritárias para redução da erosão hídrica em bacias de mananciais de abastecimento público do Paraná: Estudo de Caso Bacia do Passaúna*. Dissertação (Mestrado Profissional em Meio Ambiente Urbano e Industrial) – Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2014.

COQUEMALA, V. *Variação anual do fitoplâncton no reservatório Passaúna*. Dissertação (Mestrado em Botânica) – Setor de Ciências Biológicas. Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2005.

CRÓSTA, A. P., *Processamento Digital de Imagens de Sensoriamento Remoto, Campinas: UNICAMP*, 1993. p. 169.

DAVIES, B. E. Loss on ignition as an estimate of soil organic matter. *Soil Science Society of America Journal*, v. 38, 347-353, 1974. Disponível em: 10.2136/sssaj1974.03615995003800010046x. Acesso em: 10 de janeiro de 2020.

DAVUTLUOGLU, O.I.; SECKIN, G.; ERSU, C.B.; YILMAZ, T.; SARI, B. ASSESSMENT of metal pollution in water and surface sediments of the Seyhan River, Turkey, using different indexes. *Clean. - Soil, Air, Water*, v 39 (2), 185-194. 2011. Disponível em: doi.org/ 10.1002/clen.201000266. Acesso em: 10 de março de 2020.

DELETIC, A. The First Flush Load of Urban Surface Runoff. *Water Research*. v.32-8, 2462-2470, 1998. Disponível em: doi.org/10.1016/S0043-1354(97)00470-3. Acesso em :05 de abril de 2020.

DIAS, L.N. *Estudo integrado da bacia hidrográfica do reservatório do Passaúna (Araucária – Paraná – Brasil), considerando a interrelação da ocupação dos solos com a qualidade das águas*. Dissertação (Mestrado em Hidráulica e Saneamento). Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo, 1997.

DRUMMOND, S. B. M.; KOTSUKA, L. K.; LEITHOLD, J.; OLIVEIRA, D. M.; BUCHIR, M. S. T.; CENTENO, J. A. S. Evolução do uso e ocupação do solo na bacia hidrográfica do rio Passaúna (1990-2017). In: SIMPÓSIO BRASILEIRO DE RECURSOS HÍDRICOS, 23, 2019, Foz do Iguaçu. *Anais...* Disponível em: <http://anais.abrh.org.br/works/6090>. Acesso em: 06 de abril de 2020.

DUFFY, C.; O'DONOGHUE, C.; RYAN, M.; KILCLINE, K.; UPTON, V.; SPILLANE, C. The impact of forestry as a land use on water quality outcomes: An integrated analysis. *Forest Policy and Economics*, v 116, 102185, 2020. Disponível em: doi.org/10.1016/j.forpol.2020.102185. Acesso em: 01 de setembro de 2020.

EMBRAPA (Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária). Satélites de Monitoramento. Disponível em: <https://www.embrapa.br/satelites-de-monitoramento>. Acesso em: 28 de outubro de 2020.

ESTEVEES, F. D. A. *Fundamentos de Limnologia*. 2ª ed. Rio de Janeiro: Interciência. 1998.

ESTEVEES, F. D. A. *Fundamentos de Limnologia*. 3ª ed. Rio de Janeiro: Interciência. 2011.

FISHER-POWER, L.M.; CHENG, T.; RASTGHALAM, Z.S. Cu and Zn adsorption to a heterogeneous natural sediment: Influence of leached cations and natural organic matter. *Chemosphere*, 144, 1973–1979. 2016. Disponível em: 10.1016/j.chemosphere.2015.10.109. Acesso em: 10 de março de 2020.

FLINT, K. R.; DAVIS, A. P. Pollutant mass flushing characterization of highway stormwater runoff from an ultra-urban area. *Journal of Environmental Engineering*, v 133(6), 616–626, 2007. Disponível em: doi.org/10.1061/(ASCE)0733-9372(2007)133:6(616). Acesso em: 05 de abril de 2020.

FURLAN, N.; CALIJURI, M. C.; CUNHA, C. A. G. Qualidade da água e do sedimento avaliada a partir da concentração de nutrientes totais. *Minerva*, v. 6, 91 – 98, 2007.

FUSSEL, J.; RUNDQUIST, D.; HARRINGTON JUNIOR, J. A. On Defining Remote Sensing. *Photogrammetric Engineering and Remote Sensing*. v. 52, 1507-1511, 1986.

GOONETILLEKE, A.; THOMAS, E.C. *Water Quality Impacts of Urbanisation: Evaluation of Current Research*. Centre for Built Environment and Engineering Research, Faculty of Built Environment and Engineering, Queensland University of Technology. Technical Report. 2003. Disponível em: eprints.qut.edu.au/4209/1/4209.pdf. Acesso em: 05 de abril de 2020.

GRUDZIEN, J. P. *Utilização de Amostrador Automático Experimental para a Identificação do Aporte Difuso de Poluentes no Rio Passaúna*. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Recursos Hídricos e Ambiental) – Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2019.

GRUDZIEN, J. P.; DRUMMOND, S. B. M.; BRAGA, S. M. Análise de Parâmetros para Estabelecimento de Curva Chave em Seção do Rio Passaúna. In: SIMPÓSIO BRASILEIRO DE RECURSOS HÍDRICOS. 23, 2019, Foz do Iguaçu. *Anais*. Disponível em: <http://anais.abrh.org.br/works/6180>. Acesso em: 06 de abril de 2020.

GUAN, J.; WANG, J.; WANG, Z.; ZHUANG, J.; DONG, D.; LUO, M.; LU, N.; YUAN, X. Comparison of Pb(II), Cu(II), Cd(II), and Ni(II) adsorption onto surficial sediment components from aquatic environments in the Phaeozem zone of Northeast China. *Journal of Geochemical Exploration*, v 197, 220-227, 2019. Disponível em: doi.org/10.1016/j.gexplo.2018.12.005. Acesso em: 15 de outubro de 2019.

GUPTA, K.; SAUL, A.J. Specific relationships for the first flush load in combined sewer flows. *Water Research*, v 30 (5), 1244–1252, 1996. Disponível em: [doi.org/10.1016/0043-1354\(95\)00282-0](https://doi.org/10.1016/0043-1354(95)00282-0). Acesso em: 05 de abril de 2020.

HARDT, L. P. A. *Subsídios ao planejamento de sistemas de áreas verdes baseado em princípios de ecologia urbana: aplicação a Curitiba - PR*. Dissertação (Mestrado em Ciências Ambientais) – Setor de Ciências Agrárias, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 1994.

HATHAWAY, J.M.; HUNT, W.F. Evaluation of First Flush for Indicator Bacteria and Total Suspended Solids in Urban Stormwater Runoff. *Water, Air, & Soil Pollution*, v.217, i. 1-4, pp. 135-147, 2011. Disponível em: [10.1007/s11270-010-0574-y](https://doi.org/10.1007/s11270-010-0574-y). Acesso em: 05 de abril de 2020.

HATHAWAY, J.M.; HUNT, W.F.; GUEST, R.M.; MCCARTHY, D.T. Residual indicator bacteria in autosampler tubing: A field and laboratory assessment. *Water Science and Technology*, 69 (5), 1120 – 1126. 2014. Disponível em: doi.org/10.2166/wst.2014.035. Acesso em: 05 de abril de 2020.

HEM, J.D. *Study and Interpretation of the Chemical Characteristics of Natural Water*. Washington: United States Geological Survey, 1989.

HOEKSTRA, A. Y. *The Water Footprint of Modern Consumer Society*. 1ª ed. Abingdon: Routledge. 2013.

IAP (INSTITUTO AMBIENTAL DO PARANÁ). *Qualidade das Águas dos Reservatórios do Paraná*. Curitiba. 2017.

IAP (INSTITUTO AMBIENTAL DO PARANÁ). *Qualidade das Águas – Rios da Bacia do Alto Iguaçu na Região Metropolitana de Curitiba 2010 a 2018*. Curitiba. 2018.

INPE (Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais). *Documentação - satélites*. Disponível em: <http://www.dgi.inpe.br/documentacao/satelites>. Acesso em: 28 de outubro de 2020.

ISLAM, M.S.; AHMED, M.K.; RAKNUZZAMAN, M.; HABIBULLAH-AL-MAMUN, M.; ISLAM, M.K. Heavy metal pollution in surface water and sediment: a preliminary assessment of an urban river in a developing country. *Ecological Indicators*, v 48, 282-291, 2015. Disponível em: doi.org/10.1016/j.ecolind.2014.08.016. Acesso em: 10 de março de 2020.

JAHAN, S.; STREZOV, V. Comparison of pollution indices for the assessment of heavy metals in the sediments of seaports of NSW, Australia. *Marine Pollution Bulletin*, v 128, 295–306, 2018. Disponível em: doi.org/10.1016/j.marpolbul.2018.01.036. Acesso em: 10 de março de 2020.

JAFARABADI, A.R.; BAKHTIYARI, A.R.; TOOSI, A.S.; JADOT, C. Spatial distribution, ecological and health risk assessment of heavy metals in marine surface sediments and coastal seawaters of fringing coral reefs of the Persian Gulf, Iran. *Chemosphere*, v 185, 1090-1111, 2017. Disponível em: [10.1016/j.chemosphere.2017.07.110](https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.07.110). Acesso em: 10 de março de 2020.

KALFF, J. *Limnology. Inland Water Ecosystems*. Upper Saddle River: Prentice Hall. 2002.

KANG, J.-H.; KAYHANIAN, M.; STENSTROM, M.K. Implications of a kinematic wave model for first flush treatment design. *Water Research*, v. 40 (20), 3820–3830, 2006. Disponível em: doi.org/10.1016/j.watres.2006.09.007 Acesso em: 05 de abril de 2020.

KARANAM, H. K.; BABUNEELA, V. Study of normalized difference built-up (NDBI) index in automatically mapping urban areas from Landsat TM imagery. *International Journal of Engineering, Science and Mathematics*, v 6 (8), 239-248, 2017. Disponível em: www.ijesm.co.in/uploads/68/4243_pdf.pdf. Acesso em: 05 de março de 2019.

KAYHANIAN, M.; STENSTROM, M.K. Mass Loading of First Flush Pollutants with Treatment Strategy Simulations. *Transportation Research Record: Journal of the Transportation Research Board*, v 1904 (1), 133-143, 2005. Disponível em: doi.org/10.1177/0361198105190400114. Acesso em: 05 de abril de 2020.

KHAN, M. I.; KHISROON, M.; KHAN, A.; GULFAM, N.; SIRAJ, M.; ZADIDI, F.; FATIMA, S. H.; NOREEN, S.; SHAN, Z. A.; QADIR, F. Bioaccumulation of Heavy Metals in Water, Sediments, and Tissues and Their Histopathological Effects on *Anodonta cygnea* (Linea, 1876) in Kabul River, Khyber Pakhtunkhwa, Pakistan. *BioMed Research International*, 10 p., 2018. Disponível em: doi.org/10.1155/2018/1910274. Acesso em :19 de abril de 2020.

KOZAK, C. *Water quality assessment and its effects on diffuse pollution considering a new water quality and quantity approach*. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Recursos Hídricos e Ambiental) – Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná, Curitiba. 2016.

LEE, J. H.; BANG, K. W.; KETCHUM, L. H.; CHOE, J. S.; YU, M. J. First flush analysis of urban storm runoff. *The Science of the Total Environment*, 293, 163–175, 2002. Disponível em: 10.1016/s0048-9697(02)00006-2. Acesso em: 05 de abril de 2020.

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 (4), 884–888, 2011. Disponível em: doi.org/10.1016/j.envpol.2010.12.022. Acesso em: 05 de abril de 2020.

LESSELS, J.S.; BISHOP, T.F.A. A post-event stratified random sampling scheme for monitoring event-based water quality using an automatic sampler *Journal of Hydrology*, v 580, 123393. 2020. Disponível em: doi.org/10.1016/j.jhydrol.2018.12.063. Acesso em: 03 de outubro de 2019

LI, L.; JIANG, M.; LIU, Y.; SHEN, X. Heavy metals inter-annual variability and distribution in the Yangtze River estuary sediment, China. *Marine Pollution Bulletin*, 141, 514–520. 2019. Disponível em: doi.org/10.1016/j.marpolbul.2019.03.008. Acesso em: 28 de junho de 2020.

LI-QING, L.; CHENG-QING, Y.; QING-CI, H.; LING-LI, K. First flush of storm runoff pollution from an urban catchment in China. *Journal of Environmental Science*, v 19, 295–299, 2007. Disponível em: 10.1016/S1001-0742(07)60048-5. Acesso em: 05 de abril de 2020.

LINDIS, J. R.; KOCH, G. G. The Measurement of Observer Agreement for Category Data. *Biometrics*, v.33, 159-174, 1977.

LIU, A.; GUNAWARDANA, C.; GUNAWARDENA, J.; EGODAWATTA, P.; AYOKO, G.A.; GOONETILLEKE, A. Taxonomy of factors which influence heavy metal build-up on urban road surfaces. *J. Hazard Mater.* 310, 20-29, 2016. Disponível em: doi.org/10.1016/j.jhazmat.2016.02.026. Acesso em :05 de abril de 2020.

MENDONÇA F.; CASTELHANO F. Local Climane Variability: Trend Analysus Using Extreme Indices in Curitiba, Brazil. In: COLLOQUE INTERNATIONALE DE L'AIC, 32, 223-228, Thessaloniki, *Anais...*, 2019.

MOREIRA, M. A. *Fundamentos do sensoriamento remoto e metodologias de aplicação*. INPE - Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, São José dos Campos, 2 ed. 2007.

NAÇÕES UNIDAS. *Objetivos de Desenvolvimento Sustentável*. 2015 Disponível em: <https://nacoesunidas.org/wp-content/uploads/2015/10/agenda2030-pt-br.pdf>. Acesso em: 25 de setembro de 2018.

NEVES, B. V. B. N.; VERSIANI, B. R.; RODRIGUES, P. C. H. Geoprocessamento como Ferramenta no Estudo de Correlação entre a Dinâmica da Cobertura Vegetal e a Evapotranspiração. *Revista Brasileira de Recursos Hídricos*. v. 12, n. 4, 87-102, 2007. Disponível em: <https://www.abrh.org.br/SGCv3/index.php?PUB=1&ID=17&SUMARIO=220>>. Acesso em: 05 de março de 2019.

NIKOLIC, D.; SKORIC, S.; LENHARDT, M.; HEGEDIS, A.; KRPO-CETKOVIC, J. Risk assessment of using fish from different types of reservoirs as human food e A study on European perch (*Perca fluviatilis*). *Environmental Pollution*, 257 113586, 2020. Disponível em: doi.org/10.1016/j.envpol.2019.113586 0269-7491. Acesso em: 28 de junho de 2020.

ODUM, E. P.; BARRET, G. W. *Fundamentos de Ecologia*. 5ª ed. Cengage Learning. 2007.

PEKEY, H. The distribution and sources of heavy metals in Izmit Bay surface sediments affected by a polluted stream. *Marine Pollution Bulletin*, v 52 (10), 1197-1208, 2006. Disponível em: doi.org/10.1016/j.marpolbul.2006.02.012. Acesso em: 10 de março de 2020.

PERERA, T.; MCGREE, J.; EGODAWATTA, P.; JINADASA, K.B.S.N.; GOONETILLEKE, A. Taxonomy of influential factors for predicting pollutant first flush in urban stormwater runoff . *Water Research* 166 (2019) 115075 Disponível em: doi.org/10.1016/j.watres.2019.115075. Acesso em: 05 de abril de 2020.

PESSANHA, M.S.; SILVA, C.D. Mapeamento do uso e ocupação do solo utilizando imagens de satélite do sensor msi/Sentinel-2a para o município de Volta Redonda-RJ. 6º Simpósio de Gestão Ambiental e Biodiversidade, ISSN 2525-4928. 2017. Disponível em: www.itr.ufrj.br/sigabi/wp-content/uploads/6_sigabi/Sumarizado/PESSANHA_MARIANE_143_corrigido.pdf. Acesso em: 02 de março de 2019.

PITRAT, D. M. J. J. *Avaliação Da Contaminação Por Metais Em Rios: Estudo de Caso Da Bacia Do Rio Passaúna*. Dissertação (Mestrado. em Engenharia de Recursos Hídricos e Ambiental) – Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná, Curitiba. 2010.

PNUMA (PROGRAMA DAS NAÇÕES UNIDAS PARA O MEIO AMBIENTE). Relatório de Brundtland. *Nosso Futuro Comum*, 1987.

RISAL, A.; PARAJULI, P. B.; DAH, P.; OUYANG, Y.; LINHOSS, A. Sensitivity of hydrology and water quality to variation in land use and land cover data. *Agricultural Water Management*. v 241, 106366, 2020. Disponível em: doi.org/10.1016/j.agwat.2020.106366. Acesso em: 01 de setembro de 2020.

RIBEIRO, R.J.C.; BAPTISTA, G.M.M.; BIAS, E.S. (2007). Comparação dos métodos de classificação supervisionada de imagem Máxima Verossimilhança e Redes Neurais em ambiente urbano. In: SIMPÓSIO BRASILEIRO DE SENSORIAMENTO REMOTO. 13, 2007, Florianópolis. *Anais...* Disponível em: marte.sid.inpe.br/col/dpi.inpe.br/sbsr@80/2006/10.03.11.59/doc/5471-5478.pdf. Acesso em: 03 de março de 2019.

ROWLATT, S.M.; LOVELL; D.R. Lead, zinc and chromium in sediments around England and Wales. *Marine Pollution Bulletin*. v28 (5), 324–329, 1994. Disponível em: [doi.org/10.1016/0025-326X\(94\)90159-7](https://doi.org/10.1016/0025-326X(94)90159-7). Acesso em: 28 de junho de 2020.

RUSSELL, V. S. Pollution: Concept and Definition. *Biological Conservation*, v 6(3), 157–161, 1974. Disponível em: [doi.org/10.1016/0006-3207\(74\)90060-3](https://doi.org/10.1016/0006-3207(74)90060-3). Acesso em: 16 de setembro de 2019.

SAGET, A.; CHEBBO, G.; BERTRAND-KRAJEWSKI, J. The first flush in sewer system. *Water Science and Technology*, v 33(9), 101-108, 1996. Disponível em: [doi.org/10.1016/0273-1223\(96\)00375-7](https://doi.org/10.1016/0273-1223(96)00375-7). Acesso em: 05 de abril de 2020.

SANSALONE, J. J.; BUCHBERGER, S. G. Partitioning and first flush of metals in urban roadway storm water. *Journal of Environmental Engineering*, v 123(2), 134–143, 1997. Disponível em: [doi.org/10.1061/\(ASCE\)0733-9372\(1997\)123:2\(134\)](https://doi.org/10.1061/(ASCE)0733-9372(1997)123:2(134)). Acesso em: 05 de abril de 2020.

SANSALONE, J J.; CRISTINA, C.M. First Flush Concepts for Suspended and Dissolved Solids in Small Impervious Watersheds. *Journal of Environmental Engineering*, v.130(11), 1301-1314, 2004. Disponível em: [doi.org/10.1061/\(ASCE\)0733-9372\(2004\)130:11\(1301\)](https://doi.org/10.1061/(ASCE)0733-9372(2004)130:11(1301)). Acesso em: 05 de abril de 2020.

SAUNITTI R.M. *Estudos sobre a erosão na bacia e assoreamento do reservatório do rio Passaúna, Curitiba (PR)*. Dissertação (Mestrado Geologia Ambiental) – Setor de Ciências da Terra, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2003.

SAUNITTI R.M.; FERNANDES, L.A.; BITTENCOURT, A.V.L. Estudo do assoreamento do reservatório da barragem do rio Passaúna. Curitiba –PR: *Boletim Paranaense de Geociências*, 54, 65-82, 2004. Disponível em: dx.doi.org/10.5380/geo.v54i0.4253. Acesso em: 01 de outubro de 2019.

SCHIFF, K.C.; TIEFENTHALER, L.L.; BAY, S.M.; GREENSTEIN, D.J. Effects of rainfall intensity and duration on the first flush from parking lots. *Water*. Disponível em: doi.org/10.3390/w8080320. Acesso em: 05 de abril de 2020.

SCHNOOR, J. L. *Environmental Modeling: Fate and Transport of Pollutants in Water, Air, and Soil*. Iowa: Wiley-Interscience. 1996.

SILVA, M. A. L. S.; REZENDE, C. E. Behavior of selected micro and trace elements and organic matter in sediments of a freshwater system in south-east Brazil. *Science Total Environment*, v 292 (1-2), 121-128, 2002. Disponível em: 10.1016/S0048-9697(02)00034-7. Acesso em: 10 de março de 2020.

SILVA FILHO, L. V. *Qualidade e Percepção Ambiental: Estudo de Caso da Bacia Hidrográfica do Rio Passaúna*. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Recursos Hídricos e Ambiental) – Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná, Curitiba. 2010.

SMART, MILES M.; RADA, R. G.; DONNERMEYER, G. N. Determination of total nitrogen in sediments and plants using persulfate digestion. An evaluation and comparison with the Kjeldahl procedure. *Water Research*, v. 17 (9), 1207-1211, 1983.

SOCOLOFSKY, S. A.; JIRKA, G. H. *Special Topics in Mixing and Transport Processes in the Environment*. 5ª. ed. College Station: Texas A&M University. 2005.

STENSTROM, M. K.; SILVERMAN, G. S.; BURSZTYNSKY, T. A. Oil and grease in urban stormwaters. *Journal of Environmental Engineering*, 110(1), 58–72. 1984. Disponível em: doi.org/10.1061/(ASCE)0733-9372(1997)123:8(753). Acesso em: 05 de abril de 2020.

SUREHMA (SUPERINTENDENCIA DOS RECURSOS HÍDRICOS E MEIO AMBIENTE). Portaria nº 020 de 1992. Dispõe sobre o enquadramento dos cursos d'água da bacia do rio Iguaçu, de domínio do estado do Paraná. Diário Oficial do Estado do Paraná, Curitiba, PR, 28 de maio de 1992. Disponível em http://www.aguasparana.pr.gov.br/arquivos/File/portarias/enquadramento_b_iguacu.pdf. Acesso em 11 de setembro de 2017.

THOMANN, R. V.; MUELLER, J. A. *Principles of surface water quality modeling and Control*. Nova York: Harper & Row. 1987.

TODESCHINI, S.; MANENTI, S.; GREACO, E. Testing an innovative first flush identification methodology against field data from an Italian catchment *Journal of Environmental Management*, v 246, 418–425, 2019. Disponível em: doi.org/10.1016/j.jenvman.2019.06.007. Acesso em: 05 de abril de 2020.

TUCCI, C. E. M. *Hidrologia - Ciência E Aplicação*. 2ª ed. Porto Alegre: Universidade/UFRGS : ABRH. 2001.

TUNDISI, J. G.; MATSUMURA-TUNDISI, T. *Limnologia*. 1ª ed São Paulo: Oficina de Textos. 2008

USGS (UNITED STATES GEOLOGICAL SURVEY). *Lakes and Reservoirs: Guidelines for Study Design and Sampling*. Chapter 10 of Section A, National Field Manual for the Collection of Water-Quality Data Book 9, Handbooks for Water-Resources Investigations.2018

VEIGA, B. V. *Fatores Intervenientes Na Dinâmica Do Fósforo Em Ambientes Lênticos – Investigação Sobre o Reservatório de Alagados No Estado Do Paraná*. Tese (Doutorado em Engenharia Hidráulica e Sanitária) Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. São Paulo. 2010.

VORREITER, L.; HICKEY, C., 1994. Incidence of the First Flush Phenomenon in Catchments of the Sydney Region. *National Conf. Publication, Institution of Engineers, Australia*, v 3, 359-364, 1994. Disponível em: <https://search.informit.com.au/documentSummary;dn=751877062958390;res=IELEN G>. Acesso em: 05 de abril de 2020.

VRANA, B.; ALLAN, I. J.; GREENWOOD, R.; MILLS, G. A.; DOMINIAK, E.; SVENSSON, K.; KNUTSSON, J.; MORRISON, G. Passive Sampling Techniques for Monitoring Pollutants in Water. *TrAC - Trends in Analytical Chemistry*, v 24(10), 845–868, 2005. Disponível em: doi.org/10.1016/j.trac.2005.06.006. Acesso em: 01 de outubro de 2019.

YAN, N.; LIU, W.; XIE, H.; GAO, L.; HAN, Y.; WANG, M.; LI, H. Distribution and assessment of heavy metals in the surface sediment of Yellow River, China. *Journal of Environmental Sciences*, 39, 45-51, 2016. Disponível em: [dx.doi.org/10.1016/j.jes.2015.10.017](https://doi.org/10.1016/j.jes.2015.10.017). Acesso em: 28 de junho de 2020.

ZHA, Y.; GAO, J.; NI, S. Use of normalized difference built-up index in automatically mapping urban areas from TM imagery. *International Journal of Remote Sensing*, v 24(3), 583-594, 2003. Disponível em: doi.org/10.1080/01431160304987. Acesso em: 05 de março de 2019.

ZHANG, J.; LI, S.; DONG, R.; JIANG, C.; NI, M. Influences of land use metrics at multi-spatial scales on seasonal water quality: A case study of river systems in the Three Gorges Reservoir Area, China. *Journal of Cleaner Production*, v 206, 76-85, 2019. Disponível em: doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.09.179. Acesso em 01 de setembro de 2020.

ZHANG, M.; HE, P.; QIAO, G.; HUANG, J.; YUAN, X.; LI, Q. Heavy metal contamination assessment of surface sediments of the Subei Shoal, China: Spatial distribution, source apportionment and ecological risk. *Chemosphere*, v 223, 211-222, 2019. Disponível em: doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.02.058. Acesso em: 28 de junho de 2020.

WANIELISTA, M. P.; YOUSEF, Y. A. *Stormwater management*. Chichester: John Wiley. 1992.



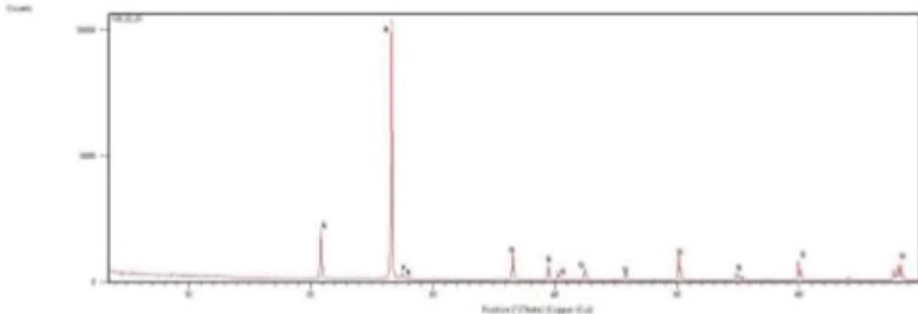
WEI, X.; HAN, L.; GAO, B.; ZHOU, H.; LU, J.; WAN, X. Distribution, bioavailability, and potential risk assessment of the metals in tributary sediments of Three Gorges Reservoir: the impact of water impoundment. *Ecologicals Indicators*. v. 61(2), 667–675, 2016. Disponível em: doi.org/10.1016/j.ecolind.2015.10.018. Acesso em: 10 de março de 2020.

WENG, N.; WANG, W.X. Improved tolerance of metals in contaminated oyster larvae. *Aquat. Toxicol.* 146, 61-69, 2014. Disponível em: [10.1016/j.aquatox.2013.10.036](https://doi.org/10.1016/j.aquatox.2013.10.036). Acesso em: 28 de junho de 2020.

WETZEL, R.G. *Limnologia*. 2^a ed. Lisboa: Fundação Calouste Goulbekian.1993.

WOSIACKI, L. F. K. *Unpublished*. Curitiba. 2019.

ANEXO A – RESULTADO DA ANÁLISE DE COMPOSIÇÃO MINERALÓGICA

|  | | UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ SETOR DE CIÊNCIAS DA TERRA DEPARTAMENTO DE GEOLOGIA | |  | |
|---|---|--|-------------------------------|---|------------------------------------|
| LABORATÓRIO DE ANÁLISE DE MINERAIS E ROCHAS | | | | | |
| Caixa Postal 19062 • 81.531-980 • Curitiba – PR • Tel. (41) 3361-3281 • Fax (41) 3361-3671 • www.lamir.ufpr.br • lamir@ufpr.br | | | | | |
| CERTIFICADO DE ANÁLISE Nº. 2020 106 DRXt 01 | | | | | |
| Análise solicitada: Análise mineral qualitativa por difratometria de raios X, pó total prensado e tratamento para identificação de argilominerais | | | | | |
| Equipamento: Difratorômetro Empyrean Panalytical | | | | | |
| Solicitante: Professor Sérgio | | | | Data de entrada: 24/06/2020 | Data de emissão: 03/08/2020 |
| Identificação da amostra pelo solicitante: Sedimento Passauna 01 | | | | Nº LAMIR: 106/20 01 | |
| Composição Mineralógica: | | | | | |
| Legenda | Mineral | Fórmula | | | |
| Q | Quartzo ¹ | SiO ₂ | | | |
| F | Feldspato alcalino (Grupo) ¹ | - | | | |
| R | Rutilo ¹ | TiO ₂ | | | |
| M | Mica (Grupo) ² | - | | | |
| C | Caulinita (Grupo) ² | - | | | |
| Z | Zeolita (Grupo) ¹ | - | | | |
| E | pp. Esmeclita (Grupo) ² | - | | | |
| ¹ Mineral identificado por comparação com os padrões do ICDD (<i>International Centre for Diffraction Data</i>). ² Mineral identificado por comparação das distâncias interplanares em diferentes condições de tratamento (amostra seca ao ar (N), solvatada com etilenoglicol (E) e calcinada a 550° C (M)). pp. = provável presença | | | | | |
| Difratogramas: | | | | | |
|  | | | | | |
| Figura 1 - Difratograma da amostra total. | | | | | |
| PÁGINA 1 de 2 | | | | | |
| <small>OS RESULTADOS ANALÍTICOS REFEREM-SE APENAS AS AMOSTRAS ANALISADAS PELO LAMIR. REPRODUÇÕES DEVEM SER TOTAIS, REFERENCIANDO O NÚMERO DO CERTIFICADO. ESTA VJA ORIGINAL SÓ TEM VALIDADE QUANDO ACOMPANHADA DA CHANCELA DO LAMIR E RUBRICAS DO RESPONSÁVEL TÉCNICO E DO COORDENADOR DO LABORATÓRIO.</small> | | | | | |
| Responsável Técnico: | | | Coordenador: | | |
| Guilherme Fedalto – Geólogo, Msc – CREA PR-161049/D | | | Prof. Dr. Leonardo Fadel Cury | | |



UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
SETOR DE CIÊNCIAS DA TERRA
DEPARTAMENTO DE GEOLOGIA



LABORATÓRIO DE ANÁLISE DE MINERAIS E ROCHAS

Caixa Postal 19062 • 81.531-980 • Curitiba – PR • Tel. (41) 3361-3281 • Fax: (41) 3361-3671 • www.lamir.ufpr.br • lamir@ufpr.br

CERTIFICADO DE ANÁLISE

Nº. 2020 106 DRXt 01

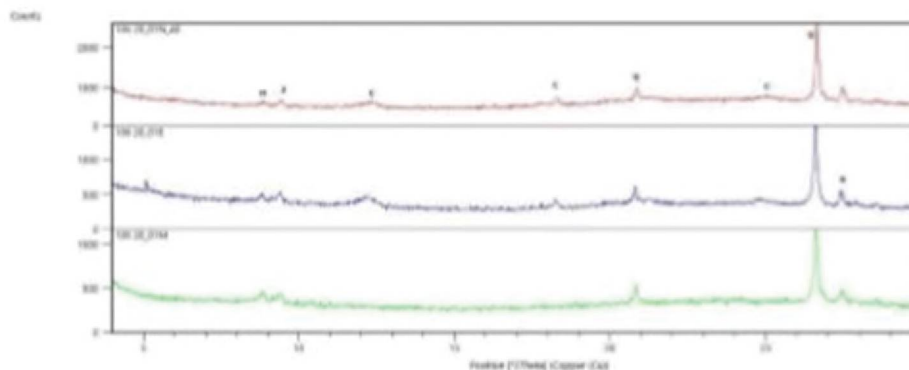


Figura 2 – Difratogramas da fração argila. N= amostra seca ao ar; E= amostra solvatada com etilenoglicol; M= amostra calcinada a 550° C).

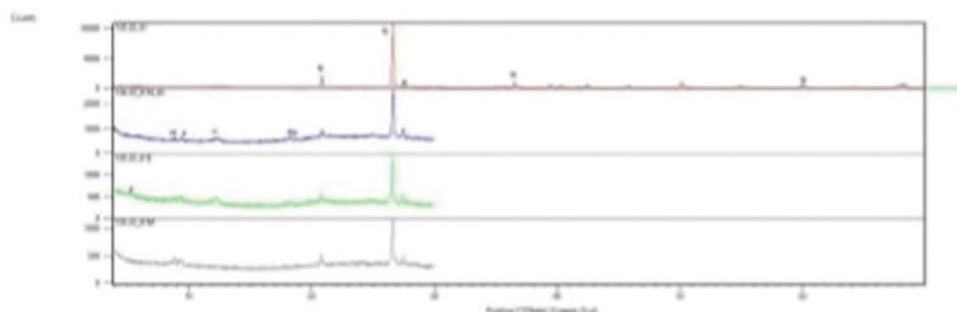


Figura 3 - Difratogramas da amostra total e da fração argila. N= amostra seca ao ar; E= amostra solvatada com etilenoglicol; M= amostra calcinada a 550° C).

- FINAL DO CERTIFICADO -

PÁGINA 2 de 2

OS RESULTADOS ANALÍTICOS REFEREM-SE APENAS AS AMOSTRAS ANALISADAS PELO LAMIR. REPRODUÇÕES DEVEM SER TOTAIS, REFERENCIANDO O NÚMERO DO CERTIFICADO. ESTA VIA ORIGINAL SÓ TEM VALIDADE QUANDO ACOMPANHADA DA CHANCELA DO LAMIR E RUBRICAS DO RESPONSÁVEL TÉCNICO E DO COORDENADOR DO LABORATÓRIO.

Responsável Técnico:

Coordenador:

Guilherme Fedalto – Geólogo, Msc – CREA PR-161049/D

Prof. Dr. Leonardo Fadel Cury



UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
SETOR DE CIÊNCIAS DA TERRA
DEPARTAMENTO DE GEOLOGIA



LABORATÓRIO DE ANÁLISE DE MINERAIS E ROCHAS

Caixa Postal 19062 • 81.531-980 • Curitiba – PR • Tel. (41) 3361-3281 • Fax (41) 3361-3671 • www.lamir.ufpr.br • lamir@ufpr.br

CERTIFICADO DE ANÁLISE

Nº. 2020 106 DRXt 02

| | | |
|---|-------------------------|----------------------------|
| Análise solicitada: Análise mineral qualitativa por difratometria de raios X, pó total prensado e tratamento para identificação de argilominerais | | |
| Equipamento: Difratorômetro Empyrean Panalytical | | |
| Solicitante: Professor Sérgio | Data de entrada: | 24/06/2020 |
| | Data de emissão: | 03/08/2020 |
| Identificação da amostra pelo solicitante: Sedimento Passauna 02 | | Nº LAMIR: 106/20 02 |

Composição Mineralógica:

| Legenda | Mineral | Fórmula |
|---------|---|---|
| Q | Quartzo ¹ | SiO ₂ |
| R | Rutilo ¹ | TiO ₂ |
| M | Mica (<i>Grupo</i>) ² | - |
| C | Caulinita (<i>Grupo</i>) ² | - |
| Z | Zeolita (<i>Grupo</i>) ¹ | - |
| Ma | Magnetita ¹ | Fe ₃ O ₄ |
| E | Esmectita (<i>Grupo</i>) ² | - |
| G | pp. Goethita ¹ | Fe ²⁺ O(OH) |
| Co | pp. Cordierita ¹ | Mg ₂ Al ₄ Si ₁ O ₁₅ |

¹ Mineral identificado por comparação com os padrões do ICDD (*International Centre for Diffraction Data*).

² Mineral identificado por comparação das distâncias interplanares em diferentes condições de tratamento (amostra seca ao ar (N), solvatada com etilenoglicol (E) e calcinada a 550° C (M)).
pp. = provável presença

Difratogramas:

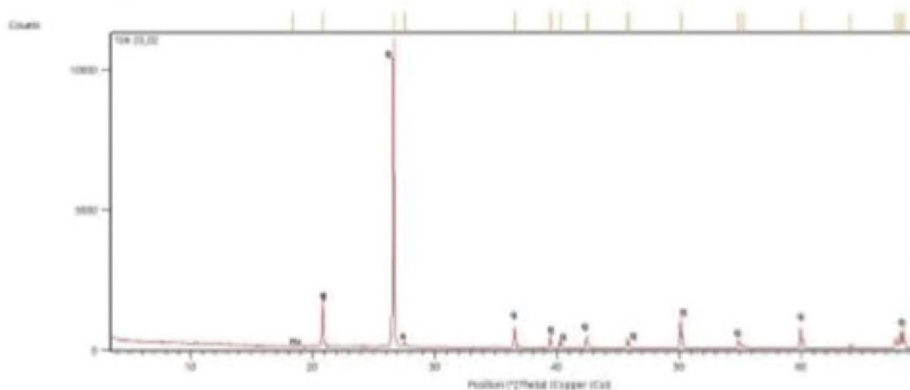


Figure 1 - Difratograma da amostra total.

PÁGINA 1 de 2

OS RESULTADOS ANALÍTICOS REFEREM-SE APENAS AS AMOSTRAS ANALISADAS PELO LAMIR. REPRODUÇÕES DEVEM SER TOTAIS, REFERENCIANDO O NÚMERO DO CERTIFICADO. ESTA VIA ORIGINAL SÓ TEM VALIDADE QUANDO ACOMPANHADA DA CHANCELA DO LAMIR E RUBRICAS DO RESPONSÁVEL TÉCNICO E DO COORDENADOR DO LABORATÓRIO.

Responsável Técnico:

Coordenador:

Guilherme Fedalto – Geólogo, Msc – CREA PR-161049/D

Prof. Dr. Leonardo Fadel Gury



UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
SETOR DE CIÊNCIAS DA TERRA
DEPARTAMENTO DE GEOLOGIA



LABORATÓRIO DE ANÁLISE DE MINERAIS E ROCHAS

Caixa Postal 19062 • 81.531-980 • Curitiba – PR • Tel. (41) 3361-3281 • Fax (41) 3361-3671 • www.lamir.ufpr.br • lamir@ufpr.br

CERTIFICADO DE ANÁLISE

Nº. 2020 106 DRXt 02

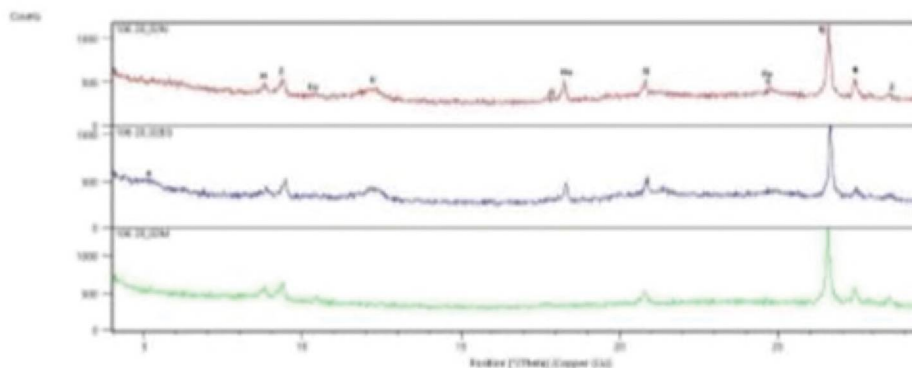


Figura 2 – Difratoogramas da fração argila. N= amostra seca ao ar; E= amostra solvatada com etilenoglicol; M= amostra calcinada a 550° C).

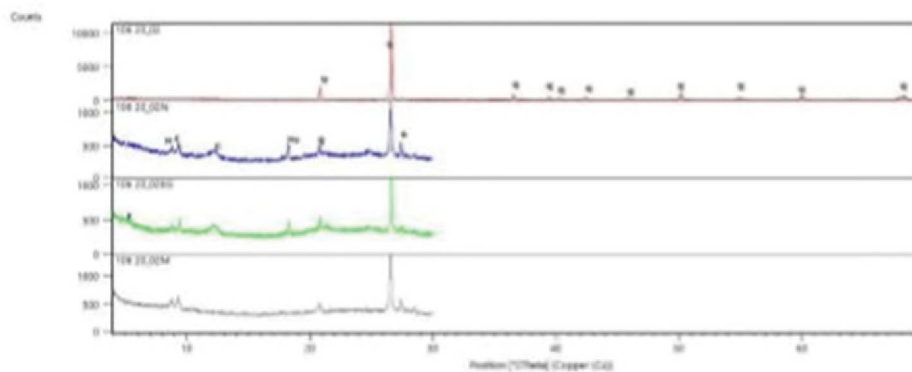


Figura 3 - Difratoogramas da amostra total e da fração argila. N= amostra seca ao ar; E= amostra solvatada com etilenoglicol; M= amostra calcinada a 550° C).

- FINAL DO CERTIFICADO -

PÁGINA 2 de 2

OS RESULTADOS ANALÍTICOS REFEREM-SE APENAS AS AMOSTRAS ANALISADAS PELO LAMIR. REPRODUÇÕES DEVEM SER TOTAIS, REFERENCIANDO O NÚMERO DO CERTIFICADO. ESTA VIA ORIGINAL SÓ TEM VALIDADE QUANDO ACOMPANHADA DA CHANCELA DO LAMIR E RUBRICAS DO RESPONSÁVEL TÉCNICO E DO COORDENADOR DO LABORATÓRIO.

Responsável Técnico:

Coordenador:

Guilherme Fedalto – Geólogo, Msc – CREA PR-161049/D

Prof. Dr. Leonardo Fadel Cury



UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
SETOR DE CIÊNCIAS DA TERRA
DEPARTAMENTO DE GEOLOGIA



LABORATÓRIO DE ANÁLISE DE MINERAIS E ROCHAS

Caixa Postal 19062 • 81.531-980 • Curitiba – PR • Tel. (41) 3361-3281 • Fax (41) 3361-3671 • www.lamir.ufpr.br • lamir@ufpr.br

CERTIFICADO DE ANÁLISE

Nº. 2020 106 DRXt 03

| | | |
|---|-------------------------|----------------------------|
| Análise solicitada: Análise mineral qualitativa por difratometria de raios X, pó total prensado e tratamento para identificação de argilominerais | | |
| Equipamento: Difratômetro Empyrean Panalytical | | |
| Solicitante: Professor Sérgio | Data de entrada: | 24/06/2020 |
| | Data de emissão: | 03/08/2020 |
| Identificação da amostra pelo solicitante: Sedimento Passauna 03 | | Nº LAMIR: 106/20 03 |

Composição Mineralógica:

| Legenda | Mineral | Fórmula |
|---------|---|--------------------------------|
| Q | Quartzo ¹ | SiO ₂ |
| R | Rutilo ² | TiO ₂ |
| M | Mica (<i>Grupo</i>) ² | - |
| C | Caulinita (<i>Grupo</i>) ² | - |
| Z | Zeolita (<i>Grupo</i>) ² | - |
| Ma | Magnetita ¹ | Fe ₃ O ₄ |
| G | pp. Goethita ¹ | Fe ³⁺ O(OH) |
| E | Esmectita (<i>Grupo</i>) ² | - |

¹ Mineral identificado por comparação com os padrões do ICDD (*International Centre for Diffraction Data*).

² Mineral identificado por comparação das distâncias interplanares em diferentes condições de tratamento (amostra seca ao ar (N), solvatada com etilenoglicol (E) e calcinada a 550° C (M)).
pp. = provável presença

Difratogramas:

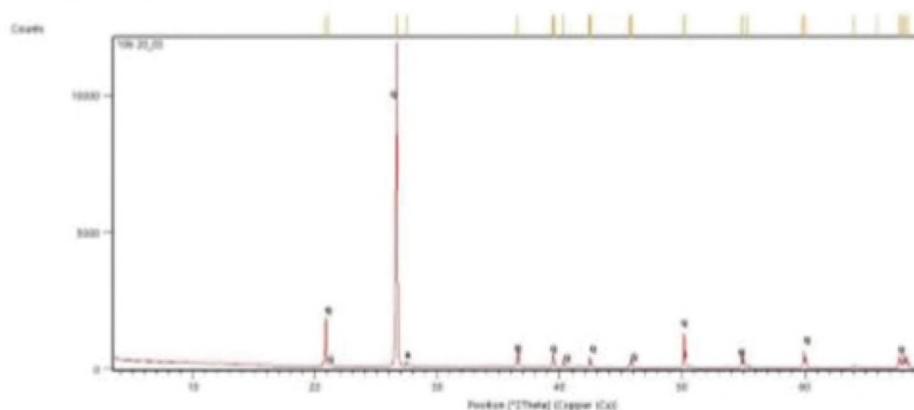


Figura 1 - Difratograma da amostra total.

PÁGINA 1 de 2

OS RESULTADOS ANALÍTICOS REFEREM-SE APENAS AS AMOSTRAS ANALISADAS PELO LAMIR. REPRODUÇÕES DEVEM SER TOTAIS, REFERENCIANDO O NÚMERO DO CERTIFICADO. ESTA VIA ORIGINAL SÓ TEM VALIDADE QUANDO ACOMPANHADA DA CHANCELA DO LAMIR E RUBRICAS DO RESPONSÁVEL TÉCNICO E DO COORDENADOR DO LABORATÓRIO.

Responsável Técnico:

Coordenador:

Guilherme Fedalto – Geólogo, Msc – CREA PR-161049/D

Prof. Dr. Leonardo Fadel Cury



UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
SETOR DE CIÊNCIAS DA TERRA
DEPARTAMENTO DE GEOLOGIA



LABORATÓRIO DE ANÁLISE DE MINERAIS E ROCHAS

Caixa Postal 19062 • 81.531-980 • Curitiba - PR • Tel. (41) 3361-3281 • Fax (41) 3361-3671 • www.lamir.ufpr.br • lamir@ufpr.br

CERTIFICADO DE ANÁLISE

Nº. 2020 106 DRXt 03

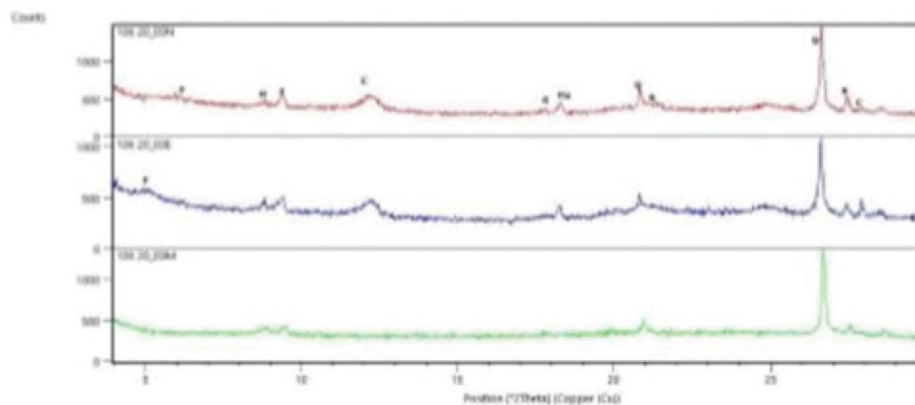


Figura 2 – Difratoformas da fração argila. N= amostra seca ao ar; E= amostra solvatada com etilenoglicol; M= amostra calcinada a 550° C).

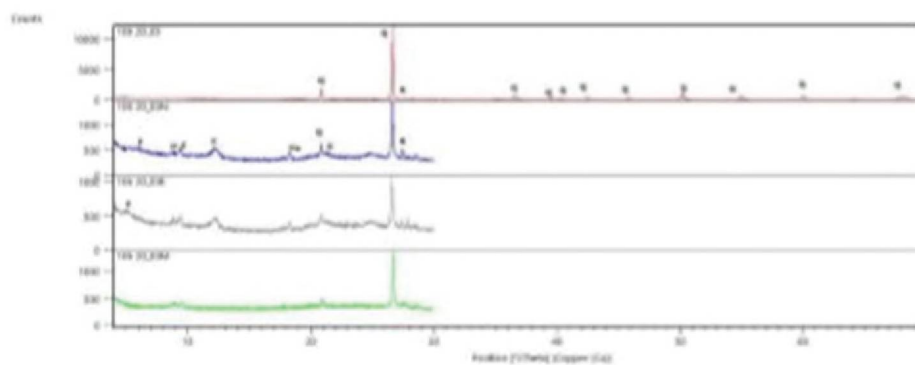


Figura 3 - Difratoformas da amostra total e da fração argila. N= amostra seca ao ar; E= amostra solvatada com etilenoglicol; M= amostra calcinada a 550° C).

- FINAL DO CERTIFICADO -

PÁGINA 2 de 2

OS RESULTADOS ANALÍTICOS REFEREM-SE APENAS AS AMOSTRAS ANALISADAS PELO LAMIR. REPRODUÇÕES DEVEM SER TOTAIS, REFERENCIANDO O NÚMERO DO CERTIFICADO. ESTA VIA ORIGINAL SÓ TEM VALIDADE QUANDO ACOMPANHADA DA CHANCELA DO LAMIR E RUBRICAS DO RESPONSÁVEL TÉCNICO E DO COORDENADOR DO LABORATÓRIO.

Responsável Técnico:

Coordenador:

Guilherme Fedalto – Geólogo, Msc – CREA PR-161049/D

Prof. Dr. Leonardo Fadel Cury



UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
SETOR DE CIÊNCIAS DA TERRA
DEPARTAMENTO DE GEOLOGIA



LABORATÓRIO DE ANÁLISE DE MINERAIS E ROCHAS

Caixa Postal 19062 • 81.531-980 • Curitiba – PR • Tel. (41) 3361-3281 • Fax (41) 3361-3671 • www.lamir.ufpr.br • lamir@ufpr.br

CERTIFICADO DE ANÁLISE

Nº. 2020 106 DRXt 04

| | |
|---|------------------------------------|
| Análise solicitada: Análise mineral qualitativa por difratometria de raios X, pó total prensado e tratamento para identificação de argilominerais | |
| Equipamento: Difratorômetro Empyrean Panalytical | |
| Solicitante: Professor Sérgio | Data de entrada: 24/06/2020 |
| | Data de emissão: 03/08/2020 |
| Identificação da amostra pelo solicitante: Sedimento Passauna 04 | Nº LAMIR: 106/20 04 |

Composição Mineralógica:

| Legenda | Mineral | Fórmula |
|---------|--------------------------------|--------------------------------|
| Q | Quartzo ¹ | SiO ₂ |
| Ma | Maagnetita ¹ | Fe ₃ O ₄ |
| I | Ilmenita ¹ | FeTiO ₃ |
| C | Caulinita (Grupo) ² | - |
| Z | Zeolita (Grupo) ² | - |
| G | Goethita ¹ | Fe ³⁺ O(OH) |

¹ Mineral identificado por comparação com os padrões do ICDD (*International Centre for Diffraction Data*).

² Mineral identificado por comparação das distâncias interplanares em diferentes condições de tratamento (amostra seca ao ar (N), solvatada com etilenoglicol (E) e calcinada a 550° C (M)).

Difratogramas:

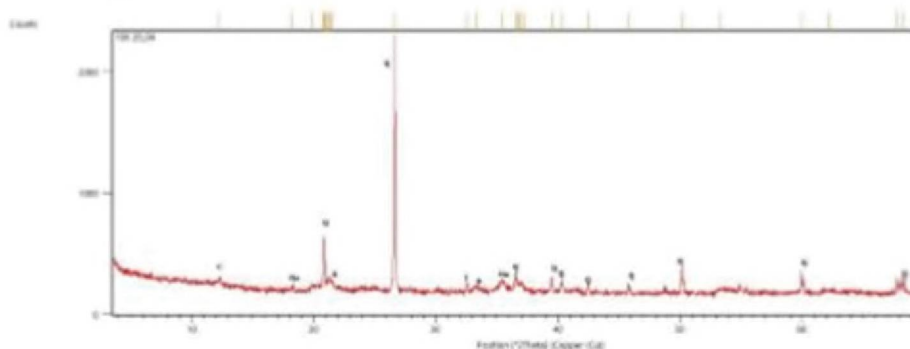


Figura 1 - Difratograma da amostra total.

PÁGINA 1 de 2

OS RESULTADOS ANALÍTICOS REFEREM-SE APENAS AS AMOSTRAS ANALISADAS PELO LAMIR. REPRODUÇÕES DEVEM SER TOTAIS, REFERENCIANDO O NÚMERO DO CERTIFICADO. ESTA VIA ORIGINAL SÓ TEM VALIDADE QUANDO ACOMPANHADA DA CHANCELA DO LAMIR E RUBRICAS DO RESPONSÁVEL TÉCNICO E DO COORDENADOR DO LABORATÓRIO.

Responsável Técnico:

Coordenador:

Guilherme Fedalto – Geólogo, Msc – CREA PR-161049/D

Prof. Dr. Leonardo Fadel Cury



UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
SETOR DE CIÊNCIAS DA TERRA
DEPARTAMENTO DE GEOLOGIA



LABORATÓRIO DE ANÁLISE DE MINERAIS E ROCHAS

Caixa Postal 19062 • 81.531-980 • Curitiba - PR • Tel. (41) 3361-3281 • Fax (41) 3361-3671 • www.lamir.ufpr.br • lamir@ufpr.br

CERTIFICADO DE ANÁLISE

Nº. 2020 106 DRXt 04

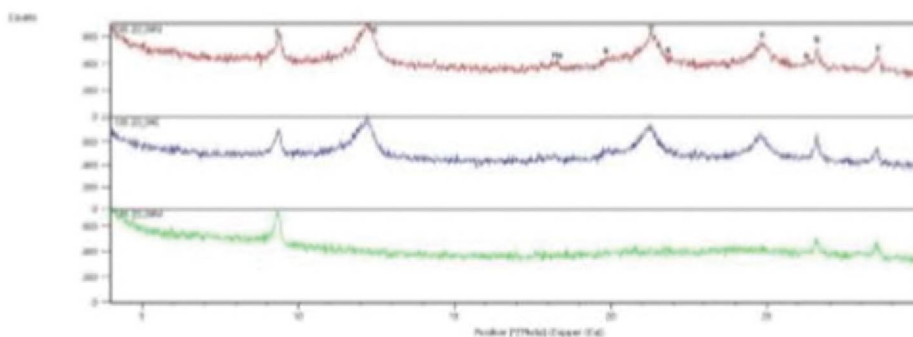


Figura 2 – Difratogramas da fração argila. N= amostra seca ao ar; E= amostra solvatada com etilenoglicol; M= amostra calcinada a 550° C).

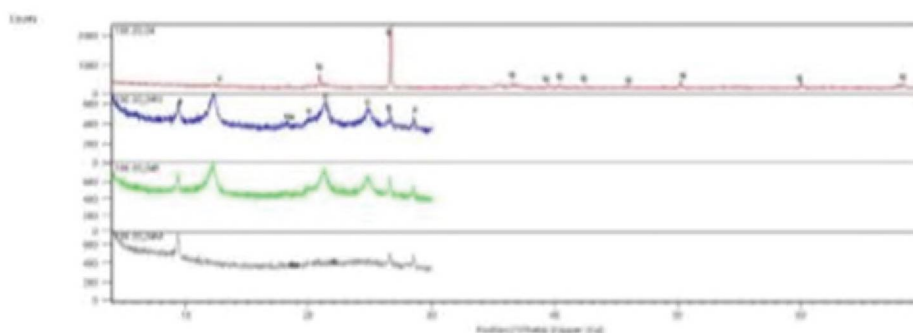


Figura 3 - Difratogramas da amostra total e da fração argila. N= amostra seca ao ar; E= amostra solvatada com etilenoglicol; M= amostra calcinada a 550° C).

- FINAL DO CERTIFICADO -

PÁGINA 2 de 2

OS RESULTADOS ANALÍTICOS REFEREM-SE APENAS AS AMOSTRAS ANALISADAS PELO LAMIR. REPRODUÇÕES DEVEM SER TOTAIS, REFERENCIANDO O NÚMERO DO CERTIFICADO. ESTA VIA ORIGINAL SÓ TEM VALIDADE QUANDO ACOMPANHADA DA CHANCELA DO LAMIR E RUBRICAS DO RESPONSÁVEL TÉCNICO E DO COORDENADOR DO LABORATÓRIO.

Responsável Técnico:

Coordenador:

Guilherme Fedalto – Geólogo, Msc – CREA PR-161049/D

Prof. Dr. Leonardo Fadel Cury