UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

JULIANA LEITHOLD

MODELO PARA ESTIMATIVA DE POTENCIAL POLUIDOR DE MATÉRIA ORGÂNICA EM RIOS A PARTIR DA COBERTURA DO SOLO DA BACIA HIDROGRÁFICA

CURITIBA
2022

JULIANA LEITHOLD

MODELO PARA ESTIMATIVA DE POTENCIAL POLUIDOR DE MATÉRIA ORGÂNICA EM RIOS A PARTIR DA COBERTURA DO SOLO DA BACIA HIDROGRÁFICA

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

Orientador: Dr. Cristóvão V. S. Fernandes
Coorientadores: Dr. Júlio César R. de Azevedo
Dr. Eloy Kaviski

CURITIBA
2022

DADOS INTERNACIONAIS DE CATALOGAÇÃO NA PUBLICAÇÃO (CIP)
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
SISTEMA DE BIBLIOTECAS – BIBLIOTECA CIÊNCIA E TECNOLOGIA

Leithold, Juliana.

Modelo para estimativa de potencial poluidor de matéria orgânica em rios a partir da cobertura do solo da bacia hidrográfica. / Juliana Leithold. – Curitiba, 2022.

1 recurso on-line : PDF.

Tese (Doutorado) – Universidade Federal do Paraná, Setor de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Recursos Hídricos e Ambiental.

Orientador: Prof. Dr. Cristóvão V. S. Fernandes.

Coorientador: Prof. Dr. Júlio César R. de Azevedo.

Coorientador: Prof. Dr. Eloy Kaviski.

1. Recursos hídricos. 2. Bacia hidrográfica. 3. Matéria orgânica. 4. Poluição das águas. I. Fernandes, Cristóvão V. S. II. Azevedo, Júlio César R. de. III. Kaviski, Eloy. IV. Universidade Federal do Paraná. Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Recursos Hídricos e Ambiental. IV. Título.

Bibliotecário: Nilson Carlos Vieira Júnior CRB-9/1797

TERMO DE APROVAÇÃO

Os membros da Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação ENGENHARIA DE RECURSOS HÍDRICOS E AMBIENTAL da Universidade Federal do Paraná foram convocados para realizar a arguição da tese de Doutorado de **JULIANA LEITHOLD** intitulada: **Modelo para Estimativa de Potencial Poluidor de Matéria Orgânica em Rios a partir da Cobertura do Solo da Bacia Hidrográfica**, sob orientação do Prof. Dr. CRISTOVÃO VICENTE SCAPULATEMPO FERNANDES, 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 doutora 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, 03 de Agosto de 2022.

Assinatura Eletrônica
11/08/2022 17:31:46.0
CRISTOVÃO VICENTE SCAPULATEMPO FERNANDES
Presidente da Banca Examinadora

Assinatura Eletrônica
17/08/2022 17:46:12.0
MONICA FERREIRA DO AMARAL PORTO
Avaliador Externo (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ)

Assinatura Eletrônica
04/08/2022 15:23:16.0
MICHAEL MANNICH
Avaliador Externo (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ)

Assinatura Eletrônica
04/08/2022 16:09:35.0
PATRICIO GUILLERMO PERALTA ZAMORA
Avaliador Externo (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ)

Assinatura Eletrônica
06/08/2022 16:27:43.0
JORGE ANTONIO SILVA CENTENO
Avaliador Interno (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ)

Documento assinado eletronicamente de acordo com o disposto na legislação federal Decreto 8539 de 08 de outubro de 2015.
Gerado e autenticado pelo SIGA-UFPR, com a seguinte identificação única: 212597
Para autenticar este documento/assinatura, acesse https://www.prppg.ufpr.br/siga/visitante/autenticacaoassinaturas.jsp
e insira o codigo 212597

Dedico esta tese aos meus filhos, Eduarda e Fernando, pois eles são a maior realização da minha vida.

AGRADECIMENTOS

Incialmente gostaria de agradecer ao meu orientador, Prof. Cristóvão Fernandes, por todo o apoio e incentivo e por acreditar em mim e no meu trabalho, mas também por sua compreensão comigo nos momentos difíceis em que a tese não pôde ser minha prioridade. E agradeço também à Vanessa por ajudá-lo a me entender nos momentos em que ele não conseguiu.

Aos meus coorientadores Prof. Júlio Azevedo e Eloy Kaviski pelas contribuições ao longo do doutorado.

Aos membros da banca pelas contribuições realizadas para a melhoria dessa tese.

Aos meus pais, Ângelo e Silmara, pelos ensinamentos, por sempre me incentivarem a ser uma pessoa curiosa e a nunca esperar respostas prontas sobre nada.

Aos meus irmãos, Alfredo, Elisa e Darci, e à minha cunhada Caroline, por serem pessoas especiais em minha vida.

À minha família, em especial à minha mãe, pela ajuda com meus pequenos durante a quarentena, pois escrever uma tese com duas crianças em volta mostrou-se uma tarefa hercúlea.

A todos os colegas e amigos que cultivei nesses anos no PPGERHA. Em especial, àqueles que me incentivaram nesses últimos anos a continuar e que estiveram junto comigo nos momentos bons e ruins: Ellen, Mariele, Bruna, Carol, Vic, Karol, Ricardo, Sabrina, Cinthia, Mizu, Alex, Jean, David e tantos outros que fica até difícil citar. Vocês tornaram esta caminhada mais leve e divertida e estarão sempre em meu coração.

À Gabriela, que desde o início do mestrado esteve ao meu lado enfrentando todos os perrengues que apareceram. Você foi e é uma pessoa especial na minha vida.

À Juzinha (e Thi), Michel e Taiane, vocês foram muito importantes nesse processo, principalmente durante a pandemia que foi um período tão difícil. Agora eu que estarei ao lado de vocês e em breve seremos todos doutores!

Aos colegas e amigos da Agepar que, mesmo nesse pouco tempo, me apoiaram para que eu conseguisse chegar ao fim do doutorado.

À Carol e à Lu pelo auxílio no lab, não haveria tese sem vocês!

À Heloise por me ajudar a retornar para a vida acadêmica.

À CAPES e à fundação Cristóvão pelo auxílio financeiro.

A todo aqueles que me incentivaram, ajudaram, escutaram ou fizeram café nos momentos em que precisei.

À Katia e à Dra. Joseane por me ajudarem a ter esperanças de dias de Sol quando tudo parecia nublado.

Por último, como já virou rotina, meu agradecimento especial àquele que me acompanhou nos últimos 18 anos, que esteve presente durante o TCC, o mestrado e o doutorado, me amando, apoiando, incentivando, aguentando, enxugando minhas lágrimas e fazendo rir. Obrigada Will, meu amor, pela sua presença constante em minha vida, pela linda família que nós criamos e por estar ao meu lado ao longo de toda essa jornada doida, cheia de altos e baixos, que é a nossa vida. Nunca foi ou será fácil, mas nós sempre daremos um jeito. Eu te amo!

RESUMO

O modelo de Contribuição de Poluentes pela Cobertura do Solo (CPCS) objetiva estimar a poluição hídrica a partir da cobertura do solo da bacia hidrográfica obtida pela classificação de imagens de satélite. O modelo CPCS define que cada cobertura produz uma carga específica de poluente por unidade de área, denominada Índice de Contribuição de Poluentes (ICP), que sofre degradação e/ou retenção até chegar ao rio. Tal decaimento pode ser representado por um peso obtido a partir de uma função núcleo, como, por exemplo, uma Gaussiana, que determina que tal peso é menor quanto maior for a distância entre o centroide da feição geradora, ou do ponto de lançamento, e o rio. Além do tipo de função utilizada, outro parâmetro que determina a sua forma é a largura de banda b. Quanto maior o valor de b, menor o decaimento, e vice-versa. Assim, o somatório das cargas difusas e pontuais multiplicadas pelo peso é equivalente à carga de poluente no rio. A matéria orgânica (MO) foi o poluente escolhido para definição do modelo CPCS. Todavia, devido à complexidade de sua composição, incialmente foi necessário separar a MO em fração lábil (MOL) e refratária (MOR), visto que cada uma possui características de geração (ICP) e decaimento (b) diferentes. A partir da absorbância específica da MO em 254 nm, ou $SUVA_{254}$, pode ser obtido o seu percentual de aromaticidade, que é relacionado à sua refratariedade. Desta forma, a partir do $SUVA_{254}$ foram obtidos os percentuais de MOR e, consequentemente, MOL de cada amostra. O modelo foi aplicado à bacia do Rio Barigüi, sendo realizadas cinco coletas em 12 pontos ao longo do rio. A cobertura do solo em datas próximas às coletas foi obtida a partir da classificação supervisionada seguida de reclassificação manual de imagens Sentinel-2. Foram analisados parâmetros de qualidade da água, sendo o carbono orgânico dissolvido (COD) e a absorbância em UV-visível, além das demandas química e biológica de oxigênio (DQO e DBO), oxigênio dissolvido (OD) e frações de nitrogênio e fósforo. Os dados de COD foram utilizados na quantificação da MO, enquanto os demais parâmetros foram correlacionados à MOL, indicando que o método de separação foi adequado ao seu propósito. O modelo CPCS foi rodado em linguagem Python para as cargas de MOL e a cobertura de solo nas primeiras quatro coletas, resultando em diferentes conjuntos de ICP e b conforme os processamentos realizados (devido às diferenças de ocupação, a bacia foi dividida em três partes de quatro pontos cada). Os valores foram avaliados e aplicados na quinta coleta para validação do modelo, verificando-se que a sazonalidade possui grande influência nos valores de ICP e a forma da bacia nos valores de b, atingindo como melhor resultado um erro médio de 52% na estimativa de carga de MOL, sendo verificados problemas principalmente, nos locais de lançamentos pontuais, demonstrando a adequabilidade do modelo CPCS para a gestão integrada de recursos hídricos e planejamento de uso do solo e sua utilização como indicador do potencial de poluição de rios por matéria orgânica.

Palavras-chave: Poluição hídrica. Matéria orgânica. Imagens de satélite. Absorbância. Cobertura do solo.

ABSTRACT

The Land Use Pollutant Contribution (LUPC) model aims to estimate water pollution from the watershed land use obtained by satellite images classification. The LUPC model defines that each land use produces a specific pollutant load per unit area, called Pollutant Standard Index (PSI), which undergoes degradation and/or retention until it reaches the river. This decay can be represented by a weight obtained from a Kernel function, such as a Gaussian, which determines that when this weight is lower the greater the distance between the centroid of the generating feature, or the release point, and the river. Besides the type of function used, another parameter that determines its shape is the bandwidth b. The larger the value of b, the smaller the decay, and vice-versa. Thus, the sum of the diffuse and point loads multiplied by the weight is equivalent to the pollutant load in the river. Organic matter (OM) was the pollutant chosen for the definition of the CPCS model. However, due to the complexity of its composition, it was initially necessary to separate the OM into labile (LOM) and refractory (ROM) fractions since each has different generation (PSI) and decay (b) characteristics. From the specific ultraviolet absorbances of OM at 254 nm, or SUVA254, the aromaticity percentage can be obtained, which is related to its refractivity. Thus, from SUVA254 the ROM percentages and, consequently, LOM percentages of each sample were obtained. The model was applied to the Barigüi River basin, and five samples were collected at 12 points along the river. The land use on dates close to the monitoring campaigns was obtained from supervised classification followed by manual reclassification of Sentinel-2 satellite images. Water quality parameters were analyzed, being dissolved organic carbon (DOC) and UV-visible absorbance, in addition to chemical and biological oxygen demand (COD and BOD), dissolved oxygen (DO), and nitrogen and phosphorus fractions. The DOC data were used in the quantification of OM, while the other parameters were correlated to LOM, indicating that the separation method was fit for purpose. The LUPC model was developed in Python language for LOM loads and land use data in the first four campaigns, resulting in different sets of PSI and b according to the processing performed (due to differences in land cover, the basin was divided into three parts of four points each). The values were evaluated and applied in the fifth campaign for model validation, verifying that seasonality has a great influence on PSI values and the basin shape on b values, reaching as best result an average error of 52% in the estimation of LOM load, being verified problems mainly in the places of point releases, demonstrating the suitability of the LUPC model for the integrated management of water resources and land use planning and its use as an indicator of the potential pollution of rivers by OM.

Keywords: Water pollution. Organic matter. Satellite images. Absorbance. Land cover.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 – CONTRIBUIÇÃO DE COMPOSTOS GERADOS PELA COBERTURA DO SOLO PARA OS CORPOS HÍDRICOS 32
FIGURA 2 – MODELO CPCS CONCEITUAL PARA UMA BACIA HIDROGRÁFICA ... 36
FIGURA 3 – BACIA HIPOTÉTICA SIMPLIFICADA 40
FIGURA 4 – DISTRIBUIÇÃO DOS VALORES ALEATÓRIOS DE *ICP V* E *ICP C* 44
FIGURA 5 – DISTRIBUIÇÃO DOS VALORES DE *B* ENCONTRADOS 44
FIGURA 6 – DISTRIBUIÇÃO DOS VALORES DE *B* ENCONTRADOS (LIMITADO ATÉ 10) 45
FIGURA 7 – DISTRIBUIÇÃO DOS VALORES DE CARGA EM P1 ESTIMADOS 45
FIGURA 8 – DISTRIBUIÇÃO DOS VALORES DE ERROS ENCONTRADOS 46
FIGURA 9 – FLUXOGRAMA DA PROPOSIÇÃO E VALIDAÇÃO DO MODELO CPCS 48
FIGURA 10 – LOCALIZAÇÃO DA BACIA DO RIO BARIGUI 49
FIGURA 11 – SOLOS DA BACIA DO RIO BARIGUI 50
FIGURA 12 – PONTOS DE MONITORAMENTO E LOCALIZAÇÃO DAS ETES NO RIO BARIGUI 52
FIGURA 13 – TEMPERATURA E PRECIPITAÇÃO NAS DATAS DAS COLETAS DE AMOSTRA 53
FIGURA 14 – IMAGENS DE SATÉLITE DA BACIA DO RIO BARIGUI (COMPOSIÇÃO COR VERDADEIRA) 61
FIGURA 15 – COBERTURA DO SOLO DA BACIA DO RIO BARIGUI OBTIDAS PELA CLASSIFICAÇÃO SUPERVISIONADA DAS IMAGENS DE SATÉLITE . 62
FIGURA 16 – COMPARAÇÃO ENTRE AS IMAGENS SENTINEL E GOOGLE EARTH 63
FIGURA 17 – EXEMPLO DA RECLASSIFICAÇÃO DAS IMAGENS 64
FIGURA 18 – COBERTURA DO SOLO APÓS A RECLASSIFICAÇÃO 65
FIGURA 19 – FLUXOGRAMA PARA OBTENÇÃO DA COBERTURA DO SOLO 66
FIGURA 20 – PONTOS DE AMOSTRAGEM E DE LANÇAMENTOS PONTUAIS NO RIO BARIGUI 70
FIGURA 21 – DIVISÃO DE SUB-BACIAS 72

FIGURA 22 – RESULTADOS DA CONCENTRAÇÃO DE DBO 75
FIGURA 23 – RESULTADOS DA CONBCENTRAÇÃO DE DQO 75
FIGURA 24 – RESULTADOS DA CONCENTRAÇÃO DE COD 75
FIGURA 25 – RESULTADOS DE CONCENTRAÇÃO DE OD 76
FIGURA 26 – RESULTADOS DE CONCENTRAÇÃO DE NITROGÊNIO TOTAL 77
FIGURA 27 – RESULTADOS DE CONCENTRAÇÃO DE NITROGÊNIO AMONIACAL 78
FIGURA 28 – RESULTADOS DE CONCENTRAÇÃO DE NITROGÊNIO ORGÂNICO .. 78
FIGURA 29 – RESULTADOS DE CONCENTRAÇÃO DE NITRITO 78
FIGURA 30 – RESULTADOS DE CONCENTRAÇÃO DE NITRATO 79
FIGURA 31 – RESULTADOS DE CONCENTRAÇÃO DE FÓSFORO TOTAL 80
FIGURA 32 – RESULTADOS DE CONCENTRAÇÃO DE ORTOFOSFATO 80
FIGURA 33 – RESULTADOS DE CONCENTRAÇÃO DE FÓSFORO DISSOLVIDO 80
FIGURA 34 – RESULTADOS DE CONCENTRAÇÃO DE FÓSFORO PARTICULADO . 81
FIGURA 35 – RESULTADOS DA CARGA DE MATÉRIA ORGÂNICA REFRATÁRIA . 87
FIGURA 36 – RESULTADOS DA CARGA DE MATÉRIA ORGÂNICA LÁBIL 87
FIGURA 37 – DIFERENÇAS ENTRE O SOLO EXPOSTO NA REGIIÃO NORTE (ESQUERDA) E SUL (DIREITA) DA BACIA 100
FIGURA 38 – CARGA MEDIDA E ESTIMADA PELO MODELO E O ERRO ABSOLUTO ASSOCIADO – *ICP* E *B* MÉDIOS 102
FIGURA 39 – ERRO RELATIVO - *ICP* E *B* MÉDIOS 102
FIGURA 40 – CARGA MEDIDA E ESTIMADA PELO MODELO E O ERRO ABSOLUTO ASSOCIADO PARA *ICP* E *B* DE OUTONO 104
FIGURA 41 – ERRO RELATIVO PARA *ICP* E *B* DE OUTONO 104
FIGURA 42 – CARGA MEDIDA E ESTIMADA PELO MODELO E O ERRO ABSOLUTO ASSOCIADO PARA *ICP* E *B* POR SUB-BACIA 105
FIGURA 43 – ERRO RELATIVO PARA *ICP* E *B* POR SUB-BACIA 106
FIGURA 44 – CARGA MEDIDA E ESTIMADA PELO MODELO E O ERRO ABSOLUTO ASSOCIADO PARA *ICP* MÉDIOS E DE *B* POR SUB-BACIA 107
FIGURA 45 – ERRO RELATIVO PARA *ICP* MÉDIOS E DE *B* POR SUB-BACIA 108

FIGURA 46 – CARGA MEDIDA E ESTIMADA PELO MODELO E O ERRO ABSOLUTO ASSOCIADO PARA *ICP* DE OUTONO E *B* POR SUB-BACIA 109
FIGURA 47 – ERRO RELATIVO PARA *ICP* DE OUTONO E DE *B* POR SUB-BACIA. 109
FIGURA 48 – CARGA MEDIDA E ESTIMADA PELO MODELO E O ERRO ABSOLUTO ASSOCIADO PARA *ICP* E *B* DE OUTONO POR SUB-BACIA 111
FIGURA 49 – ERRO RELATIVO PARA *ICP* E *B* DE OUTONO POR SUB-BACIA 111

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 – RESULTADOS OBTIDOS PARA A BACIA HIPOTÉTICA.....41

TABELA 2 – RESULTADOS COM MENOR ERRO DO PROGRAMA CPCS PRELIMINAR 46

TABELA 3 – TEMPERATURA E PRECIPITAÇÃO NAS 36H PRECEDENTES ÀS COLETAS.....54

TABELA 4 – LEITURA DA RÉGUA EM P2 NO MOMENTO DA COLETA.....54

TABELA 5 – VAZÕES ESTIMADAS PARA OS PONTOS DE MONITORAMENTO 55

TABELA 6 – LANÇAMENTOS PONTUAIS DE EFLUENTES DOMÉSTICOS E INDUSTRIAIS QUE POSSUEM OUTORGA NO RIO BARIGUI 69

TABELA 7 – SEPARAÇÃO DAS FRAÇÕES DE MATÉRIA ORGÂNICA PARA A COLETA C1 82

TABELA 8 – SEPARAÇÃO DAS FRAÇÕES DE MATÉRIA ORGÂNICA PARA A COLETA C2 83

TABELA 9 – SEPARAÇÃO DAS FRAÇÕES DE MATÉRIA ORGÂNICA PARA A COLETA C3 84

TABELA 10 – SEPARAÇÃO DAS FRAÇÕES DE MATÉRIA ORGÂNICA PARA A COLETA C4 85

TABELA 11 – SEPARAÇÃO DAS FRAÇÕES DE MATÉRIA ORGÂNICA PARA A COLETA C5 86

TABELA 12 – MATRIZ DE COEFICIENTES DE CORRELAÇÃO ENTRE OS PARÂMETROS DE QUALIDADE ANALISADOS.....88

TABELA 13 – MATRIZ DE COEFICIENTES DE CORRELAÇÕES ENTRE OS PARÂMETROS DE QUALIDADE ANALISADOS NA COLETA C1 90

TABELA 14 – MATRIZ DE COEFICIENTES DE CORRELAÇÕES ENTRE OS PARÂMETROS DE QUALIDADE ANALISADOS NA COLETA C2 91

TABELA 15 – MATRIZ DE COEFICIENTES DE CORRELAÇÕES ENTRE OS PARÂMETROS DE QUALIDADE ANALISADOS NA COLETA C3 92

TABELA 16 – MATRIZ DE COEFICIENTES DE CORRELAÇÕES ENTRE OS PARÂMETROS DE QUALIDADE ANALISADOS NA COLETA C4 93

TABELA 17 – MATRIZ DE COEFICIENTES DE CORRELAÇÕES ENTRE OS PARÂMETROS DE QUALIDADE ANALISADOS NA COLETA C5 94
TABELA 18 – RESULTADOS DOS PROCESSAMENTOS DO PROGRAMA CPCS PARA DEFINIÇÃO DOS VALORES DE ICP E LARGURA DE BANDA *B*..... 96
TABELA 19 – VALORES MÉDIOS DE ICP E *B* POR COLETA REALIZADA..... 97
TABELA 20 – VALORES MÉDIOS DE ICP E *B* POR SUB-BACIA EM ESTUDO 99
TABELA 21 – VALORES DE *ICP* E *B* MÉDIOS 101
TABELA 22 – RESULTADO DO MODELO PARA *ICP* E *B* MÉDIOS 102
TABELA 23 – VALORES DE ICP E *B* PARA A BACIA TODA DURANTE O OUTONO 103
TABELA 24 – RESULTADOS DO MODELO PARA *ICP* E *B* DE OUTONO 103
TABELA 25 – VALORES DE *ICP* E *B* POR SUB-BACIA 105
TABELA 26 – RESULTADOS DO MODELO PARA *ICP* E *B* POR SUB-BACIA 105
TABELA 27 – VALORES DE *ICP* MÉDIOS E DE *B* POR SUB-BACIA 107
TABELA 28 – RESULTADOS DO MODELO PARA *ICPS* MÉDIOS E *B* POR SUB-BACIA 107
TABELA 29 – VALORES DE *ICP* DE OUTONO E DE *B* POR SUB-BACIA 108
TABELA 30 – RESULTADOS DO MODELO PARA *ICPS* DE OUTONO E *B* POR SUB-BACIA 109
TABELA 31 – VALORES DE *ICP* E *B* DE OUTONO POR SUB-BACIA..... 110
TABELA 32 – RESULTADOS DO MODELO PARA *ICPS* E *B* DE OUTONO E POR SUB-BACIA 110

LISTA DE QUADROS

QUADRO 1 – CARACTERÍSTICAS DA ETES COM LANÇAMENTO NO RIO BARIGUI 51
QUADRO 2 – MÉTODOS DE DETERMINAÇÃO DOS PARÂMETROS ANALISADOS 59

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

A_{285}/COD	– Razão entre Absorbância em 285 nm e Carbono Orgânico Dissolvido
ag	– Área Agrícola
al	– Área Alagadiça
ANA	– Agência Nacional de Águas e Saneamento Básico
ar	– Vegetação Arbórea
b	– Largura de Banda da Função Núcleo
CIC	– Cidade Industrial de Curitiba
COD	– Carbono Orgânico Dissolvido
CPCS	– Contribuição de Poluentes pela Cobertura do Solo
Cx	– Coleta x
DBO	– Demanda Bioquímica de Oxigênio
DQO	– Demanda Química de Oxigênio
ETE	– Estação de Tratamento de Esgoto
Pi	– Ponto de Interesse
IAT	– Instituto Água e Terra
ICP	– Índice de Contribuição de poluentes
ind	– Área Industrial
IPARDES	– Instituto Paranaense de Desenvolvimento Econômico e Social
j	– feição geradora
MO	– Matéria Orgânica
MOL	– Matéria Orgânica Lábil
MOR	– Matéria Orgânica Refratária
OD	– Oxigênio Dissolvido
ra	– Vegetação Rasteira
RMC	– Região Metropolitana de Curitiba
SANEPAR	– Companhia de Saneamento do Paraná
SBx	– Sub-bacia do Barigui x
se	– Solo Exposto
si	– Silvicultura
SEMA	– Secretaria de Meio Ambiente
$SUVA_{254}$	– Absortividade Ultravioleta-Visível Específica em 254 nm normalizada pelo COD
ua	– Urbano de Alta Densidade
ub	– Urbano de Baixa Densidade

um	– Urbano de Média Densidade
UV	– Ultravioleta
w_{ij}	– Peso da Função Núcleo
wa	– Água

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO 19

1.1 HIPÓTESES 22

1.2 OBJETIVOS 23

1.3 EVIDÊNCIAS DE INTERESSE 23

1.4 ESTRUTURA DO DOCUMENTO 24

2 RELAÇÃO ENTRE COBERTURA DO SOLO E MATÉRIA ORGÂNICA AQUÁTICA NO PLANEJAMENTO E GESTÃO DE RECURSOS HÍDRICOS . 25

2.1 INFLUÊNCIA DA COBERTURA DO SOLO NOS PARÂMETROS DE QUALIDADE DA ÁGUA 26

2.2 MODELANDO A RELAÇÃO ENTRE A COBERTURA DO SOLO E A QUALIDADE DA ÁGUA 28

2.3 COBERTURA DO SOLO DE BACIAS HIDROGRÁFICAS E O PLANEJAMENTO E GESTÃO DE RECURSOS HÍDRICOS 30

2.4 SÍNTESE DO CAPÍTULO 31

3 PROPOSIÇÃO DE MODELO DE ESTIMAÇÃO DE POLUENTES EM CORPOS D'ÁGUA COM BASE NA OCUPAÇÃO DO SOLO DA SUA ÁREA DE DRENAGEM 32

3.1 O MODELO CPCS 34

3.2 DINÂMICA DA MATÉRIA ORGÂNICA 37

3.3 APLICABILIDADE DO MODELO CPCS PARA UM CASO HIPOTÉTICO 40

3.4 PROGRAMA CPCS VERSÃO SIMPLIFICADA 41

3.5 SÍNTESE DO CAPÍTULO 47

4 APLICAÇÃO DO MODELO CPCS A UM CASO REAL 49

4.1 ÁREA DE ESTUDO 49

4.2 VAZÕES NOS PONTOS DE MONITORAMENTO 54

4.3 PARÂMETROS ANALISADOS 55

4.4 COBERTURA DO SOLO 59
4.5 LANÇAMENTOS PONTUAIS 66
4.6 PROGRAMA CPCS 71
4.7 SÍNTESE DO CAPÍTULO 73
5 QUALIDADE DA ÁGUA E O MODELO CPCS 74
5.1 PARÂMETROS DE POLUIÇÃO HÍDRICA 74
5.1.1 Indicadores de Matéria Orgânica e Oxigênio Dissolvido 74
5.1.2 Nitrogênio 77
5.1.3 Fósforo 80
5.2 SEPARAÇÃO DAS FRAÇÕES DA MATÉRIA ORGÂNICA 81
5.3 RESULTADOS DO MODELO CPCS PARA A BACIA DO RIO BARIGUI 95
5.4 VALIDAÇÃO DO MODELO CPCS 101
5.4.1 Valores de *ICP* e *b* médios para todos os dados 101
5.4.2 Valores de *ICP* e *b* médios para toda a bacia na coleta de outono 103
5.4.3 Valores de *ICP* e *b* médios entre coletas por sub-bacia 104
5.4.4 Valores de *ICP* médios para toda a bacia e *b* de cada sub-bacia 106
5.4.5 Valores de *ICPs* de outono para toda a bacia e de *b* por sub-bacia 108
5.4.6 Valores de *ICP* e *b* de outono e por sub-bacia 110
5.5 SÍNTESE DO CAPÍTULO 111
6 CONSIDERAÇÕES FINAIS 113
REFERÊNCIAS 117
APÊNDICE A - QUADRO SÍNTESE DA REVISÃO BIBLIOGRÁFICA 127
APÊNDICE B – PROGRAMA CPCS VERSÃO SIMPLIFICADA 164
APÊNDICE C – ARTIGO SUBMETIDO "WATER QUALITY ASSESSMENT FOR ORGANIC MATTER LOAD IN URBAN RIVERS CONSIDERING LAND USE DYNAMICS" 172
APÊNDICE D – PROGRAMA CPCS 195

APÊNDICE E – RESULTADOS DOS PARÂMETROS DE QUALIDADE DA ÁGUA 201

APÊNDICE F – ARTIGO XXIII SBRH 204

APÊNDICE G – ARTIGO REGA 215

APÊNDICE H – ARTIGO XXIV SBRH 228

1 INTRODUÇÃO

Essencialmente, todos os modelos estão errados,
mas alguns são úteis.

George E. P. Box (1919-2013)
Estatístico, Reino Unido

O monitoramento da qualidade da água é de fundamental importância para as políticas públicas que visam a garantia de um meio ambiente equilibrado. Porém, isso implica em um alto custo devido à necessidade de campanhas de coleta de amostras e de diferentes análises laboratoriais, consumindo tempo e recursos humanos e financeiros. Tais fatores podem prejudicar o acompanhamento da qualidade da água em regiões subdesenvolvidas ou em desenvolvimento, como é o caso do Brasil.

O monitoramento de qualidade da água é sempre um desafio, em especial quando se analisam diversos parâmetros (Quadro A1 do Apêndice A – Síntese da Revisão Bibliográfica). Entre os mais comumente estudados estão pH, temperatura da água, condutividade elétrica, nutrientes, oxigênio dissolvido, matéria orgânica, metais, entre outros. Cada parâmetro possui diferentes dificuldades em sua determinação, seja pelo custo de aquisição e manutenção de equipamentos, insumos onerosos e/ou de difícil acesso, processos demorados de determinação, diferentes métodos de quantificação que prejudicam a comparação de dados, além de grandes incertezas associadas (AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION; AMERICAN WATER WORKS ASSOCIATION; WATER ENVIRONMENT FEDERATION, 1999)

As estratégias de monitoramento também apresentam grande variabilidade, podendo ser realizado de forma pontual ou contínua, durante pequenos períodos, com foco em objetivos mais específicos, ou a longo prazo, como nos casos de acompanhamento governamental, por exemplo. A distribuição espacial das coletas também é muito variável, havendo estudos em pequenas e grandes áreas, com poucos ou muitos pontos de amostragem. A forma de monitoramento, assim como os parâmetros analisados, depende não apenas do objetivo principal de cada estudo, mas também da disponibilidade financeira e de pessoal de cada órgão ou instituição que o realiza.

Em situações de limitações orçamentárias, ou na presença de dificuldades de execução de coletas ou análises laboratoriais, a utilização de modelos de estimação de parâmetros de qualidade da água pode impactar positivamente o planejamento e a gestão de recursos hídricos, visando a substituição, ao menos parcial, ou a complementação do monitoramento tradicional. Outro fator que modelos podem auxiliar é a otimização das ações de despoluição, visto que é

possível verificar os melhores locais de instalação de projetos de melhoria, como obras de saneamento, por exemplo.

Para garantir a melhor reprodutibilidade da complexidade ambiental a configuração de um modelo de estimação deve abranger contribuições pontuais, como o lançamento de efluentes, e processos difusos que impactem a qualidade da água, como a impermeabilização do solo e o consequente carreamento de resíduos sólidos e sedimentos para o interior de corpos hídricos, a utilização de defensivos agrícolas e fertilizantes em áreas rurais, além do despejo irregular de efluentes domésticos e industriais no sistema de drenagem, os quais são fontes de poluição difusa que nem sempre são avaliados adequadamente devido à grande dificuldade de estimação de tais fontes.

Assim, visando a determinação de fontes potenciais de poluição hídrica difusa em uma bacia hidrográfica propõe-se um modelo elaborado com base na cobertura do solo, incluindo as paisagens naturais e atividades antrópicas desenvolvidas, considerando que cada tipo de cobertura irá contribuir parcialmente com compostos poluentes. Isto porque, ao realizar o monitoramento tradicional, além das dificuldades já citadas, há chance de não se obter amostras significativas que contemplem a situação geral da qualidade dos corpos d'água, como pela contaminação ou perda de amostras, presença de *outliers* devido a lançamentos de efluentes pontuais não recorrentes, diluição de compostos devido a chuvas intensas, entre outros.

Além disso, o monitoramento pontual das condições hídricas em poucas seções dos corpos d'água não avalia em quais áreas da bacia ações de mitigação ou despoluição serão mais eficazes ou qual a origem da poluição.

A inspiração para a definição do modelo proposto foi obtida na experiência de estudos hidrológicos, nos quais se utilizam diversos modelos chuva-vazão, como é o caso do método Curva-Número do *Soil Conservation Service* (CN-SCS), o qual determina a capacidade de escoamento da precipitação em uma bacia hidrográfica a partir do tipo e da cobertura do solo (MISHRA *et al.*, 2003). Tal como no modelo hidrológico, ou ao menos em sua simplificação descrita em Ragan e Jackson (1980), a cobertura do solo pode ser classificada a partir de imagens de satélite, aplicando-se ferramentas de Sistemas de Informação Geográfica (SIG) e sensoriamento remoto.

O modelo proposto tem como ideia central determinar a carga média de um determinado poluente gerada em cada tipo de paisagem ou atividade da bacia hidrográfica e estimar qual a parcela desta carga chega ao rio, levando em consideração sua degradação ou retenção durante o trajeto percorrido.

Nesse sentido, a Regressão Geograficamente Ponderada (RPG) apresenta semelhança ao modelo proposto. Na RPG, forma geral da regressão linear, há incorporação da variabilidade espacial dos dados a partir da atribuição de pesos (inversamente proporcionais à distância entre os pontos) aos coeficientes angular e linear obtidos por uma função núcleo (ou função *Kernel*). Tal função pode variar entre diversas composições, sendo as mais comuns as funções Gaussiana, biquadrada ou exponencial simples (ALMEIDA, 2012)

A forma de proposição do modelo permite a sua adaptação e aplicação a uma série de poluentes. No entanto, para o seu desenvolvimento inicial, o modelo será utilizado para estimar a carga de matéria orgânica (MO), haja vista a sua abundância em diversas fontes naturais e antrópicas, sendo sua fase lábil muito presente em efluentes domésticos, enquanto sua fração refratária é geralmente natural. Porém, há parcelas naturais de MO aquática lábil, como aquela proveniente da produção primária (degradação de algas ou excrementos de seres aquáticos, por exemplo), assim como a MO refratária pode ser originada em fontes antrópicas (efluentes e resíduos industriais) (CARSTEA, 2012; GUO *et al.*, 2011; ZUMSTEIN; BUFFLE, 1989).

Desta forma, o modelo de estimação de MO aquática deve ser aplicado separadamente para cada uma dessas frações, pois cada atividade realizada ou paisagem de uma bacia hidrográfica irá produzir MO lábil e refratária em diferentes proporções. Além disso, o seu comportamento ao longo da bacia é diferenciado, sendo a fração lábil muito mais suscetível à degradação ao longo do rio que a fração refratária e tal efeito deve ser considerado.

Os métodos tradicionais para a determinação das frações da MO, tanto em estudos acadêmicos, quanto nas legislações ambientais, são na verdade métodos indiretos que avaliam o oxigênio consumido para sua degradação, no caso, Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO) e Demanda Química de Oxigênio (DQO). A DBO determina a fração da matéria orgânica mais lábil e suscetível à degradação microbiana, enquanto a DQO inclui também parte da fração refratária. A razão entre DBO e DQO muitas vezes é utilizada para avaliar a maior ou menor labilidade da MO em uma amostra (JOUANNEAU et al., 2014; HU; GRASSO, 2005).

Ambos os métodos apresentam desvantagens, como devido à presença de diversos interferentes nas análises, alta taxa de incerteza nos resultados da DBO (20% aceitáveis de acordo com o *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, podendo chegar a 50% de acordo com estudo de Kumar e Kumar, 2005), ou produção de resíduos perigosos no caso da DQO (AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION AMERICAN WATER WORKS ASSOCIATION WATER ENVIRONMENT FEDERATION, 1999).

Em contrapartida, a análise do Carbono Orgânico é um método direto da medição dos átomos de carbono presentes em moléculas orgânicas contidas em uma amostra. Sua

concentração é obtida a partir da sua oxidação e transformação em dióxido de carbono (CO_2), o qual é mensurado e correlacionado com a concentração de carbono orgânico. No entanto, apesar de contabilizar a maior parte da MO, este não é um método tão presente na legislação ou no monitoramento habitual de qualidade da água, além de não apresentar qualquer distinção entre as frações lábil e refratária (VISCO; CAMPANELLA; NOBILI, 2005).

Neste sentido, outras análises complementares podem ser utilizadas para separação dessas frações. Entre elas, as espectroscopias de fluorescência e absorbância em ultravioleta-visível (UV-Visível) têm sido muito estudadas, tanto de forma qualitativa, quanto quantitativa para determinar a separação das frações lábil e refratária da MO. Porém, ainda não se conhece uma forma bem aceita para esta separação quantitativa, principalmente porque parte destes estudos tentam quantificar a parte lábil da MO, a qual não possui uma resposta tão adequada à absorção e fluorescência da luz UV-visível quanto a porção refratária, buscando, em geral, utilizar a fluorescência como uma substituta à análise de DBO. Assim, focar a quantificação da parte refratária e obter a fração lábil a partir da diferença entre o total e a fração refratária é uma alternativa para diferenciar as duas frações (AHMAD; REYNOLDS, 1999; HUDSON *et al.*, 2008; HUR; KONG, 2008).

Diante disso, o modelo proposto neste estudo foi desenvolvido para relacionar as cargas de MO geradas nas diferentes coberturas do solo de uma bacia hidrográfica com sua carga final no rio, visando a definição do potencial poluidor desta bacia, sendo denominado Modelo de Contribuição de Poluentes pela Cobertura do Solo (CPCS). A separação entre as frações lábil e refratária será obtida a partir das técnicas de análise de quantificação de carbono orgânico e a espectroscopia de UV-visível.

1.1 HIPÓTESES

Com base no exposto, as hipóteses que esta tese demonstra são as seguintes:

1. A carga total de um composto em um rio pode ser estimada de forma remota e a baixo custo a partir de modelo que considera que cada tipo de cobertura do solo gera uma determinada carga específica do referido composto por unidade de área, denominada Índice de Contribuição de Poluentes (ICP), a qual é carreada para o interior do curso d'água, sofrendo decaimento através de degradação e/ou deposição ao longo desse

trajeto, sendo que tal decaimento segue aproximadamente uma função núcleo, como, por exemplo, uma função Gaussiana.

2. A separação da Matéria Orgânica aquática entre suas frações lábil e refratária pode ser realizada a partir da espectroscopia de absorbância em ultravioleta-visível, haja vista que tal técnica fornece informações a respeito da estrutura molecular desse composto, especialmente quanto à aromaticidade das moléculas.

1.2 OBJETIVOS

O objetivo principal desta tese é a proposição de modelo de estimação de matéria orgânica em rios baseado na cobertura do solo, obtida a partir de imagens de satélite e sensoriamento remoto. Os objetivos específicos são:

- Avaliar a utilização da Espetroscopia de UV-visível na diferenciação e quantificação das frações lábil e refratária de MO;
- Definir um indicador de poluição por matéria orgânica, baseado na cobertura do solo (índice ICP) da bacia hidrográfica, que estima a carga gerada pelas atividades e paisagens existentes;
- Avaliar se uma função núcleo pode descrever o decaimento, seja por degradação ou deposição, que a matéria orgânica sofre entre seu ponto gerador e o ponto de interesse no rio;
- Avaliar o método proposto sob a ótica da gestão de recurso hídricos, visto que o modelo poderá substituir, ao menos em parte, o monitoramento da qualidade da água, além de permitir uma análise do impacto que medidas de despoluição irão causar.

1.3 EVIDÊNCIAS DE INTERESSE

O monitoramento da qualidade da água é uma ferramenta essencial do planejamento e gestão de recursos hídricos. Todavia, realizá-lo com a periodicidade necessária muitas vezes é um desafio, devido aos seus custos financeiros, de recursos humanos e de tempo. Assim, o modelo proposto nesse estudo busca a complementação ou, quando as dificuldades impedem a sua execução, até possivelmente a substituição do monitoramento tradicional a partir da

cobertura do solo da bacia hidrográfica obtida via imagens de satélite e utilização de Sistema de Informações Geográficas (SIG).

Neste sentido, Wang e Zhang (2018, p. 2) ratificaram a necessidade de mais estudos que busquem a integração entre as atividades desenvolvidas na bacia hidrográfica e a qualidade das águas, conforme segue: "*O uso de imagens de sensoriamento remoto juntamente com técnicas de análise espacial para investigar a influência do uso/cobertura do solo na poluição das águas superficiais tornou-se um tópico de pesquisa crítico*".

1.4 ESTRUTURA DO DOCUMENTO

A presente tese é composta por seis capítulos. O Capítulo 1 traz a introdução do assunto, os objetivos, as hipóteses e as evidências de interesse sobre o tema abordado. O Capítulo 2, por sua vez, a partir da tradução de artigo (LEITHOLD *et al*, 2019) apresentado no evento *7th NOM Specialist Conference*, traz a revisão bibliográfica a respeito dos modelos existentes que correlacionam a cobertura do solo da bacia hidrográfica à qualidade das suas águas.

O Capítulo 3 apresenta o modelo proposto e avalia sua aplicabilidade e características a partir da realização para uma bacia hidrográfica hipotética. Em seguida, o Capítulo 4 expõe os materiais e métodos necessários para a aplicação do modelo em uma bacia real, tendo como área de estudo a Bacia do Rio Barigui, afluente do Rio Iguaçu, no Paraná; os parâmetros de qualidade da água analisados, sendo a matéria orgânica o poluente a ser modelado; a forma de separação das frações de matéria orgânica; os lançamentos pontuais de poluentes; e o programa desenvolvido para aplicação do modelo.

O Capítulo 5 mostra os resultados obtidos de qualidade da água, da separação das frações de matéria orgânica e do modelo proposto. Por fim, o Capítulo 6 apresenta as conclusões da tese e as sugestões de trabalhos futuros visando a complementação e otimização do modelo aqui proposto.

2 RELAÇÃO ENTRE COBERTURA DO SOLO E MATÉRIA ORGÂNICA AQUÁTICA NO PLANEJAMENTO E GESTÃO DE RECURSOS HÍDRICOS

A água é tal qual a terra por onde ela atravessa.

Teofrasto (372 a.c. – 287 a.c.)
Filósofo, Grécia

A intensificação da degradação da qualidade da água é motivo de grande preocupação na atualidade. Assim, são necessários investimentos na busca pela recuperação desse recurso natural de alto valor ambiental e econômico. Dentre as principais fontes de poluição, a matéria orgânica (MO) é comum a muitos deles, por isso seu estudo tem grande potencial, tanto prático, quanto científico.

A MO ocorre naturalmente em muitos corpos d'água. É fonte energética da biota aquática, além de participar e controlar processos físicos e químicos em ambientes aquáticos, além de essencial para a manutenção do equilíbrio ecológico (CARSTEA, 2012; LEENHEER; CROUÉ, 2003).

A composição da MO aquática é bastante complexa, sendo composta por frações lábeis e refratárias, o que está intrinsecamente relacionado às suas fontes (LEENHEER; CROUÉ, 2003). A MO autóctone, ou aquagênica, é gerada no sistema aquático, derivada da excreção e decomposição de plâncton e macrófitas. Possui grande labilidade, sendo composta principalmente por proteínas, carboidratos e polissacarídeos (EVANS; MONTEITH; COOPER, 2005; WILKINSON; JOZ-ROLAND; BUFFLE, 1997). Já a MO alóctone, ou pedogênica, tem origem no solo e é transportada para os recursos hídricos. Possui maior refratabilidade sendo composta principalmente por substâncias húmicas (ZUMSTEIN; BUFFLE, 1989).

Entretanto, atividades antrópicas alteram o equilíbrio natural da MO por meio do lançamento de efluentes domésticos, comerciais e industriais em rios, lagos e oceanos, que geralmente contêm grandes concentrações de MO, tornando-se um importante indicador da qualidade da água (CARSTEA, 2012). A MO alóctone antrópica apresenta características lábeis como a MO autóctone (POUET et al., 2007), gerando um maior consumo de OD em sua degradação, com potencial dano ao ecossistema aquático.

Conforme mencionado, a MO pode ser utilizada como indicadora de qualidade da água. Assim, o conhecimento da composição da MO aquática pode contribuir para melhores estratégias para a implementação de ações de recuperação ambiental. Porém, o monitoramento constante com coletas em campo e análises laboratoriais tem alto custo (LI *et al.*, 2017),

principalmente em países emergentes como o Brasil. Além disso, quando há restrições financeiras é extremamente importante definir prioridades para o investimento em ações de recuperação ambiental.

Nesse sentido, a análise das condições de uso e cobertura do solo da bacia hidrográfica pode indicar os riscos de poluição a que estão sujeitos seus recursos hídricos, como a expansão de áreas antrópicas e seus impactos decorrentes de resíduos sólidos e geração de efluentes; redução de áreas florestadas e permeáveis; entre outros (GIRI; QIU, 2016; YU et al., 2013).

As ferramentas de sensoriamento remoto e Sistema de Informação Geográfica (SIG) são especialmente úteis para o monitoramento de riscos ambientais e de poluição, principalmente na atualidade devido à alta disponibilidade de potencial computacional e dados livres (LI *et al.*, 2017). Nos últimos 30 anos, houve grandes mudanças na cobertura do solo e foram desenvolvidos modelos de previsão que se mostraram muito úteis em políticas públicas (WANG *et al.*, 2018), incluindo planejamento e gestão de recursos hídricos. Muitos estudos utilizam-se de ferramentas SIG para avaliar as condições atuais e tendências na alteração de parâmetros de qualidade da água devido à sua utilidade na extração de informações de dados espaciais disponíveis, o que é muito útil para tomadores de decisão (MIR; PIRI; KISI, 2017).

Dessa forma, apresenta-se a seguir uma revisão de como a relação entre a MO aquática e a cobertura do solo das bacias hidrográficas tem sido analisada por diferentes autores e aborda novas estratégias no planejamento e gestão dos recursos hídricos.

2.1 INFLUÊNCIA DA COBERTURA DO SOLO NOS PARÂMETROS DE QUALIDADE DA ÁGUA

O monitoramento da qualidade da água por meio de análises de parâmetros físicos, químicos ou biológicos permite avaliar as condições instantâneas dos recursos hídricos no momento da coleta em campo. Porém, isto não é suficiente para avaliar os riscos de poluição das bacias hidrográficas, ou como ações estratégicas podem influenciar na sua melhoria ou degradação.

Assim, uma outra forma de avaliar os impactos causados pelas ações antrópicas nos corpos d'água é a partir do estudo da relação entre cobertura do solo das bacias hidrográficas. Como visto, suas características têm grande influência nas substâncias presentes nos corpos d'água, incluindo a MO aquática.

No entanto, poucos estudos avaliam a relação entre a cobertura do solo e a composição da MO aquática aplicando, por exemplo, análises espectroscópicas para verificar como a

cobertura do solo influencia as características da MO aquática (HUA *et al.*, 2018; LEE; HUR; SHIN, 2014), sendo esse o foco principal deste capítulo.

Os estudos avaliados apresentam configurações de cobertura do solo variáveis, como regiões predominantemente florestadas (DING *et al.*, 2016; MENESES *et al.*, 2015; ZHOU *et al.*, 2016), agrícolas (EROL; RANDHIR, 2013; BU et al., 2014; YU et al., 2015; J. ZHAO et al., 2015; NARANY et al., 2017) ou setores fortemente urbanizados (CUNHA; SABOGAL-PAZ; DODDS, 2016; VREBOS; BEAUCHARD; MEIRE, 2017; YU *et al.*, 2013).

Outros, no entanto, concentraram-se em avaliar as alterações na qualidade da água causadas por diferentes coberturas predominantes, utilizando em suas pesquisas bacias de configurações mistas e comparando seus resultados para determinar os principais fatores de impacto para a qualidade da água (CHEN *et al.*, 2016; CUNHA; SABOGAL-PAZ; DODDS, 2016; MATTSSON *et al.*, 2015; MELLO *et al.*, 2018; SEPP *et al.*, 2019).

Considerando os parâmetros analisados e descritos na literatura, nutrientes (nitrogênio e fósforo e suas frações) e metais são recorrentes. Outros parâmetros geralmente analisados são condutividade elétrica, pH, oxigênio dissolvido (OD) e sólidos (dissolvido, suspenso e total). Normalmente, a análise da MO é quantitativa e baseada em parâmetros tradicionais, como DBO e DQO (BU *et al.*, 2014; DAI *et al.*, 2017; TONG; CHEN, 2002; YU *et al.*, 2013) ou COD (GASPARINI *et al.*, 2016; RIZINJIRABAKE *et al.*, 2018; WIJESIRI; DEILAMI; GOONETILLEKE, 2018).

No entanto, poucos estudos avaliaram os impactos na MO aquática de forma qualitativa, como através da utilização de espectroscopias de absorbância e fluorescência em UV-Visível (GOLDMAN *et al.*, 2014; LEE; HUR; SHIN, 2014; LI *et al.*, 2017; SEPP *et al.*, 2019; SHANG *et al.*, 2018; YANG *et al.*, 2018) ou pela análise de isótopos de carbono e nitrogênio estáveis (δ15N e δ13C) (GOLDMAN *et al.*, 2014; LEE; HUR; SHIN, 2014; ZORZAL-ALMEIDA *et al.*, 2018).

Cunha, Sabogal-Paz e Dodds (2016) analisaram parcialmente a MO ao avaliar o Carbono Orgânico Total (COT) e o potencial de formação de trihalometanos durante o tratamento da água na cidade de São Paulo, mas sem destacar a caracterização da MO nessas amostras.

Lee, Hur e Shin (2014) avaliaram a sazonalidade e a origem da MO aquática no Lago Shihwa, Coréia do Sul, por espectros de fluorescência, concentração de carbono orgânico biodegradável e isótopos de nitrogênio. Os resultados indicaram que a MO era mais refratária quando sua origem era rural e mais lábil quando de origem industrial. Na estação das chuvas a fração lábil no lago é reduzida, com grande contribuição de MO rural e industrial, enquanto na

estação seca predomina a MO autóctone. O estudo indicou que o lago é fortemente influenciado pela cobertura do solo durante a estação chuvosa.

Li *et al.* (2017) desenvolveram um índice de risco e vulnerabilidade a partir de dados de sensoriamento remoto para avaliar o risco ecológico na bacia do rio Yinma, China, com base na concentração e nas características da MO dissolvida cromofórica (MODC). Os resultados indicam que os rios da bacia do rio Yinma estão seriamente poluídos, com aumento da MODC aromática devido às influências terrestres; os resultados de fluorescência e absorbância em UV-Visível possuem correlação com os parâmetros quantitativos de qualidade da água; e as áreas mais vulneráveis são justamente aquelas onde há maior influência antrópica.

Os estudos apresentados demonstram que o risco ecológico baseado em dados de sensoriamento remoto possui grande potencial para uso futuro.

2.2 MODELANDO A RELAÇÃO ENTRE A COBERTURA DO SOLO E A QUALIDADE DA ÁGUA

Ao analisar a forma de relacionar parâmetros de qualidade da água e cobertura do solo os modelos estatísticos são amplamente utilizados devido à sua, em geral, simplicidade e menor necessidade de dados de entrada do que os modelos hidrológicos fisicamente baseados (GIRI; QIU, 2016).

Os modelos estatísticos mais comuns utilizados são a correlação de Pearson (GYAWALI et al., 2013; BU et al., 2014; J. ZHAO et al., 2015; YU et al., 2016; ZHOU et al., 2016; MELLO et al., 2018; SHANG et al., 2018); Correlação de Postos de Spearman (BOËCHAT *et al.*, 2014; DAI *et al.*, 2017; MATTSSON *et al.*, 2015; SEPP *et al.*, 2019); Análise de Componentes Principais (PCA) (GOLDMAN *et al.*, 2014; SHANG *et al.*, 2018; YANG *et al.*, 2018; ZHAO *et al.*, 2017); Método dos Mínimos Quadrados (MMQ) (CHEN *et al.*, 2016; YU *et al.*, 2013); Análise de Agrupamentos (ou Análise de "*Cluster*") (KÄNDLER *et al.*, 2017; MENESES *et al.*, 2015); Regressões Lineares (BU *et al.*, 2014; DING *et al.*, 2016; GOLDMAN *et al.*, 2014; PAULE-MERCADO *et al.*, 2018; SEPP *et al.*, 2019; SHANG *et al.*, 2018); Análise de Redundância (RDA) (SHEN et al., 2015; J. ZHAO et al., 2015; DING et al., 2016; KÄNDLER et al., 2017; VREBOS; BEAUCHARD; MEIRE, 2017; MELLO et al., 2018; SHANG et al., 2018; ZORZAL-ALMEIDA et al., 2018); Análise Fatorial (BU et al., 2014; MENESES et al., 2015); Mapas de Autovetores Assimétricos e Mapas de Autovetores de Moran (VREBOS; BEAUCHARD; MEIRE, 2017; ZHOU *et al.*, 2016); Modelo Autorregressivo Integrado de Médias Móveis (ARIMA) (NARANY *et al.*, 2017). Além desses,

um método baseado em distâncias geográficas também é recorrente nos estudos avaliados: A Regressão Geograficamente Ponderada (RPG) (CHEN *et al.*, 2016).

No entanto, apesar de sua grande aplicação, os modelos estatísticos dificilmente explicam a grande complexidade dos processos das bacias hidrográficas.

Por outro lado, os modelos fisicamente baseados são menos comuns devido à escassez de dados disponíveis (GIRI; QIU, 2016). Entre os modelos avaliados estão: "*Better Assessment Science Integrating Point and Nonpoint Sources*" (BASINS) usado como uma ferramenta sofisticada de avaliação para estudos de bacias hidrográficas e qualidade da água (TONG; CHEN, 2002); BasinSin, um modelo de simulação temporalmente contínuo baseado nas "*Generalized Watershed Loading Functions*" (GWLF) que fornecem a capacidade de simular cargas de sedimento, escoamento, sedimento, nitrogênio e fósforo de uma bacia com áreas de origem de tamanho variável (EROL; RANDHIR, 2013); e o "*Catchment Land Use for Environmental Sustainability*" (CLUES), que contém um sistema de apoio à decisão a partir de uma interface de usuário para a seleção da extensão do rio, criação de cenário, controle de execução e opções de relatório de saída; modelo de banco de dados geográficos com entradas e saídas; conjunto de modelos; relatórios e ferramentas de exibição (ELLIOTT *et al.*, 2016).

A preferência por modelos estatísticos também foi verificada na revisão de Giri e Qiu (2016) devido à sua maior facilidade de uso, com menor necessidade de entrada de dados e monitoramento constante para método de construção, validação e calibração. No entanto, os autores observaram que o uso de métodos como Mínimos Quadrados Ordinários e Regressões Lineares Múltiplas, apesar de maior facilidade de manejo, não explicam a complexidade associada à relação entre o uso do solo e a qualidade da água. Assim, os autores indicam modelos que possuam a incorporação da informação geográfica em métodos estatísticos, como o RPG (GIRI; QIU, 2016).

Outra forma de estudar a relação entre o uso do solo e a qualidade da água é a partir da determinação da fonte de matéria orgânica, seja a partir de dados de espectroscopia de fluorescência associada ao modelo "*Parallel Factor Analysis*" (PARAFAC) (HUA *et al.*, 2018; LI *et al.*, 2017; YANG *et al.*, 2018) ou pelo uso de modelos de fonte de MO aquática a partir de isótopos estáveis de carbono e nitrogênio, como o IsoSource (LEE; HUR; SHIN, 2014) e o SIAR (LU *et al.*, 2016).

O modelo aplicado dependerá da disponibilidade de dados e do tipo de bacia em questão. No entanto, é necessário avaliar se o modelo escolhido representa de forma adequada a realidade, sem simplificar demais a relação entre a cobertura do solo e a qualidade da água devido à complexidade de suas interações.

2.3 COBERTURA DO SOLO DE BACIAS HIDROGRÁFICAS E O PLANEJAMENTO E GESTÃO DE RECURSOS HÍDRICOS

Conforme exposto anteriormente, muitos autores procuram relacionar a cobertura do solo das bacias hidrográficas com os parâmetros de qualidade da água. No entanto, poucos estudos têm como objetivo usar seus resultados no planejamento e gestão de recursos hídricos (EROL; RANDHIR, 2013; LI *et al.*, 2017; VALLE JUNIOR *et al.*, 2015; YU *et al.*, 2013; ZHOU *et al.*, 2017).

Nesse sentido, Erol e Randhir (2013) usaram o modelo *BasinSin* para definir cenários de evolução da cobertura do solo e simularam os efeitos de políticas de redução de perdas de nutrientes, escoamento superficial e evapotranspiração, avaliando sua influência na qualidade da água do Lago Egirdir, Turquia. Com base nos resultados, foi possível avaliar as melhores estratégias a serem aplicadas na bacia hidrográfica, avaliando também a utilização de "Boas Práticas de Manejo" (BMPs), visando minimizar os impactos da urbanização e a conservação da água em quantidade qualidade adequadas.

Yu *et al.* (2013) integraram vários fatores, como parâmetros de qualidade da água, dados de cobertura do solo e informações de produtividade primária para determinar um índice de poluição para facilitar a compreensão da qualidade da água relacionada à cobertura do solo e auxiliar os formuladores de políticas. De forma análoga, Li *et al.* (2017) utilizaram dados de múltiplas fontes para determinar um índice de vulnerabilidade para definir o risco ecológico o qual uma bacia hidrográfica está sujeita. Valle Junior *et al.* (2015) usaram modelos lineares baseados na distância para avaliar áreas de conflito no interior da bacia hidrográfica. Em contrapartida, Zhou *et al.* (2017) analisaram o impacto de investimentos, feitos pelo governo chinês para remediação ambiental após décadas de uso de recursos naturais, na qualidade da água.

Como visto, a maioria dos estudos não avalia os impactos de suas pesquisas quanto às implicações práticas no planejamento e gestão dos recursos hídricos. Desta forma, verifica-se a necessidade de explorar melhor esta área de estudo a fim de reduzir os custos das ações de monitoramento ambiental e controle da poluição, buscando formas eficazes de aplicar informações de cobertura do solo de uma bacia hidrográfica para avaliar a qualidade de suas águas.

2.4 SÍNTESE DO CAPÍTULO

Diante de todo o exposto, a relação entre cobertura do solo e qualidade da água é um assunto atual e explorado globalmente. No entanto, embora a MO seja um composto muito comum em corpos hídricos, a qual impacta diretamente os ecossistemas aquáticos quando em escesso, não foi observada uma quantidade considerável de estudos investigando a sua relação com a cobertura do solo de bacias hidrográficas, principalmente no caso de uma caracterização profunda nas frações de MO presentes nos recursos hídricos.

A maioria dos estudos utiliza-se de modelos estatísticos simples, o que pode gerar resultados não confiáveis devido à grande complexidade das interações das bacias hidrográficas. Portanto, é necessário avaliar criteriosamente o modelo a ser utilizado de acordo com os dados disponíveis e as necessidades do estudo. Em tal contexto, o uso de ferramentas geográficas ou modelos físicamente baseados são pouco utilizados para uma análise aprofundada de relações tão complexas.

Por fim, ainda são escassos os estudos relacionando dados quantitativos e qualitativos de matéria orgânica e cobertura do solo combinados com modelos adequados para garantir o monitoramento da qualidade da água a baixo custo e sem a necessidade de um grande número de campanhas de coleta de campo. Assim, a relação entre o uso do solo e a matéria orgânica é um campo da ciência ainda a ser melhor explorado, tanto quantitativa, quanto qualitativamente, por exemplo, através do uso de espectroscopias de fluorescência e absorbância no UV-visível.

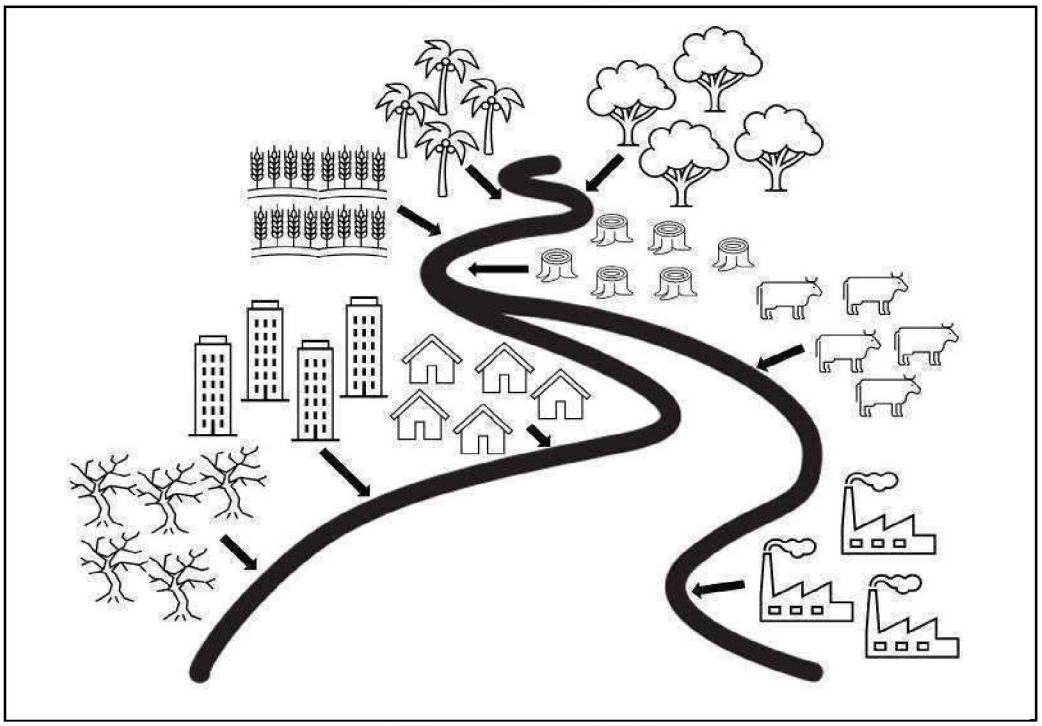
3 PROPOSIÇÃO DE MODELO DE ESTIMAÇÃO DE POLUENTES EM CORPOS D'ÁGUA COM BASE NA OCUPAÇÃO DO SOLO DA SUA ÁREA DE DRENAGEM

No meio da confusão, encontre a simplicidade. A partir da discórdia, encontre a harmonia. No meio da dificuldade reside a oportunidade.

John Archibald Wheeler (1911 – 2008)
Físico, EUA

As características químicas, físicas e biológicas dos recursos hídricos estão intrinsicamente relacionadas à dinâmica do uso e cobertura do solo em bacias hidrográficas. As paisagens naturais, como florestas, campos ou regiões áridas, assim como as atividades humanas, como indústrias, residências, comércios, ou agropecuária, geram resíduos naturais ou antrópicos com diferentes composições que impactam a qualidade das águas naturais (BATENI; FAKHERAN; SOFFIANIAN, 2013; TONG; CHEN, 2002; TU, 2011), conforme se observa na Figura 1.

FIGURA 1 – CONTRIBUIÇÃO DE COMPOSTOS GERADOS PELA COBERTURA DO SOLO PARA OS CORPOS HÍDRICOS



FONTE: A autora (2022)

Como visto no Capítulo 2, muitos estudos buscam avaliar essas relações a partir de modelos estatísticos (ASNAKE; WORKU; ARGAW, 2021; LIBEROFF *et al.*, 2019; RIMBA

et al., 2021; WANG; ZHANG, 2018; ZHANG *et al.*, 2019) ou determinísticos (GONG *et al.*, 2019; NOORI; KALIN; ISIK, 2020; RISAL *et al.*, 2020), e a escolha do melhor método é dependente da disponibilidade de dados e de sua adequação a cada situação.

Modelos estatísticos tendem a possuir maior simplicidade de utilização devido ao menor número de parâmetros envolvidos, porém dependem de longas e consistentes séries históricas de dados para obter bons resultados. Por outro lado, modelos determinísticos tendem a apresentar maior complexidade em sua formulação e necessitam de maior número de parâmetros, pois procuram agregar todos os fatores envolvidos no processo a ser modelado, dificultando, algumas vezes, a sua aplicação (DELKASH; AL-FARAJ; SCHOLZ, 2018; GIRI; QIU, 2016).

Um exemplo de método estatístico que inclui essa análise da variabilidade espacial dos dados é a Regressão Geograficamente Ponderada (RPG), a qual é a forma geral da regressão linear que inclui a variabilidade espacial dos dados em seus coeficientes angular e linear (CHEN *et al.*, 2016; RIMBA *et al.*, 2021; WILSON, 2015; ZHAO, W. *et al.*, 2015).

Tal variabilidade é incluída ao modelo a partir de uma matriz de pesos na determinação dos coeficientes, gerada por uma Função Núcleo (*Kernel*). Esta atribui pesos menores de influência quanto maior a distância entre a região de dados e o ponto de regressão. Uma Função Núcleo pode assumir o formato de diversas distribuições, como a função normal (Gaussiana), muito recorrente em fenômenos naturais (ALMEIDA, 2012).

Por outro lado, alguns estudos utilizam-se de modelos de interpolação para avaliar a variação espacial dos dados de qualidade da água, como o Método do Inverso da Potência das Distâncias (IPD) (BOSTANMANESHRAD *et al.*, 2018; MIR; PIRI; KISI, 2017). A interpolação dos valores num ponto de interesse é obtida a partir da média dos dados ao seu redor ponderados por uma função peso, a qual é baseada no inverso da distância entre os pontos elevadas a uma determinada potência (DE MESNARD, 2013). Como se observa, há uma semelhança entre as estruturas dos modelos RPG e IPD ao utilizarem-se de funções peso obtidas a partir das distâncias entre os pontos de interesse e as fontes de dados para incorporação da não estacionariedade espacial aos modelos.

Diante do exposto, um modelo que inclua a variabilidade espacial dos dados, porém com poucos parâmetros de entrada e que não exija longas séries históricas, poderia ser de grande auxílio no monitoramento de qualidade das águas. Na área hidrológica um modelo de fácil aplicação amplamente utilizado é o Método Chuva-Vazão Curva Número do *Soil Conservation Service* (CN-SCS) (USDA, 1986). O modelo CN-SCS, apesar de sua simplicidade conceitual, mostra-se ainda na atualidade como uma importante ferramenta para estimativa de vazão a

partir de dados de precipitação (GAGLIO *et al.*, 2019; WALEGA *et al.*, 2020). Este modelo possui como premissa que a cobertura e o tipo de solo definem a sua permeabilidade e, consequentemente, a fração da precipitação sobre uma bacia que se transforma em escoamento chegando aos rios, ou seja, que se transforma em vazão (MISHRA; SINGH, 1999; USDA, 1986).

De forma análoga, é possível deduzir que o tipo de cobertura do solo de uma bacia hidrográfica interfira na quantidade de determinado composto nos corpos d'água. No entanto, ao desenhar um modelo semelhante para compostos químicos é necessário considerar que cada tipo de cobertura do solo (urbano, florestas, agropecuária) produz uma quantidade diferente de tais compostos e que a distância de cada região produtora ao ponto de interesse (ponto de monitoramento de qualidade da água em um rio, por exemplo) irá afetar a massa do composto que chega a este ponto, devido tanto à sua retenção (pelo solo, vegetação, ou sua decantação), quanto à sua degradação ao longo do caminho.

Em resumo, o modelo deve incluir não apenas a massa de composto gerada em cada cobertura, mas também sua redução conforme aumenta a distância entre as regiões produtoras e os pontos de interesse. Nesse sentido, a inclusão de tal redução de carga pode ser alcançada pela inclusão de uma matriz peso no modelo a ser proposto, da mesma forma que ocorre nos métodos RPG e IPD.

A cobertura do solo, assim como na simplificação do método CN-SCS (RAGAN; JACKSON, 1980), pode ser obtida pela classificação de imagens de satélite com uso de ferramentas de Sistemas de Informação Geográfica (SIG) e sensoriamento remoto, diminuindo seu custo, visto que muitas das imagens e *softwares* necessários na classificação estão disponíveis de forma gratuita.

O modelo proposto visa a quantificação da poluição difusa gerada em uma bacia hidrográfica de acordo com a cobertura do solo, proporcionando a estimativa de carga dos compostos poluentes presentes em corpos hídricos com base na classificação realizada a partir de imagens de satélite. Desta forma, de agora em diante o modelo proposto será denominado Modelo de Contribuição de Poluentes pela Cobertura do Solo (CPCS).

3.1 O MODELO CPCS

A estimativa de carga de um poluente qualquer em um determinado ponto de interesse P_i do corpo d'água ($CargaP_i$) será obtida pelo modelo CPCS a partir do somatório de todas as

cargas geradas pelas coberturas do solo existentes na sua bacia de contribuição e que chegam efetivamente ao ponto P_i no corpo hídrico.

As cargas oriundas de cada uma dessas feições geradoras *j*, áreas que possuem um determinado tipo de cobertura do solo, serão equivalentes ao produto entre área total dessa feição *j* (A_j) e uma carga específica de poluente por unidade de área, relativa ao tipo de cobertura do solo da feição *j*, denominada Índice de Contribuição de Poluente (ICP_j).

Cada uma das cargas geradas é multiplicada por um peso (w_{ij}) que determina qual a parcela da carga gerada em cada feição *j* é carreada até o ponto P_i. A representação matemática do modelo CPCS está descrita na Equação 1:

$$Carga_{P_i} = \sum_j w_{ij} ICP_j A_j \tag{1}$$

Para definir o peso w_{ij} é utilizado como referência o modelo RPG, no qual uma função Núcleo é utilizada para sua definição, sendo o peso inversamente proporcional à distância entre o centroide da feição geradora *j* e o ponto P_i no rio (d_{ij}).

Entre as funções mais utilizadas no método RPG está a função normal ou Gaussiana (Equação 2), mas, também as funções biquadrada (Equação 3) e a exponencial simples (Equação 4) (ALMEIDA, 2012).

$$w_{ij} = exp\left(-\frac{1}{2}\left(\frac{d_{ij}}{b}\right)^2\right) \tag{2}$$

$$w_{ij} = \begin{cases} \left(1 - d_{ij}^2/b^2\right)^2, & se\ d_{ij} \leq b \\ 0, & se\ d_{ij} > b \end{cases} \tag{3}$$

$$w_{ij} = exp\left(-\frac{d_{ij}}{b}\right) \tag{4}$$

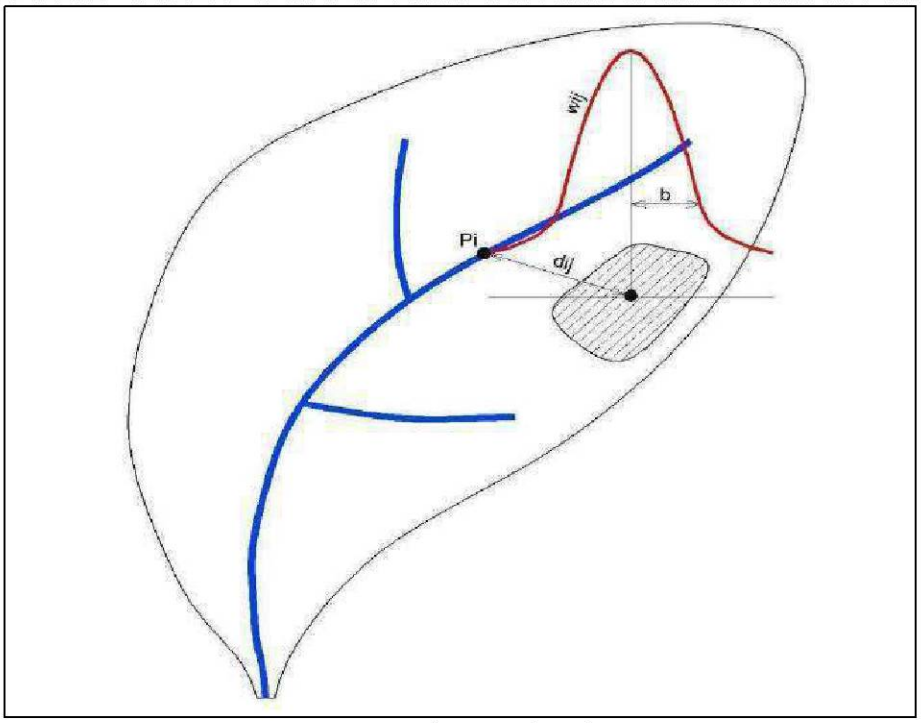
onde *b* é a largura de banda da função Núcleo

A banda *b* apresentada nas Equações 2, 3 e 4 determina a largura da função núcleo (*Kernel*) e representa a taxa de decaimento da carga do poluente, de forma semelhante aos coeficientes de decomposição (Kd) e de sedimentação (Ks) dos Modelos de Streeter-Phelps e

Qual2E (VON SPERLING, 2014a), porém, ao invés de um decaimento com o tempo, como nos casos dos referidos modelos clássicos, o decaimento ocorre ao longo da distância entre os pontos geradores e de interesse no rio. Assim, a unidade de medida de *b* é unidade de distância.

Ao avaliar as equações 2 a 4 denota-se que maiores valores de *b* geram funções mais largas e, para o caso em questão, taxas de decaimento mais lentas, enquanto valores menores de *b* indicam altas taxas de decaimento dos poluentes ao longo da bacia. A Figura 2 apresenta o modelo CPCS de forma conceitual para a aplicação a uma feição geradora *j* em uma bacia hidrográfica genérica.

FIGURA 2 – MODELO CPCS CONCEITUAL PARA UMA BACIA HIDROGRÁFICA



FONTE: A autora (2022)
Nota: A linha azul representa o curso d´água, a linha vermelha a função peso e a área hachurada a feição geradora *j*

A hipótese envolvida na proposição do modelo CPCS é de que o valor da largura de banda *b* irá agregar as diferentes características da bacia em estudo, como formato, declividade, permeabilidade, além dos efeitos da sazonalidade, como temperatura, pluviosidade, radiação solar, que possam interferir na deposição e degradação do poluente ao longo do trajeto.

3.2 DINÂMICA DA MATÉRIA ORGÂNICA

Para avaliar a aplicação do modelo CPCS é necessária a escolha de um composto poluente que seja representativo perante as diferentes paisagens e atividades realizadas na bacia hidrográfica. Nesse sentido, a matéria orgânica (MO) aquática é um dos principais indicadores de poluição utilizados ao redor do mundo, assim como no Brasil. A MO pode ser determinada de forma indireta, através da Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO) e da Demanda Química de Oxigênio (DQO), ou de forma direta, como através da análise de Carbono Orgânico Dissolvido (COD) (JOUANNEAU *et al.*, 2014).

A MO é um composto de extrema importância para a biota aquática, sendo a base da cadeia alimentar e participando de diversos processos químicos e biológicos essenciais. Tem sua origem tanto de forma natural, devido à decomposição de resíduos animais e vegetais, quanto antrópica, haja vista ser muito presente em efluentes industriais e urbanos. A sua entrada em cursos d'água pode ocorrer de forma difusa, através do arraste de resíduos naturais ou antrópicos pela água da chuva, ou pontual, devido a lançamentos diretos de efluentes (CARSTEA, 2012; LEENHEER; CROUÉ, 2003).

A origem da matéria orgânica tem grande influência sobre sua estrutura e massa molar e, consequentemente, na sua degradação e deposição. A MO autóctone (ou aquagênica) é aquela originada no interior do sistema aquático, derivada de algas e detritos de seres aquáticos. Possui características predominantemente lábeis, ou seja, de fácil degradação e é composta principalmente por substâncias alifáticas, com baixa massa molar

A MO alóctone natural (ou pedogênica), por sua vez, tem sua origem externa ao sistema aquático, sendo carreada para seu interior pela ação de chuvas, ventos etc. Apresenta grande refratabilidade à decomposição, a qual pode demorar de dezenas a centenas de anos, pois é composta essencialmente de substâncias aromáticas, com cadeias longas e de alta massa molar. Estima-se que a MO natural aquática seja composta por cerca de 70% de MO refratária (CARSTEA, 2012; LEENHEER; CROUÉ, 2003; WILKINSON; JOZ-ROLAND; BUFFLE, 1997).

Porém, as atividades humanas trouxeram desequilíbrio à presença de MO no meio aquático devido ao grande aporte de efluentes antrópicos orgânicos às águas naturais. A maior influência, nesse sentido, é o lançamento de efluentes sanitários, tratados ou não. Apesar de ser considerada uma MO alóctone, os esgotos são compostos em grande parte por substâncias lábeis, causando grande impacto à qualidade das águas, principalmente pelo alto consumo de oxigênio dissolvido (OD) na degradação aeróbia da MO (CARSTEA, 2012).

Além dos lançamentos de efluentes domésticos, também causam impacto no meio aquático o lançamento de efluentes industriais, os quais possuem características distintas de acordo com o processo fabril, ocorrendo aporte tanto de MO lábil, quanto refratária dependendo do caso.

As características de cada tipo de MO, lábil ou refratária, causam diferentes impactos sobre o meio aquático. Como visto, a fração lábil gera a depleção de oxigênio, podendo inviabilizar a vida aquática aeróbia, enquanto a fração refratária, por possuir uma coloração mais escura, reduz a zona fótica dos corpos hídricos causando grandes impactos ao ecossistema. Além disso, a MO refratária, por não ser facilmente retirada durante as etapas de tratamento de água ou efluentes, pode causar a geração de organoclorados durante a fase de desinfecção da água para consumo pela adição de cloro (SEPP *et al.*, 2018; TRAN *et al.*, 2015).

Desta forma, a quantificação da MO nos corpos hídricos demonstra-se como alvo de constante monitoramento devido à sua grande influência sobre a qualidade das águas e constante presença em fontes de poluição. Assim, o modelo CPCS será aplicado para a estimação de carga de MO, ao menos nesse primeiro momento.

Todavia, devido às diversas origens e características de degradação da MO é necessário realizar uma diferenciação entre as frações lábil e refratária. Isto porque, cada uma das frações irá sofrer um decaimento diferente no trajeto de sua feição geradora ao ponto de interesse no rio. Enquanto a MO refratária quase não apresenta decomposição, sendo seu decaimento resultante principalmente de sua retenção e deposição, a MO lábil também é degradada ao longo do caminho, o que irá implicar em valores de b distintos. Além disso, cada paisagem ou atividade humana irá produzir diferentes proporções entre MO lábil e refratária, o que irá acarretar também em diferentes valores de *ICP* para cada tipo de cobertura.

Como visto anteriormente, a quantificação da MO pode ser realizada por diferentes parâmetros, sendo a DBO amplamente utilizada como medida da matéria orgânica biodegradável. No entanto, tal análise possui alta variabilidade de resultados, sendo considerado permissível uma variação de até ±20% em sua quantificação. Entretanto, variações de até ±50% foram verificadas quando as análises foram realizadas em diferentes laboratórios. Sua determinação também exige um alto tempo de análise, cinco dias para obtenção do resultado, o que inviabiliza ações emergenciais ou repetição de testes caso haja algum problema durante o procedimento (APHA, 2005; KUMAR; KUMAR, 2005).

Por outro lado, o COD apresenta uma quantificação mais precisa da MO dissolvida presente em uma amostra, porém, não diferencia as frações lábil e refratária, gerando apenas

um resultado global (VISCO; CAMPANELLA; NOBILI, 2005). Assim, outras técnicas podem ser associadas para avaliar a composição da MO, como as espectroscopias de absorbância e fluorescência na faixa do ultravioleta-visível do espectro eletromagnético. Tais métodos são utilizados geralmente de forma qualitativa, indicando qual a fração preponderante em uma amostra (AHMAD; REYNOLDS, 1995; CARSTEA, 2012; PEURAVUORI; KOIVIKKO; PIHLAJA, 2002; ROSTAN; CELLOT, 1995; WESTERHOFF; ANNING, 2000).

Entretanto, alguns estudos têm buscado utilizar-se dessas técnicas também de forma quantitativa, visto que quanto maior a presença de ligações duplas e triplas em suas moléculas, maior a absorção e fluorescência da luz UV-visível (AHMAD; REYNOLDS, 1999; HUDSON *et al.*, 2008; HUR; KONG, 2008; EDZWALD *et al.*, 1985).

Desta forma, moléculas de maior complexidade, como aquelas com alto grau de aromaticidade, possuem maiores valores de absorbância e fluorescência, como é o caso das substâncias húmicas, enquanto substâncias mais simples, de cadeias predominantemente alifáticas, como as proteínas, absorvem uma menor intensidade de luz UV-visível (CARSTEA, 2012; EVANS; MONTEITH; COOPER, 2005; ROSTAN; CELLOT, 1995; WESTERHOFF; ANNING, 2000; WILKINSON; JOZ-ROLAND; BUFFLE, 1997; ZUMSTEIN; BUFFLE, 1989).

Assim, alguns índices espectroscópicos são amplamente utilizados na caracterização da matéria orgânica, como é o caso da absortividade específica de ultravioleta em 254 nm ($SUVA_{254}$), que utiliza a absorbância da luz nesta faixa normalizada pela concentração de carbono (COD) para avaliar a fração predominante de MO em uma amostra. Valores de $SUVA_{254}$ de 4,4 L/(mg m) foram obtidos para amostras de ácido fúlvico, que é uma sustância húmica de característica refratária, enquanto valores próximos a 1,2 L/(mg m) foram encontrados para amostras de esgotos domésticos, com características predominantemente lábeis. Assim, valores mais altos de $SUVA_{254}$ indicam predominância de matéria orgânica refratária, enquanto valores mais baixos indicam maior presença de matéria orgânica lábil (HER *et al.*, 2008; WESTERHOFF; ANNING, 2000).

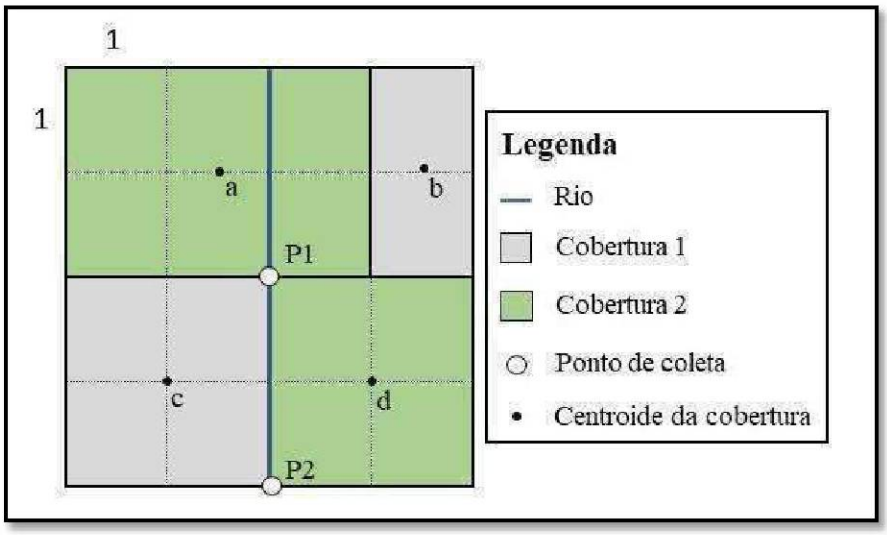
Outro estudo demonstrou que o valor de $SUVA_{254}$ pode ser utilizado para indicar o grau de aromaticidade de uma amostra de matéria orgânica (WEISHAAR *et al.*, 2003). Assim, a absorbância em UV-Visível detém potencial na separação das frações lábil e refratária de MO para utilização no modelo CPCS, haja vista o seu emprego na quantificação do seu grau de aromaticidade, sendo esse um dos principais fatores que influenciam em sua degradação.

3.3 APLICABILIDADE DO MODELO CPCS PARA UM CASO HIPOTÉTICO

Para uma verificação inicial da aplicabilidade do modelo CPCS foi proposta uma bacia hidrográfica hipotética simplificada para emprego do modelo, representada pela Figura 3. A sua área foi arbitrada em 16 km^2, contendo dois pontos de monitoramento (P1 e P2) e dois tipos de cobertura do solo (Cob1 e Cob2) distribuídos em quatro feições geradoras diferentes na bacia. Arbitrou-se que a Cob1 (cinza) produz uma carga específica de 2 kg/(dia km^2) e a cobertura 2 (verde) de 1 kg/(dia km^2) e que a carga de poluente no ponto P1 é de 7 kg/dia e no P2 de 13 kg/dia.

A região a possui área de 6 km^2 e seu centroide encontra-se a 1,12 km do ponto P1 e a 3,04 km do P2. A região b abrange uma área de 2 km^2 e seu centroide encontra-se a 1,80 km de P1 e a 3,35 km de P2. As regiões c e d possuem área de 4 km^2 cada e centroides distantes 1,41 km de P2.

FIGURA 3 – BACIA HIPOTÉTICA SIMPLIFICADA



FONTE: LEITHOLD; FERNADES; AZEVEDO (2021)

Para avaliação da taxa de decaimento do poluente podem ser utilizadas diferentes funções Núcleo, sendo a mais utilizada a função Gaussiana (Equação 2) (CHEN *et al.*, 2016; HUANG *et al.*, 2015; RIMBA *et al.*, 2021; ZHAO, W. *et al.*, 2015). Porém, alguns estudos empregam também as funções biquadrada (Equação 3) (WILSON, 2015; YU *et al.*, 2013) e exponencial simples (Equação 4) (ALMEIDA, 2012), entre outras.

Com base nos dados arbitrados para o ponto P1 foi implementada uma rotina de cálculo no *software* Microsoft Excel com as funções Núcleo em análise e a Equação 1 (CPCS) para cálculo da carga total estimada no ponto em questão. Em seguida, utilizando-se a

ferramenta atingir meta, a largura de banda (*b*) ideal para cada função Núcleo foi obtida, sendo os *bs* então aplicados para os dados do ponto P2.

Os resultados foram comparados a seguir ao valor inicialmente arbitrado de carga para o P2 para avaliar qual a melhor função Núcleo no caso em estudo, ou seja, aquela que apresentou o menor erro em relação ao valor arbitrado. Os resultados obtidos encontram-se descritos na Tabela 1.

O menor erro encontrado entre as três funções para a carga calculada no ponto P2 foi obtido pela função exponencial simples, com valor de banda *b* de 3,86 km, e um erro inferior a 2,5%. As demais funções utilizadas encontraram erros muito superiores, sendo mais de 24% na função Gaussiana e mais de 33% para a biquadrada. Com base nesse pequeno experimento, verificou-se a viabilidade da aplicação do método CPCS para estimativa da carga de um poluente no rio.

TABELA 1 – RESULTADOS OBTIDOS PARA A BACIA HIPOTÉTICA

Ponto P_i	Feição Geradora j	d_{ij} (km)	Função Núcleo			Área (km^2)	ICP_j	Carga (kg/dia)		
			w_{ij} (Gauss)	w_{ij} (Biquad.)	w_{ij} (Exp.)			Gauss	Biquad.	Exp.
P1	a	1,12	0,7963	0,8058	0,7483	6	1	4,78	4,83	4,49
	b	1,8	0,5553	0,5413	0,6275	2	2	2,22	2,17	2,51
								7,00	7,00	7,00
P2	a	3,04	0,1868	0,0606	0,4552	6	1	1,12	0,36	2,73
	b	3,35	0,1304	0,0071	0,4201	2	2	0,52	0,03	1,68
	c	1,44	0,6863	0,6903	0,6888	4	2	5,49	5,52	5,51
	d	1,44	0,6863	0,6903	0,6888	4	1	2,75	2,76	2,76
								9,88	8,68	12,68
		Banda b (km)	1,66	3,50	3,86		"Erro"	24,02%	33,26%	2,48%

3.4 PROGRAMA CPCS VERSÃO SIMPLIFICADA

Com o primeiro experimento realizado, era necessário verificar em seguida se uma rotina de cálculo poderia encontrar os valores de *ICP* e *b* pré-definidos para a bacia hipotética da Figura 3. Para implementação do modelo CPCS foi elaborado um *script* em linguagem *Python*, disponível no Apêndice B, ou seja, uma primeira versão do programa CPCS para aplicação no modelo simplificado.

Assim, foram definidos os dados relativos à bacia arbitrada, sendo o *ICP V* (área verde) de 6 kg/(dia km^2), o *ICP C* (área cinza) de 45 kg/(dia km^2) e um *b* de 2,5 km, sendo que o decaimento da bacia foi determinado como exponencial simples.

Primeiramente, o programa calcula a carga nos pontos P1 e P2 a partir das Equações 1 (modelo CPCS) e 4 (função exponencial), equivalentes a 66,77 kg/dia em P1 e 150,07 kg/dia. Assim, com base em uma bacia de comportamento conhecido iniciam-se, então, as tentativas de encontrar os valores de *ICP* e *b* mais adequados à cobertura do solo da bacia e às cargas nos pontos de monitoramento, ou seja, verificar se o programa pode encontrar e descrever esse comportamento pré-definido.

Nesse momento, são geradas duplas de números aleatórios, que representam os valores de *ICP* que se busca descobrir, dentro de um intervalo definido. Utilizando-se então a Equação 1 para a carga do ponto P2 é definido o valor de *b* adequado a essa dupla de valores de *ICP* pelo método da bisseção, para determinação de raízes de uma função, o qual baseia-se no fato de que se uma função contínua $f(x)$ para um intervalo (a_0, a_1) possui $f(a_0) \times f(a_1) < 0$ tal intervalo possui um zero da função em seu interior. Assim, toma-se como possível raiz o valor médio do intervalo (a_0, a_1), conforme Equação 5.

$$x^{(0)} = \frac{a_0 + a_1}{2} \tag{5}$$

Em seguida, avalia-se a qual intervalo, $(a_0, x^{(0)})$ ou $(x^{(0)}, a_1)$, pertence a raiz, assumindo este como o intervalo a ser seccionado. Assim, são efetuadas sucessivas repetições (Equação 6) até que o erro entre a raiz encontrada entre as iterações $(n\text{-}1)$ e n atinja um valor aceitável predefinido.

$$x^{(n)} = \frac{a_0^{(n)} + a_1^{(n)}}{2} \tag{6}$$

Após encontrar um valor *b* adequado para os valores de *ICP* deste processamento, é calculado o valor da Carga em P1 e obtido o erro em relação ao valor obtido na coleta para o mesmo ponto (REAMAT, 2020). Assim, com o conjunto de valores de *ICP* gerados aleatoriamente e *b* encontrado a partir do método da bisseção para o modelo em P2, é em

seguida calculada a carga estimada pelo modelo CPCS para o ponto P1, sendo então calculado o erro relativo entre o valor estimado de carga em P1 e aquele pré-definido. O programa realiza esse passo quantas vezes for predefinido. Ao fim das repetições, o programa grava todos os dados de *ICP* e *b* calculados em um arquivo *.csv*.

Neste experimento, além da função Exponencial, foram também incluídas as funções Gaussiana e Biquadrada já descritas pelas Equações 2 e 3 e, também, as funções triangular (Equação 7), Epanechnikov (Equação 8) e Tricúbica (Equação 9), para avaliar a capacidade do programa de encontrar, além dos valores de *ICP* e *b*, a melhor função que descreve o funcionamento da bacia.

$$w_{ij} = \begin{cases} (1 - d_{ij}/b\ ) & , \ se\ d_{ij} \leq b \\ 0, & se\ d_{ij} > b \end{cases} \tag{7}$$

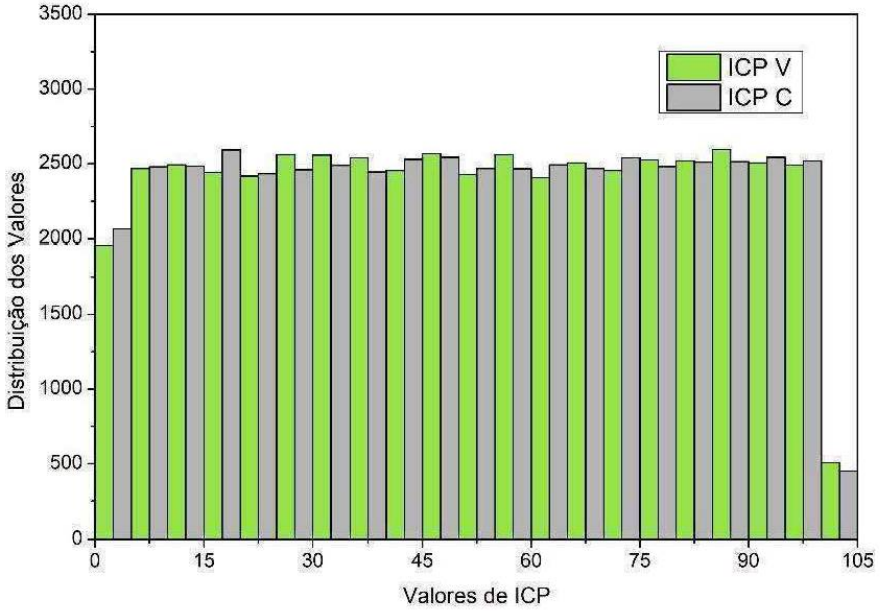
$$w_{ij} = \begin{cases} (1 - d_{ij}^2/b^2) & , \ se\ d_{ij} \leq b \\ 0, & se\ d_{ij} > b \end{cases} \tag{8}$$

$$w_{ij} = \begin{cases} (1 - d_{ij}^3/b^3)^3, & se\ d_{ij} \leq b \\ 0, & se\ d_{ij} > b \end{cases} \tag{9}$$

Foram aplicados diversos intervalos para os valores de *ICP* como, por exemplo, de 1 a 100 (foi escolhido um método para geração de números pseudoaleatórios inteiros), além de um número variável de repetições visando avaliar a forma como o programa funcionava.

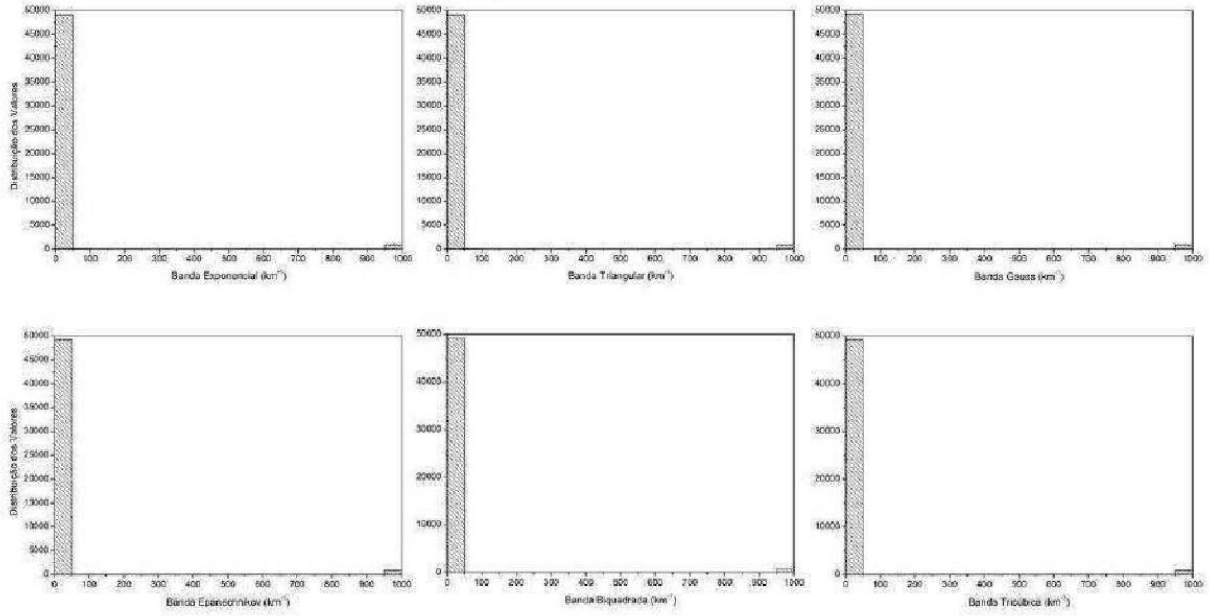
Após os primeiros testes foi verificado que alguns valores de banda tendiam ao infinito. Assim, foram incluídos limites inferior e superior para os valores de *b* (de 0,001 a 1.000). O último processamento do programa foi realizado para 50.000 repetições, e a distribuição dos valores de *ICP V* e *ICP C*, que demonstrou boa homogeneidade, como se verifica na Figura 4.

FIGURA 4 – DISTRIBUIÇÃO DOS VALORES ALEATÓRIOS DE *ICP V* E *ICP C*



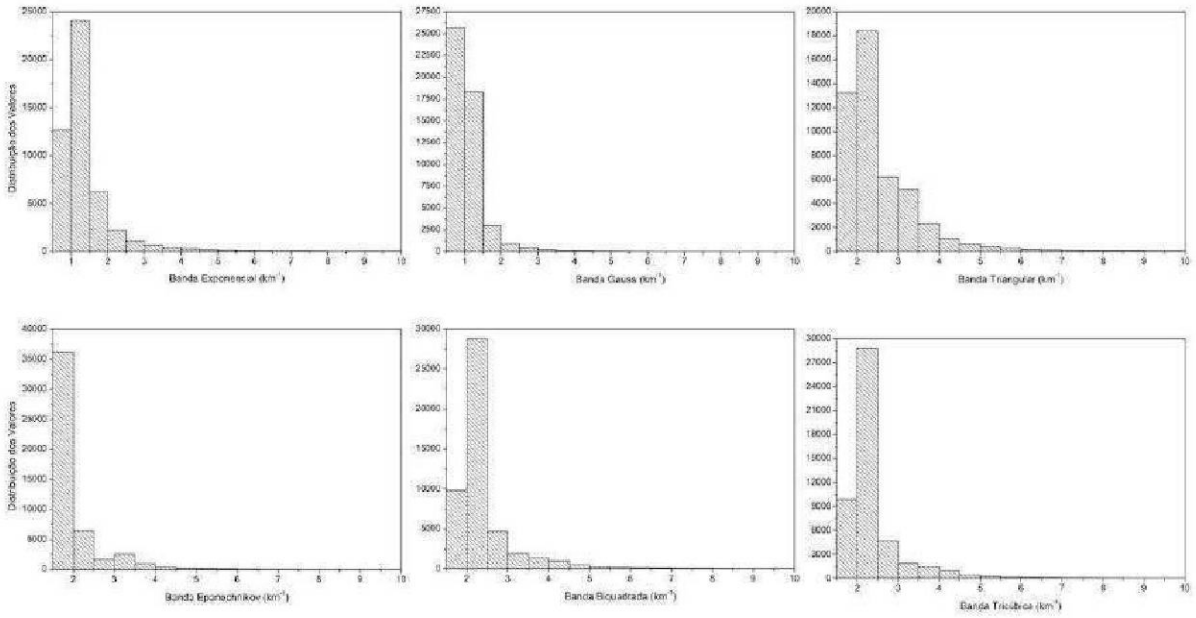
Os valores de *b* encontrados concentraram-se , principalmente, próximos a 1, porém, em alguns momentos, para se adequar a valores muito incompatíveis de *ICP*, a banda "estourava" sendo definida como o valor máximo (b = 1.000, nesse caso), como se observa na Figura 5.

FIGURA 5 – DISTRIBUIÇÃO DOS VALORES DE *b* ENCONTRADOS



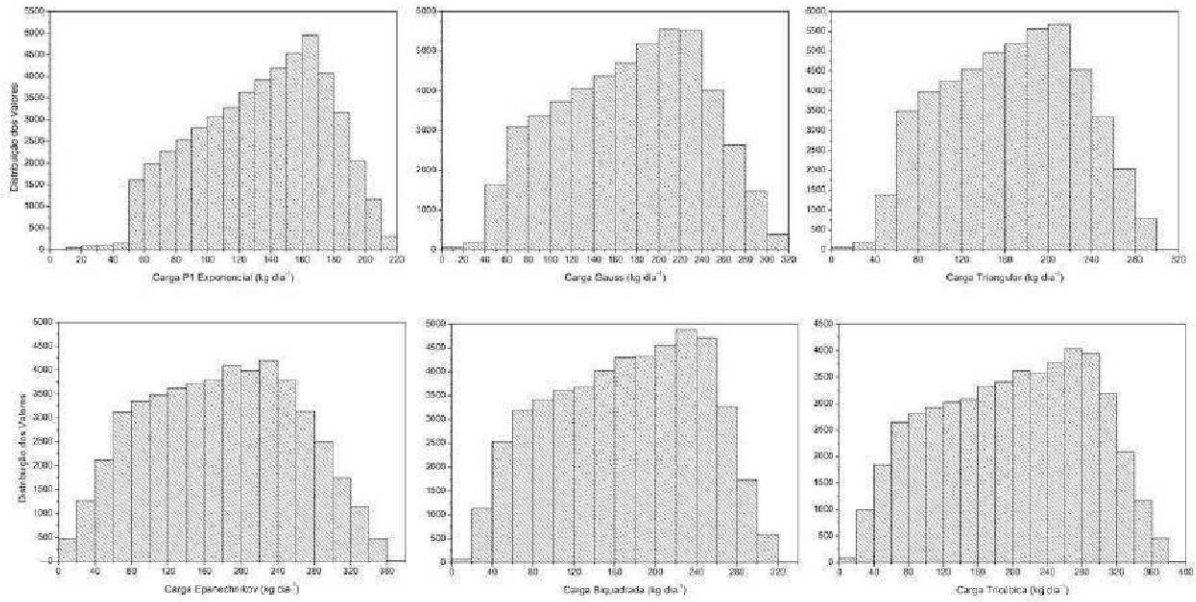
Para permitir uma avaliação mais detalhada da distribuição dos valores de *b* a Figura 6 traz gráficos gerados dos valores limitados a 10 (lembrando que o valor pré-definido é 2,5 km).

FIGURA 6 – DISTRIBUIÇÃO DOS VALORES DE *b* ENCONTRADOS (LIMITADO ATÉ 10)



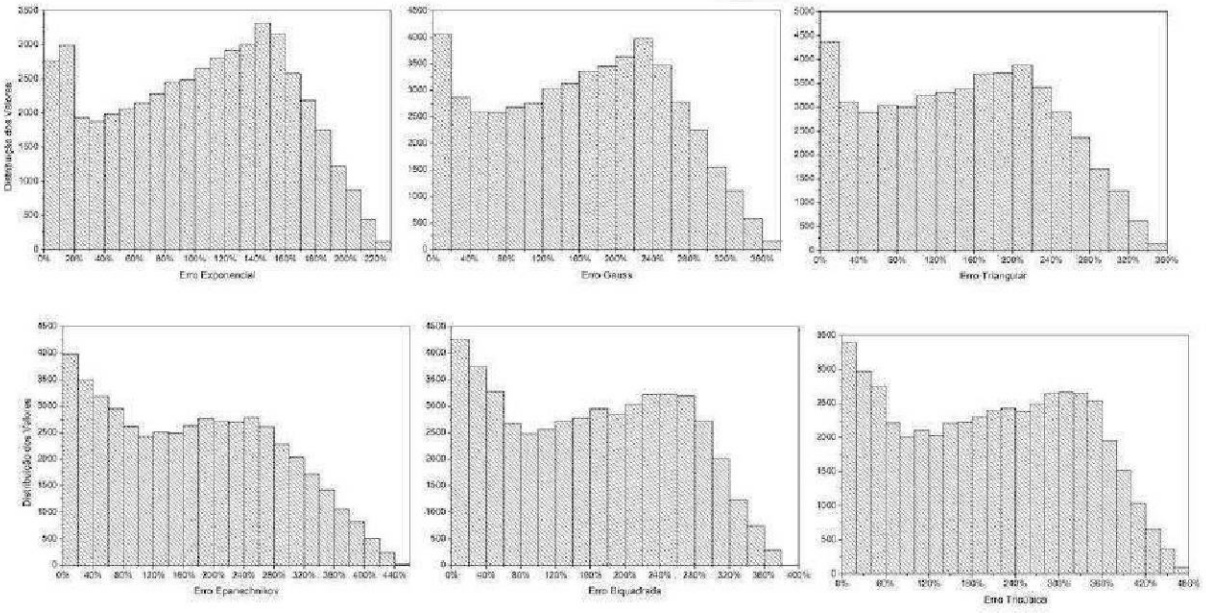
Também foram analisadas as cargas estimadas em P1 pelos conjuntos de valores de *ICP C*, *ICP V* e *b*, como se observa na Figura 7. Verifica-se que a distribuição entre as cargas estimadas em cada função Núcleo é bastante semelhante entre elas, com maior concentração de valores mais deslocada para a direita.

FIGURA 7 – DISTRIBUIÇÃO DOS VALORES DE CARGA EM P1 ESTIMADOS



Por fim, a Figura 8 apresenta a distribuição de erros relativos associados aos conjuntos de *ICP* e *b* testados. Verifica-se que há grande concentração de erros muito baixos, de até 20%.

FIGURA 8 – DISTRIBUIÇÃO DOS VALORES DE ERROS ENCONTRADOS



Para esse processamento, o conjunto de dados que apresentou o menor erro entre todos foi aquele com *ICP V* de 6 kg/dia km^2 e *ICP C* de 45 kg/dia km^2, ou seja, o modelo foi capaz de determinar os *ICPs* pré-definidos. Ainda, os *bs*, cargas em P1 e erros associados a esses *ICPs* para cada Função Núcleo utilizada encontram-se na Tabela 2.

TABELA 2 – RESULTADOS COM MENOR ERRO DO PROGRAMA CPCS PRELIMINAR

Função Núcleo	b (m)	Carga P1 (kg/dia)	Erro Relativo
Exponencial	2,499999	66,77	$1{,}98\text{x}10^{-7}$
Gaussiana	1,564396	74,21	0,11137
Triangular	3,889266	73,93	0,10715
Epanechnikov	2,750130	81,37	0,21854
Biquadrada	3,074530	65,85	0,01383
Tricúbica	3,074530	76,84	0,15080

Como visto, o menor erro também é associado a um *b* de aproximadamente 2,5 km com uma função Núcleo Exponencial, assim como predefinido. Ao longo dos processamentos de teste, no entanto, foram observadas algumas questões que promoveram alterações para a aplicação do programa no caso real.

A partir de vários processamentos, com mais e menos repetições, verificou-se que o modelo somente foi preciso quando foi determinado um número tal de geração de conjuntos de números aleatórios que garantisse que o conjunto de valores de *ICP* previamente arbitrados fosse gerado entre eles. Assim, ficou claro que a geração de números aleatórios não era

interessante para essa aplicação, sendo necessário fazer o arranjo entre todos os números do intervalo de cada *ICP*, através de laços "*for*" consecutivos para cada tipo de cobertura.

Como não há dados que permitam prever em qual intervalo se encontram os *ICPs* reais e, visando reduzir a necessidade de processamento que uma sucessão de laços "*for*" com intervalos muito grandes de números iria causar, foi implementado no programa posteriormente um "passo u" que quando assume valores menores de 1 ao multiplicar as cargas nos pontos de interesse, permite reduzir o intervalo necessário de *ICPs*.

Por exemplo, com uma carga em P2 de aproximadamente 105 kg/dia, a partir da multiplicação da carga por um $u = 0,1$, a proposição de intervalo dos *ICPs* pode passar de 1 a 100 para 1 a 10, visando aproximar-se ao máximo do *ICP* correto. Neste exemplo, para o *ICP C*, em vez de encontrar um valor de 45 kg/dia, poderia ser obtido um valor de *ICP* igual a 4 x10 kg/dia. Em seguida o passo volta a ser $u = 1$ e em vez de aplicar um intervalo de 1 a 100, pode ser aplicado neste caso, um intervalo menor, de 40 a 50.

Tal manobra é possível porque nos diversos processamentos realizados foi identificado que, mesmo quando não se incluía o valor de *ICP* correto no intervalo inicial, o programa apresentava como resposta valores com menor erro nos extremos do intervalo em consideração, indicando que o valor correto se encontrava abaixo ou acima do intervalo utilizado.

Assim, é possível alterar o intervalo no próximo processamento até chegar em valores de *ICP* que gerem menores erros incluídos no interior do intervalo. Quando os intervalos se afastavam dos valores corretos, os valores de b tendiam a "estourar" para os menores ou maiores valores possíveis, indicando a necessidade de recomeçar o processo com intervalos mais adequados.

3.5 SÍNTESE DO CAPÍTULO

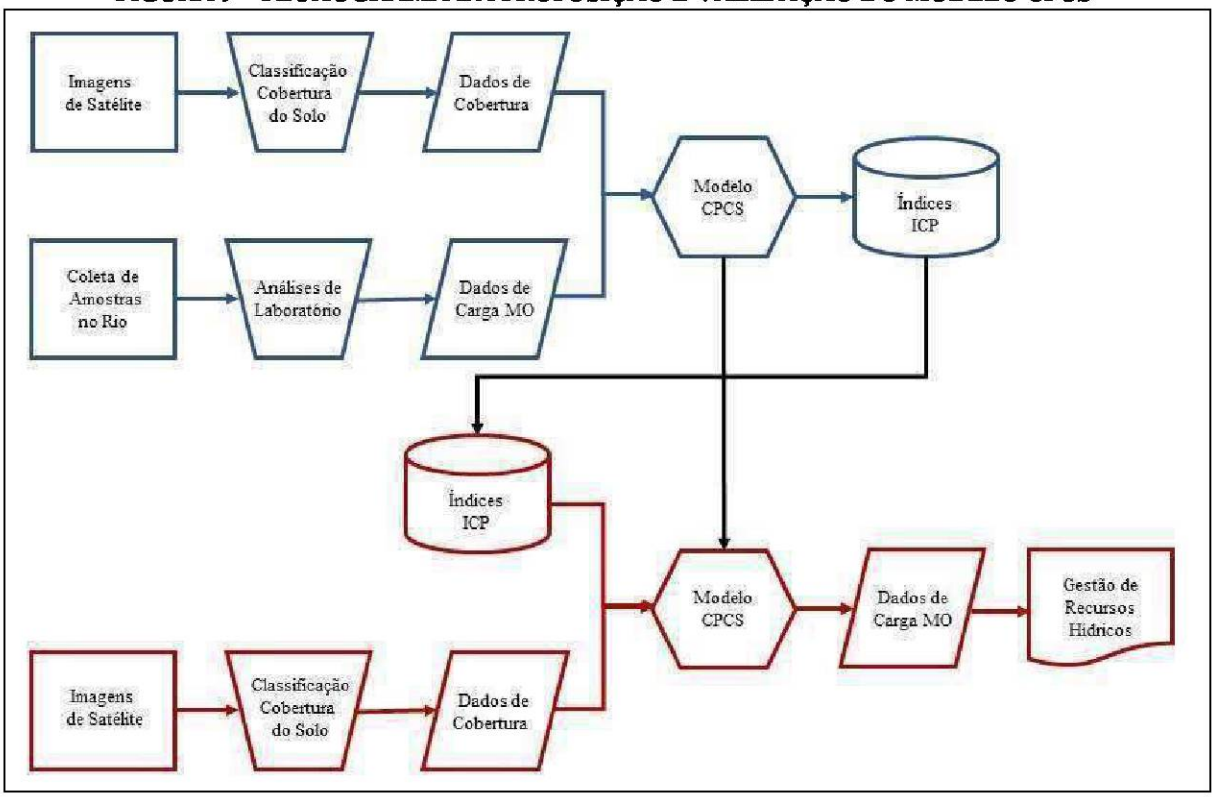
O modelo CPCS apresenta muito potencial para estimar a carga difusa de poluentes a partir da cobertura do solo da bacia hidrográfica, obtida pela classificação de imagens de satélite, podendo ser utilizado para avaliar o risco de poluição e auxiliar na redução de custos de monitoramento de qualidade de águas naturais. Para tanto, a escolha de um parâmetro a ser estimado deve representar de forma adequada as diferentes fontes de contribuição no interior da bacia hidrográfica. Desta forma, a matéria orgânica foi escolhida devido à sua ampla importância no ecossistema aquático e presença em uma grande variabilidade de fontes, tanto naturais, quanto antrópicas.

No entanto, devido à complexidade de sua composição, para permitir seu uso como poluente a ser modelado, inicialmente é necessária uma separação de suas frações lábil e refratária, haja vista que cada uma delas é produzida e se comporta de forma divergente ao longo de seu carreamento até os rios. Assim, a utilização conjunta da determinação do *COD* e da absorbância em UV-visível visa possibilitar tal separação.

Por fim, o modelo CPCS demonstra-se como uma importante ferramenta do planejamento e gestão de recursos hídricos, sendo necessária sua avaliação em um caso real. Assim, a próxima etapa foi a aplicação do modelo CPCS para um caso real, no caso, a Bacia do Rio Barigui com dados de cobertura do solo e cargas de MO em pontos de interesse no rio levantados a partir de métodos abordados no próximo capítulo.

Os valores de *ICP* e *b* obtidos a partir da aplicação do modelo a quatro coletas realizadas entre abril/2018 e fevereiro/2019 foram aplicados posteriormente em uma quinta coleta realizada em maio/2019, sendo possível, deste modo, a validação do modelo CPCS para a bacia em estudo. A Figura 9 destaca um fluxograma que resume a ideia proposta nessa tese, com a aplicação do modelo CPCS em dados reais para obtenção dos valores de *ICP* para determinadas coberturas do solo, com posterior aplicação desses índices visando a validação do modelo CPCS.

FIGURA 9 – FLUXOGRAMA DA PROPOSIÇÃO E VALIDAÇÃO DO MODELO CPCS



FONTE: A autora (2022)

4 APLICAÇÃO DO MODELO CPCS A UM CASO REAL

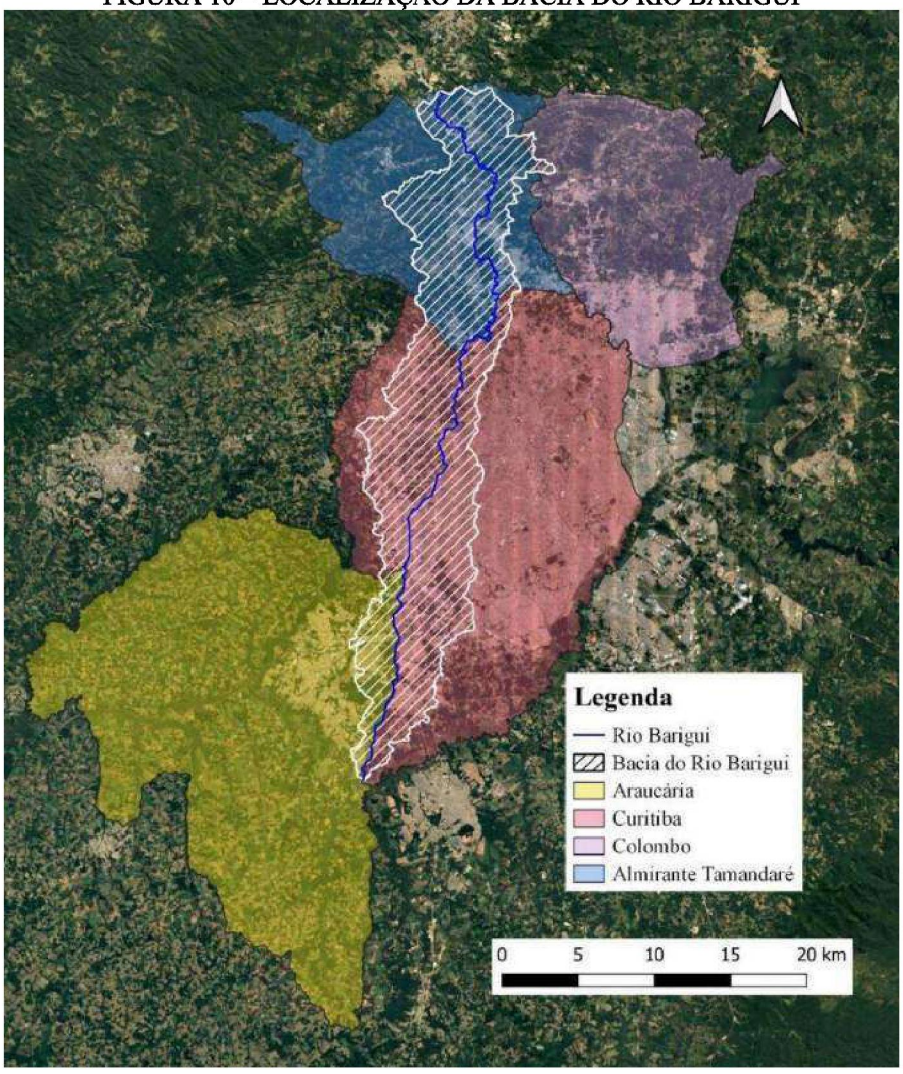
A água é o princípio de todas as coisas.

Tales de Mileto (624 a.c. – 523 a.c.)
Filósofo, Turquia

4.1 ÁREA DE ESTUDO

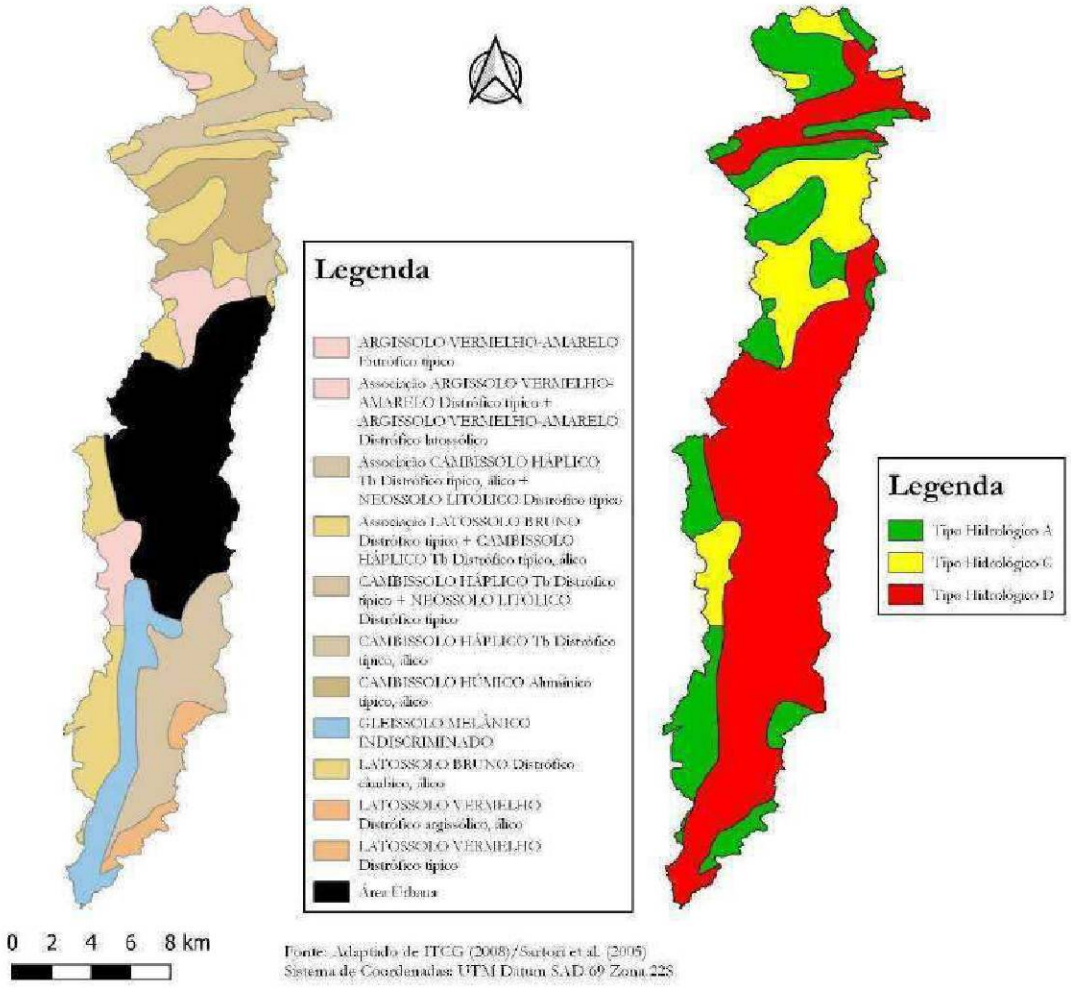
A área em estudo é a Bacia do Rio Barigui, localizada no estado do Paraná. O Rio Barigui é afluente da margem direita do Rio Iguaçu e possui extensão de aproximadamente 66 km com uma vazão média em sua foz de 4,8 m^3/s. A bacia hidrográfica possui uma área de cerca de 267 km^2 e abrange quatro municípios da Região Metropolitana de Curitiba (RMC): Almirante Tamandaré, Colombo, Curitiba e Araucária, conforme se observa na Figura 10 (SUDERHSA, 2002; FROEHNER; MARTINS, 2008).

FIGURA 10 – LOCALIZAÇÃO DA BACIA DO RIO BARIGUI



O clima na região é classificado como Subtropical Úmido (Cfb) de acordo com a classificação de Köppen, sem estação seca bem definida e verão ameno. A precipitação média anual é em torno de 1.300 a 1.500 mm e as temperaturas médias variam entre 18ºC e 22ºC (KANIESKI *et al.*, 2012). A distribuição de solos na bacia é descrita na Figura 11, incluindo a sua diferenciação quanto à permeabilidade, sendo estes classificados de A a D, com os do tipo A os mais permeáveis e os do tipo D os mais impermeáveis (LEITHOLD; SCHMIDT; FERNANDES, 2020).

FIGURA 11 – SOLOS DA BACIA DO RIO BARIGUI



FONTE: LEITHOLD; SCHMIDT; FERNANDES, 2020

A bacia apresenta grande complexidade de ocupação, possuindo em sua região mais ao norte (próximo à nascente) vasta presença de áreas agrossilvopastoris e vegetação arbórea, com núcleos urbanos dispersos, enquanto a região central possui forte urbanização e a parte sul uma alta concentração de indústrias, pois nela se encontram a Cidade Industrial de Curitiba (CIC) e o setor industrial de Araucária (FROEHNER; MARTINS, 2008).

As principais culturas agrícolas presentes na região são representadas por plantações de feijão, milho, soja e batata (IPARDES, 2022). O plantio dessas culturas se concentra nos meses de inverno, com sua colheita ocorrendo principalmente entre o verão e o outono (JACTO, 2022). A região também está enquadrada em um polo de produção florestal, com predomínio da cultura de espécies de pinus (AGEFLOR, 2022).

O Rio Barigui recebe o lançamento de esgotos tratados de três ETEs da Sanepar, ETE São Jorge, em Almirante Tamandaré, ETE Santa Quitéria e ETE CIC-Xisto, localizadas em Curitiba (ANA, 2017). As tecnologias de tratamento adotadas e a remoção de poluentes (DBO, DQO, Nitrogênio Amoniacal – NAm, Nitrogênio Total – NT, e Fósforo Total – PT) esperada em cada uma estão descritas na Tabela 3.

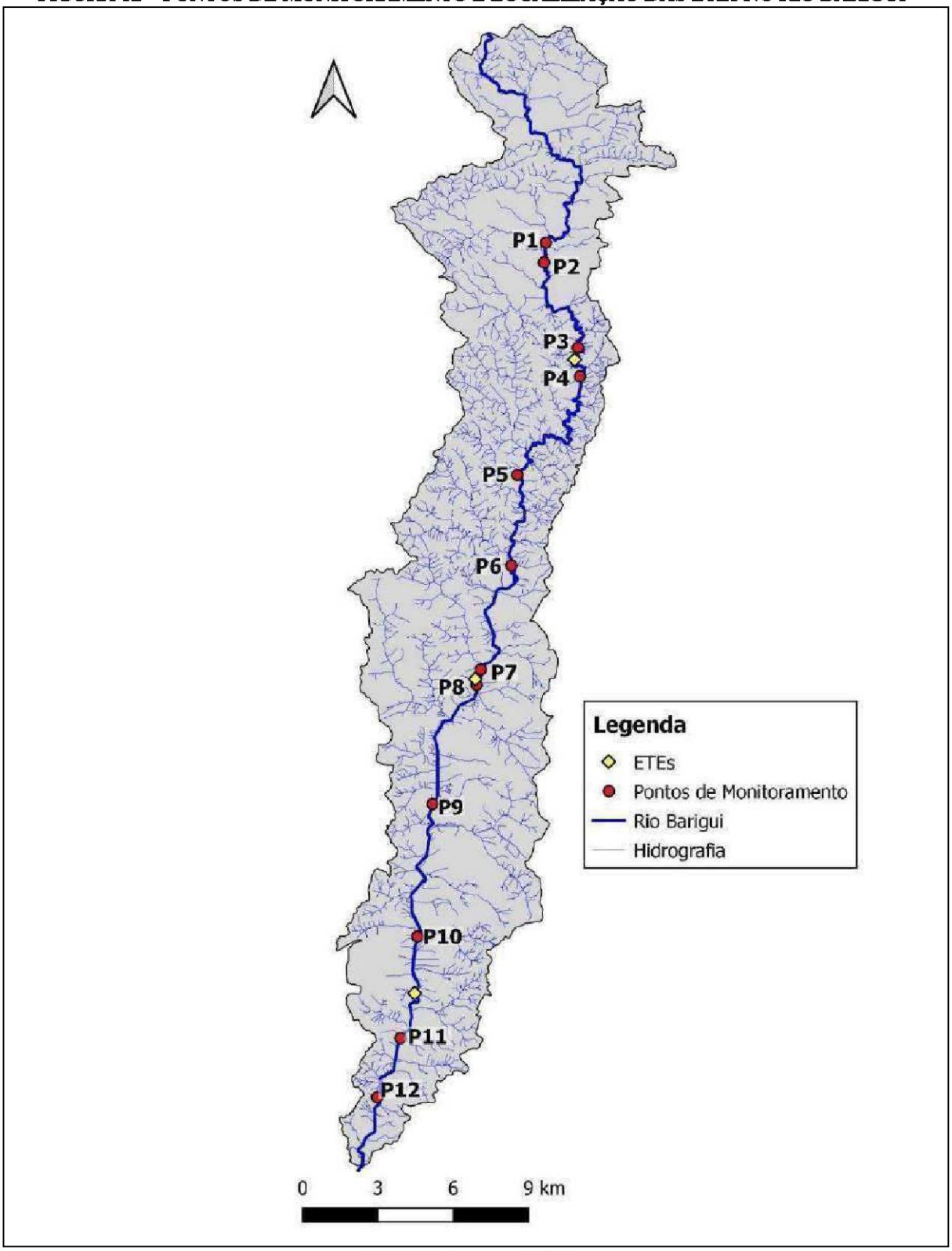
QUADRO 1 – CARACTERÍSTICAS DA ETES COM LANÇAMENTO NO RIO BARIGUI

ETE	Tecnologia Adotada de Tratamento	Faixa de Remoção (%)				
		DBO	*DQO*	*NAm*	*NT*	*PT*
São Jorge	Reator Anaeróbio + Físico-Químico	83-93	83-90	<30	<30	75-88
Santa Quitéria	Reator Anaeróbio + Físico-Químico	83-93	83-90	<30	<30	75-88
CIC-Xisto	Reator Anaeróbio + Lagoa de Polimento	77-87	70-83	50-65	50-65	>50

FONTE: ANA (2017), VON SPERLING (2014b)

Para obtenção dos dados de qualidade da água necessários para elaboração e validação do modelo CPCS foram realizadas cinco campanhas de monitoramento (C1 a C5) nas datas de 16/04 (outono), 09/07 (inverno) e 05/11 (primavera) de 2018 e 18/02 (verão) e 20/05 (outono) de 2019 para permitir a avaliação dos efeitos da sazonalidade sobre a MO. Foram coletadas amostras de água em 12 pontos ao longo do Rio Barigüi, conforme Figura 12, a qual também apresenta a localização das ETEs da Sanepar.

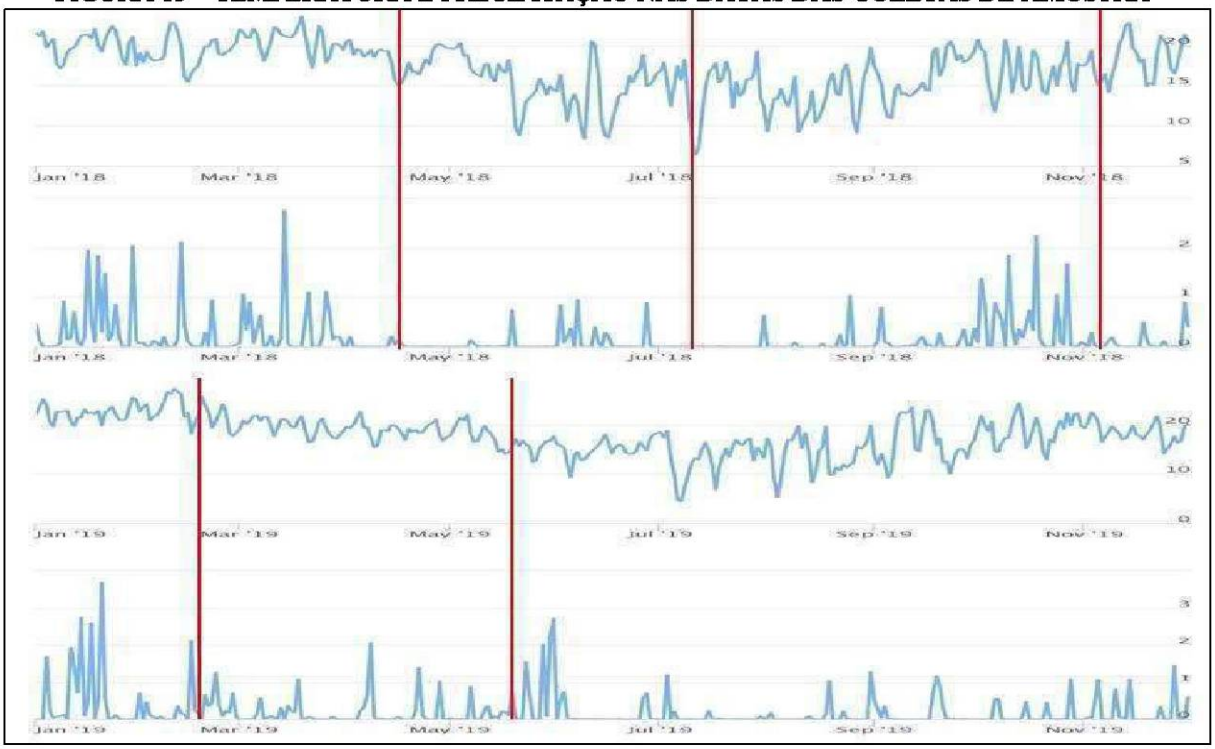
FIGURA 12 – PONTOS DE MONITORAMENTO E LOCALIZAÇÃO DAS ETEs NO RIO BARIGUI



FONTE: A autora (2022)

As condições de precipitação e temperatura nas datas das coletas podem ser verificadas na Figura 13. As linhas vermelhas indicam as datas das coletas.

FIGURA 13 – TEMPERATURA E PRECIPITAÇÃO NAS DATAS DAS COLETAS DE AMOSTRA



FONTE: INMET (2022)

A primeira coleta, C1, foi realizada em um período logo após uma pequena precipitação, precedida de um curto período de estiagem. A temperatura média no dia da coleta foi de 15ºC, porém, nos dias anteriores a temperatura estava elevada, em média 20ºC. A C2 ocorreu em um dia de brusca queda de temperatura, sendo que nos dias anteriores a temperatura média encontrava-se geralmente acima dos 15ºC. Foi realizada em um período de estiagem, com poucas chuvas nos meses anteriores.

A C3, por outro lado, aconteceu após chuvas intensas seguidas de um pequeno período de estiagem. As temperaturas médias no período logo anterior à coleta variaram entre 15ºC e 20ºC. A C4 foi realizada em seguida de uma precipitação de cerca de 2 mm em uma época de temperaturas elevadas, nos dias precedentes as temperaturas médias foram acima de 20ºC.

Por fim, a C5 ocorreu em um período de precipitação constante, porém não intensa, com temperaturas médias variando entre 15ºC e 20ºC. Todas as coletas foram realizadas no período da manhã. A Tabela 13 apresenta os dados de temperatura (média de 3 dias) e precipitação (total) para as 36h anteriores às coletas.

TABELA 3 – TEMPERATURA E PRECIPITAÇÃO NAS 36H PRECEDENTES ÀS COLETAS

Coleta	Temperatura Média 36h (°C)	Precipitação Total 36h (mm)
C1	17,44	7,20
C2	17,29	0,00
C3	17,43	7,40
C4	20,45	60,40
C5	14,98	22,60

FONTE: INMET (2022)

4.2 VAZÕES NOS PONTOS DE MONITORAMENTO

Para calcular a carga de matéria orgânica nos pontos de monitoramento é necessário, além de sua concentração, obter a vazão de tais pontos no momento da coleta. No entanto, somente foram realizadas leituras na régua linimétrica para o ponto P2, onde há régua de medição. Desta forma, a vazão nesse ponto foi obtida a partir desses dados no momento da coleta e de sua curva-chave (KOZAK, 2020), conforme Equação 10.

$$Q = 3{,}1517 \times (h + 0{,}07941)^{1{,}0907} \quad (10)$$

onde:

Q é a vazão em m^3/s

h é a leitura na régua linimétrica em cm

A Tabela 4 traz os valores do nível no ponto de referência obtidos nas datas das campanhas de amostragem realizadas.

TABELA 4 – LEITURA DA RÉGUA EM P2 NO MOMENTO DA COLETA

Régua em P2	C1	C2	C3	C4	C5
Nível (cm)	12,5	2	8	13	8

Com base nos dados de nível em P2, foram calculadas as vazões para esse ponto com a Equação 10. Em seguida, a vazão nos demais pontos foram obtidas a partir da regionalização de vazões realizada pelo método de descarga específica, ou seja, aplicando-se a vazão específica

da bacia de drenagem do ponto P2 por unidade de área, para as áreas de drenagem dos demais pontos (VON SPERLING, 2014a). As vazões obtidas estão apresentadas na Tabela 5.

TABELA 5 – VAZÕES ESTIMADAS PARA OS PONTOS DE MONITORAMENTO

Ponto	Área (km^2)	Q (m^3/s)				
		C1	C2	C3	C4	C5
P1	43,08	0,411	0,187	0,314	0,422	0,314
P2	58,43	0,558	0,254	0,425	0,573	0,425
P3	77,53	0,740	0,337	0,564	0,760	0,564
P4	82,02	0,783	0,357	0,597	0,804	0,597
P5	105,67	1,009	0,460	0,769	1,036	0,769
P6	130,50	1,246	0,568	0,950	1,279	0,950
P7	152,75	1,458	0,664	1,112	1,497	1,112
P8	153,91	1,469	0,669	1,120	1,509	1,120
P9	195,25	1,864	0,849	1,421	1,914	1,421
P10	227,90	2,176	0,991	1,659	2,234	1,659
P11	252,18	2,408	1,097	1,836	2,472	1,836
P12	260,09	2,483	1,131	1,893	2,550	1,893

4.3 PARÂMETROS ANALISADOS

Após a coleta, as amostras foram armazenadas em frascos de vidro âmbar, sendo acondicionadas em caixas térmicas com gelo até sua chegada ao laboratório. Para a análise do COD foram utilizados aproximadamente 50 mL de amostra filtrada em membrana de acetato de celulose com porosidade de 0,45 μm, previamente lavadas com água ultrapura, sendo transferida em seguida para frasco âmbar (calcinado a 550°C) e acidificada com 0,5% do volume com ácido sulfúrico PA.

Antes do início das análises as amostras acidificadas foram purgadas com gás nitrogênio para eliminação do carbono inorgânico dissolvido na amostra para evitar erros analíticos. O COD foi mensurado em equipamento TOC V-CPH, marca *Shimadzu*, pelo método de combustão a alta temperatura (5310 B do *Standard Methods*) (AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION; AMERICAN WATER WORKS ASSOCIATION; WATER ENVIRONMENT FEDERATION, 1999).

Devido às diferenças nas taxas de decomposição e na densidade das frações lábil e refratária da matéria orgânica foi necessária a separação de tais frações, visto que cada uma

delas obedece a curvas de deposição/decomposição diferentes, possuindo, assim, Funções Núcleo próprias. Desta forma, uma etapa fundamental para a aplicação do modelo foi realizar a separação de tais frações. No entanto, esta separação ainda não possui uma técnica robusta aceita, visto que o principal método de determinação da fração lábil da matéria orgânica é a DBO, o qual apresenta alguns inconvenientes, tanto em questão do tempo despendido em sua análise, quanto na sua variabilidade em seus resultados.

Muitos autores procuram realizar a caracterização da matéria orgânica a partir de técnicas espectroscópicas, entretanto, principalmente de maneira qualitativa. Westerhoff e Anning (2000) analisaram amostras de corpos d'água que apresentavam diferentes características hidrológicas e influência de efluentes domésticos, além amostras de efluentes sanitários, através da absorbância em UV-Visível, para o comprimento de onda de 254 nm, normalizada pelo COD, denominado de absortividade específica de ultravioleta em 254 nm ($SUVA_{254}$). A partir dessa comparação com uma amostra padrão de matéria orgânica refratária (ácido fúlvico do Rio Suwannee) os autores observaram que maiores valores de $SUVA_{254}$ indicavam maior refratabilidade das amostras, sendo 4,4 L/(mg m) para a amostra de ácido fúlvico, enquanto valores mais baixos estavam associados a amostras de maior labilidade, com um valor de 1,2 L/(mg m) para a amostra de efluente doméstico.

Para a análise da $SUVA_{254}$ cerca de 4 mL de amostra filtrada, porém não acidificada, foi analisada em um Espectrofotômetro de Absorbância Varian, modelo Cary 50 Conc, em cubeta de quartzo com 1 cm de caminho ótico. A leitura do espectro de absorbância foi realizada entre 200 e 600 nm com intervalo de 1,0 nm e taxa de escaneamento de 4.800 nm/min.

Água ultrapura foi utilizada como como branco. O índice $SUVA_{254}$ foi obtido a partir da normalização da absorbância em 254 nm pelo COD e correção pelo caminho ótico (l em m), tendo como unidade L/(mg m), conforme Equação 11.

$$SUVA_{254} = \frac{Absorbância_{254\,nm}}{COD \times l} \tag{11}$$

Weishaar et al. (2003) avaliaram o percentual de aromaticidade de diferentes amostras de substâncias húmicas por Ressonância Magnética Nuclear C-13 e correlacionaram tal percentual com os valores de $SUVA_{254}$ das amostras, obtendo uma função para cálculo do percentual de aromaticidade com um $R^2 = 0,97$, conforme Equação 12.

$$\%_{arom} = 6{,}52 \times SUVA_{254} + 3{,}63 \quad (12)$$

Her et al. (2008), por outro lado, avaliaram o índice $SUVA_{254}$ de compostos refratários, ácidos húmico e fúlvico, e também de moléculas de proteínas altamente lábeis, albumina e asparagina, verificando que as substâncias lábeis apresentam valores muito baixos de SUVA, 0,09 e 0,02 L/(mg m), respectivamente, enquanto as substâncias húmicas apresentaram valores de 7,35 e 4,21 L/(mg m), respectivamente, confirmando que quanto mais lábil o composto, menor o seu valor de $SUVA_{254}$.

Com base em tais estudos, é possível considerar que a aromaticidade do composto e, por consequência, o seu índice $SUVA_{254}$, pode ser utilizado para estimar o grau de labilidade ou refratabilidade de uma amostra. Assim, aplicando-se a Equação 12 para um valor de $SUVA_{254}$ de 4,4 L/(mg m), relativo ao ácido fúlvico, obtém-se um percentual de aromaticidade de 32,32%, que será, a partir desse momento, considerado o valor de aromaticidade mínimo das substâncias refratárias. Ao considerar que o ácido fúlvico é uma substância 100% refratária é possível aplicar uma equação linear para obtenção da porcentagem de matéria orgânica refratária (MOR) das amostras, conforme Equação 13 e a porcentagem da fração lábil (MOL) pela Equação 14.

$$\%MOR = \%_{arom}\, amostra / \%_{arom}\, \acute{a}cido\, f\acute{u}lvico$$

$$\%MOR = \%_{arom}\, amostra / 32{,}32\% \quad (13)$$

$$\%MOL = 100\% - \%MOR \quad (14)$$

Em seguida, foram obtidas as cargas de *MOR* e *MOL* a partir das suas concentrações, obtidas pelo produto da porcentagem encontrada pelo valor de COD, e nas vazões obtidas no momento da coleta.

Para possibilitar a verificação da adequabilidade da separação das frações da MO, foram também analisados parâmetros indicadores de qualidade da água associados, principalmente, à presença de esgotos domésticos: Oxigênio Dissolvido (OD), Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO), Demanda Química de Oxigênio (DQO), Nitrogênio

Amoniacal, Nitrogênio Orgânico, Nitrito, Nitrato, Fósforo Dissolvido, Particulado e Total e Ortofosfato (VON SPERLING, 2014b).

As frações de nitrogênio e fósforo e os parâmetros indicadores de presença de matéria orgânica, DBO e DQO, sofrem aumento na sua concentração em corpos hídricos impactados pela influência antrópica, seja pelo despejo de efluentes sanitários e industriais, ou pelo carreamento de fertilizantes utilizados na agricultura.

Ainda, tais lançamentos promovem a depleção do OD, consumido durante a degradação da matéria orgânica ou oxidação dos demais compostos. Em especial, baixas concentrações de OD e altas de nitrogênio amoniacal são fortes indicadores da presença de esgotos domésticos em águas naturais (VON SPERLING, 2014a), podendo ser correlacionados à presença de MO lábil.

O nitrogênio tem fundamental importância para a manutenção da vida aquática. No entanto, seu excesso causa diferentes problemas à qualidade das águas. Altas concentrações desse nutriente pode levar a florações de algas causando eutrofização de lagos e represas. Além disso, a oxidação de amônia a nitrato, passando pela fase de nitrito, também causa depleção do OD (VON SPERLING, 2014a).

O fósforo, diferentemente do nitrogênio e da MO, é um composto em geral escasso em águas naturais. No entanto, as atividades humanas aumentaram consideravelmente sua disponibilidade, sendo o lançamento de esgotos a principal fonte de fósforo em corpos hídricos. O fósforo total pode ser dividido entre as frações orgânica e inorgânica, sendo um maior destaque dado aos ortofosfatos, forma inorgânica muito presente em detergentes e outros produtos de limpeza, sendo a fração que apresenta biodisponibilidade direta para algas e plantas. Outra forma de separação do fósforo comumente utilizada é entre sua porção solúvel e particulada, sendo a fração solúvel preponderante em esgotos (VON SPERLING, 2014a).

Desta forma, a partir dos dados de tais parâmetros para as amostras coletadas ao longo desse estudo é possível avaliar de forma mais assertiva a separação de frações de MO obtidas. A quantificação de tais parâmetros encontra-se descrita em Kozak e Prado (2016), com base no *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION; AMERICAN WATER WORKS ASSOCIATION; WATER ENVIRONMENT FEDERATION, 1999), estando especificada no Quadro 2.

QUADRO 2 – MÉTODOS DE DETERMINAÇÃO DOS PARÂMETROS ANALISADOS

Parâmetro	Método	Limite de Detecção	Referência
OD	Sonda Multiparamétrica – Método da Luminescência		HACH, 2006
DBO	5210 D – Método Respirométrico (OxiTop®)	0 a 2.000 mg/L	APHA, 1999
DQO	5220 D – Método do Refluxo fechado - colorimétrico	0 – 900 mg/L	APHA, 1999
N-amoniacal	4500-NH3 F – Método do Fenato	10 e 2.000 µg/L	APHA, 1999
Nitrito	4500-NO2 B – Método Colorimétrico	5 e 1.000 µg/L	APHA, 1999
Nitrato	4500-NO3 E – Método da redução por Cádmio	10 e 1.000 µg/L	APHA, 1999
N-total	4500-N C – Método da Digestão por Persulfato de Potássio	< 2,9 mg/L	APHA, 1999
N-orgânico	Diferença entre N-total e frações inorgânicas (N-amoniacal, nitrato e nitrito)	-	KOZAK; PRADO, 2016
Ortofosfato	4500-P E – Método do Ácido Ascórbico	5 a 1.500 µg/L	APHA, 2005
P-dissolvido	Filtração em membrana 0,45 µm, Método da Digestão Alcalina e 4500-P E – Método do Ácido Ascórbico	5 a 1.500 µg/L	KOZAK; PRADO, 2016
P-total	Método da Digestão Alcalina e 4500-P E – Método do Ácido Ascórbico	5 a 1.500 µg/L	KOZAK; PRADO, 2016
P-particulado	Diferença entre P-total e P-dissolvido	-	KOZAK; PRADO, 2016

4.4 COBERTURA DO SOLO

A forma de ocupação do solo pode ser obtida a partir da classificação de imagens de satélite por ferramentas SIG. Assim, para correlacionar a cobertura do solo aos dados de matéria orgânica obtidos nas coletas, foram selecionadas imagens de satélite em datas próximas às das coletas. O satélite escolhido foi o *Sentinel-2* que possui imagens gratuitas com boa resolução espectral, sendo para as bandas no visível e no infravermelho-próximo de 10 m (bandas 2 – azul, 3 – verde, 4 – vermelho, 8 – infravermelho próximo), e de 20 m para as bandas *red edge* (bandas 5, 6, 7 e 8A) e de ondas curtas (bandas 11 e 12).

A bacia hidrográfica em estudo está incluída na cena T22JFT da série *Sentinel-2*. As datas das imagens foram escolhidas conforme a disponibilidade de imagens com poucas nuvens, no site do Serviço Geológico dos Estados Unidos (USGS, 2020), em épocas próximas à realização das coletas. Após a análise das imagens existentes, as datas obtidas foram 15/05, 09/07 e 07/09 de 2018 e 09/02 e 09/06 de 2019. O arquivo com o contorno da bacia do Rio Barigüi foi adquirido no site do Instituto Água e Terra (IAT, 2020). Porém, as sub-bacias de contribuição dos pontos em análise foram obtidas a partir das curvas de nível disponíveis no programa AMBDATA (INPE, 2020) para a região em questão.

O sistema de projeção utilizado para as imagens foi o mesmo do contorno da bacia disponibilizado, SAD 69 UTM 22S. Para proceder a classificação da cobertura do solo as bandas foram empilhadas e, em seguida, foi realizado o corte da sub-bacia a partir do contorno da bacia do Rio Barigui. Tais etapas foram desenvolvidas no *software* livre QGis (Figura 14).

Para identificação das classes de cobertura os arquivos com as bandas empilhadas foram analisados no software *MultiSpec* utilizando-se diferentes combinações entre as bandas disponíveis. Cada conjunto de combinações destaca certas características das classes. Juntamente às bandas foram observadas também imagens do Google Earth Pro e Street View (GOOGLE EARTH, 2022) para visualização em melhor resolução da cobertura em análise e determinação da classe à qual cada amostra pertencia.

A escolha das amostras levou em consideração uma análise homogênea de todos os tipos de cobertura identificados na área de estudo. Assim, foi realizada uma classificação supervisionada das imagens pelo Método da Máxima Verossimilhança, com identificação das seguintes classes de cobertura: Vegetação Arbórea (ar), Vegetação Rasteira (ra), Área Agrícola (ag), Solo Exposto (se), Água (wa), Silvicultura (si) e Área Urbana (ur). A Figura 15 apresenta as imagens classificadas.

Em seguida, a imagem já classificada (em formato *raster*) foi exportada para o QGis sendo vetorizada para a realização de manipulações das feições relativas às classes originais, haja vista a geração de número elevado de feições com áreas insignificantes. Desta forma, pequenas feições (área inferior a 0,01% da área total da bacia, ou 26.000 m^2) foram agrupadas junto a feições vizinhas maiores, visando uma homogeneização das classes de cobertura e evitando a intensa *pixelização* das imagens classificadas inicialmente.

Ainda, para permitir uma análise mais precisa dos tipos de cobertura existentes na bacia foram observadas, também, imagens do Google Earth em datas próximas às das imagens *Sentinel* para realizar uma reclassificação das imagens, possibilitando a verificação de maiores detalhes e a diferenciação de grandes galpões entre uma escola, um *shopping center* e uma indústria. A Figura 16 apresenta uma comparação entre uma composição cor verdadeira das imagens *Sentinel* e uma imagem do Google Earth.

FIGURA 14 – IMAGENS DE SATÉLITE DA BACIA DO RIO BARIGUI (COMPOSIÇÃO COR VERDADEIRA)

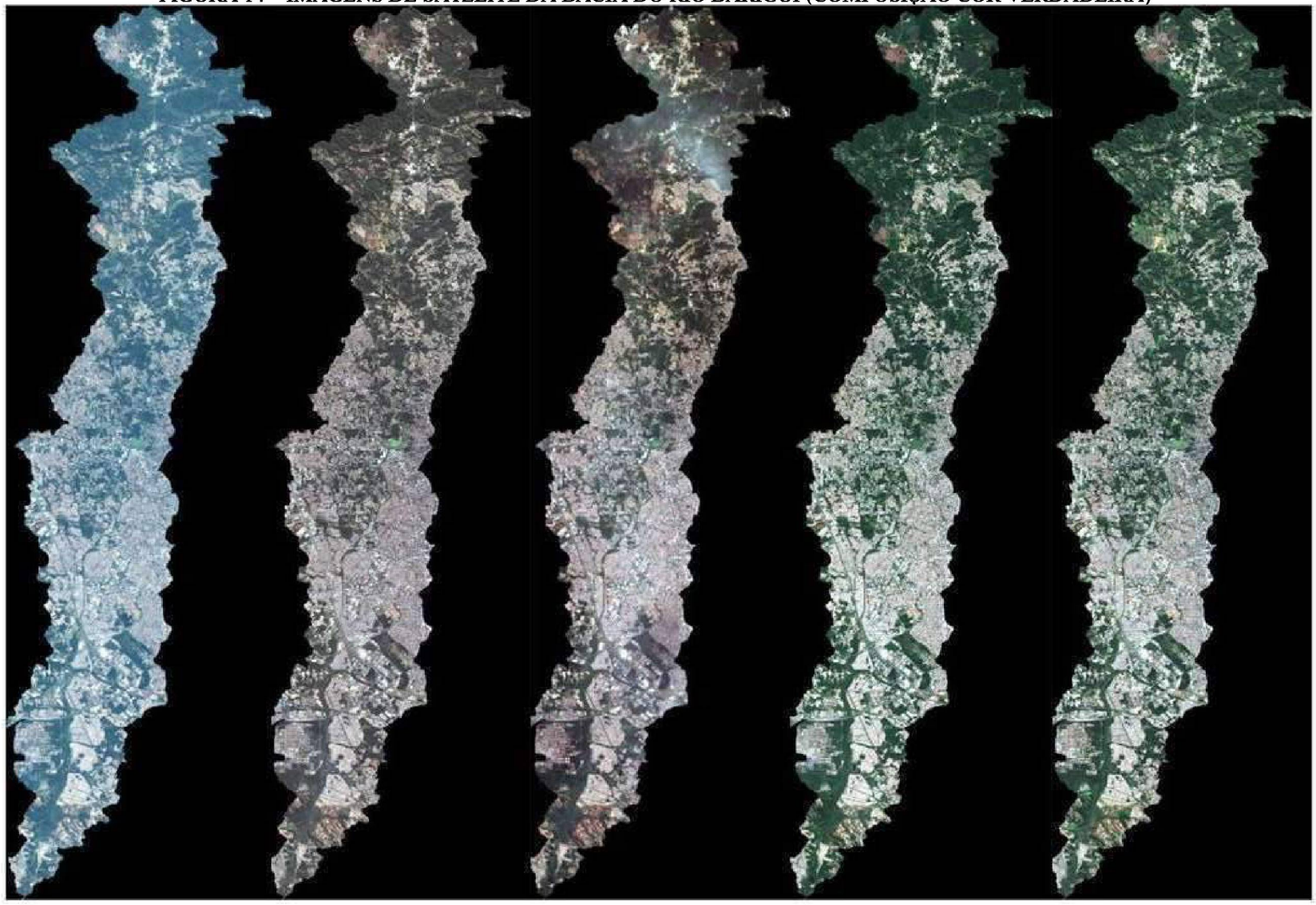


FIGURA 15 – COBERTURA DO SOLO DA BACIA DO RIO BARIGUI OBTIDAS PELA CLASSIFICAÇÃO SUPERVISIONADA DAS IMAGENS DE SATÉLITE

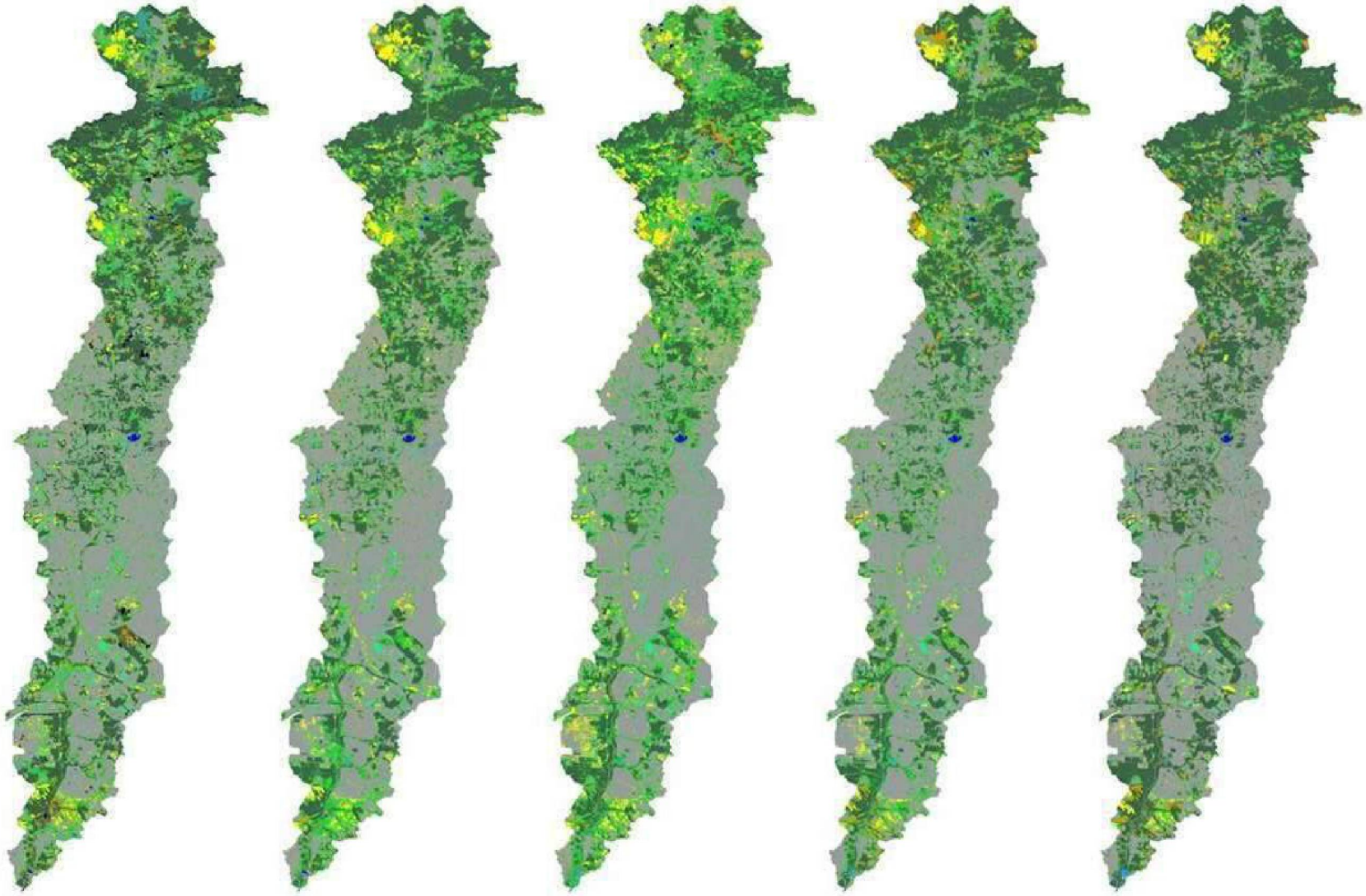


FIGURA 16 – COMPARAÇÃO ENTRE AS IMAGENS SENTINEL E GOOGLE EARTH

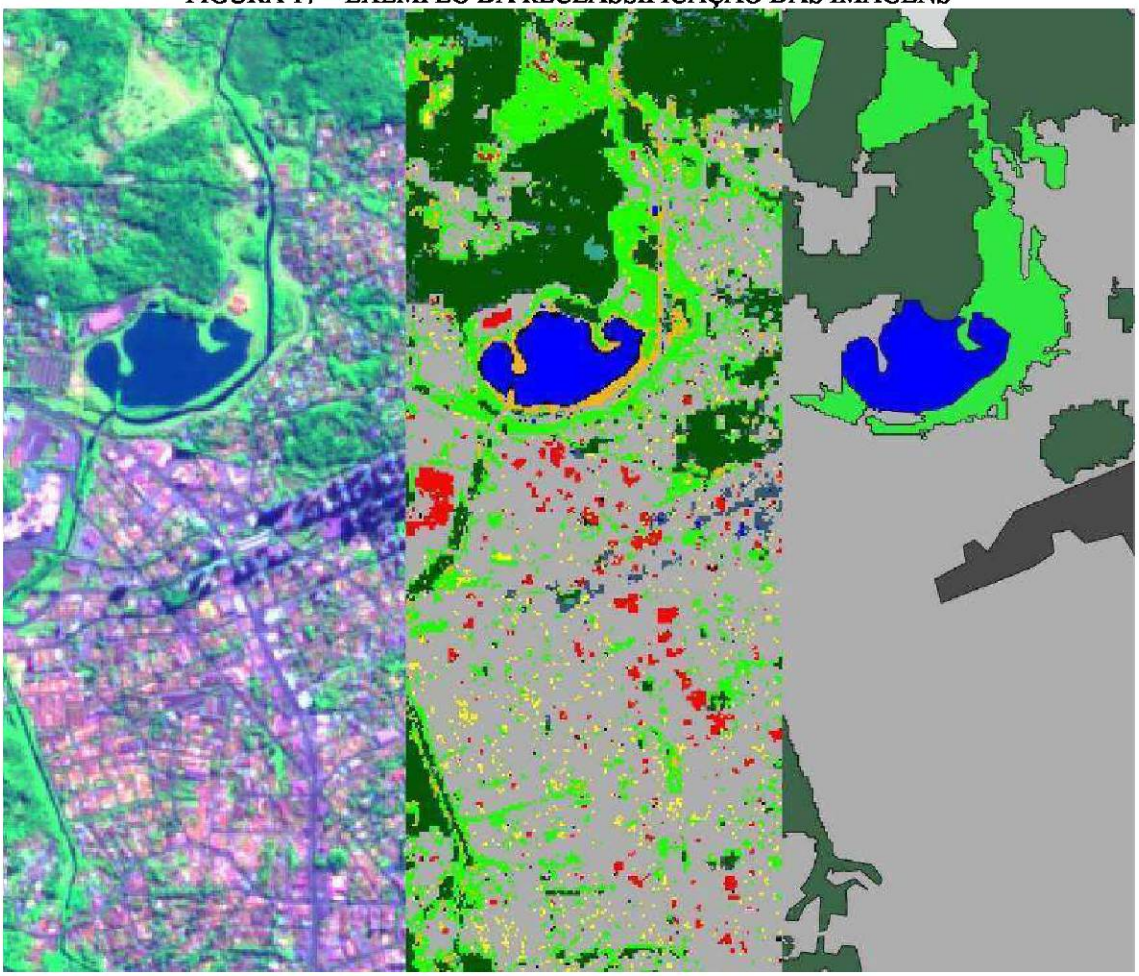


FONTE: USGS (2020); GOOGLEARTH (2022)

Assim, com base na imagem modificada e nas informações coletadas entre as composições das imagens *Sentinel* e do *Google Earth,* as feições foram então redesenhadas/unidas/separadas quando necessário, sendo possível a correção de classificações errôneas (confusão entre vegetação rasteira e agricultura, solo exposto seco e telhados muito refletivos, exclusão de regiões de sombra entre outros) e a separação das coberturas em classes mais específicas, sendo elas: Vegetação Arbórea (Bosques/Florestas), Silvicultura, Vegetação Rasteira, Agricultura, Solo Exposto, Área Urbana Alta (Edifícios), Média (residências unifamiliares e pequenos comércios condensados) e Baixa (residências e comércios esparsos), Industrial (galpões), Água e Áreas Alagadiças.

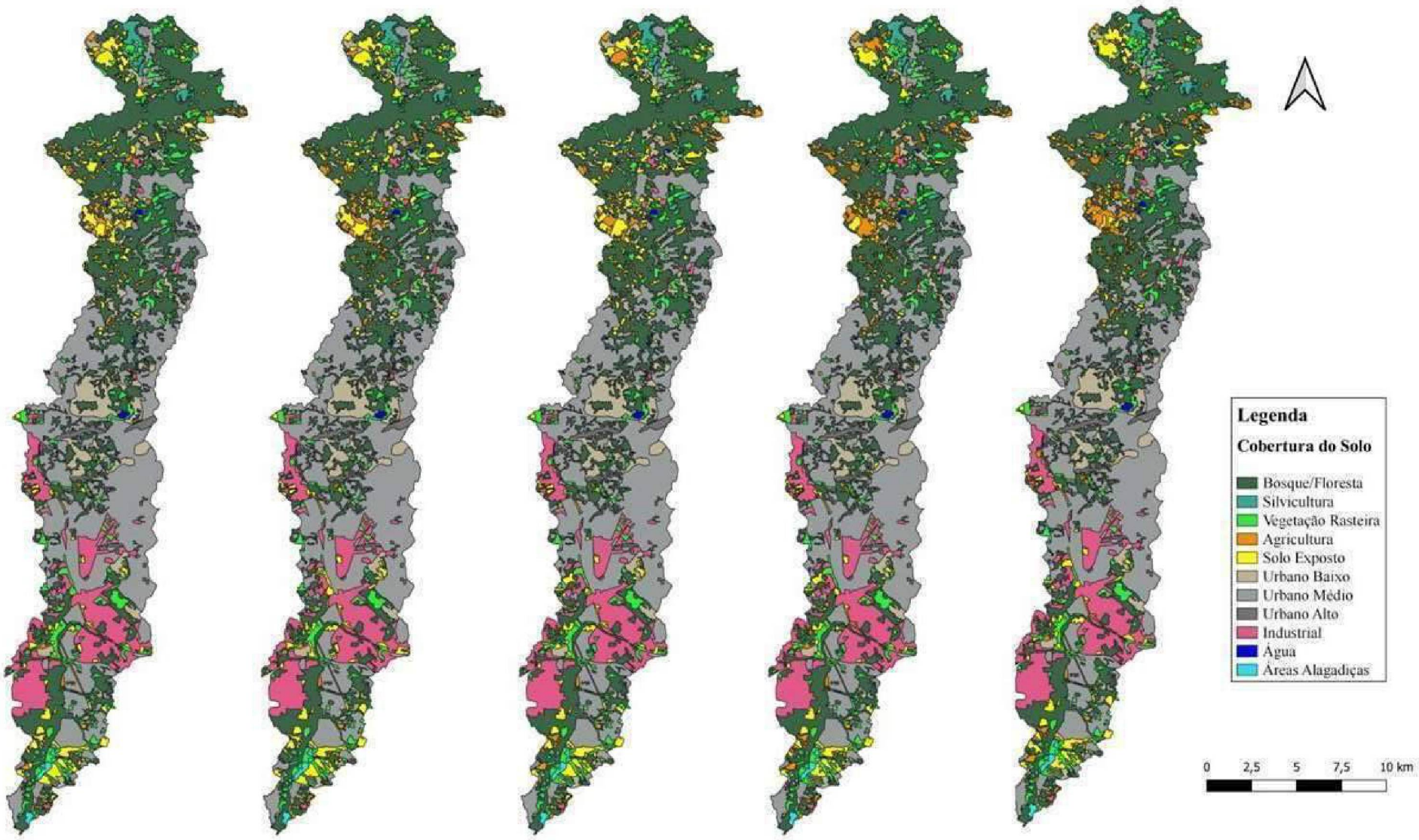
A Figura 17 demonstra a o processo de reclassificação realizado, com homogeneização das feições e separação de classes (urbana alta e média, por exemplo).

FIGURA 17 – EXEMPLO DA RECLASSIFICAÇÃO DAS IMAGENS



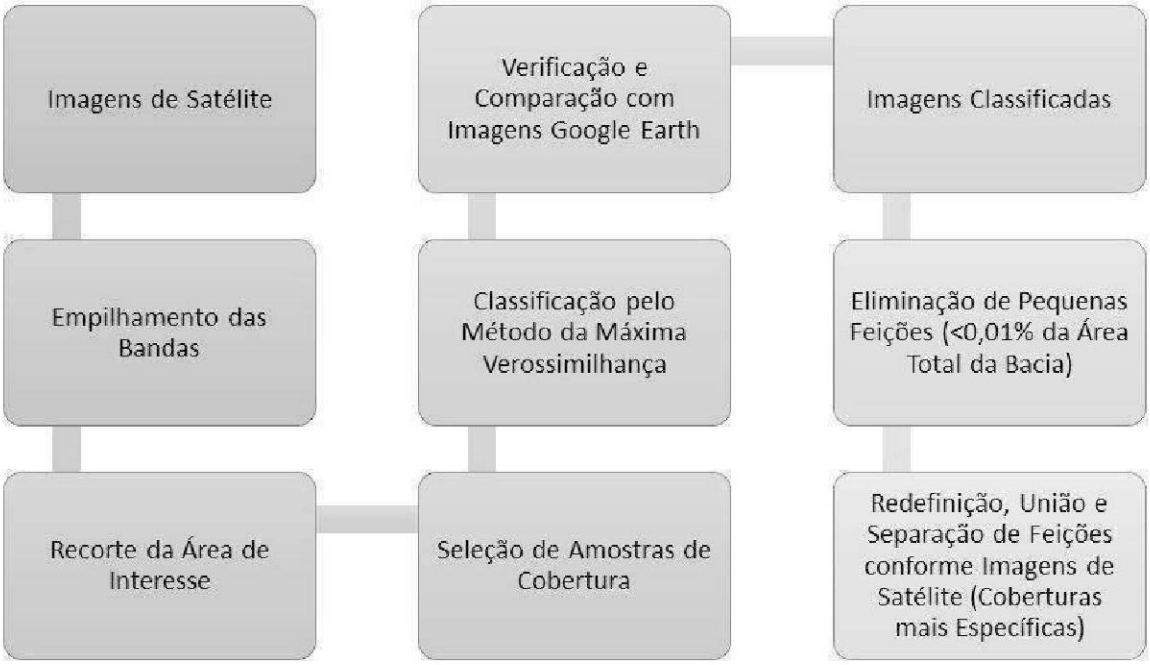
Ao fim da reclassificação das imagens obtidas para as cinco coletas realizadas, foram obtidas as classes de cobertura de acordo com a Figura 18, as quais fornecem a base de entrada de dados de cobertura do modelo CPCS.

FIGURA 18 – COBERTURA DO SOLO APÓS A RECLASSIFICAÇÃO



A Figura 19 apresenta um fluxograma que resume o processo realizado de classificação e reclassificação das imagens de satélite.

FIGURA 19 – FLUXOGRAMA PARA OBTENÇÃO DA COBERTURA DO SOLO



Após a reclassificação, as imagens finais foram recortadas de acordo com as sub-bacias de contribuição de cada ponto de coleta. Em seguida, os dados de tipo de cobertura, área e coordenadas do centroide das feições relativas à bacia de contribuição de cada um dos pontos de coleta foram obtidos e transferidos para um arquivo Excel, o qual é o banco de dados de cobertura do modelo CPCS.

Uma aplicação mais simplificada, abrangendo somente a região compreendida pela bacia de contribuição do ponto P2, sem entradas de lançamentos pontuais, e com uma simplificação dos tipos de cobertura foi realizada e se encontra descrita em artigo submetido à revista *Environmental Monitoring and Assessment*, e está disponível em sua versão inicial sem correções no Apêndice C.

4.5 LANÇAMENTOS PONTUAIS

Além da carga de matéria orgânica difusa gerada na bacia, há contribuição por lançamentos pontuais ao longo do Rio Barigui, principalmente aqueles relativos às ETEs da

Sanepar. As cargas de DBO lançadas pelas ETEs no Rio Barigui estão disponibilizadas no Atlas Esgotos da Agência Nacional de Águas (ANA, 2017). No entanto, durante a coleta de campo foi verificado ao menos um lançamento industrial da empresa de celulose Cocelpa, que causava impacto visual com o lançamento de efluente muito escuro no rio. Assim, foram verificados quais lançamentos são outorgados no Rio Barigui de acordo com a base de dados do Instituto Água e Terra (IAT, 2022).

Entre os dados disponibilizados no IAT estão as concentrações de DBO e DQO e as vazões máximas de lançamento outorgadas, sendo possível, desta forma, calcular a carga de DBO e DQO máximas outorgadas de lançamento. Entretanto, visto que o modelo é baseado em uma separação entre a fração lábil e refratária da MO a partir do COD, é necessário transformar os valores de carga de DBO e DQO (os quais são medidas de oxigênio consumido durante a degradação da matéria orgânica, seja por via biológica, ou química) em uma carga equivalente em função do carbono orgânico.

Para tanto, é possível avaliar de forma simplificada a reação de consumo de oxigênio pela degradação da MO (neste estudo considerado como o COD), conforme Equação 15.

$$C + O_2 \rightarrow CO_2 \tag{15}$$

Ou seja, cada átomo de carbono orgânico degradado consome uma molécula de oxigênio para gerar uma molécula de dióxido de carbono. Considerando que a massa molar do carbono é de aproximadamente 12 g/mol e da molécula de oxigênio é de aproximadamente 32 g/mol, tem-se que para cada 12 g de carbono orgânico degradado são consumidos 32 g de oxigênio.

Além disso, é possível admitir que a DBO corresponde ao consumo de oxigênio para degradar a MO lábil, enquanto a DQO corresponde ao oxigênio consumido para degradar a MO total (frações lábil e refratária). Com base nas considerações e simplificações adotadas são obtidas as Equações de conversão 16 a 18.

$$Conc.de\ MO = \frac{12 \times DQO}{32} \cong \frac{DQO}{2{,}7} \tag{16}$$

$$Conc.de\ MOL = \frac{12 \times DBO}{32} \cong \frac{DBO}{2{,}7} \tag{17}$$

$$Conc.de\ MOR \cong Conc.de\ MO - Conc.de\ MOL \tag{18}$$

Desta forma, com base nos dados de carga de DBO disponíveis na ANA, de outorgas disponíveis no IAT e nas transformações das concentrações de DBO e DQO em MOL e MOR, foi obtida a Tabela 6 com a inclusão também dos valores de carga de MO (lábil e refratária) e das coordenadas UTM dos pontos de lançamento, além de outras informações sobre a origem e características dos efluentes. A Figura 20 apresenta a localização dos lançamentos pontuais realizados no Rio Barigui, além da divisão das sub-bacias de cada ponto de amostragem.

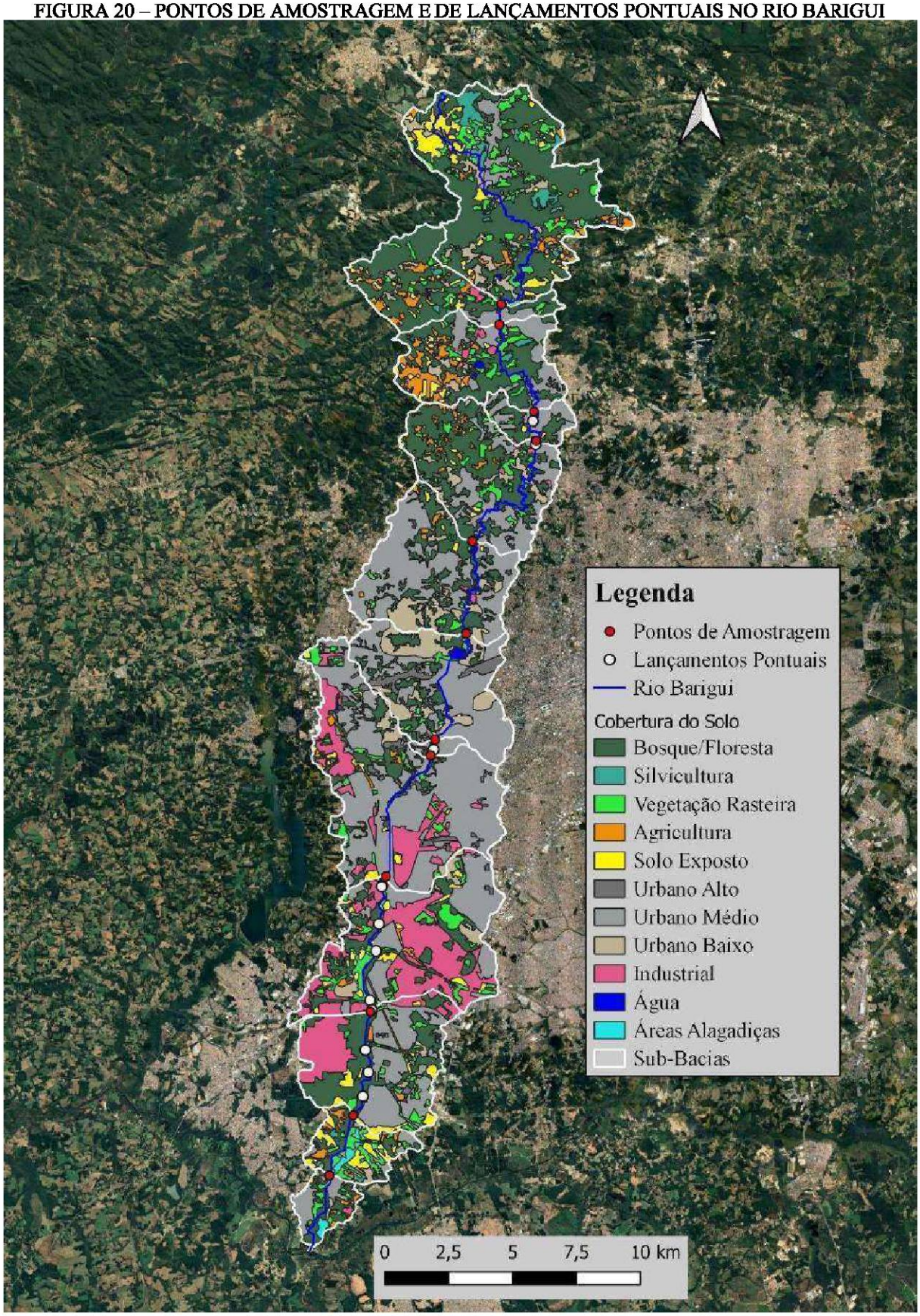
Destaca-se que os dados obtidos, assim como as conversões utilizadas, não são exatos, mas apresentam uma alternativa aceitável para a aplicação de dados disponíveis no modelo CPCS, visto que não são disponibilizados amplamente dados de carga poluidora pelas indústrias em geral ou pela Sanepar (os dados disponíveis são de 2013) e a mensuração do carbono orgânico raramente é realizada nesses casos.

TABELA 6 – LANÇAMENTOS PONTUAIS DE EFLUENTES DOMÉSTICOS E INDUSTRIAIS QUE POSSUEM OUTORGA NO RIO BARIGUI

Empresa	Portaria Outorga	Município	Origem do Efluente	*x* (m)	*y* (m)	*Q* (L/dia)	*DQO Máx.* (mg/L)	*DBO Máx.* (mg/L)	*MO* (mg/L)	*MOR* (mg/L)	*MOL* (mg/L)	*Carga MOR* (kg/dia)	*Carga MOL* (kg/dia)
Essencis	136/2021	Curitiba	Aterro industrial e sanitário	666975	7177398	833	350	100	131,09	93,63	37,45	44,9	18,0
Novozymes Latin America Ltda	1112/2020	Araucária	Sanitário + Industrial	666847	7175903	625	200	40	74,91	59,93	14,98	21,6	5,4
Hexion Química Do Brasil Ltda	1113/2020	Curitiba	Industrial	666498	7172915	750	150	30	56,18	44,94	11,24	19,4	4,9
Ambev	80/2015	Almirante Tamandaré	Sanitário + Industrial	672975	7194644	1250	200	50	74,91	56,18	18,73	40,4	13,5
CNH	1505/2012-DPCA	Curitiba	Sanitário + Industrial	666733	7174848	658	200	50	74,91	56,18	18,73	21,3	7,1
Araucária Nitrogenados S.A.	994/2015	Araucária	Sanitário + Industrial	666220	7169162	6250	200	50	74,91	56,18	18,73	202,2	67,4
Petrobras	437/2021	Araucária	Sanitário + Industrial	666315	7170969	37500	150	24	56,18	47,19	8,99	1019,3	194,2
Cocelpa	242/2015	Araucária	Sanitário + Industrial	666573	7172536	18750	300	50	112,36	93,63	18,73	1011,2	202,2
Essencis	394/2015	Curitiba	Aterro industrial e sanitário	666960	7177356	1250	250	40	93,63	78,65	14,98	56,6	10,8
Sanepar	1111/2020	Almirante Tamandaré	Sanitário	672863	7195561	ETE São Jorge			*Carga DBO* (kg/dia)			269,7	100
Sanepar	457/2018	Curitiba	Sanitário	668982	7182717	ETE Santa Quitéria						905,6	335
Sanepar	1057/2015	Curitiba	Sanitário	666431	7170105	ETE CIC-Xisto						3.224,4	1.194

FONTE: ANA (2017); IAT (2022)

FIGURA 20 – PONTOS DE AMOSTRAGEM E DE LANÇAMENTOS PONTUAIS NO RIO BARIGUI



4.6 PROGRAMA CPCS

Para implementação do modelo foi gerado um código em linguagem *Python* (disponível no Apêndice D). O modelo foi então executado para os dados anteriormente descritos para verificação da sua aplicabilidade, além de possibilitar o cálculo dos parâmetros *ICP* das diferentes coberturas analisadas e a banda *b* referente a cada coleta.

O modelo CPCS apresentado no item 3.1 (Equação 1) abrange tão somente as contribuições de cargas difusas de poluição. Desta forma, visando a inclusão de lançamentos pontuais é necessária uma complementação ao modelo resultando na Equação 19.

$$Carga_{P_i} = \sum_j w_{ij} ICP_j A_j + \sum_k w_{ik} CP_k \tag{19}$$

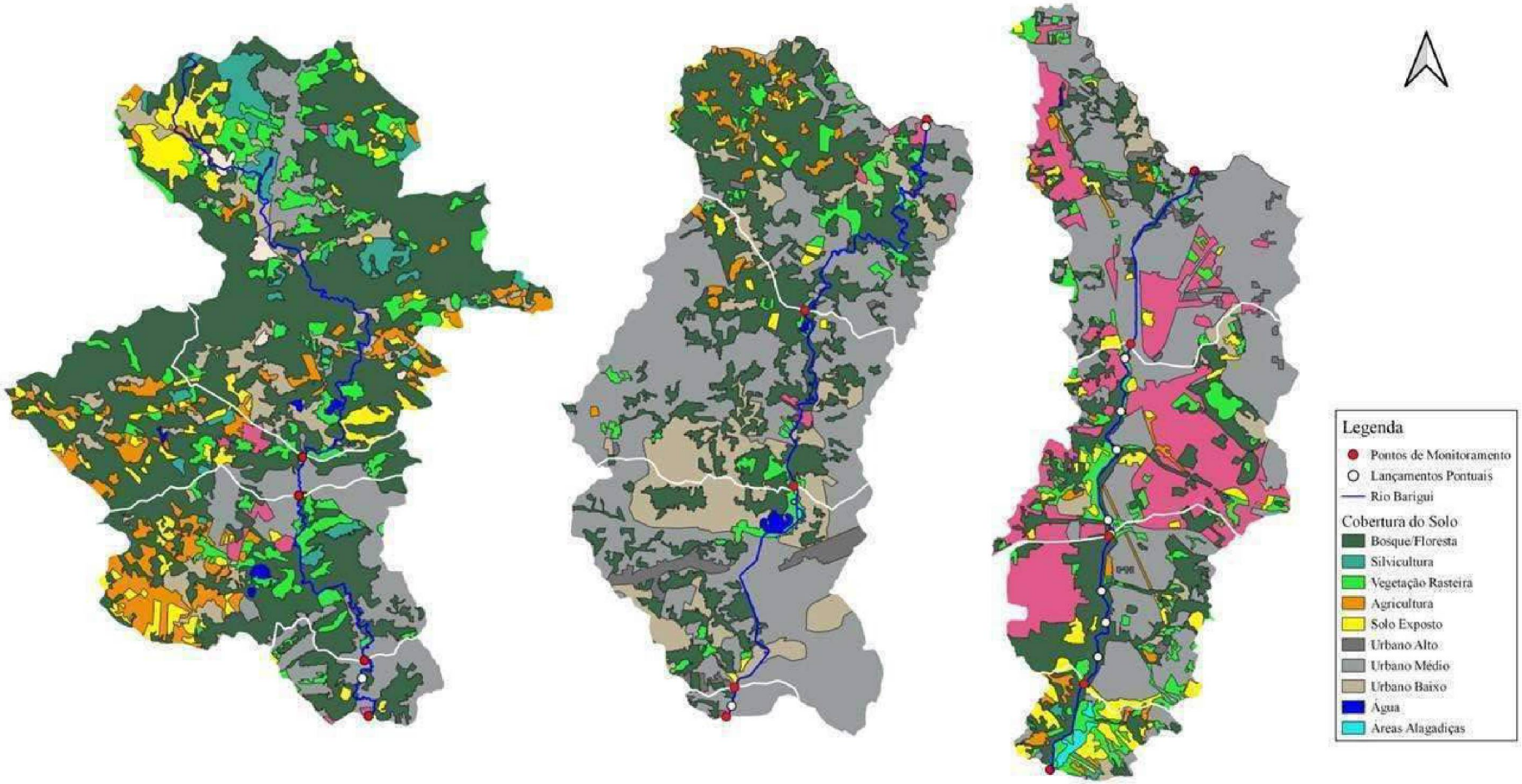
onde k é o número de lançamentos pontuais existentes no trecho de rio em análise, CP_k é a carga pontual de poluente no ponto de lançamento k e w_{ik} é o peso atribuído devido à distância d_{ik} entre o ponto de lançamento k e o ponto de interesse no rio i, conforme Equação 20 (para o caso de uma função gaussiana).

$$w_{ik} = exp\left(-\frac{1}{2}\left(\frac{d_{ik}}{b}\right)^2\right) \tag{20}$$

Assim, a Equação 19 é a forma geral para o cálculo da carga de um poluente no ponto i de um rio, considerando tanto a poluição difusa da sua bacia de contribuição, quanto os lançamentos pontuais no rio.

Devido ao grande número de *ICPs* (11), feições (aproximadamente 800) e pontos (12) para a bacia toda do Rio Barigui, o tempo dispendido para processar cada coleta demonstrou-se muito alto devido ao grande número de dados. Assim, como a bacia possui três regiões bem distintas em seu interior quanto à sua ocupação (norte, centro e sul) optou-se por dividir os 12 pontos de amostragem em três, com a sub-bacia 1 (SB1) com maior presença de vegetação, a sub-bacia 2 (SB2) com maior característica urbana residencial e a sub-bacia 3 (SB3) apresentando forte presença de áreas industriais, conforme se observa na Figura 21.

FIGURA 21 – DIVISÃO DE SUB-BACIAS



Ao fim, cada bacia incluiu quatro pontos de amostragem e, para cada sub-bacia, foram realizados dois processamentos, uma entre os dois pontos mais ao norte e uma para os dois pontos mais ao sul, ou seja, para a SB1, por exemplo, o programa foi aplicado entre os pontos P1 e P2 e, em seguida, para os pontos P3 e P4. Para as sub bacias SB2 e SB3, ainda foi incluída a carga de MO dos pontos P4 e P8, respectivamente, como cargas pontuais, considerando que as feições a montante de tais pontos não foram incluídas nos arquivos de entrada de dados.

Os resultados foram avaliados tanto de forma conjunta entre as três sub-bacias, com o cálculo da média dos valores de *ICP* e de largura de banda *b*, como de forma separada por sub-bacias, levando-se em conta as diferenças nas coberturas do solo entre elas. Ao final do cálculo das quatro primeiras campanhas, foi obtido um conjunto de valores de *ICP* e *b* para cada coleta, representando as quatro estações do ano. A validação do modelo com os dados da campanha C5 utilizou tanto os valores de *ICP* e *b* obtidos para a mesma estação do ano (outono), quanto a média dos valores obtidos nas quatro estações para verificação.

Para tanto, foram calculados os pesos para cada feição a partir da largura média de banda *b* encontrada e a função gaussiana e calculadas as cargas geradas de MOL em cada uma das feições. Foram então somados o produto das cargas pelo seu respectivo peso, obtendo-se o valor de carga de MOL para os pontos P_i e P_{i+1}. Tais valores foram comparados aos valores reais disponíveis de carga e os erros foram calculados para avaliar a aplicabilidade do modelo em tela.

4.7 SÍNTESE DO CAPÍTULO

O presente Capítulo apresentou a forma de obtenção dos dados para aplicação do modelo CPCS a um caso real. Como visto, o modelo foi empregado para dados da bacia do Rio Barigui obtidos a partir de campanhas de coletas de amostras realizadas entre os anos de 2018 e 2019, dados de qualidade da água, e para dados de cobertura do solo obtidas pela classificação supervisionada e reclassificação manual de imagens de satélite *Seninel-2*.

Ainda foi proposto um método de separação das frações lábil e refratária da MO visando a sua utilização para o modelo CPCS a partir do índice $SUVA_{254}$ e, consequentemente, a aromaticidade da amostra. Foi também apresentado o programa CPCS em linguagem *Python*, o qual permitiu a aplicação do modelo para os dados reais e, por fim, a forma de validação do modelo realizada para a última coleta, realizada no outono de 2019, a partir dos valores de *ICP* e *b* obtidos ao longo do outono de 2018 até o verão de 2019.

5 QUALIDADE DA ÁGUA E O MODELO CPCS

Não extinga sua inspiração e sua imaginação;
não se torne o escravo do seu modelo.

Vincent van Gogh (1853 – 1890)
Pintor, Países Baixos

5.1 PARÂMETROS DE POLUIÇÃO HÍDRICA

A qualidade da água pode ser avaliada a partir de uma série de parâmetros que podem indicar diversos fatores e fontes de poluição. Entre os principais parâmetros utilizados estão os indicadores da presença de matéria orgânica, DBO, DQO e COD, os nutrientes nitrogênio (representado pelas frações amoniacal, orgânico, nitrito, nitrato e total) e fósforo (representado pelas frações ortofosfato, dissolvido, particulado e total) e o oxigênio dissolvido, que indica a salubridade do corpo hídrico, visto que baixos valores de OD são incompatíveis com uma boa biodiversidade aquática.

Nesse estudo em específico, o foco foi relativo à MO aquática e a possível separação de suas frações lábil e refratária a partir da utilização da espectroscopia de absorbância em UV-Visível. Assim, os demais parâmetros analisados visam auxiliar na avaliação da eficiência desta separação e a possível utilização das frações MOR e MOL como novos parâmetros de qualidade da água. Uma tabela apresentando todos os valores obtidos dos parâmetros analisados encontra-se no Apêndice E.

5.1.1 Indicadores de Matéria Orgânica e Oxigênio Dissolvido

As Figuras 22 a 25 apresentam os parâmetros DBO, DQO, COD e OD ao longo dos 12 pontos de monitoramento no Rio Barigui nas cinco campanhas de monitoramento realizadas.

FIGURA 22 – RESULTADOS DA CONCENTRAÇÃO DE DBO

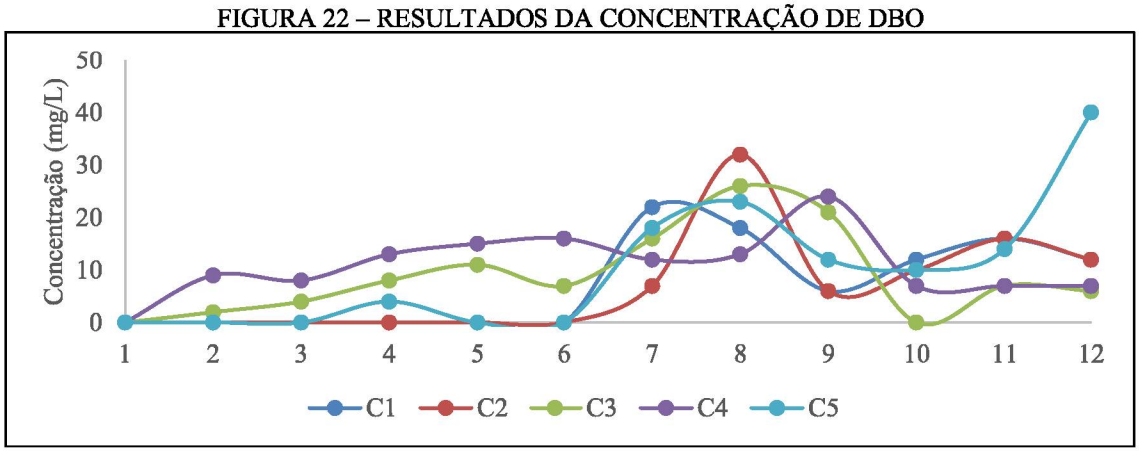


FIGURA 23 – RESULTADOS DA CONBCENTRAÇÃO DE DQO

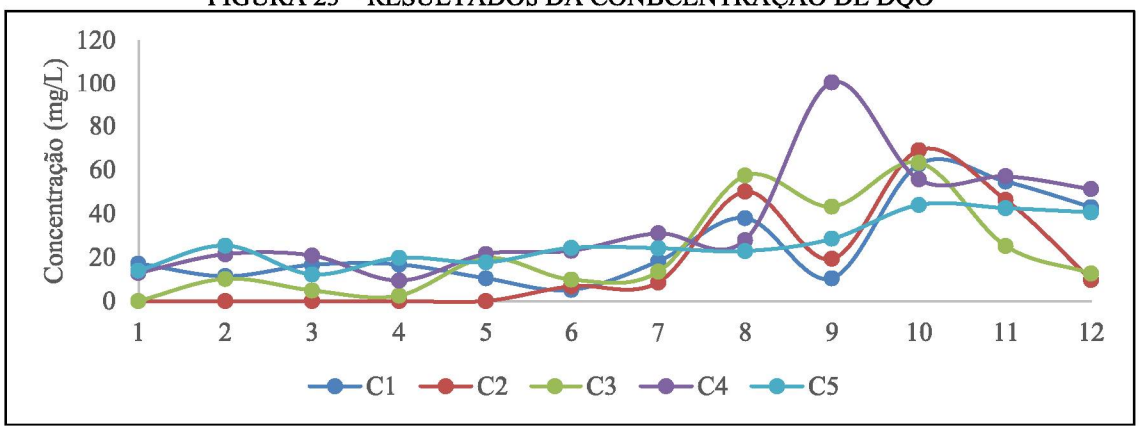


FIGURA 24 – RESULTADOS DA CONCENTRAÇÃO DE COD

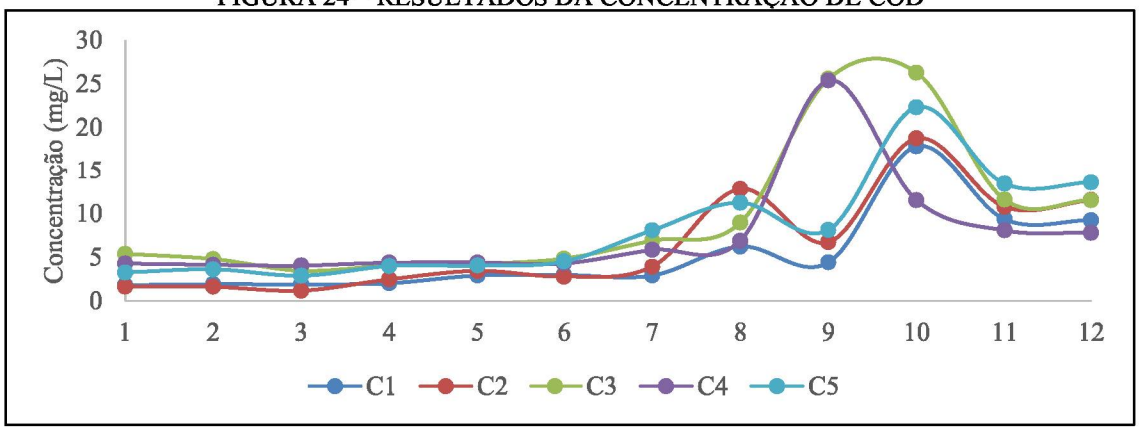
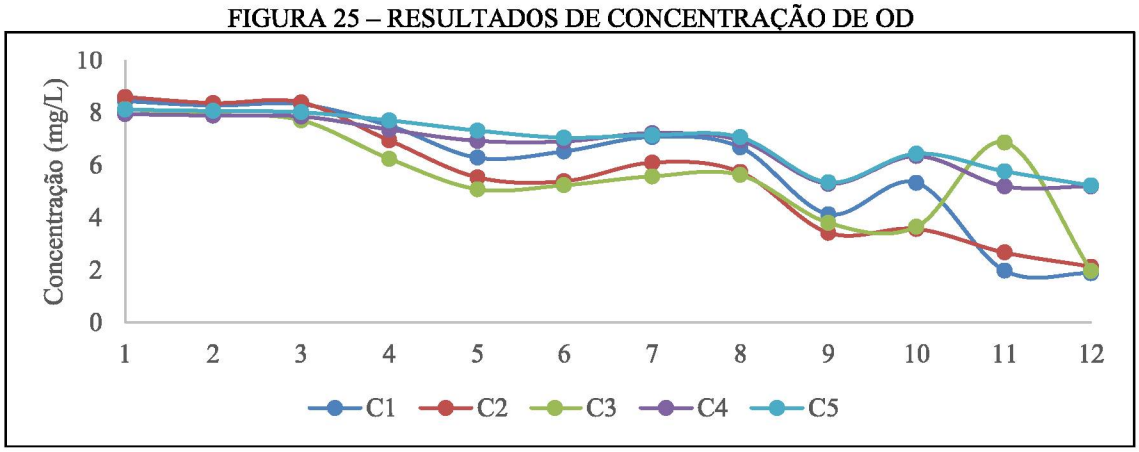


FIGURA 25 – RESULTADOS DE CONCENTRAÇÃO DE OD



Em relação à DBO diversos problemas ocorreram durante a sua análise, resultando em valores inconsistentes ou não determinados para diferentes pontos. Para a coleta C1 e C2 os valores de DBO nos pontos P1 a P6 ficaram abaixo do limite de quantificação do equipamento, o mesmo ocorrendo nas coletas C3 e C4 para o ponto P1 e na C5 para os pontos P1 a P3, P5 e P6. Ainda, devido à problema com uma das cabeças do *OxiTop*, na coleta C3 o valor para o ponto P10 ficou indeterminado. Devido ao alto tempo requerido para a análise de DBO, 5 dias, não há como repetir as análises realizadas após verificar tais problemas.

Ainda, considera-se que valores de DBO superiores aos valores de DQO são inconsistentes, visto que a fração da MO avaliada pela DQO inclui aquela quantificada pela DBO. Desta forma, também se encontram incoerentes os valores de DBO ou de DQO, pois em uma breve análise não é possível determinar qual dos dois parâmetros que apresentou problemas, na C1 para o ponto P7 (DQO de 18,08 mg/L e DBO de 22 mg/L) e na C3 para os pontos P4 (DQO de 13,35 mg/L e DBO de 16 mg/L) e P7 (DQO de 9,28 mg/L e DBO de 13 mg/L), indicando que de um total 60 dados analisados de DBO, 24 não foram determinados ou não podem ser utilizados.

A DQO também apresentou problemas semelhantes, porém em menor escala, visto que, além dos quatro dados já suspeitos citados, ainda ficaram abaixo do limite de quantificação os resultados de P1 a P5 na C2 e P1 na C3, havendo, nesse caso, uma perda total de 10 entre 60 dados analisados.

Mesmo com tais problemas, analisando-se em conjunto os dados de DBO, DQO e COD é possível depreender que há elevação na concentração de MO nos pontos logo a jusante das ETEs existentes, ETE São Jorge em P4, ETE Santa Quitéria em P8 e ETE CIC-Xisto em P11, além de um expressivo aumento na MO refratária, visto o aumento percebido na DQO e no COD, mas não na DBO, em P10, relativo ao lançamento de efluentes da empresa Cocelpa.

Ainda, foram observados em duas coletas (C3 e C4) a presença de *outliers* nos valores de COD em P9, sendo que na C4 o valor da DQO acompanha tal tendência, e em C3 e C4 o valor da DBO também acompanha, porém de forma menos expressiva. Esse aumento indica uma possível descarga eventual de efluentes ricos em MO.

A presença de MO lábil pode ser observada, além da DBO, a partir dos dados de OD, visto que a degradação da MO lábil é a principal causadora da depleção de OD em corpos d'água. Da mesma forma que avaliado em relação à concentração de MO, são percebidas quedas nos valores de OD em P4, P5, P9, P11 e P12. Isto porque, há um atraso entre o aumento da concentração de MO lábil e a redução no OD, visto o tempo levado para degradação da MO e o consequente consumo do oxigênio. Entre os dados de OD também é possível verificar um possível erro analítico em P11 na C3, visto um brusco e inexplicado aumento do OD em uma região bastante poluída e logo após uma ETE, incompatível com os demais dados analisados.

5.1.2 Nitrogênio

As Figuras 26 a 30 apresentam os resultados obtidos para as frações de nitrogênio.

FIGURA 26 – RESULTADOS DE CONCENTRAÇÃO DE NITROGÊNIO TOTAL

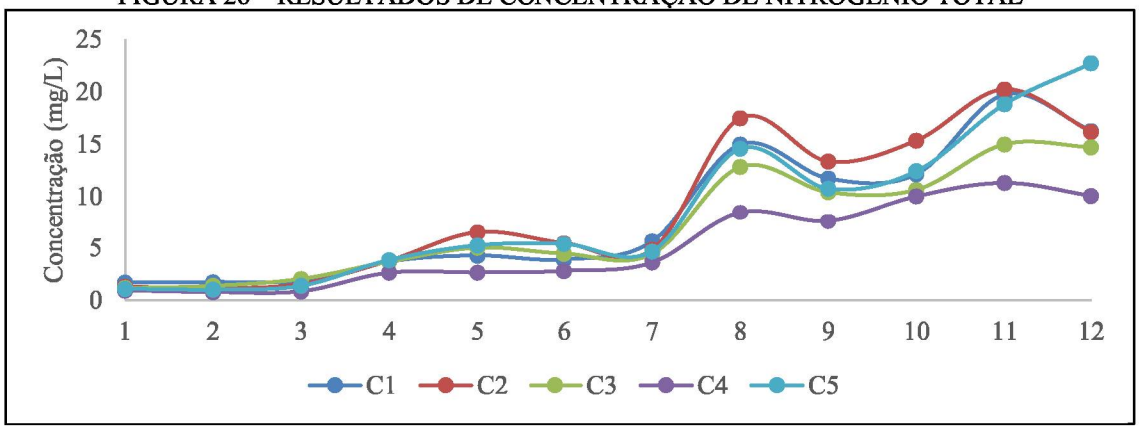


FIGURA 27 – RESULTADOS DE CONCENTRAÇÃO DE NITROGÊNIO AMONIACAL

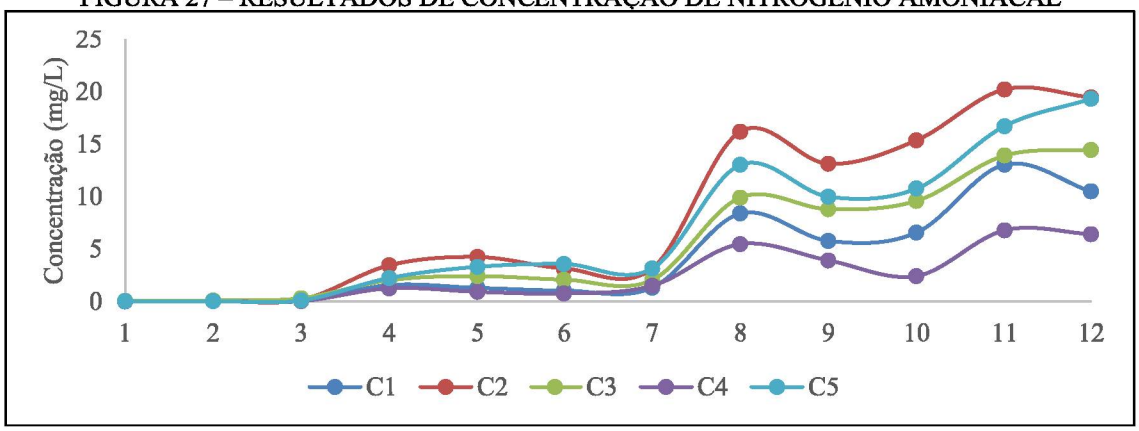


FIGURA 28 – RESULTADOS DE CONCENTRAÇÃO DE NITROGÊNIO ORGÂNICO

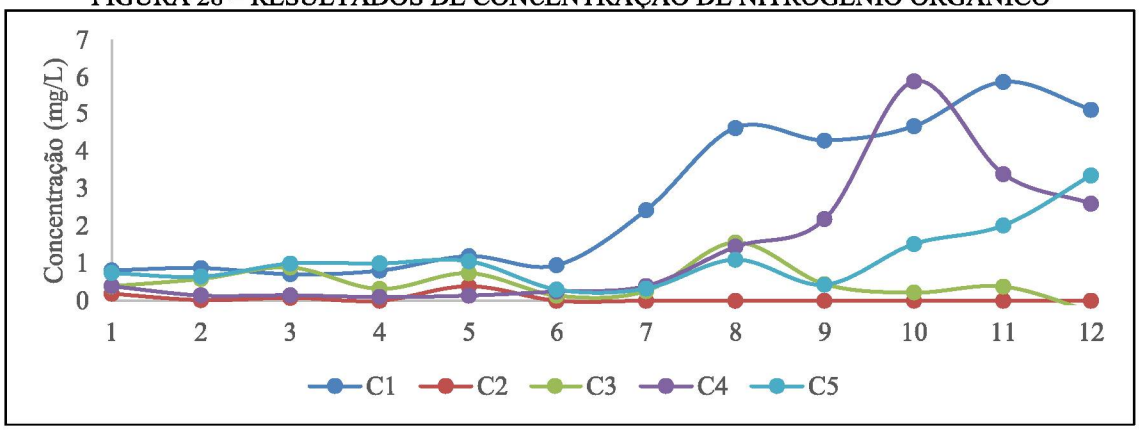


FIGURA 29 – RESULTADOS DE CONCENTRAÇÃO DE NITRITO

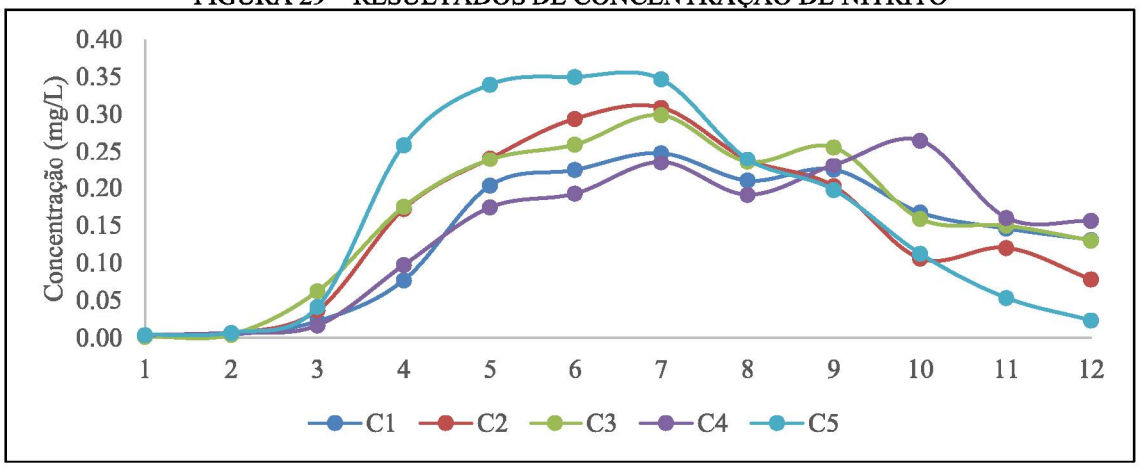
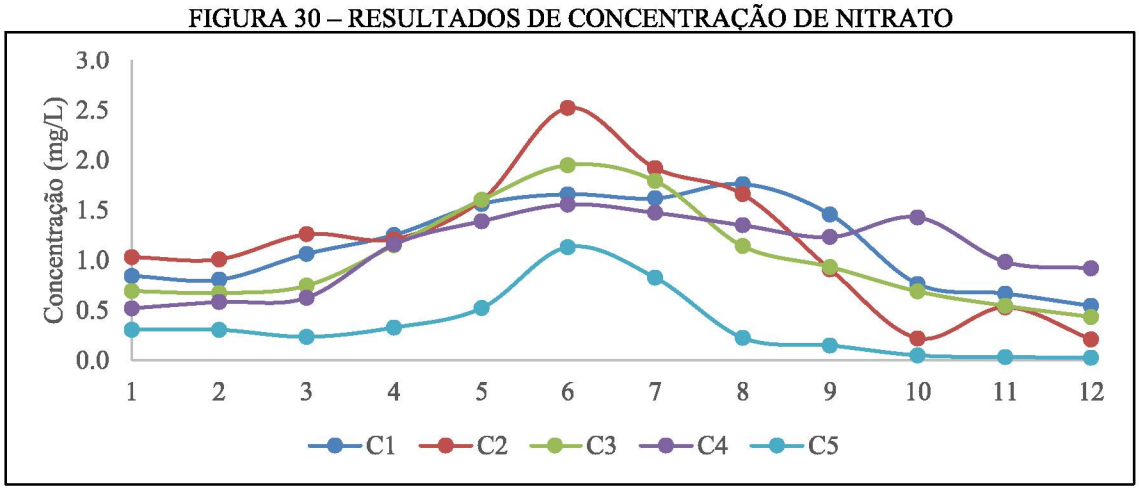


FIGURA 30 – RESULTADOS DE CONCENTRAÇÃO DE NITRATO



Em relação às frações de Nitrogênio, verifica-se um comportamento semelhante do Nitrogênio Total e do Nitrogênio Amoniacal em relação à MO, com aumento em sua concentração nos locais de lançamento das ETEs. Isto porque, além da MO, o nitrogênio amoniacal é um forte indicador da presença de efluentes, principalmente considerando-se as tecnologias de tratamento adotadas nas ETEs em questão, que não contemplam uma alta taxa de remoção de nitrogênio.

O Nitrogênio orgânico também se encontra presente em efluentes domésticos e apresenta aumento de sua concentração após as ETEs, porém em menor escala que o nitrogênio amoniacal, enquanto as frações nitrito e nitrato são geradas principalmente pela oxidação das frações amoniacal e orgânica, com o nitrito sendo uma fase intermediária da oxidação até o nitrato.

Assim, se observa uma maior concentração de nitrito e, posteriormente, de nitrato logo após o lançamento da ETE São Jorge (P4 em diante), e de forma mais discreta após a ETE Santa Quitéria. Nos pontos mais próximos à foz do Rio Barigui o mesmo não ocorre após a ETE CIC-Xisto, visto que o OD nesta região se encontra já com baixa concentração, dificultando a oxidação do nitrogênio orgânico e amoniacal.

Em relação ao ponto P9 para as coletas C3 e C4 não foi verificado o mesmo pico de concentração para as frações de nitrogênio como a ocorrida para a MO. Assim, não se supõe que tal lançamento seja relativo a uma descarga de esgotos domésticos, sendo mais provável um lançamento industrial, haja vista sua localização.

5.1.3 Fósforo

Os resultados relativos às frações de fósforo analisadas encontram-se descritos nas Figuras 31 a 34.

FIGURA 31 – RESULTADOS DE CONCENTRAÇÃO DE FÓSFORO TOTAL

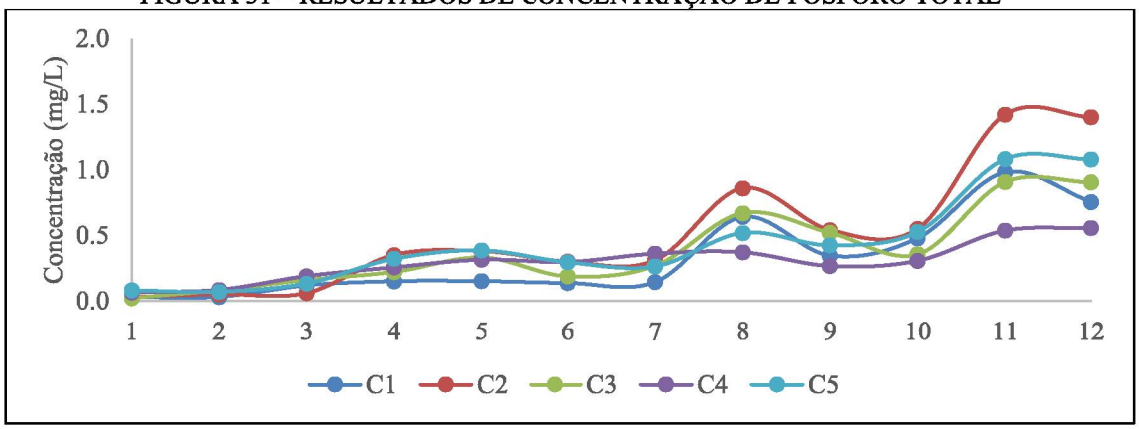


FIGURA 32 – RESULTADOS DE CONCENTRAÇÃO DE ORTOFOSFATO

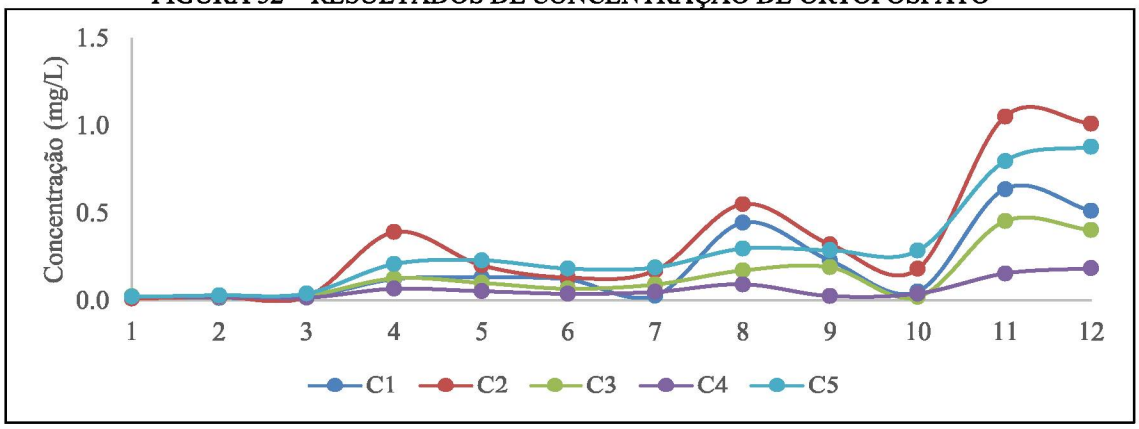


FIGURA 33 – RESULTADOS DE CONCENTRAÇÃO DE FÓSFORO DISSOLVIDO

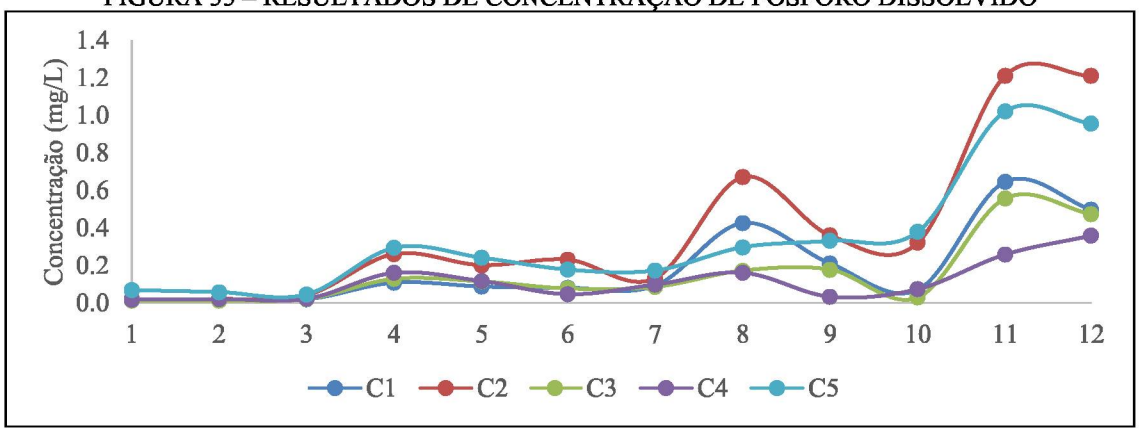
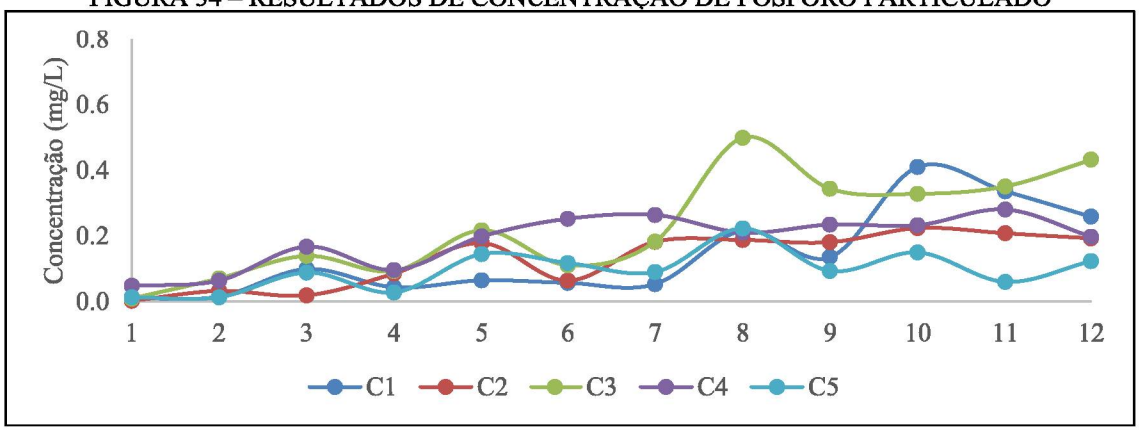


FIGURA 34 – RESULTADOS DE CONCENTRAÇÃO DE FÓSFORO PARTICULADO



Assim como ocorreu com o nitrogênio, o fósforo total, o ortofosfato e o fósforo dissolvido apresentam comportamento semelhante ao da MO. Isto porque, ao se separar o fósforo entre as frações orgânica e inorgânica ou dissolvido e particulado, há prevalência do ortofosfato (inorgânico) sobre as frações orgânicas, assim como do fósforo dissolvido sobre o particulado em efluentes domésticos. Há, então, aumento de suas concentrações nos pontos logo a jusante dos lançamentos das ETEs.

5.2 SEPARAÇÃO DAS FRAÇÕES DA MATÉRIA ORGÂNICA

Como descrito no item 4.3 para possibilitar a utilização da MO como parâmetro de estimação de poluentes do modelo CPCS, inicialmente foi necessário promover a separação das frações lábil e refratária, visto suas diferentes taxas de produção em cada cobertura do solo e seus diferentes comportamentos ao longo do trajeto desde sua produção até o ponto de interesse no rio, seja por degradação ou por retenção/deposição. Assim, conforme o método descrito para proceder tal separação, apresenta-se nas Tabelas 7 a 11 e nas Figuras 35 e 36 os resultados obtidos para os 12 pontos de monitoramento, ao longo das cinco coletas realizadas.

TABELA 7 – SEPARAÇÃO DAS FRAÇÕES DE MATÉRIA ORGÂNICA PARA A COLETA C1

Ponto	*COD* (mg/L)	UVA_{254}	$SUVA_{254}$ (L/(mg m))	% aromaticidade	% *MOR*	% *MOL*	*Conc. MOR* (mg/L)	*Conc. MOL* (mg/L)	*Q* (m^3/s)	*Carga MOR* (kg/dia)	*Carga MOL* (kg/dia)
P1	1,79	0,026410	1,47	13,24	40,96%	59,04%	0,73	1,06	0,41133	26	38
P2	1,91	0,024093	1,26	11,87	36,74%	63,26%	0,70	1,21	0,55784	34	58
P3	1,87	0,023921	1,28	11,98	37,08%	62,92%	0,69	1,17	0,74024	44	75
P4	2,02	0,028922	1,43	12,98	40,17%	59,83%	0,81	1,21	0,78317	55	82
P5	2,89	0,042166	1,46	13,15	40,70%	59,30%	1,17	1,71	1,00890	102	149
P6	2,97	0,046443	1,57	13,84	42,83%	57,17%	1,27	1,70	1,24603	137	182
P7	2,89	0,033495	1,16	11,18	34,60%	65,40%	1,00	1,89	1,45848	126	238
P8	6,20	0,073275	1,18	11,33	35,06%	64,94%	2,17	4,03	1,46949	276	511
P9	4,39	0,092784	2,11	17,41	53,87%	46,13%	2,36	2,03	1,86424	381	326
P10	17,82	0,537820	3,02	23,30	72,10%	27,90%	12,85	4,97	2,17598	2416	935
P11	9,33	0,207601	2,23	18,14	56,13%	43,87%	5,24	4,09	2,40781	1089	851
P12	9,21	0,198381	2,16	17,68	54,71%	45,29%	5,04	4,17	2,48328	1080	895

TABELA 8 – SEPARAÇÃO DAS FRAÇÕES DE MATÉRIA ORGÂNICA PARA A COLETA C2

Ponto	*COD* (mg/L)	UVA_{254}	$SUVA_{254}$ (L/(mg m))	% aromaticidade	% *MOR*	% *MOL*	*Conc. MOR* (mg/L)	*Conc. MOL* (mg/L)	*Q* (m^3/s)	*Carga MOR* (kg/dia)	*Carga MOL* (kg/dia)
P1	1,62	0,028360521	1,75	15,04	46,55%	53,45%	0,75	0,87	0,18738	12	14
P2	1,61	0,044373631	2,76	21,60	66,83%	33,17%	1,08	0,53	0,25412	24	12
P3	1,165	0,033111766	2,84	22,16	68,57%	31,43%	0,80	0,37	0,33721	23	11
P4	2,449	0,036191653	1,48	13,27	41,04%	58,96%	1,01	1,44	0,35677	31	45
P5	3,416	0,05602143	1,64	14,32	44,32%	55,68%	1,51	1,90	0,45960	60	76
P6	2,771	0,052875571	1,91	16,07	49,73%	50,27%	1,38	1,39	0,56762	68	68
P7	3,909	0,049568016	1,27	11,90	36,81%	63,19%	1,44	2,47	0,66440	83	142
P8	12,79	0,213351637	1,67	14,51	44,88%	55,12%	5,74	7,05	0,66942	332	408
P9	6,697	0,110382453	1,65	14,38	44,48%	55,52%	2,98	3,72	0,84925	219	273
P10	18,73	0,509590089	2,72	21,37	66,12%	33,88%	12,38	6,35	0,99126	1061	544
P11	10,73	0,201037183	1,87	15,85	49,03%	50,97%	5,26	5,47	1,09687	499	518
P12	11,53	0,259976149	2,25	18,33	56,72%	43,28%	6,54	4,99	1,13125	639	488

TABELA 9 – SEPARAÇÃO DAS FRAÇÕES DE MATÉRIA ORGÂNICA PARA A COLETA C3

Ponto	*COD* (mg/L)	UVA_{254}	$SUVA_{254}$ (L/(mg m))	% aromaticidade	% *MOR*	% *MOL*	*Conc. MOR* (mg/L)	*Conc. MOL* (mg/L)	*Q* (m^3/s)	*Carga MOR* (kg/dia)	*Carga MOL* (kg/dia)
P1	5,37	0,077288359	1,44	13,01	40,27%	59,73%	2,16	3,21	0,31362	59	87
P2	4,765	0,064226873	1,35	12,42	38,42%	61,58%	1,83	2,93	0,42533	67	108
P3	3,436	0,078090325	2,27	18,45	57,08%	42,92%	1,96	1,47	0,56441	96	72
P4	4,007	0,078157224	1,95	16,35	50,58%	49,42%	2,03	1,98	0,59713	105	102
P5	4,229	0,081669725	1,93	16,22	50,19%	49,81%	2,12	2,11	0,76925	141	140
P6	4,812	0,085548721	1,78	15,22	47,10%	52,90%	2,27	2,55	0,95005	186	209
P7	6,883	0,101467535	1,47	13,24	40,97%	59,03%	2,82	4,06	1,11204	271	390
P8	8,931	0,114830099	1,29	12,01	37,17%	62,83%	3,32	5,61	1,12044	321	543
P9	25,53	0,128551006	0,50	6,91	21,39%	78,61%	5,46	20,07	1,42141	671	2465
P10	26,25	0,711026251	2,71	21,29	65,87%	34,13%	17,29	8,96	1,65910	2479	1284
P11	11,59	0,271864384	2,35	18,92	58,55%	41,45%	6,79	4,80	1,83587	1076	762
P12	11,5	0,24242568	2,11	17,37	53,76%	46,24%	6,18	5,32	1,89341	1011	870

TABELA 10 – SEPARAÇÃO DAS FRAÇÕES DE MATÉRIA ORGÂNICA PARA A COLETA C4

Ponto	*COD* (mg/L)	UVA_{254}	$SUVA_{254}$ (L/(mg m))	% aromaticidade	% *MOR*	% *MOL*	*Conc. MOR* (mg/L)	*Conc. MOL* (mg/L)	*Q* (m^3/s)	*Carga MOR* (kg/dia)	*Carga MOL* (kg/dia)
P1	4,258	0,110656291	2,60	20,57	63,66%	36,34%	2,71	1,55	0,42232	99	56
P2	4,106	0,126874209	3,09	23,78	73,57%	26,43%	3,02	1,09	0,57274	149	54
P3	4,032	0,109454826	2,71	21,33	65,99%	34,01%	2,66	1,37	0,76001	175	90
P4	4,357	0,111946806	2,57	20,38	63,06%	36,94%	2,75	1,61	0,80408	191	112
P5	4,371	0,100447357	2,30	18,61	57,59%	42,41%	2,52	1,85	1,03584	225	166
P6	4,287	0,078525819	1,83	15,57	48,18%	51,82%	2,07	2,22	1,27931	228	246
P7	5,812	0,08943411	1,54	13,66	42,27%	57,73%	2,46	3,36	1,49743	318	434
P8	6,858	0,097855583	1,43	12,93	40,02%	59,98%	2,74	4,11	1,50874	358	536
P9	25,36	0,112129435	0,44	6,51	20,15%	79,85%	5,11	20,25	1,91403	845	3349
P10	11,5	0,287528545	2,50	19,93	61,67%	38,33%	7,09	4,41	2,23409	1369	851
P11	8,048	0,154439598	1,92	16,14	49,94%	50,06%	4,02	4,03	2,47212	859	860
P12	7,7732	0,146783933	1,89	15,94	49,33%	50,67%	3,83	3,94	2,54961	845	868

TABELA 11 – SEPARAÇÃO DAS FRAÇÕES DE MATÉRIA ORGÂNICA PARA A COLETA C5

Ponto	*COD* (mg/L)	UVA_{254}	$SUVA_{254}$ (L/(mg m))	% aromaticidade	% *MOR*	% *MOL*	*Conc. MOR* (mg/L)	*Conc. MOL* (mg/L)	*Q* (m^3/s)	*Carga MOR* (kg/dia)	*Carga MOL* (kg/dia)
P1	3,247	0,066274956	2,04	16,94	52,41%	47,59%	1,70	1,55	0,31362	46	42
P2	3,601	0,041710336	1,16	11,18	34,60%	65,40%	1,25	2,36	0,42533	46	87
P3	2,87	0,031373058	1,09	10,76	33,28%	66,72%	0,96	1,91	0,56441	47	93
P4	3,965	0,041756418	1,05	10,50	32,48%	67,52%	1,29	2,68	0,59713	66	138
P5	4,025	0,063555941	1,58	13,93	43,09%	56,91%	1,73	2,29	0,76925	115	152
P6	4,508	0,05718594	1,27	11,90	36,82%	63,18%	1,66	2,85	0,95005	136	234
P7	8,052	0,071840212	0,89	9,45	29,23%	70,77%	2,35	5,70	1,11204	226	548
P8	11,22	0,095870733	0,85	9,20	28,47%	71,53%	3,19	8,03	1,12044	309	777
P9	8,095	0,094041817	1,16	11,20	34,67%	65,33%	2,81	5,29	1,42141	345	650
P10	22,3	0,547748923	2,46	19,64	60,78%	39,22%	13,55	8,75	1,65910	1943	1254
P11	13,41	0,212190747	1,58	13,95	43,15%	56,85%	5,79	7,62	1,83587	918	1209
P12	13,55	0,213005185	1,57	13,88	42,94%	57,06%	5,82	7,73	1,89341	952	1265

FIGURA 35 – RESULTADOS DA CARGA DE MATÉRIA ORGÂNICA REFRATÁRIA

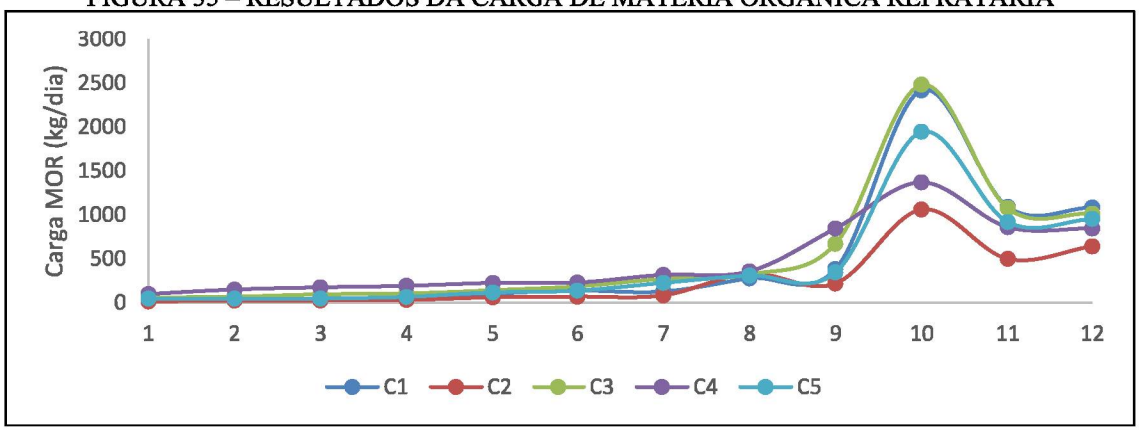
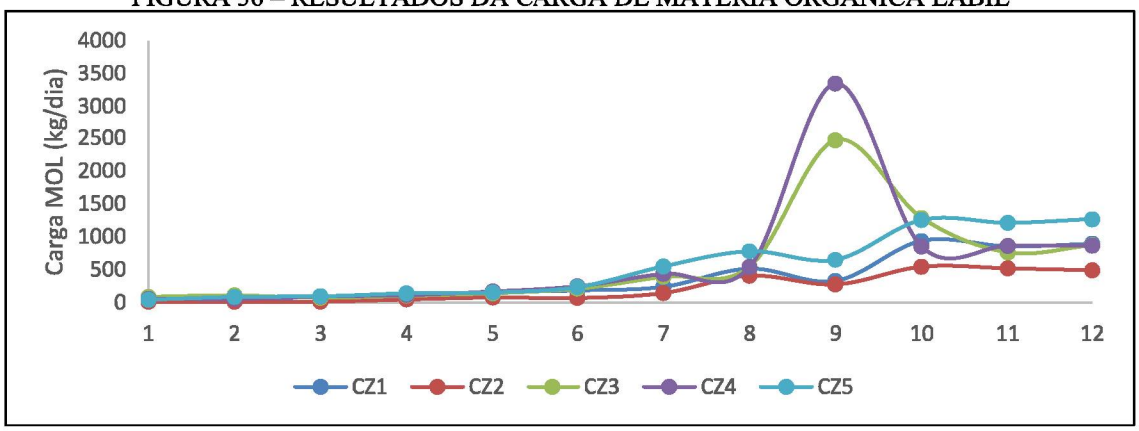


FIGURA 36 – RESULTADOS DA CARGA DE MATÉRIA ORGÂNICA LÁBIL



Com base nos dados apresentados, é possível verificar que os valores de *MOR* e *MOL* corroboram algumas discussões já realizadas no item 5.1.1, como o aumento da concentração de MOL logo após as ETEs ou um expressivo aumento no aporte de MOR após a empresa Cocelpa (P10). No entanto, em relação ao ponto P9 nas coletas C3 e C4 verifica-se que a matéria orgânica lançada possui características principalmente lábeis, visto sua baixa absorbância e alta concentração de COD (Tabelas 11 e 12). Assim, é possível concluir que provavelmente houve um lançamento matéria orgânica com características lábeis, mas não relativo a esgotos domésticos, haja vista a não elevação da concentração de nitrogênio amoniacal.

Para avaliar de forma mais aprofundada a eficiência da separação das frações da MO e sua utilização no modelo CPCS, é possível também examinar a correlação das concentrações obtidas de MOL e MOR a partir da separação pelo uso da espectroscopia de absorbância com os parâmetros tradicionais de qualidade da água analisados no item 5.1, conforme Tabela 12.

TABELA 12 – MATRIZ DE COEFICIENTES DE CORRELAÇÃO ENTRE OS PARÂMETROS DE QUALIDADE ANALISADOS

	COD	*MOR*	*MOL*	*DQO*	*DBO*	*N amon.*	*N org.*	*Nitrito*	*Nitrato*	*NT*	*PT*	*Ortofosf.*	*P dis.*	*P part.*	*OD*
COD	1														
MOR	0,855581	1													
MOL	0,884302	0,514885	1												
DQO	0,776536	0,658102	0,692364	1											
DBO	0,549445	0,344386	0,575534	0,545762	1										
N amon.	0,605584	0,576461	0,482903	0,478896	0,528963	1									
N org.	0,249716	0,294081	0,151633	0,55799	0,282008	0,395245	1								
Nitrito	0,156894	0,016888	0,244585	0,178304	0,21106	0,101113	0,154142	1							
Nitrato	-0,31672	-0,35568	-0,20368	-0,19707	-0,10916	-0,38979	0,014356	0,516472	1						
NT	0,609813	0,577081	0,489347	0,583253	0,576916	0,953401	0,628443	0,189068	-0,27969	1					
PT	0,481957	0,457458	0,385514	0,426818	0,501888	0,933602	0,46733	0,133564	-0,30483	0,907494	1				
Ortofosf.	0,295065	0,260568	0,253607	0,213818	0,409204	0,862929	0,438179	0,034134	-0,3322	0,815828	0,92637	1			
P dis.	0,324902	0,308308	0,259956	0,257979	0,411762	0,879386	0,408767	0,007832	-0,35822	0,821896	0,941463	0,9814	1		
P part.	0,583181	0,552918	0,467039	0,589798	0,418572	0,509682	0,324682	0,365287	0,007109	0,577255	0,548332	0,237189	0,234364	1	
OD	-0,54153	-0,51804	-0,42952	-0,4432	-0,29825	-0,73447	-0,46784	-0,30308	0,062095	-0,75681	-0,73215	-0,6072	-0,60014	-0,62181	1

Nota: células em vermelho apresentam correlação muito forte ($r > 0,85$), células em amarelo correlação forte ($0,7 < r \leq 0,85$), células em verde correlação moderada ($0,5 < r \leq 0,7$) e células em branco correlação fraca ($r \leq 0,5$)

A Tabela 12 apresenta a matriz de coeficientes de correlações entre os parâmetros em todas as coletas, não havendo forte correlação entre *MOR* e *MOL* com os outros parâmetros. As maiores correlações encontradas para a MOR foram os próprios COD (r~0,85) e MOL (r~0,51), além da DQO (r~0,66), N amoniacal (r~0,58), N total (~0,58), P particulado (r~0,55) e OD (r~−0,52), essencialmente acompanhando as correlações existentes entre o COD e tais parâmetros (exceto a DBO que o COD apresenta r~0,55, enquanto a MOR apresenta r~0,34).

Para a MOL, as melhores correlações ocorreram com a DQO (r~0,69) e a DBO (r~0,56). De tais resultados é possível depreender que a MOL possui uma melhor correlação com a DBO que a MOR e que o próprio COD. Como visto, não foram obtidas boas correlações entre a MOL e o nitrogênio amoniacal ou o oxigênio dissolvido, como era de se esperar, visto que tais parâmetros são indicadores da presença de esgotos domésticos e, consequentemente, da presença de MO lábil.

Entretanto, diversos fatores podem afetar tais correlações, como erros analíticos, *outliers* nos dados, o atraso entre o aumento da MOL e a depleção do OD, entre outros, e os dados disponíveis apresentam alguns desses inconvenientes. Como exemplos estão as diversas perdas e inconsistências de dados de DBO e DQO, os pontos de *outlier* nos dados de MO para o P9 nas coletas C3 e C4, um provável erro analítico no dado de OD em P11 na C3. Assim, ao reanalisar os dados existentes, optou-se pela separação de tais resultados por coleta na construção dos coeficientes de correlação visando a redução do impacto dos dados problemáticos na avaliação global da separação das frações, conforme se observa nas Tabelas 13 a 17.

A partir de uma análise preliminar das cinco coletas, depreende-se que os dados das coletas C3 e C4 apresentam menores correlações entre todos os parâmetros, indicando que os dados dessas coletas estavam impactando fortemente as correlações gerais devido a presença de *outliers* e possíveis erros analíticos. Assim, considerando-se as coletas isoladamente, verifica-se uma correlação positiva muito forte entre a MOL e o Nitrogênio amoniacal nas coletas C1 (r~0,87), C2 (r~0,93) e C5 (r~0,88), enquanto as coletas C3 (r~0,46) e C4 (r~0,36) apresentaram fraca correlação positiva entre tais parâmetros.

Quanto ao OD, além do que já foi citado, outro fator que pode afetar sua correlação com a concentração de MOL é a temperatura da água que impacta diretamente a saturação máxima de oxigênio. Assim, o ideal seria correlacionar a % de saturação do O_2 com a MOL. Porém, ao realizar a separação dos dados por coleta, diminui-se em parte o impacto ao utilizar o dado de concentração de OD, devido às diferentes temperaturas entre as coletas.

TABELA 13 – MATRIZ DE COEFICIENTES DE CORRELAÇÕES ENTRE OS PARÂMETROS DE QUALIDADE ANALISADOS NA COLETA C1

	COD	*MOR*	*MOL*	*DQO*	*DBO*	*N amon.*	*N org.*	*Nitrito*	*Nitrato*	*NT*	*PT*	*Ortofosf.*	*P dis.*	*P part.*	*OD*
COD	1														
MOR	0,985817	1													
MOL	0,91075	0,828528	1												
DQO	0,90305	0,849671	0,922282	1											
DBO	0,469169	0,367372	0,667068	0,619502	1										
N amon.	0,685369	0,575113	0,871584	0,79749	0,619377	1									
N org.	0,754969	0,658196	0,899365	0,80012	0,733439	0,955622	1								
Nitrito	0,262277	0,198906	0,38565	0,094485	0,498029	0,332671	0,443704	1							
Nitrato	-0,43326	-0,46487	-0,30169	-0,53021	-0,01103	-0,33185	-0,26002	0,627531	1						
NT	0,697402	0,585866	0,885272	0,782004	0,681678	0,991026	0,980103	0,431807	-0,24032	1					
PT	0,671933	0,557167	0,870913	0,813037	0,623112	0,991756	0,928317	0,310979	-0,3301	0,976383	1				
Ortofosf.	0,368749	0,231128	0,661609	0,561377	0,477541	0,916646	0,789673	0,284194	-0,1964	0,888139	0,925957	1			
P dis.	0,400611	0,26324	0,6889	0,611087	0,572337	0,933396	0,824635	0,285074	-0,22867	0,908859	0,943715	0,991437	1		
P part.	0,943706	0,89282	0,95176	0,939754	0,541261	0,845601	0,869989	0,277317	-0,41266	0,848603	0,848536	0,597579	0,625758	1	
OD	-0,5957	-0,51904	-0,71036	-0,59357	-0,42365	-0,8862	-0,846	-0,41252	0,349374	-0,87588	-0,86034	-0,81764	-0,82148	-0,71473	1

Nota: células em vermelho apresentam correlação muito forte ($r > 0,85$), células em amarelo correlação forte ($0,7 < r \leq 0,85$), células em verde correlação moderada ($0,5 < r \leq 0,7$) e células em branco correlação fraca ($r \leq 0,5$)

TABELA 14 – MATRIZ DE COEFICIENTES DE CORRELAÇÕES ENTRE OS PARÂMETROS DE QUALIDADE ANALISADOS NA COLETA C2

	COD	*MOR*	*MOL*	*DQO*	*DBO*	*N amon.*	*N org.*	*Nitrito*	*Nitrato*	*NT*	*PT*	*Ortofosf.*	*P dis.*	*P part.*	*OD*
COD	1														
MOR	0,9757	1													
MOL	0,946035	0,852041	1												
DQO	0,913323	0,876731	0,88533	1											
DBO	0,706763	0,550197	0,873563	0,716817	1										
N amon.	0,868715	0,776323	0,927263	0,748137	0,747645	1									
N org.	0,898904	0,67591	0,960255			0,899641	1								
Nitrito	0,037512	-0,07115	0,19485	0,089434	0,130775	0,081003	0,879115	1							
Nitrato	-0,55107	-0,60657	-0,41944	-0,38757	-0,18634	-0,55772	0,806574	0,671032	1						
NT	0,870022	0,765095	0,946991	0,798991	0,790491	0,987485	0,908045	0,17159	-0,46258	1					
PT	0,681732	0,573401	0,780662	0,523231	0,659319	0,926572	0,876012	0,088271	-0,47359	0,898271	1				
Ortofosf.	0,535189	0,418303	0,659948	0,377593	0,582719	0,84207	0,881315	0,040361	-0,45519	0,800551	0,973401	1			
P dis.	0,618226	0,512347	0,719242	0,458389	0,626206	0,890154	0,890363	0,011637	-0,47593	0,853171	0,991077	0,9836	1		
P part.	0,779019	0,691786	0,838	0,673299	0,605184	0,811857	0,82747	0,454783	-0,30951	0,835565	0,723451	0,608181	0,625145	1	
OD	-0,73044	-0,67098	-0,75272	-0,56213	-0,41743	-0,88736	-0,87147	-0,28299	0,426763	-0,87154	-0,84899	-0,75244	-0,79632	-0,84565	1

Nota: células em vermelho apresentam correlação muito forte ($r > 0,85$), células em amarelo correlação forte ($0,7 < r \leq 0,85$), células em verde correlação moderada ($0,5 < r \leq 0,7$) e células em branco correlação fraca ($r \leq 0,5$)

TABELA 15 – MATRIZ DE COEFICIENTES DE CORRELAÇÕES ENTRE OS PARÂMETROS DE QUALIDADE ANALISADOS NA COLETA C3

	COD	*MOR*	*MOL*	*DQO*	*DBO*	*N amon.*	*N org.*	*Nitrito*	*Nitrato*	*NT*	*PT*	*Ortofosf.*	*P dis.*	*P part.*	*OD*
COD	1														
MOR	0,817074	1													
MOL	0,86808	0,423082	1												
DQO	0,768354	0,696444	0,607889	1											
DBO	0,509194	0,164146	0,566069	0,860978	1										
N amon.	0,610214	0,583678	0,45645	0,588254	0,287101	1									
N org.	-0,20196	-0,28718	-0,07013	0,336078	0,493406	-0,16906	1								
Nitrito	0,229485	0,054288	0,31392	0,38279	0,700725	0,229125	0,029126	1							
Nitrato	-0,32943	-0,3775	-0,19268	-0,11005	0,288501	-0,43894	0,095427	0,724954	1						
NT	0,591592	0,548498	0,457475	0,639597	0,390788	0,990511	-0,07971	0,330901	-0,33896	1					
PT	0,389841	0,336198	0,3232	0,433297	0,279235	0,950081	-0,08315	0,293132	-0,33416	0,957264	1				
Ortofosf.	0,187841	0,124114	0,188346	0,095945	0,037703	0,824366	-0,25785	0,163662	-0,34993	0,806921	0,922855	1			
P dis.	0,170493	0,155987	0,133637	0,081178	-0,0311	0,821139	-0,28533	0,135162	-0,35735	0,799904	0,914068	0,995562	1		
P part.	0,558039	0,471	0,471472	0,744251	0,603419	0,895617	0,166007	0,411631	-0,23652	0,933805	0,885678	0,643329	0,621268	1	
OD	-0,5999	-0,51578	-0,4987	-0,46501	-0,32623	-0,6389	0,428893	-0,53854	-0,04449	-0,64392	-0,56367	-0,38961	-0,37443	-0,66042	1

Nota: células em vermelho apresentam correlação muito forte ($r > 0,85$), células em amarelo correlação forte ($0,7 < r \leq 0,85$), células em verde correlação moderada ($0,5 < r \leq 0,7$) e células em branco correlação fraca ($r \leq 0,5$)

TABELA 16 – MATRIZ DE COEFICIENTES DE CORRELAÇÕES ENTRE OS PARÂMETROS DE QUALIDADE ANALISADOS NA COLETA C4

	COD	*MOR*	*MOL*	*DQO*	*DBO*	*N amon.*	*N org.*	*Nitrito*	*Nitrato*	*NT*	*PT*	*Ortofosf.*	*P dis.*	*P part.*	*OD*
COD	1														
MOR	0,660086	1													
MOL	0,978467	0,490826	1												
DQO	0,933339	0,71621	0,88573	1											
DBO	0,579733	-0,1077	0,700291	0,348768	1										
N amon.	0,400246	0,362426	0,364638	0,593391	-0,12212	1									
N org.	0,486717	0,918782	0,312062	0,642696	-0,30639	0,581877	1								
Nitrito	0,510057	0,467026	0,463259	0,572943	0,34293	0,469946	0,552389	1							
Nitrato	0,223211	0,140174	0,220373	0,212112	0,453043	0,183653	0,222504	0,892649	1						
NT	0,501648	0,662923	0,399681	0,693316	-0,17494	0,916578	0,846683	0,647332	0,327006	1					
PT	0,146457	0,196564	0,115857	0,402222	-0,2419	0,846293	0,471537	0,609556	0,434519	0,79671	1				
Ortofosf.	-0,04188	0,077912	-0,06998	0,212697	-0,41043	0,84862	0,359909	0,22298	0,039074	0,703129	0,873208	1			
P dis.	-0,06431	0,072702	-0,09456	0,164287	-0,40121	0,797605	0,329054	0,247469	0,09378	0,662816	0,86861	0,982132	1		
P part.	0,36906	0,278585	0,351504	0,548908	0,145181	0,53892	0,457507	0,833902	0,707066	0,62737	0,737472	0,339118	0,305928	1	
OD	-0,6447	-0,55386	-0,59556	-0,82813	-0,11172	-0,84806	-0,65997	-0,61971	-0,30712	-0,87083	-0,79284	-0,67583	-0,63938	-0,65189	1

Nota: células em vermelho apresentam correlação muito forte ($r > 0,85$), células em amarelo correlação forte ($0,7 < r \leq 0,85$), células em verde correlação moderada ($0,5 < r \leq 0,7$) e células em branco correlação fraca ($r \leq 0,5$)

TABELA 17 – MATRIZ DE COEFICIENTES DE CORRELAÇÕES ENTRE OS PARÂMETROS DE QUALIDADE ANALISADOS NA COLETA C5

	COD	*MOR*	*MOL*	*DQO*	*DBO*	*N amon.*	*N org.*	*Nitrito*	*Nitrato*	*NT*	*PT*	*Ortofosf.*	*P dis.*	*P part.*	*OD*
COD	1														
MOR	0,95379	1													
MOL	0,920872	0,761175	1												
DQO	0,870207	0,812889	0,823544	1											
DBO	0,517949	0,311656	0,739723	0,498118	1										
N amon.	0,762574	0,591237	0,878822	0,808597	0,805756	1									
N org.	0,550188	0,491001	0,550459	0,623552	0,714215	0,759561	1								
Nitrito	-0,16611	-0,23058	-0,05936	-0,23801	-0,11658	-0,17487	-0,47543	1							
Nitrato	-0,48016	-0,46238	-0,43645	-0,42144	-0,35666	-0,52292	-0,61832	0,715927	1						
NT	0,752916	0,585235	0,865762	0,805926	0,821398	0,997542	0,790727	-0,16746	-0,50228	1					
PT	0,662969	0,520062	0,75618	0,792773	0,735226	0,942829	0,834458	-0,16629	-0,46387	0,955743	1				
Ortofosf.	0,589541	0,442073	0,698884	0,767773	0,757859	0,914791	0,846542	-0,1909	-0,43075	0,931983	0,988822	1			
P dis.	0,601805	0,475582	0,681878	0,789722	0,67155	0,893796	0,835987	-0,25317	-0,48844	0,907254	0,983448	0,988306	1		
P part.	0,478056	0,356755	0,568954	0,205978	0,480256	0,481863	0,19208	0,413422	0,016978	0,482119	0,3261	0,239756	0,149418	1	
OD	-0,65087	-0,51496	-0,73669	-0,78592	-0,67057	-0,87827	-0,56026	0,03357	0,363343	-0,87026	-0,82978	-0,82687	-0,80152	-0,34639	1

Nota: células em vermelho apresentam correlação muito forte ($r > 0,85$), células em amarelo correlação forte ($0,7 < r \leq 0,85$), células em verde correlação moderada ($0,5 < r \leq 0,7$) e células em branco correlação fraca ($r \leq 0,5$)

Para as coletas C1 (r~−0,71), C2 (r~−0,75) e C5(r~−0,74) foi apresentada uma correlação positiva forte entre a *MOL* e o *OD*, enquanto na C4 (r~−0,60) houve uma correlação positiva moderada e para a C3 (r~−0,5) a correlação negativa apresentada foi fraca.

Entre a MOL e os parâmetros de DBO e DQO também houve boa correlação com coeficientes variando de aproximadamente 0,57 (C3) a 0,87 (C2) e de 0,61 (C3) a 0,92 (C1), respectivamente. A MOR, por sua vez, apresentou, principalmente, boa correlação com a DQO, sendo correlação positiva muito forte em C2 (r~0,88), forte em C1 (r~0,85), C4 (r~0,72) e C5 (r~0,81) e moderada em C3 (r~0,70).

Com base nas correlações encontradas e na análise dos dados disponíveis verifica-se a adequabilidade da separação das frações proposta para aplicação no modelo CPCS, visto que, principalmente a MOL apresenta bons resultados em locais com conhecida contribuição de esgotos domésticos, tanto pela análise da localização (após as ETEs), como pela sua geral boa correlação com os dados de OD e nitrogênio amoniacal, inclusive melhor que aquela vista com a DBO, dadas as variadas inconsistências e perdas de dados por problemas técnicos e operacionais.

Diante do exposto, a fração de MOL foi empregada, após o cálculo de sua carga em cada ponto de interesse, como base de dados para o modelo CPCS na bacia do Rio Barigui. Neste momento, não será realizada a aplicação dos dados de MOR na bacia em questão.

5.3 RESULTADOS DO MODELO CPCS PARA A BACIA DO RIO BARIGUI

Após a obtenção dos dados de cobertura do solo da bacia do Rio Barigui (tipo, área e distância do seu centroide aos pontos de interesse no rio), das cargas de MOL oriundas dos lançamentos pontuais e nos pontos de monitoramento no rio e da elaboração do Programa CPCS (Apêndice D), foram realizados sucessivos processamentos, conforme descrito no Capítulo 3, para obtenção dos conjuntos de valores de *ICP* e largura de banda *b* mais adequados para cada combinação de pontos (P_i e P_{i+1}) e coleta analisados, ou seja, que apresentaram o menor erro na estimativa da carga no ponto P_i. Os resultados de cada processamento encontram-se compilados na Tabela 18.

TABELA 18 – RESULTADOS DOS PROCESSAMENTOS DO PROGRAMA CPCS PARA DEFINIÇÃO DOS VALORES DE ICP E LARGURA DE BANDA *b*

Coleta	Pontos (*i*, *i+1*)	*ICP ra*	*ICP ar*	*ICP ag*	*ICP se*	*ICP wa*	*ICP si*	*ICP ua*	*ICP um*	*ICP ub*	*ICP ind*	*ICP al*	*b* (m)	CargaP_i Estimada (kg/dia)	Erro Relativo
C1	P1-P2	1	17	17	35	36	22	-	4	57	26	-	1,0338	38	1E-07
	P3-P4	37	6	47	37	27	46	-	45	37	24	-	0,7828	75	2E-07
	P5-P6	56	47	36	34	79	-	25	14	39	28	-	1,5785	149	4E-08
	P7-P8	44	45	55	16	66	-	45	4	75	68	-	1,7966	238	4E-09
	P9-P10	63	192	210	182	1	1	22	7	200	63	-	1,6966	326	4E-07
	P11-P12	173	10	68	541	1	571	8	15	13	2	542	1,2340	851	3E-09
C2	P1-P2	24	12	4	32	51	50	-	8	32	19	-	0,6254	14	1E-06
	P3-P4	50	49	39	77	1	1	-	68	1	35	-	0,4911	11	2E-05
	P5-P6	106	25	29	15	78	-	87	35	5	15	-	1,1249	76	3E-07
	P7-P8	40	31	1	38	66	-	12	49	41	1	-	1,0029	142	1E-06
	P9-P10	158	244	154	197	1	1	17	19	343	77	-	1,2329	273	1E-07
	P11-P12	87	25	77	95	1	1	42	33	18	24	5	2,0187	518	2E-08
C3	P1-P2	19	31	30	59	7	11	-	23	49	16	-	1,2642	87	2E-07
	P3-P4	632	591	1	526	1	1	-	935	1	35	-	0,3953	72	1E-06
	P5-P6	30	24	30	7	160	-	10	35	97	97	-	1,4059	140	1E-08
	P7-P8	170	112	1	129	169	-	82	139	139	1	-	0,9511	390	6E-08
	P9-P10	30	50	32	2	141	1	130	140	49	55	-	3,1779	2465	4E-08
	P11-P12	237	34	237	139	1	48	93	44	58	33	47	2,0217	762	7E-08
C4	P1-P2	27	23	38	33	29	13	-	2	29	14	-	1,2404	56	9E-08
	P3-P4	728	67	121	57	739	724	-	173	705	13	-	0,6740	90	1E-08
	P5-P6	23	7	24	9	63	-	14	3	71	15	-	2,5449	166	1E-08
	P7-P8	296	234	2	179	1469	-	25	179	277	1	-	0,8478	434	4E-08
	P9-P10	77	11	19	9	546	1	376	354	21	10	-	2,2339	3349	9E-09
	P11-P12	239	81	148	128	1	59	57	43	136	43	49	1,9989	860	2E-09

Nota: os indicadores *ICP* possuem unidade de kg/(dia km^2)

Para uma melhor avaliação dos conjuntos de dados de *ICPs* e *b* obtidos pelo modelo, inicialmente foram calculados valores médios para cada coleta realizada, permitindo uma análise dos dados de forma sazonal, conforme Tabela 19.

TABELA 19 – VALORES MÉDIOS DE ICP E *b* POR COLETA REALIZADA

Coleta	*ICP ra*	*ICP ar*	*ICP ag*	*ICP se*	*ICP wa*	*ICP si*	*ICP ua*	*ICP um*	*ICP ub*	*ICP ind*	*ICP al*	*b* (m)
C1 (out)	62,3	52,8	72,2	140,8	35,0	160,0	25,0	14,8	70,2	35,2	542,0	1,3537
C2 (inv)	77,5	64,3	50,7	75,7	33,0	13,3	39,5	35,3	73,3	28,5	5,0	1,0827
C3 (pri)	186,3	140,3	55,2	143,7	79,8	15,3	78,8	219,3	65,5	39,5	47,0	1,5360
C4 (ver)	231,7	70,5	58,7	69,2	474,5	199,3	118,0	125,7	206,5	16,0	49,0	1,5900
Média	139,5	82,0	59,2	107,3	155,6	96,9	65,3	98,8	103,9	29,8	160,8	1,3096
DP	82,6	39,6	9,3	40,4	213,7	96,8	41,8	93,7	68,5	10,2	255,0	0,2288

A vegetação rasteira (ra) apresentou os menores valores de *ICP* no outono e no inverno e maiores durante a primavera e verão, o que pode ser relacionado às fases de dormência de muitas gramíneas nas estações mais frias, na qual o crescimento é menor (HABITISSIMO, 2022). A vegetação arbórea, por sua vez, apresenta maiores valores de *ICP* durante a coleta de primavera, quando ocorre a floração da maioria das árvores, com menores valores durante o outono e inverno.

O *ICP* agrícola (ag) apresenta aumento no *ICP* no outono, sendo que, como visto, as colheitas concentram-se entre os meses de verão e outono. Assim, o maior valor de *ICP* nessa estação pode estar associado à colheita, visto boa parte dos resíduos vegetais ficarem no solo chegando aos corpos hídricos carreados pela chuva. No caso do *ICP* para solo exposto, o aumento dos ventos durante o outono e as intensas chuvas ocorridas antes da coleta de primavera podem ter colaborado com uma maior contribuição na MOL hídrica pelo arraste de material orgânico.

O *ICP* água (wa) obteve um maior valor no verão, podendo ser associado à produção primária mais elevada em meses mais quentes, visto que tal cobertura é referente essencialmente a lagoas paisagísticas, muitas vezes dominadas por macrófitas e florações de algas. A silvicultura (si) apresentou valores mais altos de *ICP* entre verão e outono, relacionados provavelmente devido à perda de folhas.

Nas áreas urbanas, foram obtidos valores elevados de *ICP* durante as coletas de primavera e verão e valores reduzidos no inverno. Tal comportamento parece estar ligado a um maior consumo de água durante períodos mais quentes, com mais banhos ao longo do dia, limpeza de calçadas e carros, gerando uma maior carga de *MOL* que chegam aos rios.

O *ICP* industrial (ind) apresentou valores bem equilibrados ao longo do ano, com redução na coleta de verão, possivelmente causada por período de férias coletivas existente em algumas indústrias na época de fim de ano. As áreas alagadiças, por outro lado, apresentaram grande variação de valores, com maior contribuição de *MOL* no outono e menor no inverno. Isto pode ser devido à intensa precipitação, que carreou muito material para as áreas alagadiças, seguida de um período de estiagem, causando a evaporação da água e aumentando a concentração da MO existente, que foi carreada pela pequena precipitação ocorrida logo antes da coleta (Figura 13).

Não se verificam muitos estudos que analisem a quantidade de carbono dissolvido gerado em diferentes tipos de coberturas no solo para comparação dos valores aqui encontrados. No entanto, Neff e Asner (2001) realizaram uma revisão levantando que diferentes tipos de vegetação, entre gramíneas, arbustos e florestas apresentavam fluxo superficial de COD variando de 2 a 84 g/(m^2 ano), o que equivale a aproximadamente 5,5 a 230 kg/(km^2 dia). Verifica-se, desta forma, que os valores obtidos pela aplicação do modelo CPCS em diferentes classes de vegetação se encontram na faixa de valores da literatura.

Quanto aos valores da largura da banda *b* entre as coletas, o menor valor verificado foi observado na coleta de inverno. Neste caso, não é possível associar tal valor a uma maior degradação, haja vista ser uma época de menores temperaturas. Porém, ao observar a Figura 13, verifica-se uma época com menor intensidade de chuvas anteriormente à coleta C2, reduzindo o arraste de MO para o rio. Assim, o valor inferior de *b*, neste caso, está relacionado a uma menor precipitação ao longo do período. Nas demais estações não é verificada uma expressiva alteração entre os valores de *b*.

Além da temperatura, outros fatores podem influenciar *b* de forma sazonal, como radiação solar (levando à fotodegradação da MO), tipos de cobertura no entorno (gerando barreiras que retém a MO), entre outras, sendo necessários mais estudos para definir quais os principais parâmetros que influenciam a largura de banda *b* de forma sazonal.

Também é possível avaliar os valores de *ICP* e *b* em relação às sub-bacias estudadas, visto que as características da bacia (como formato, declividade, padrões de drenagem) são esperados como fatores de grande influência na determinação da largura de banda *b*, possuindo impacto possivelmente nos valores de *ICP*. Assim, a Tabela 20 traz as médias dos valores de *ICP* e *b* por sub-bacia.

TABELA 20 – VALORES MÉDIOS DE ICP E *b* POR SUB-BACIA EM ESTUDO

Sub-Bacia	*ICP ra*	*ICP ar*	*ICP ag*	*ICP se*	*ICP wa*	*ICP si*	*ICP ua*	*ICP um*	*ICP ub*	*ICP ind*	*ICP al*	*b* (m)
SB1	189,8	99,5	37,1	107,0	111,4	108,5	-	157,3	113,9	22,8	-	0,81337
SB2	95,6	65,6	22,3	53,4	268,8	-	37,5	57,3	93,0	28,3	-	1,40657
SB3	133,0	80,9	118,1	161,6	86,6	85,4	93,1	81,9	104,8	38,4	160,8	1,95183
Média	139,5	82,0	59,2	107,3	155,6	96,9	65,3	98,8	103,9	29,8	160,8	1,39059
DP	47,4	17,0	51,6	54,1	98,8	16,4	39,3	52,1	10,5	7,9	-	0,56940

Nota: '-' são relativos a sub-bacias que não possuem essa cobertura

Como previsto, as características da bacia possuem maior influência que a sazonalidade sobre os valores de *b*, com maior variação do seu valor entre as sub-bacias, visto que essas apresentam características muito distintas. Para a SB1 o valor de *b* foi o menor, indicando uma alta taxa de degradação da MOL ao longo do percurso até o rio. Isto porque, a SB1 apresenta uma cobertura do solo mais vegetada, diminuindo a velocidade de escoamento e propiciando tanto a deposição, quanto a degradação da MOL.

A SB2 apresenta maior urbanização, com a presença de muitas áreas impermeáveis, principalmente a jusante do ponto P5, aumentando, assim, a velocidade de escoamento e a redução da taxa de deposição/degradação e aumentando o valor de *b*. Na SB3 verificam-se ainda menos áreas permeáveis, promovendo ainda mais o aumento no valor de *b*. A análise dos fatores de influência sobre a largura da banda *b* é de extrema importância pois pode propiciar, futuramente, a obtenção de *b* a partir de equações ou tabelas conforme as características da bacia em estudo e as condições climáticas no momento de interesse.

Quanto aos valores de *ICP*, as coberturas de vegetação Rasteira, Arbórea e Silvicultura apresentaram maiores valores para a SB1, provavelmente devido à sua maior área de ocupação e maior influência nessa sub-bacia. O *ICP* agrícola apresentou grande variabilidade entre as sub-bacias, sendo relativo, provavelmente, às diferenças entre as culturas de cada região.

Em relação ao solo exposto, há realmente diferenças identificadas entre as áreas desocupadas na região norte e sul da bacia, principalmente em consequência aos terrenos da região norte serem geralmente áreas agrícolas entressafras, enquanto na região sul trata-se principalmente de terrenos descampados, conforme se observa na Figura 37. Além disso, o tipo de solo possui variação ao longo da bacia, causando diferenças na geração de MOL dos solos entre cada região, como se observa na Figura 11.

FIGURA 37 – DIFERENÇAS ENTRE O SOLO EXPOSTO NA REGIIÃO NORTE (ESQUERDA) E SUL (DIREITA) DA BACIA



FONTE: GOOGLE EARTH (2022)

Para o *ICP* da água o maior valor encontrando foi na SB2, que recebe muita contribuição das áreas urbanizadas no entorno, como é o caso do lago do Parque Barigui, aumentando a carga de MOL. Por outro lado, as áreas urbanas apresentam menores *ICPs* na SB2, justamente por ser uma região com maior cobertura de rede de coleta de esgotos. As áreas mais ao norte e ao sul da bacia são representadas por áreas rurais ou assentamentos urbanos irregulares, os quais possuem menor acesso à infraestrutura, principalmente saneamento básico adequado, causando maior aporte de esgotos não tratados ao ambiente.

Da mesma forma, há diferenças entre as áreas industriais presentes na região norte e sul da bacia. A SB1 abriga poucas indústrias isoladas, enquanto a SB3 inclui as principais indústrias de Curitiba e Araucária, havendo grande variabilidade nos tipos de atividades desenvolvidas e, portanto, em seus efluentes. Não há áreas alagadiças nas sub-bacias SB1 e SB2 não sendo possível a avaliação quanto a diferenças de *ICP*.

Outro ponto importante a se avaliar em relação aos valores de *ICP* das áreas urbanas com baixa, média e alta ocupação é que apesar da densidade de ocupação ser superior, o *ICP ua* apresentou valores inferiores em relação ao *ICP ub* e *ICP um*. Isto se deve ao fato de prédios estarem mais provavelmente ligados à rede de coleta de esgotos do que residências unifamiliares. Assim, as cargas de *MOL* provenientes de forma difusa de locais com alta densidade de ocupação são inferiores àquelas com menor densidade que possuem, geralmente, mais lançamentos de esgotos irregulares.

Com base no exposto, é importante avaliar de forma ainda mais específica os tipos de uso e cobertura do solo para a proposição de *ICPs* mais precisos relativos a cada atividade. No

entanto, o uso de valores médios, como os encontrados nesse estudo, pode ajudar a estimar cargas de MO quando não há informações existentes para o local.

5.4 VALIDAÇÃO DO MODELO CPCS

Para avaliar se os conjuntos de dados de *ICP* e *b* encontrados são aplicáveis, ao menos, na mesma bacia onde foram obtidos e quais as melhores combinações entre eles podem ser utilizadas, visando a estimação da carga de MOL, a seguir serão apresentados os resultados obtidos aplicando-se os conjuntos de *ICP* e *b* encontrados para a coleta C5 utilizando-se o Modelo CPCS, bem como os erros obtidos em relação aos valores de carga de *MOL* conhecidos.

5.4.1 Valores de *ICP* e *b* médios para todos os dados

Em uma primeira aplicação serão utilizados os valores médios tanto de *ICP*, quanto de *b* encontrados para todas as coletas em todos os pontos, conforme Tabela 21:

TABELA 21 – VALORES DE *ICP* E *b* MÉDIOS

	ICP ra	*ICP ar*	*ICP ag*	*ICP se*	*ICP wa*	*ICP si*	*ICP ua*	*ICP um*	*ICP ub*	*ICP ind*	*ICP al*	*b* (m)
Média	139,5	82,0	59,2	107,3	155,6	96,9	65,3	98,8	103,9	29,8	160,8	1,3906

Após a aplicação desses valores ao modelo CPCS para cada ponto de monitoramento foi estimada a MOL a partir das feições de toda a bacia de contribuição daquele ponto, visando uma avaliação global dos valores médios. Assim, foram obtidas a Tabela 22 e as Figuras 38 e 39 com os valores das cargas medidas (a partir das concentrações e vazões calculadas), as cargas estimadas pelo modelo e os erros absoluto e relativo entre elas.

TABELA 22 – RESULTADO DO MODELO PARA *ICP* E *b* MÉDIOS

Ponto	Carga Medida (kg/dia)	Carga Estimada (kg/dia)	Erro Absoluto (kg/dia)	Erro Relativo (%)
P1	42	281	239	572%
P2	87	416	329	381%
P3	93	322	228	245%
P4	138	92	46	33%
P5	152	290	138	90%
P6	234	360	127	54%
P7	548	602	54	10%
P8	777	458	319	41%
P9	650	178	472	73%
P10	1254	406	848	68%
P11	1209	392	817	68%
P12	1265	368	897	71%
Erro Médio			376	142%

FIGURA 38 – CARGA MEDIDA E ESTIMADA PELO MODELO E O ERRO ABSOLUTO ASSOCIADO – *ICP* E *b* MÉDIOS

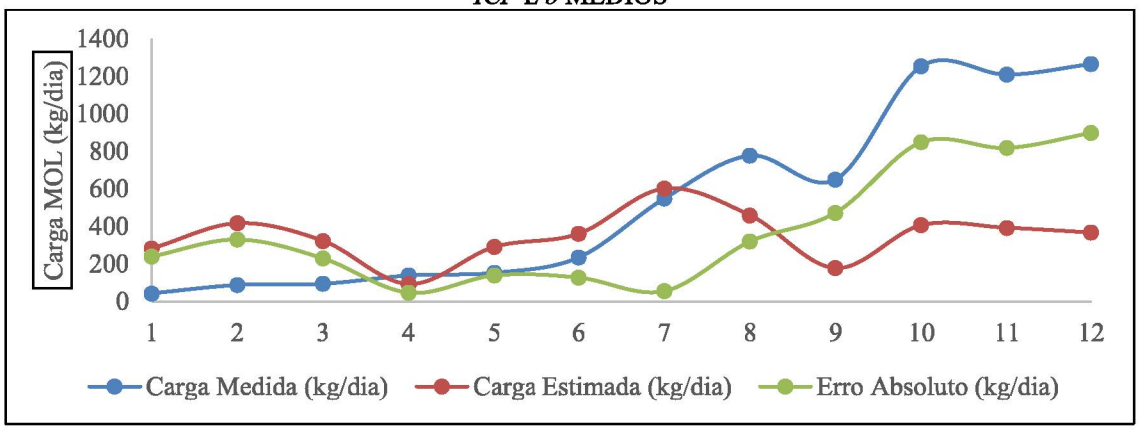
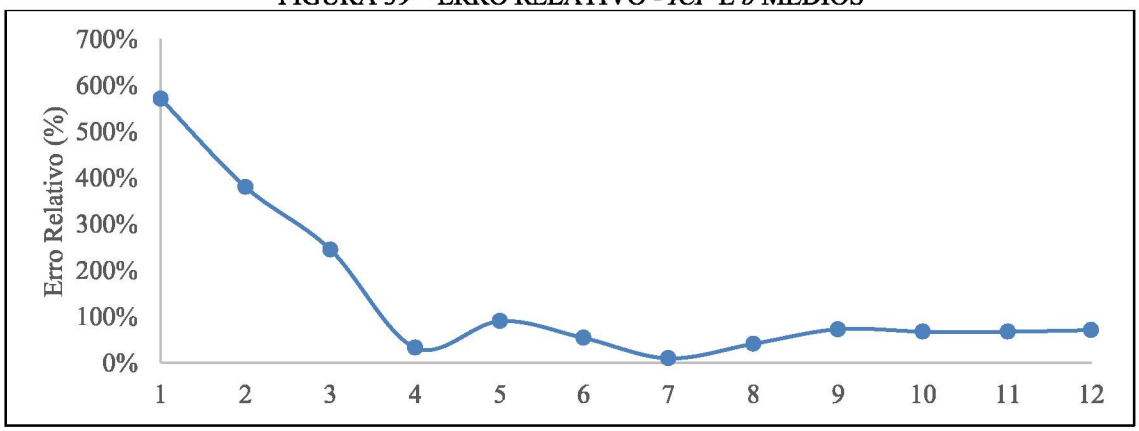


FIGURA 39 – ERRO RELATIVO - *ICP* E *b* MÉDIOS



Com base nos dados apresentados, a aplicação de valores médios de *ICP* e *b* para a bacia toda gerou erros absolutos mais altos nos pontos extremos da bacia, o que é esperado,

visto que o valor médio de *b* apresentou um valor próximo ao *b* da bacia SB2, chegando a resultados semelhantes na área central da bacia, enquanto foi maior que o valor de *b* em SB1 reduzindo o decaimento na região e elevando os valores de carga nesse local.

Enquanto isso, em SB3 o valor de *b* médio foi menor, aumentando a taxa de decaimento e reduzindo os valores de carga estimados. Assim, a aplicação do valor médio de *b* gerou uma carga ao longo do rio consideravelmente constante, não descrevendo o comportamento real ao longo da bacia.

5.4.2 Valores de *ICP* e *b* médios para toda a bacia na coleta de outono

Visto que há variação entre os valores de *b* e, principalmente, de *ICP* durante as estações do ano, foram utilizados nesse momento os valores obtidos para a bacia toda, porém, durante a coleta C1 que ocorreu durante o outono, assim como a coleta C5 em análise. Os valores de *ICP* e *b* utilizados encontram-se na Tabela 23.

TABELA 23 – VALORES DE ICP E *b* PARA A BACIA TODA DURANTE O OUTONO

	ICP ra	*ICP ar*	*ICP ag*	*ICP se*	*ICP wa*	*ICP si*	*ICP ua*	*ICP um*	*ICP ub*	*ICP ind*	*ICP al*	*b* (m)
Média	62,3	52,8	72,2	140,8	35,0	160,0	25,0	14,8	70,2	35,2	542,0	1,3537

Os resultados desta aplicação encontram-se descritos na Tabela 24 e Figuras 40 e 41.

TABELA 24 – RESULTADOS DO MODELO PARA *ICP* E *b* DE OUTONO

Ponto	Carga Medida (kg/dia)	Carga Estimada (kg/dia)	Erro Absoluto (kg/dia)	Erro Relativo (%)
P1	42	186	144	344%
P2	87	210	124	143%
P3	93	150	57	61%
P4	138	45	94	68%
P5	152	94	58	38%
P6	234	196	38	16%
P7	548	195	352	64%
P8	777	143	634	82%
P9	650	129	521	80%
P10	1254	227	1027	82%
P11	1209	172	1037	86%
P12	1265	433	832	66%
Erro Médio			410	94%

FIGURA 40 – CARGA MEDIDA E ESTIMADA PELO MODELO E O ERRO ABSOLUTO ASSOCIADO PARA *ICP* E *b* DE OUTONO

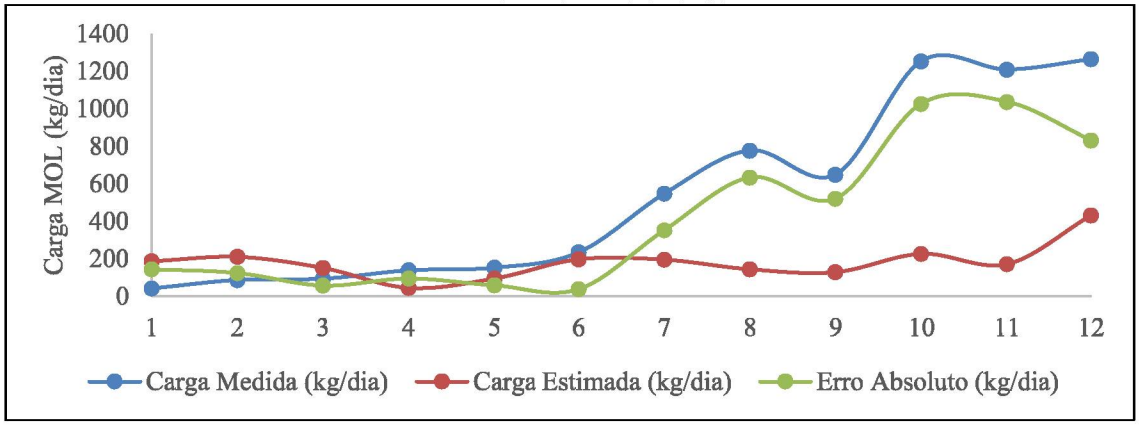
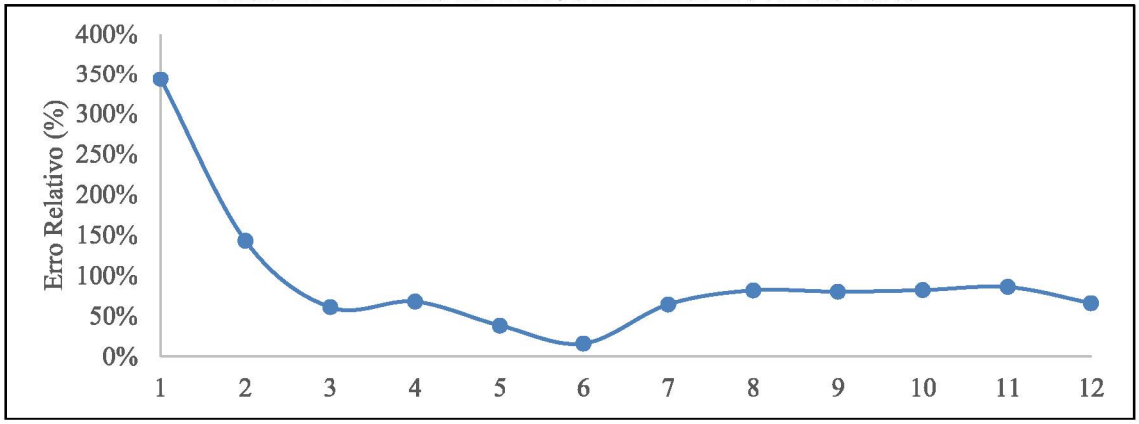


FIGURA 41 – ERRO RELATIVO PARA *ICP* E *b* DE OUTONO



Como previsto, o erro na estimação a partir da utilização dos valores de *ICP* e *b* obtidos para a mesma estação do ano na coleta de validação reduziu os erros associados. No entanto, ao aplicar o *b* médio da bacia para as três sub-bacias causa erros mais expressivos nos extremos da bacia, assim como verificado no item anterior.

5.4.3 Valores de *ICP* e *b* médios entre coletas por sub-bacia

Conforme citado, a aplicação de valores médios de *b* causam erros que são mais expressivos nos pontos extremos da bacia. Ainda, foi constatado que há grande variação em referência aos valores de *ICP* de algumas coberturas devido às características de cada porção da bacia do Rio Barigui.

Assim, visando obter um modelo mais adequado para estimar a carga de *MOL* em todos os pontos em estudo, foram aplicados os valores médios de *ICP* e *b* em todas as coletas, porém, divididos por sub-bacia para a sub-bacia correspondente na coleta C5, conforme Tabela 25.

TABELA 25 – VALORES DE *ICP* E *b* POR SUB-BACIA

Sub-Bacia	*ICP ra*	*ICP ar*	*ICP ag*	*ICP se*	*ICP wa*	*ICP si*	*ICP ua*	*ICP um*	*ICP ub*	*ICP ind*	*ICP al*	*b* (m)
SB1	189,8	99,5	37,1	107,0	111,4	108,5	0,0	157,3	113,9	22,8	-	0,8134
SB2	95,6	65,6	22,3	53,4	268,8	-	37,5	57,3	93,0	28,3	-	1,4066
SB3	133,0	80,9	118,1	161,6	86,6	85,4	93,1	81,9	104,8	38,4	160,8	1,9518

Para este e os próximos casos, a aplicação dos valores em C5 foi realizada separadamente entre as três sub-bacias. Desta forma, além dos lançamentos pontuais existentes, a carga em P4 foi considerada um lançamento pontual para a SB2, e a carga em P8 para SB3, assim como foi realizado na obtenção dos valores de *ICP* e *b*. Os resultados de tal aplicação estão descritos na Tabela 26 e Figuras 42 e 43.

TABELA 26 – RESULTADOS DO MODELO PARA *ICP* E *b* POR SUB-BACIA

Ponto	Carga Medida (kg/dia)	Carga Estimada (kg/dia)	Erro Absoluto (kg/dia)	Erro Relativo (%)
P1	42	111	69	166%
P2	87	232	145	168%
P3	93	88	5	6%
P4	138	9	129	93%
P5	152	235	82	54%
P6	234	297	63	27%
P7	548	413	135	25%
P8	777	313	464	60%
P9	650	832	183	28%
P10	1254	727	526	42%
P11	1209	775	434	36%
P12	1265	698	566	45%
Erro Médio			234	62%

FIGURA 42 – CARGA MEDIDA E ESTIMADA PELO MODELO E O ERRO ABSOLUTO ASSOCIADO PARA *ICP* E *b* POR SUB-BACIA

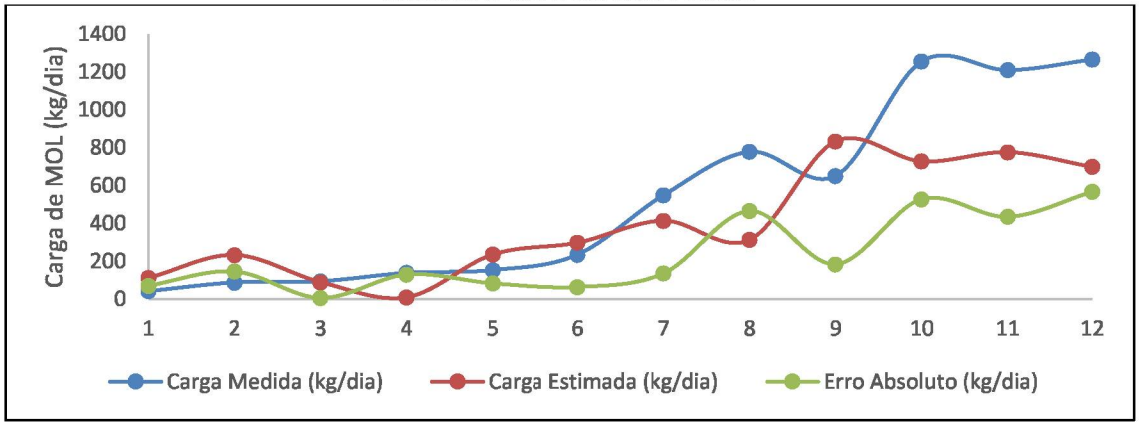
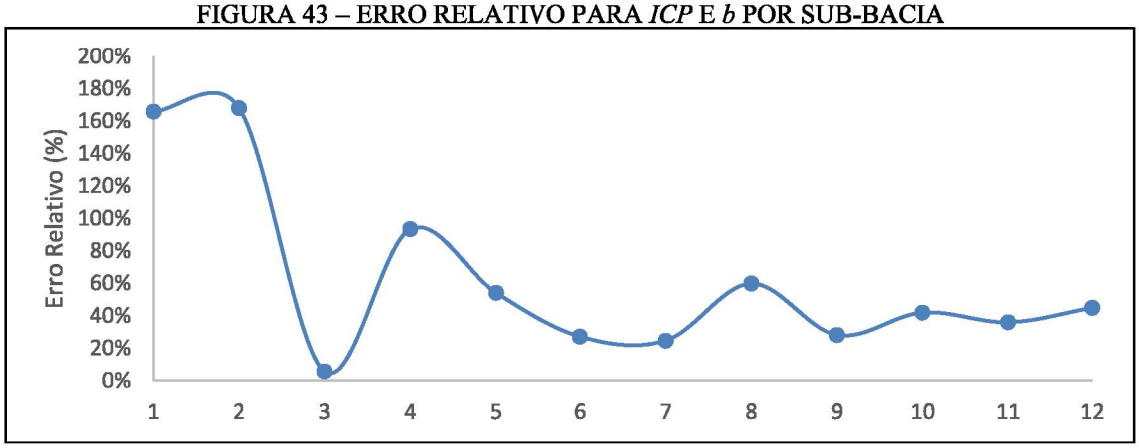


FIGURA 43 – ERRO RELATIVO PARA *ICP* E *b* POR SUB-BACIA



A aplicação dos *ICP* e *b* específicos de cada sub-bacia apresentou um melhor ajuste do modelo à bacia, com um erro médio relativo em torno de 62%. Quando se analisa os pontos que apresentaram maiores erros, verifica-se que são relativos aos lançamentos pontuais, como logo após o lançamento das ETEs São Jorge (P4) e Santa Quitéria (P8) e da Cocelpa (P10) com subestimação da carga de MOL, indicando que os reais lançamentos apresentam cargas maiores que aquelas consideradas.

No ponto P9, por outro lado, a carga foi superestimada. Isto porque, no cálculo dos *ICP* médios, os lançamentos esporádicos, verificados nas coletas C3 e C4, elevaram os valores de *ICP* nessas coletas, indicando que na coleta C5 tal lançamento pontual não ocorreu. Isso demonstra, também, que os valores de lançamentos pontuais incorretamente introduzidos podem causar a sub ou superestimação dos valores de *ICP*, causando erros também nas áreas de cabeceiras onde as cargas de MOL são menores.

5.4.4 Valores de *ICP* médios para toda a bacia e *b* de cada sub-bacia

Outra análise a ser realizada é a aplicação dos valores médios de *ICP*, a fim de desvincular o *ICP* da bacia em análise e permitindo sua aplicação de forma mais generalizada, fazendo-se apenas a diferenciação de *b* em relação às sub-bacias, visto a influência das características de cada sub-bacia sobre os valores de *b*. Desta forma, os valores utilizados nessa aplicação estão descritos na Tabela 27.

TABELA 27 – VALORES DE *ICP* MÉDIOS E DE *b* POR SUB-BACIA

Sub-Bacia	*ICP ra*	*ICP ar*	*ICP ag*	*ICP se*	*ICP wa*	*ICP si*	*ICP ua*	*ICP um*	*ICP ub*	*ICP ind*	*ICP al*	*b* (m)
SB1	139,5	82,0	59,2	107,3	155,6	96,9	65,3	98,8	103,9	29,8	160,8	0,8134
SB2												1,4066
SB3												1,9518

Tal aplicação resultou nos dados apresentados na Tabela 28 e Figuras 44 e 45.

TABELA 28 – RESULTADOS DO MODELO PARA *ICPs* MÉDIOS E *b* POR SUB-BACIA

Ponto	Carga Medida (kg/dia)	Carga Estimada (kg/dia)	Erro Absoluto (kg/dia)	Erro Relativo (%)
P1	42	95	54	128%
P2	87	156	70	81%
P3	93	69	25	26%
P4	138	7	131	95%
P5	152	351	198	130%
P6	234	374	140	60%
P7	548	618	70	13%
P8	777	474	303	39%
P9	650	905	255	39%
P10	1254	694	560	45%
P11	1209	781	428	35%
P12	1265	624	640	51%
Erro Médio			240	62%

FIGURA 44 – CARGA MEDIDA E ESTIMADA PELO MODELO E O ERRO ABSOLUTO ASSOCIADO PARA *ICP* MÉDIOS E DE *b* POR SUB-BACIA

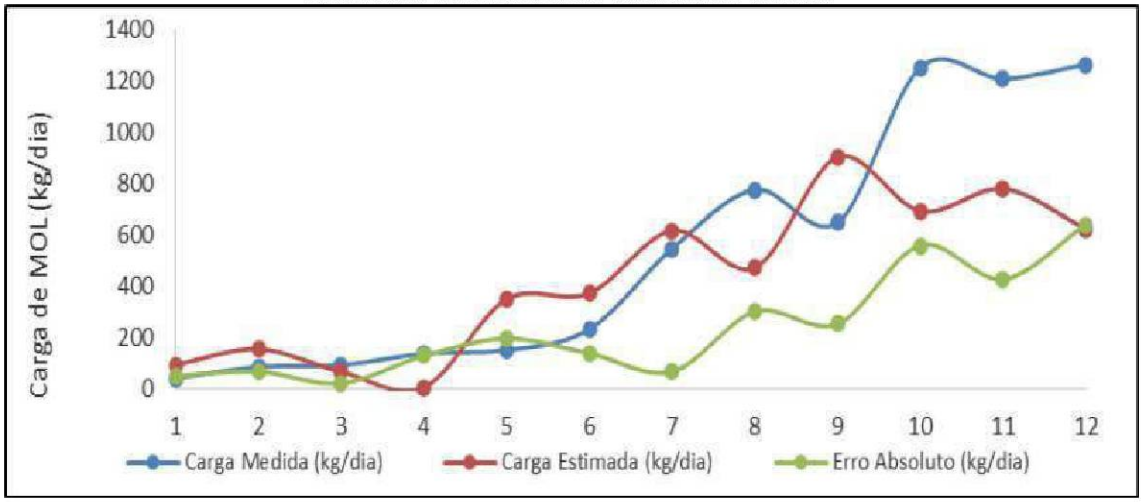
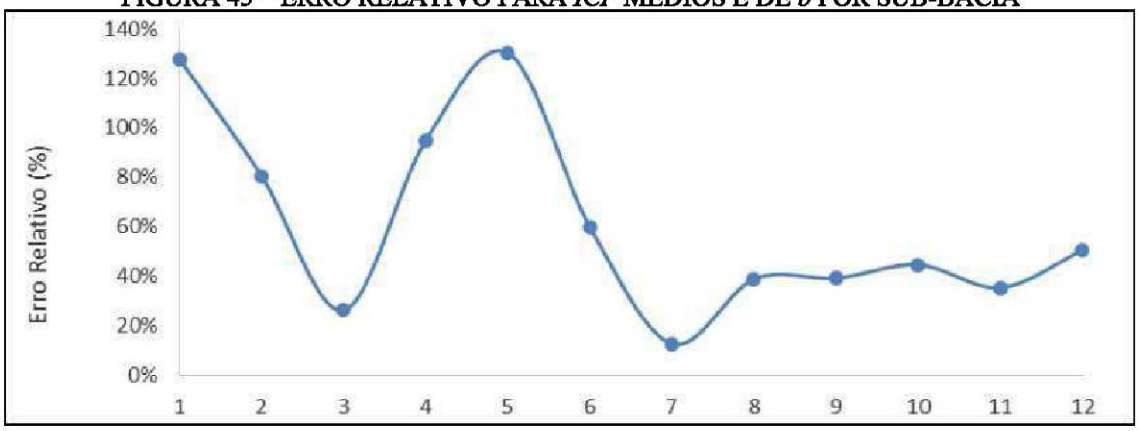


FIGURA 45 – ERRO RELATIVO PARA *ICP* MÉDIOS E DE *b* POR SUB-BACIA



A aplicação dos valores médios de *ICP* permite a avaliação do modelo quando não se conhece tão efetivamente as características da bacia, pois utiliza-se de dados de *ICP* que incluem características variáveis em relação a um mesmo tipo de cobertura, como anteriormente discutido, por exemplo, em relação ao solo exposto ou à ocupação urbana baixa.

Com base nos resultados encontrados, os erros foram bem equivalentes àqueles do item 5.4.3, apresentando-se adequado à realidade, pois, reproduziu em grande parte o comportamento verificado na bacia e apresentou erros nos mesmos pontos do item anterior, explicados pelos lançamentos pontuais não incluídos de forma adequada ao modelo por falta de dados reais.

5.4.5 Valores de *ICPs* de outono para toda a bacia e de *b* por sub-bacia

Outra possibilidade é a utilização dos valores de *ICP* de outono para verificar a influência da sazonalidade no modelo. Os valores de *ICP* e *b* utilizados encontram-se na Tabela 29.

TABELA 29 – VALORES DE *ICP* DE OUTONO E DE *b* POR SUB-BACIA

Sub-Bacia	*ICP ra*	*ICP ar*	*ICP ag*	*ICP se*	*ICP wa*	*ICP si*	*ICP ua*	*ICP um*	*ICP ub*	*ICP Ind*	*ICP al*	*b* (m)
SB1	62,3	52,8	72,2	140,8	35,0	160,0	25,0	14,8	70,2	35,2	542,0	0,8134
SB2												1,4066
SB3												1,9518

Os resultados da presente aplicação podem ser observados na Tabela 30 e nas Figuras 46 e 47.

TABELA 30 – RESULTADOS DO MODELO PARA *ICPs* DE OUTONO E *b* POR SUB-BACIA

Ponto	Carga Medida (kg/dia)	Carga Estimada (kg/dia)	Erro Absoluto (kg/dia)	Erro Relativo (%)
P1	42	59	18	42%
P2	87	45	42	48%
P3	93	38	55	59%
P4	138	4	134	97%
P5	152	129	23	15%
P6	234	208	25	11%
P7	548	207	340	62%
P8	777	154	623	80%
P9	650	298	352	54%
P10	1254	441	813	65%
P11	1209	389	821	68%
P12	1265	633	631	50%
Erro Médio			323	54%

FIGURA 46 – CARGA MEDIDA E ESTIMADA PELO MODELO E O ERRO ABSOLUTO ASSOCIADO PARA *ICP* DE OUTONO E *b* POR SUB-BACIA

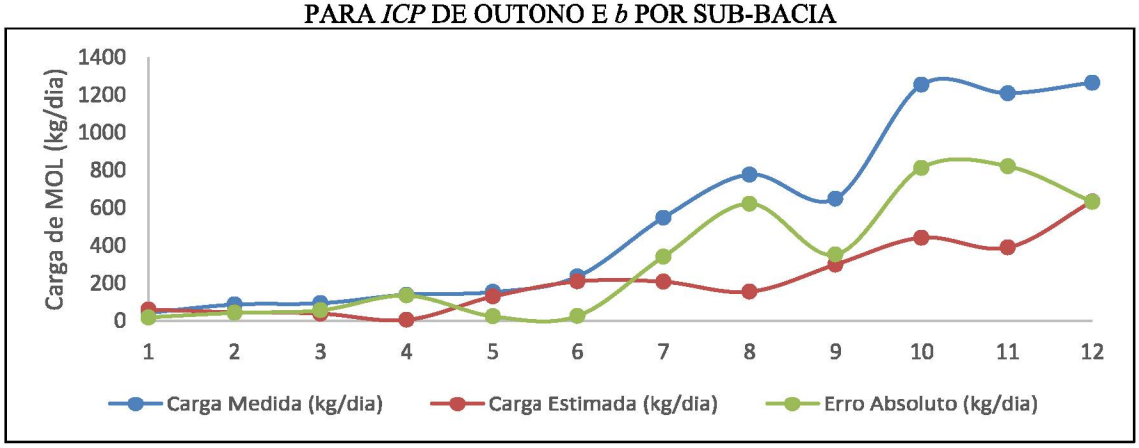
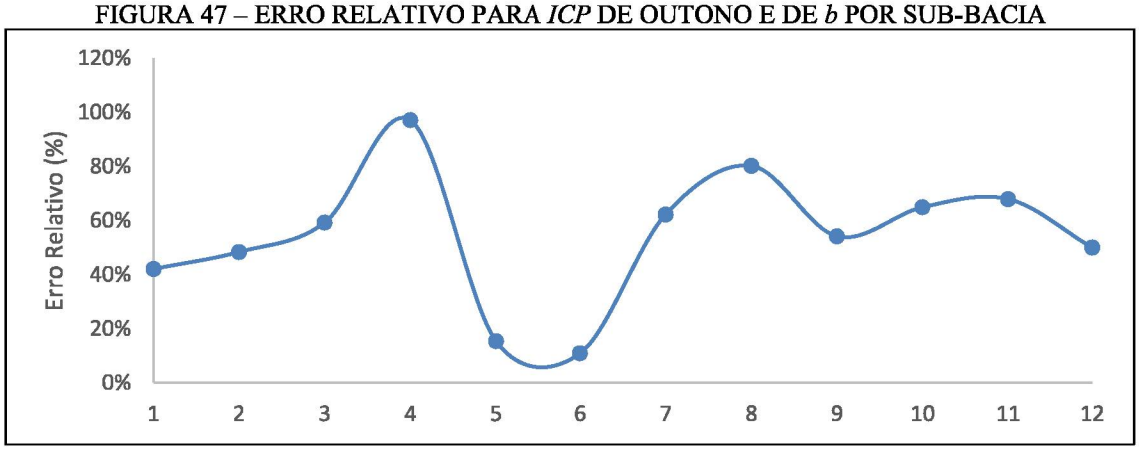


FIGURA 47 – ERRO RELATIVO PARA *ICP* DE OUTONO E DE *b* POR SUB-BACIA



Assim, como no item 5.4.2, a utilização dos valores de *ICP* de outono resultou em menores erros associados às cargas estimadas pelo modelo, novamente apresentando os maiores

erros nos locais de lançamentos pontuais, excetuando-se pelo ponto P9, que nessa configuração não apresentou um valor superestimado, visto que as coletas C3 e C4 não foram incluídas nessa aplicação, gerando, inclusive, menores erros nos pontos mais próximos à cabeceira devido à menor superestimação dos valores de *ICP*.

5.4.6 Valores de *ICP* e *b* de outono e por sub-bacia

Uma última aplicação visa verificar como o modelo se comporta ao utilizar os valores de *ICP* e *b* apenas da coleta C1, ou seja, de outono, porém, relativos a cada uma das sub-bacias em questão. Assim, esta aplicação pode ser considerada a mais específica possível em relação a todas as outras. Os valores da aplicação encontram-se na Tabela 31.

TABELA 31 – VALORES DE *ICP* E *b* DE OUTONO POR SUB-BACIA

Sub-Bacia	*ICP ra*	*ICP ar*	*ICP ag*	*ICP se*	*ICP wa*	*ICP si*	*ICP ua*	*ICP um*	*ICP ub*	*ICP ind*	*ICP al*	*b* (m)
SB1	19,0	11,5	32,0	36,0	31,5	34,0	-	24,5	47,0	25,0	-	0,9083
SB2	50,0	46,0	45,5	25,0	72,5	-	35,0	9,0	57,0	48,0	-	1,6875
SB3	118,0	101,0	139,0	361,5	1,0	286,0	15,0	11,0	106,5	32,5	542,0	1,4653

Os resultados desta aplicação se encontram na Tabela 32 e nas Figuras 48 e 49.

TABELA 32 – RESULTADOS DO MODELO PARA *ICPs* E *b* DE OUTONO E POR SUB-BACIA

Ponto	Carga Medida (kg/dia)	Carga Estimada (kg/dia)	Erro Absoluto (kg/dia)	Erro Relativo (%)
P1	42	36	6	14%
P2	87	45	41	48%
P3	93	15	79	84%
P4	138	2	136	99%
P5	152	167	15	10%
P6	234	222	11	5%
P7	548	212	335	61%
P8	777	166	611	79%
P9	650	254	396	61%
P10	1254	444	809	65%
P11	1209	396	813	67%
P12	1265	798	467	37%
Erro Médio			310	52%

FIGURA 48 – CARGA MEDIDA E ESTIMADA PELO MODELO E O ERRO ABSOLUTO ASSOCIADO PARA *ICP* E *b* DE OUTONO POR SUB-BACIA

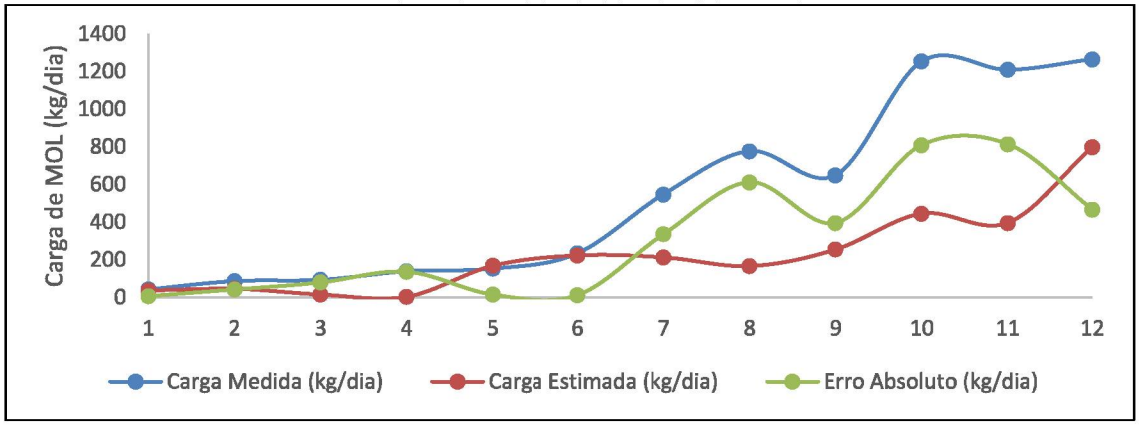
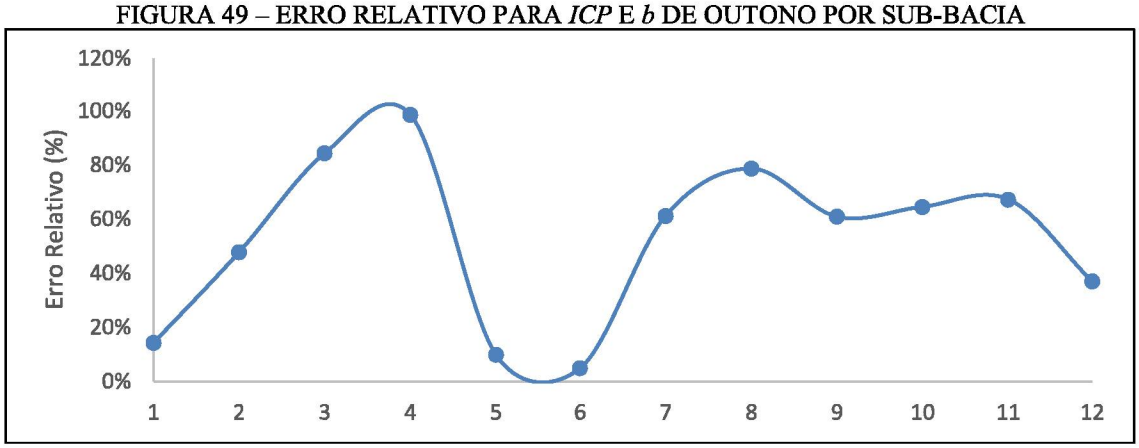


FIGURA 49 – ERRO RELATIVO PARA *ICP* E *b* DE OUTONO POR SUB-BACIA



Conforme se observa nos resultados, esta aplicação possui o menor erro médio, apresentando uma boa aderência entre o comportamento "real" da bacia àquele estimado pelo modelo CPCS, com maiores erros nos pontos já discutidos nos tópicos anteriores, fazendo-se exceção ao ponto P9, assim como no item anterior. Assim, demonstra-se que, caso os valores de lançamentos pontuais estivessem mais adequados à realidade, o modelo poderia apresentar erros ainda menores ao longo do rio em análise.

5.5 SÍNTESE DO CAPÍTULO

Com base nos resultados apresentados ao longo deste capítulo é possível concluir que o modelo CPCS pode ser utilizado para estimar a carga de *MOL* em uma bacia hidrográfica, possibilitando a avaliação do potencial de poluição difusa causada pelo tipo de cobertura existente.

Além disso, a sua aplicação pode variar de acordo com a disponibilidade de dados de cada bacia. Em bacias com poucos dados conhecidos, podem ser aplicados valores de *ICP* mais

gerais, como no caso dos valores médios, ou quando há mais dados disponíveis podem ser obtidos valores de *ICP* mais específicos, como aqueles definidos pelo tipo de bacia e pela estação do ano.

O resultado pode variar dependendo dos dados de entrada entre um modelo de estimação de poluentes, nesse caso, matéria orgânica, com menores erros associados ao longo do rio em estudo, ou, no caso de dados escassos, como um indicador do potencial de poluição de uma bacia hidrográfica.

Ainda, o modelo pode ser utilizado como uma importante ferramenta na gestão de recursos hídricos para identificar possíveis lançamentos irregulares, como foi o caso das ETEs existentes e do lançamento eventual no ponto P9.

Também pode ser aplicado na avaliação de cenários futuros em casos de alterações na cobertura do solo ou devido à implantação de medidas de despoluição, sendo possível, por exemplo, a avaliação do benefício gerado pela instalação de uma ETE, visto que esta diminui a poluição difusa, mas insere uma fonte de poluição pontual no rio, causando, muitas vezes, problemas ambientais maiores que aqueles que deveriam ser mitigados.

Nesse exemplo, o modelo poderia ser utilizado para realizar uma comparação entre a instalação de diversas estruturas de tratamento de efluentes domésticos individuais com menores eficiências de tratamento (como tanques sépticos) e de uma estação de tratamento coletiva com maior eficiência, porém, com a centralização de todo o efluente tratado sendo lançado em um único ponto do rio.

Para viabilizar a sua aplicação em diferentes bacias hidrográficas serão necessários mais testes com o modelo, inserindo coberturas do solo mais específicas, como pela inclusão do tipo do solo, assim como no modelo CN-SCS, haja vista a variação da capacidade de infiltração e da composição de cada solo; mais divisões entre as áreas urbanas além das já utilizadas, como de acordo com o perfil socioeconômico ou pelo atendimento com rede de coleta de esgoto de cada local; tipos de perfis industriais ou agrícolas locais etc.

Além disso, deverão ser avaliados quais os fatores que impactam a largura da banda *b* visando a definição de equações ou tabelas de valores, mesmo que empíricas, de acordo com as características da bacia hidrográfica para a difusão da utilização do modelo em áreas sem acesso a nenhuma base de dados de qualidade da água anterior.

De qualquer forma, a utilização do modelo CPCS pode impactar de forma positiva o monitoramento de qualidade da água, reduzindo a necessidade de inúmeras campanhas de amostragem para acompanhamento dos parâmetros usuais ou até mesmo substituindo-as em casos mais extremos, como pela falta de recursos para monitoramento.

6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Pedras no caminho? Eu guardo todas. Um dia vou construir um castelo.

Nemo Nox (1963 -)
Escritor, Brasil

O presente estudo buscou a comprovação de duas hipóteses, sendo a primeira a viabilidade de se estimar a carga de um poluente, nesse caso a MO, a partir da cobertura do solo da sua bacia hidrográfica e, a segunda, a possibilidade de separar quantitativamente a MO entre suas frações lábil e refratária com o uso da espectroscopia de absorbância em UV-visível, com base na avaliação da aromaticidade da amostra.

Para tanto, o objetivo principal foi a proposição de um modelo que relaciona a carga de MO aquática, obtida em cinco campanhas de amostragem realizadas nos anos de 2018 e 2019 ao longo de 12 pontos no Rio Barigui, e a cobertura do solo de sua bacia, baseada na classificação de imagens de satélite em datas próximas às das coletas, visando avaliar, inclusive, os impactos da sazonalidade sobre essa relação. Como resultado foi construído o modelo CPCS representado pelo somatório das cargas de MO geradas em cada feição de cobertura existente na bacia hidrográfica que são carreadas até o rio.

Inicialmente, foi necessária a separação da MO entre suas frações lábil e refratária, haja vista suas diferentes taxas de geração em cada feição e, também, seu decaimento diferenciado ao longo do caminho até o rio, devido, principalmente, à maior degradação da MO lábil. Desta forma, foi utilizada a espectroscopia de absorbância em UV-visível pelo uso do indicador $SUVA_{254}$, o qual pode ser empregado na determinação da aromaticidade da MO.

Como a aromaticidade é um dos principais determinantes da refratabilidade da MO, de forma simplificada é possível a sua utilização para a determinação do percentual de MO refratária de cada amostra. Assim, a partir da aromaticidade de 32,32% de uma substância refratária, ácido fúlvico, foi calculado o percentual de MOR e MOL em cada amostra coletada.

Apesar de não se tratar de um método de separação exato, a MOL apresentou boa correlação com indicadores da presença de esgotos de forma geral e, consequentemente, de sua presença, como OD e nitrogênio amoniacal, mostrando-se a utilização de um método notadamente qualitativo adequado ao seu propósito na quantificação das frações da MO aquática.

Outro ponto essencial à elaboração do modelo foi a proposição de um parâmetro que indicasse a geração da MO em cada um dos tipos de cobertura existente na bacia, ou seja, o *ICP* que representa a carga de poluente por unidade de área gerada em cada feição.

Além disso, para estimar qual a fração desta carga é efetivamente carreada até o rio, visto que parte dela é degradada e/ou depositada durante seu percurso, foi necessário estabelecer uma função que descrevesse esse decaimento, sendo escolhida, para tanto, a Função Núcleo, ou *Kernel*, já utilizada pelo modelo RPG, na qual o decaimento depende do tipo da função utilizada e da largura de banda *b* da função, sendo que valores menores de *b* indicam funções mais estreitas e, portanto, maiores taxas de decaimento, e *vice-versa*. Nessa tese a função escolhida foi a Gaussiana, haja vista sua ampla representatividade de fenômenos naturais.

A avaliação dos valores de *ICP* e *b* foi então realizada a partir dos dados das coletas e da classificação das imagens de satélite, sendo os valores encontrados bastante coerentes para as características tanto das coletas, quanto das sub-bacias. Neste sentido, verificou-se que os valores de *ICP* indicaram, de forma geral, o esperado para cada tipo de cobertura nas estações consideradas e os valores de *b* mostraram-se principalmente definidos pela velocidade de escoamento, seja devido à precipitação ou pela impermeabilização do solo, incorporando em sua determinação atributos hidrológicos da bacia, como forma, permeabilidade, declividade e, também, sazonais, como radiação solar, precipitação, temperatura, entre outros.

Por fim, com o modelo CPCS definido para as quatro primeiras coletas, este foi aplicado aos dados da quinta campanha de amostragem para verificação de sua adequabilidade, a partir da comparação da MOL estimada pelo modelo com diferentes formulações de conjuntos de *ICP* e *b* e os valores de carga obtidos na C5.

Assim, verificou-se que a utilização de um conjunto de dados mais específico, com valores de *ICP* e *b* de outono e diferenciados para cada sub-bacia estudada apresentou o menor erro associado na estimativa da carga de MOL. Porém, restou verificado que, mesmo na ausência de dados de monitoramento que permitam a definição mais precisa dos valores de *ICP* da bacia, é possível utilizar-se de valores médios para estimar, ao menos, o potencial de poluição por matéria orgânica em uma bacia hidrográfica.

Desta forma, como observado ao longo dessa tese, o modelo CPCS demonstrou possuir grande potencial de aplicação em variadas situações na gestão de recursos hídricos ao permitir uma estimativa da poluição difusa em uma bacia hidrográfica, assunto muito complexo e pouco explorado no estudo da qualidade das águas ou, ainda, como indicador do potencial de poluição quando não há dados adequados disponíveis. Destaca-se, nesse sentido, a importância da análise das contribuições difusas para permitir a verificação de quais os reais fatores de poluição dos

rios, permitindo a proposição das melhores ações de despoluição e a avaliação de locais críticos e obras prioritárias.

Ademais, mesmo nesse momento inicial, o modelo já demonstrou sua aplicabilidade para a gestão e o monitoramento da qualidade das águas e na possibilidade de responsabilização dos grandes poluidores, pois, além de conseguir reproduzir em grande parte o comportamento da bacia, estimando a carga de MOL nos pontos de interesse, ele foi capaz de identificar lançamentos de efluentes acima dos limites definidos, como no caso da Cocelpa e das ETEs da Sanepar ou, até mesmo, lançamentos desconhecidos, como ocorreu no ponto P9.

A partir da predefinição de valores de *ICP* mais precisos, em locais sem lançamentos pontuais, por exemplo, o modelo poderá ser aplicado a inúmeros estudos de qualidade da água. Para permitir a ampla utilização do modelo CPCS, indica-se que estudos futuros façam o seu emprego em diferentes bacias hidrográficas visando a definição de valores de *ICP* para variados tipos de cobertura do solo. Além disso, deverá ser realizada a avaliação dos principais componentes de influência da largura da banda *b* para proposição de equações ou tabelas de valores obtidos a partir de características físicas da bacia, visando a aplicação do modelo CPCS em locais sem dados de monitoramento disponíveis.

Neste sentido, haja vista a necessidade de otimização do modelo, pois ao longo da elaboração das bases de dados e da implementação do algoritmo em linguagem de programação ocorreram diversos contratempos, atrasando a obtenção de resultados, sugere-se para estudos futuros:

- Elaboração de método mais automatizado de reclassificação, visando diminuir o número de feições de forma rápida e eficiente;
- Integração automática entre os mapas gerados e o programa CPCS para reduzir a possibilidade de erros na base de dados e promover a celeridade do processo;
- Revisão do Programa CPCS visando a otimização do processamento dos dados;
- Utilização de variadas funções núcleo (como exponencial simples, biquadrada, triangular etc.) para avaliar qual a mais adequada a cada bacia.

Ainda, a separação das frações de MO pela $SUVA_{254}$ demonstrou adequabilidade com base na comparação com os demais parâmetros de qualidade da água, mas, ainda deve ser mais

bem estudada a partir da análise de padrões com concentrações conhecidas de MO lábil e refratária, verificando o grau de incerteza dessa análise.

De qualquer forma, tal separação pode ser adotada em outras situações, mesmo que não sejam realizados estudos com os padrões como indicado, haja vista sua simplicidade de obtenção e boa correlação com os parâmetros de nitrogênio amoniacal e OD, principalmente, ao se considerar as dificuldades enfrentadas na utilização da DBO.

Por fim, apesar da simplicidade de formulação, o modelo CPCS demonstrou possuir aplicabilidade em uma série de situações, haja vista a sua aplicação no monitoramento da qualidade da água mesmo em casos de escassez de dados, podendo ser utilizado como uma valiosa ferramenta na gestão de recursos hídricos, além de possibilitar a integração desta ao planejamento do uso do solo.

REFERÊNCIAS

AGEFLOR. **Polos florestais do Paraná contribuem para melhorar relação de oferta e demanda do mercado.** Disponível em: http://www.ageflor.com.br/noticias/mercado/polos-florestais-do-parana-contribuem-para-melhorar-relacao-de-oferta-e-demanda-do-mercado. Acesso em: 30 de abril de 2022.

AHMAD, S. R.; REYNOLDS, D. M. Synchronous fluorescence spectroscopy of wastewater and some potential constituents. **Water Research**, v. 29, n. 6, p. 1599–1602, 1995.

AHMAD, S. R.; REYNOLDS, D. M. Monitoring of water quality using fluorescence technique: prospect of on-line process control. **Water Research**, v. 33, n. 9, p. 2069–2074, 1999.

ALMEIDA, E. **Econometria espacial**. Campinas–SP. Alínea, 2012.

AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION AMERICAN WATER WORKS ASSOCIATION WATER ENVIRONMENT FEDERATION. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater Part 4000 INORGANIC NONMETALLIC CONSTITUENTS Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**, p. 733, 1999.

AGÊNCIA NACIONAL DE ÁGUAS (ANA). **Atlas esgotos**: despoluição de bacias hidrográficas. Agência Nacional de Águas, 2017.

ASNAKE, K.; WORKU, H.; ARGAW, M. Assessing the impact of watershed land use on Kebena river water quality in Addis Ababa, Ethiopia. **Environmental Systems Research**, v. 10, n. 1, 2021.

BATBAYAR, G.; PFEIFFER, M.; KAPPAS, M.; KARTHE, D. Development and application of GIS-based assessment of land-use impacts on water quality: A case study of the Kharaa River Basin. **Ambio**, v. 48, n. 10, p. 1154–1168, 2019.

BATENI, F.; FAKHERAN, S.; SOFFIANIAN, A. Assessment of land cover changes and water quality changes in the Zayandehroud River Basin between 1997-2008. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 185, n. 12, p. 10511–10519, 2013.

BOËCHAT, I. G.; KRÜGER, A.; CHAVES, R. C.; GRAEBER, D.; GÜCKER, B. Land-use impacts on fatty acid profiles of suspended particulate organic matter along a larger tropical river. **Science of the Total Environment**, v. 482–483, n. 1, p. 62–70, 2014.

BOSTANMANESHRAD, F.; PARTANI, S.; NOORI, R.; et al. Relationship between water quality and macro-scale parameters (land use, erosion, geology, and population density) in the Siminehrood River Basin. **Science of the Total Environment**, v. 639, p. 1588–1600, 2018.

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, p. 187–197, 2014.

CARSTEA, E. M. Fluorescence Spectroscopy as a Potential Tool for In-Situ Monitoring of Dissolved Organic Matter in Surface Water Systems. In: N. Balkis (Org.); **Water Pollution**. p.47–68, 2012.

CHEN, Q.; MEI, K.; DAHLGREN, R. A.; et al. Impacts of land use and population density on seasonal surface water quality using a modified geographically weighted regression. **Science of the Total Environment**, v. 572, p. 450–466, 2016.

CUNHA, D. G. F.; SABOGAL-PAZ, L. P.; DODDS, W. K. Land use influence on raw surface water quality and treatment costs for drinking supply in São Paulo State (Brazil). **Ecological Engineering**, v. 94, p. 516–524, 2016.

DAI, X.; ZHOU, Y.; MA, W.; ZHOU, L. Influence of spatial variation in land-use patterns and topography on water quality of the rivers inflowing to Fuxian Lake , a large deep lake in the plateau of southwestern China. **Ecological Engineering**, v. 99, p. 417–428, 2017.

DAMANIK-AMBARITA, M. N.; BOETS, P.; NGUYEN THI, H. T.; et al. Impact assessment of local land use on ecological water quality of the Guayas river basin (Ecuador). **Ecological Informatics**, v. 48, n. December 2017, p. 226–237, 2018.

DELKASH, M.; AL-FARAJ, F. A. M.; SCHOLZ, M. Impacts of Anthropogenic Land Use Changes on Nutrient Concentrations in Surface Waterbodies: A Review. **Clean - Soil, Air, Water**, v. 46, n. 5, 2018.

DING, J.; JIANG, Y.; LIU, Q.; et al. Influences of the land use pattern on water quality in low-order streams of the Dongjiang River basin, China: A multi-scale analysis. **Science of the Total Environment**, v. 551–552, n. 19, p. 205–216, 2016.

EDZWALD, James K.; BECKER, William C.; WATTIER, Kevin L. Surrogate parameters for monitoring organic matter and THM precursors. **Journal-American Water Works Association**, v. 77, n. 4, p. 122-132, 1985.

ELLIOTT, A. H.; SEMADENI-DAVIES, A. F.; SHANKAR, U.; et al. A national-scale GIS-based system for modelling impacts of land use on water quality. **Environmental Modelling & Software**, v. 86, p. 131–144, 2016.

EROL, A.; RANDHIR, T. O. Watershed ecosystem modeling of land-use impacts on water quality. **Ecological Modelling**, v. 270, p. 54–63, 2013.

EVANS, C. D.; MONTEITH, D. T.; COOPER, D. M. Long-term increases in surface water dissolved organic carbon: Observations, possible causes and environmental impacts. **Environmental Pollution**, v. 137, n. 1, p. 55–71, 2005.

FROEHNER, S.; MARTINS, R. F. Avaliação da composição química de sedimentos do Rio Barigüi na Região Metropolitana de Curitiba. **Química Nova**, v. 31, n. 8, p. 2020–2026, 2008.

GAGLIO, M.; ASCHONITIS, V.; PIERETTI, L.; et al. Modelling past, present and future Ecosystem Services supply in a protected floodplain under land use and climate changes. **Ecological Modelling**, v. 403, n. April, p. 23–34, 2019.

GIRI, S.; QIU, Z. Understanding the relationship of land uses and water quality in Twenty First Century: A review. **Journal of Environmental Management**, v. 173, p. 41–48, 2016.

GOLDMAN, J. H.; ROUNDS, S. A.; KEITH, M. K.; SOBIESZCZYK, S. Investigating organic matter in Fanno Creek, Oregon, Part 2 of 3: Identifying and quantifying sources of organic matter to an urban stream. **Journal of Hydrology**, v. 519, p. 3010–3027, 2014.

GONG, X.; BIAN, J.; WANG, Y.; JIA, Z.; WAN, H. Evaluating and Predicting the Effects of Land Use Changes on Water Quality Using SWAT and CA–Markov Models. **Water Resources Management**, v. 33, n. 14, p. 4923–4938, 2019. Water Resources Management.

GOOGLE EARTH PRO. Disponível em: https://www.google.com/intl/pt-BR/earth/desktop/. Acesso em 15 de janeiro de 2022.

GU, Q.; HU, H.; MA, L.; et al. Characterizing the spatial variations of the relationship between land use and surface water quality using self-organizing map approach. **Ecological Indicators**, v. 102, n. March, p. 633–643, 2019.

GÜCKER, B.; SILVA, R. C. S.; GRAEBER, D.; MONTEIRO, J. A. F.; BOËCHAT, I. G. Urbanization and agriculture increase exports and differentially alter elemental stoichiometry of dissolved organic matter (DOM) from tropical catchments. **Science of the Total Environment**, v. 550, p. 785–792, 2016.

GUO, JIN; PENG, Y.; GUO, JIANHUA; et al. Dissolved organic matter in biologically treated sewage effluent (BTSE): Characteristics and comparison. **Desalination**, v. 278, n. 1–3, p. 365–372, 2011.

GYAWALI, S.; TECHATO, K.; MONPRAPUSSORN, S.; YUANGYAI, C. Integrating Land Use and Water Quality for Environmental based Land Use Planning for U-tapao River Basin, Thailand. **Procedia - Social and Behavioral Sciences**, v. 91, p. 556–563, 2013.

GYIMAH, R. A. A.; KARIKARI, A. Y.; GYAMFI, C.; ASANTEWAA-TANNOR, P.; ANORNU, G. K. Spatial evaluation of land use variability on water quality of the Densu Basin, Ghana. **Water Science and Technology: Water Supply**, v. 20, n. 8, p. 3000–3013, 2020.

HABITISSIMO. **Como fazer a manutenção da grama no outono/inverno.** Disponível em: https://projetos.habitissimo.com.br/projeto/como-fazer-a-manutencao-da-grama-no-outono-inverno. Acesso em 30 de abril de 2022.

HACH. Ficha de Instruções Sonda LDO101-01 ou LDO101-03. 2006

HER, N.; AMY, G.; SOHN, J.; GUNTEN, U. UV absorbance ratio index with size exclusion chromatography (URI-SEC) as an NOM property indicator. **Journal of Water Supply: Research and Technology - AQUA**, v. 57, n. 1, p. 35–44, 2008.

HU, Z.; GRASSO, D. Water Analysis: Chemical Oxygen Demand. In: WORSFOLD, P.; TOWNSHEND, A.; POOLE C., eds. **Encyclopedia of Analytical Science**. 2 ed. Amsterdam: Elsevier Academic Press. p.325 – 330. 2005.

HUA, B.; YANG, J.; LIU, F.; et al. Characterization of dissolved organic matter/nitrogen by fluorescence excitation-emission matrix spectroscopy and X-ray photoelectron spectroscopy for watershed management. **Chemosphere**, v. 201, p. 708–715, 2018.

HUANG, J.; HUANG, Y.; PONTIUS, R. G.; ZHANG, Z. Geographically weighted regression to measure spatial variations in correlations between water pollution versus land use in a coastal watershed. **Ocean and Coastal Management**, v. 103, p. 14–24, 2015.

HUDSON, N.; BAKER, A.; WARD, D.; et al. Can fluorescence spectrometry be used as a surrogate for the Biochemical Oxygen Demand (BOD) test in water quality assessment? An

example from South West England. **Science of The Total Environment**, v. 391, n. 1, p. 149–158, 2008.

HUR, J.; KONG, D. -S. Use of Synchronous Fluorescence Spectra To Estimate Biochemical Oxygen Demand (Bod) of Urban Rivers Affected By Treated Sewage. **Environmental Technology**, v. 29, n. 4, p. 435–444, 2008.

INSTITUTO ÁGUA E TERRA (IAT). **Mapas e Dados Espaciais**. Disponível em: https://www.iat.pr.gov.br/Pagina/Mapas-e-Dados-Espaciais. Acesso em: 20 de janeiro de 2020.

INSTITUTO ÁGUA E TERRA (IAT). **Outorgas de Recursos H**. Disponível em: https://www.iat.pr.gov.br/Pagina/Outorga-de-Recursos-Hidricos. Acesso em: 28 de janeiro de 2022.

INSTITUTO NACIONAL DE METEOROLOGIA (INMET). **Gráficos Anuais de Estações Automáticas**. Curitiba. Disponível em: https://tempo.inmet.gov.br/GraficosAnuais/A807. Acesso em: 30 de abril de 2022.

INSTITUTO NACIONAL DE PESQUISAS ESPACIAIS (INPE) **Variáveis Ambientais para Modelagem de distribuição de espécies**. AMBDATA. Disponível em: http://www.dpi.inpe.br/ Ambdata/ unidades_administrativas.php. Acesso em 09 de fevereiro de 2020.

INSTITUTO PARANAENSE DE DESENVOLVIMENTO ECONÔMICO E SOCIAL (IPARDES) Cadernos municipais: cadernos estatísticos. Disponível em: https://www.ipardes.pr.gov.br/Pagina/ Cadernos-municipais. Acesso em: 28 de janeiro de 2022.

JACTO. **Calendário agrícola.** Disponível em: https://blog.jacto.com.br/calendario-agricola-conheca-as-melhores-epocas-para-plantar/. Acesso em: 30 de abril de 2022.

JOUANNEAU, S.; RECOULES, L.; DURAND, M. J.; et al. Methods for assessing biochemical oxygen demand (BOD): A review. **Water Research**, v. 49, n. 1, p. 62–82, 2014.

KÄNDLER, M.; BLECHINGER, K.; SEIDLER, C.; et al. Impact of land use on water quality in the upper Nisa catchment in the Czech Republic and in Germany. **Science of the Total Environment**, v. 586, p. 1316–1325, 2017.

KANIESKI, M. R.; SANTOS, T. L.; NETO, J. G.; et al. Influência da Precipitação e da Temperatura no Incremento Diamétrico de Espécies Floreastais Aluviais em Araucária-PR Influence of Precipitation and Temperature in the Diameter Increase of Floodplain Species in Araucaria , PR. , v. 19, n. 1, p. 17–25, 2012.

KOZAK, C. **Non point source pollution assessment based on event driven influence**. 179 p. Tese (Doutorado em Engenharia de Recursos Hídricos e Ambiental) - Departamento de Hidráulica e Saneamento, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2014.

KOZAK, C.; PRADO, L. L. **Manual de procedimentos analíticos aplicado ao monitoramento de parâmetros associados à qualidade da água em corpos aquáticos**. Departamento de Hidráulica e Saneamento. UFPR. 118 p. 2016.

KUMAR, R.; KUMAR, A. Water Analysis: Biochemical Oxygen Demand. In: WORSFOLD,

P.; TOWNSHEND, A.; POOLE C., eds. **Encyclopedia of Analytical Science**. 2 ed. Amsterdam: Elsevier Academic Press. p.315 – 325. 2005.

LEE, Y.; HUR, J.; SHIN, K.-H. Characterization and source identification of organic matter in view of land uses and heavy rainfall in the Lake Shihwa, Korea. **Marine Pollution Bulletin**, v. 84, n. 1–2, p. 322–329, 2014.

LEENHEER, J. A.; CROUÉ, J.-P. Peer reviewed: characterizing aquatic dissolved organic matter. **Environmental Science & Technology**, v. 37, n. 1, p. 18A-26A, 2003.

LEITHOLD, J.; FERNANDES, C. V. S.; AZEVEDO, J. C. R. DE. Modelo de estimativa de carga de matéria orgânica em rios: considerações a partir da dinâmica da cobertura do solo. *In:* XXIV SIMPÓSIO BRASILEIRO DE RECURSOS HIDRÍCOS, 2021, Belo Horizonte. **Anais...** Porto Alegre: ABRHidro, 2021.

LEITHOLD, J.; KOZAK, C.; KNAPIK, H. G.; FERNANDES, C. V. S.; AZEVEDO, J. C. R. DE. Land use and Aquatic Organic Matter for Water Resources Planning and Management. *In:* 7th INTERNATIONAL WATER ASSOCIATION (IWA) SPECIALIST CONFERENCE ON NATURAL ORGANIC MATTER (NOM7), 2019, Tóquio. **Anais...** Tóquio: IWA, 2019.

LEITHOLD, J.; SCHMIDT, M.; FERNANDES, C. V. S.. Avanço antrópico na bacia hidrográfica do Rio Barigui entre 1999 e 2019 e seu impacto sobre o escoamento superficial avaliado pela alteração da sua curva-número (CN). **Revista de Gestão de Água da América Latina**, v. 17, n. 2020, 2020.

LI, S.; PENG, S.; JIN, B.; ZHOU, J.; LI, Y. X. Multi-scale relationship between land use/land cover types and water quality in different pollution source areas in Fuxian Lake Basin. **PeerJ**, v. 2019, n. 7, 2019.

LI, S.; ZHANG, J.; GUO, E.; et al. Dynamics and ecological risk assessment of chromophoric dissolved organic matter in the Yinma River Watershed: Rivers, reservoirs, and urban waters. **Environmental Research**, v. 158, n. February, p. 245–254, 2017.

LIBEROFF, A. L.; FLAHERTY, S.; HUALDE, P.; et al. Assessing land use and land cover influence on surface water quality using a parametric weighted distance function. **Limnologica**, v. 74, n. October 2018, p. 28–37, 2019.

LIU, J.; SHEN, Z.; CHEN, L. Assessing how spatial variations of land use pattern affect water quality across a typical urbanized watershed in Beijing, China. **Landscape and Urban Planning**, v. 176, n. May, p. 51–63, 2018.

LIU, Q.; JIANG, Y.; TIAN, Y.; et al. Impact of land use on the DOM composition in different seasons in a subtropical river flowing through a region undergoing rapid urbanization. **Journal of Cleaner Production**, v. 212, p. 1224–1231, 2019.

LU, L.; CHENG, H.; PU, X.; et al. Identifying organic matter sources using isotopic ratios in a watershed impacted by intensive agricultural activities in Northeast China. **Agriculture, Ecosystems and Environment**, v. 222, p. 48–59, 2016.

MARMONTEL, C. V. F.; LUCAS-BORJA, M. E.; RODRIGUES, V. A.; ZEMA, D. A. Effects of land use and sampling distance on water quality in tropical headwater springs (Pimenta creek, São Paulo State, Brazil). **Science of the Total Environment**, v. 622–623, p. 690–701, 2018.

MARTIN, S. L.; HAYES, D. B.; KENDALL, A. D.; HYNDMAN, D. W. The land-use legacy effect: Towards a mechanistic understanding of time-lagged water quality responses to land use/cover. **Science of the Total Environment**, v. 579, p. 1794–1803, 2017.

MATTSSON, T.; KORTELAINEN, P.; RÄIKE, A.; LEPISTÖ, A.; THOMAS, D. N. Science of the Total Environment Spatial and temporal variability of organic C and N concentrations and export from 30 boreal rivers induced by land use and climate. **Science of the Total Environment**, v. 508, p. 145–154, 2015.

MEI, K.; LIAO, L.; ZHU, Y.; et al. Evaluation of spatial-temporal variations and trends in surface water quality across a rural-suburban-urban interface. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 21, n. 13, p. 8036–8051, 2014.

MELLO, K. DE; AVERNA, R.; RANDHIR, T. O.; CORDEIRO, A.; ALBERTO, C. Catena E ff ects of land use and land cover on water quality of low-order streams in Southeastern Brazil : Watershed versus riparian zone. **Catena**, v. 167, n. April, p. 130–138, 2018.

MENESES, B M; REIS, R.; VALE, M. J.; SARAIVA, R. Science of the Total Environment Land use and land cover changes in Zêzere watershed (Portugal) — Water quality implications. **Science of the Total Environment**, v. 527–528, p. 439–447, 2015.

MENESES, B. M.; REIS, R.; VALE, M. J.; SARAIVA, R. Land use and land cover changes in Z ê zere watershed (Portugal) - Water quality implications. **Science of the Total Environment**, v. 527–528, p. 439–447, 2015.

DE MESNARD, L. Pollution models and inverse distance weighting: Some critical remarks. **Computers and Geosciences**, v. 52, p. 459–469, 2013.

MIR, A.; PIRI, J.; KISI, O. Spatial monitoring and zoning water quality of Sistan River in the wet and dry years using GIS and geostatistics. **Computers and Electronics in Agriculture**, v. 135, p. 38–50, 2017.

MISHRA, S. K.; SINGH, V. P. Another Look at SCS-CN Method. **Journal of Hydrologic Engineering**, v. 4, n. 3, p. 257–264, 1999.

MISHRA, S. K.; SINGH, V. P.; SANSALONE, J. J.; ARAVAMUTHAN, V. A modified SCS-CN method: Characterization and testing. **Water Resources Management**, v. 17, n. 1, p. 37–68, 2003.

NAMUGIZE, J. N.; JEWITT, G.; GRAHAM, M. Effects of land use and land cover changes on water quality in the uMngeni river catchment, South Africa. **Physics and Chemistry of the Earth**, v. 105, n. March, p. 247–264, 2018.

NARANY, T. S.; ARIS, A. Z.; SEFIE, A.; et al. Detecting and predicting the impact of land use changes on groundwater quality, a case study in Northern Kelantan, Malaysia. **Science of the Total Environment**, v. 599–600, p. 844–853, 2017.

NEFF, J. C.; ASNER, G. P. Dissolved organic carbon in terrestrial ecosystems: synthesis and a model. **Ecosystems**, v. 4, n. 1, p. 29-48, 2001.

NGUYEN, H. H.; RECKNAGEL, F.; MEYER, W.; et al. Comparison of the alternative models SOURCE and SWAT for predicting catchment streamflow, sediment and nutrient loads under

the effect of land use changes. **Science of the Total Environment**, v. 662, p. 254–265, 2019.

NÓBREGA, R. L. B.; GUZHA, A. C.; LAMPARTER, G.; et al. Impacts of land-use and land-cover change on stream hydrochemistry in the Cerrado and Amazon biomes. **Science of the Total Environment**, v. 635, p. 259–274, 2018.

NOORI, N.; KALIN, L.; ISIK, S. Water quality prediction using SWAT-ANN coupled approach. **Journal of Hydrology**, v. 590, n. December 2019, p. 125220, 2020.

DE OLIVEIRA, L. M.; MAILLARD, P.; DE ANDRADE PINTO, E. J. Application of a land cover pollution index to model non-point pollution sources in a Brazilian watershed. **Catena**, v. 150, p. 124–132, 2017.

PAMUKCU, P.; ERDEM, N.; SERENGIL, Y.; RANDHIR, T. O. Ecohydrologic modelling of water resources and land use for watershed conservation. **Ecological Informatics**, v. 36, p. 31–41, 2016.

PAULE-MERCADO, M. C. A.; SALIM, I.; LEE, B.-Y. Y.; et al. Monitoring and quantification of stormwater runoff from mixed land use and land cover catchment in response to land development. **Ecological Indicators**, v. 93, n. May, p. 1112–1125, 2018.

PEURAVUORI, J.; KOIVIKKO, R.; PIHLAJA, K. Characterization , differentiation and classification of aquatic humic matter separated with different sorbents: synchronous scanning fluorescence spectroscopy. **Water Research**, v. 36, p. 4552–4562, 2002.

POUET, M.-F. et al. Natural water. In: **Techniques and Instrumentation in Analytical Chemistry**. v. 27. Elsevier, 2007. p. 163-188.

RIMBA, A. B.; MOHAN, G.; CHAPAGAIN, S. K.; et al. Impact of population growth and land use and land cover (LULC) changes on water quality in tourism-dependent economies using a geographically weighted regression approach. **Environmental Science and Pollution Research**, 2021.

RAGAN, R. M.; JACKSON, T. J. Run-Off Synthesis Using Landsat and SCS Model. **Journal of Hydraulics Division.** In: ASCE. 1980. p. 667-678.

REAMAT. **3.2 Método da bisseção.** Disponível em: https://www.ufrgs.br/reamat/CalculoNumerico/ livro-py/sdeduv-metodo_da_bissecao.html. Acesso em 07 de julho de 2022.

RISAL, A.; PARAJULI, P. B.; DASH, 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, n. March, p. 106366, 2020.

RIZINJIRABAKE, F.; ABDI, A. M.; TENENBAUM, D. E.; PILESJÖ, P. Riverine dissolved organic carbon in Rukarara River Watershed, Rwanda. **Science of the Total Environment**, v. 643, p. 793–806, 2018.

ROSTAN, J. C.; CELLOT, B. On the use of U V spectrophotometry to assess dissolved organic carbon origin variations in the Upper Rhone River. **Aquatic Sciences**, v. 57, n. 1, p. 70–80,

1995.

SEPP, M.; KÕIV, T.; NÕGES, P.; NÕGES, T. The role of catchment soils and land cover on dissolved organic matter (DOM) properties in temperate lakes. **Journal of Hydrology**, v. 570, n. February 2018, p. 281–291, 2019.

SHANG, P.; LU, Y.; DU, Y.; et al. Science of the Total Environment Climatic and watershed controls of dissolved organic matter variation in streams across a gradient of agricultural land use. **Science of the Total Environment**, v. 612, p. 1442–1453, 2018.

SHEN, Z.; HOU, X.; LI, W.; et al. Impact of landscape pattern at multiple spatial scales on water quality : A case study in a typical urbanised watershed in China. **Ecological Indicators**, v. 48, p. 417–427, 2015.

SHI, P.; ZHANG, Y.; LI, Z.; LI, P.; XU, G. Influence of land use and land cover patterns on seasonal water quality at multi-spatial scales. **Catena**, v. 151, p. 182–190, 2017.

TONG, S. T. Y.; CHEN, W. Modeling the relationship between land use and surface water quality. , p. 377–393, 2002.

TRAN, N. H. AN; NGO, H. H. AO; URASE, T.; GIN, K. Y. EW H. A critical review on characterization strategies of organic matter for wastewater and water treatment processes. **Bioresource technology**, v. 193, p. 523–533, 2015.

TU, J. Spatially varying relationships between land use and water quality across an urbanization gradient explored by geographically weighted regression. **Applied Geography**, v. 31, n. 1, p. 376–392, 2011.

TU, J.; XIA, Z. G. Examining spatially varying relationships between land use and water quality using geographically weighted regression I: Model design and evaluation. **Science of the Total Environment**, v. 407, n. 1, p. 358–378, 2008.

UNITED STATES DEPARTMENT OF AGRICULTURE (USDA). **Technical release 55:** Urban hydrology for small watersheds. 2ª ed. 1986.

UNITED STATES GEOLOGICAL SURVEY (USGS). **Earth Explorer**. Disponível em: https://earthexplorer.usgs.gov/. Acesso em: 20 de janeiro de 2020.

VALLE JUNIOR, R. F.; VARANDAS, S. G. P.; PACHECO, F. A. L.; et al. Impacts of land use conflicts on riverine ecosystems. **Land Use Policy**, v. 43, p. 48–62, 2015.

VISCO, G.; CAMPANELLA, L.; NOBILI, V. Organic carbons and TOC in waters: An overview of the international norm for its measurements. **Microchemical Journal**, v. 79, n. 1–2, p. 185–191, 2005.

VON SPERLING, M. **Estudos e modelagem da qualidade da água de rios**. Belo Horizonte: Editora UFMG, p. 59-96, 2014a.

VON SPERLING, M. **Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgotos.** 4ª Edição. Editora UFMG. Belo Horizonte-MG, 2014b.

VREBOS, D.; BEAUCHARD, O.; MEIRE, P. The impact of land use and spatial mediated

processes on the water quality in a river system. **Science of the Total Environment**, v. 601–602, p. 365–373, 2017.

WALEGA, A.; AMATYA, D. M.; CALDWELL, P.; MARION, D.; PANDA, S. Assessment of storm direct runoff and peak flow rates using improved SCS-CN models for selected forested watersheds in the Southeastern United States. **Journal of Hydrology: Regional Studies**, v. 27, n. August 2019, p. 100645, 2020.

WAN, R.; CAI, S.; LI, H.; et al. Inferring land use and land cover impact on stream water quality using a Bayesian hierarchical modeling approach in the Xitiaoxi River Watershed, China. **Journal of Environmental Management**, v. 133, p. 1–11, 2014.

WANG, L.; PIJANOWSKI, B.; YANG, W.; et al. Predicting multiple land use transitions under rapid urbanization and implications for land management and urban planning: The case of Zhanggong District in central China. **Habitat International**, v. 82, n. August, p. 48–61, 2018.

WANG, X.; ZHANG, F. Effects of land use/cover on surface water pollution based on remote sensing and 3D-EEM fluorescence data in the Jinghe Oasis. **Scientific Reports**, v. 8, n. 1, p. 1–13, 2018.

WEISHAAR, J. L.; FRAM, M. S.; FUJII, R.; MOPPER, K. Evaluation of Specific Ultraviolet Absorbance as an Indicator of the Chemical Composition and Reactivity of Dissolved Organic Carbon. , p. 4702–4708, 2003.

WESTERHOFF, P.; ANNING, D. Concentrations and characteristics of organic carbon in surface water in Arizona: Influence of urbanization. **Journal of Hydrology**, v. 236, n. 3–4, p. 202–222, 2000.

WIJESIRI, B.; DEILAMI, K.; GOONETILLEKE, A. Evaluating the relationship between temporal changes in land use and resulting water quality *. **Environmental Pollution**, v. 234, p. 480–486, 2018.

WILKINSON, K. J.; JOZ-ROLAND, A.; BUFFLE, J. Different roles of pedogenic fulvic acids and aquagenic biopolymers on colloid aggregation and stability in freshwaters. **Limnology and Oceanography**, v. 42, p. 1714–1724, 1997.

WILSON, C. O. Land use/land cover water quality nexus: quantifying anthropogenic influences on surface water quality. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 187, n. 7, 2015.

XU, J.; JIN, G.; TANG, H.; et al. Response of water quality to land use and sewage outfalls in different seasons. **Science of the Total Environment**, v. 696, p. 134014, 2019.

YANG, X.; YU, X.; CHENG, J.; et al. Impacts of land-use on surface waters at the watershed scale in southeastern China: Insight from fluorescence excitation-emission matrix and PARAFAC. **Science of the Total Environment**, v. 627, p. 647–657, 2018.

YU, D.; SHI, P.; LIU, Y.; XUN, B. Detecting land use-water quality relationships from the viewpoint of ecological restoration in an urban area. **Ecological Engineering**, v. 53, p. 205–216, 2013.

YU, S.; XU, Z.; WU, W.; ZUO, D. Effect of land use on the seasonal variation of streamwater quality in the Wei River Basin, China. **Remote Sensing for Hydrology and Water Resources**,

v. 368, p. 454–459, 2015.

YU, S.; XU, Z.; WU, W.; ZUO, D. Effect of land use types on stream water quality under seasonal variation and topographic characteristics in the Wei River basin , China. , v. 60, p. 202–212, 2016.

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, p. 76–85, 2019.

ZHAO, J.; LIN, L.; YANG, K.; LIU, Q.; QIAN, G. Influences of land use on water quality in a reticular river network area: A case study in Shanghai, China. **Landscape and Urban Planning**, v. 137, p. 20–29, 2015.

ZHAO, W.; ZHU, X.; SUN, X.; SHU, Y.; LI, Y. Water quality changes in response to urban expansion: spatially varying relations and determinants. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 22, n. 21, p. 16997–17011, 2015.

ZHAO, Y.; SONG, K.; WEN, Z.; et al. Evaluation of CDOM sources and their links with water quality in the lakes of Northeast China using fluorescence spectroscopy. **Journal of Hydrology**, v. 550, p. 80–91, 2017.

ZHOU, P.; HUANG, J.; PONTIUS, R. G.; et al. New insight into the correlations between land use and water quality in a coastal watershed of China: Does point source pollution weaken it? **Science of the Total Environment**, v. 543, p. 591–600, 2016.

ZHOU, Y.; MA, J.; ZHANG, Y.; et al. Improving water quality in China: Environmental investment pays dividends. **Water Research**, v. 118, p. 152–159, 2017.

ZORZAL-ALMEIDA, S.; SALIM, A.; ROBERTO, M.; et al. Science of the Total Environment Effects of land use and spatial processes in water and surface sediment of tropical reservoirs at local and regional scales. **Science of the Total Environment**, v. 644, p. 237–246, 2018.

ZUMSTEIN, J.; BUFFLE, J. Circulation of pedogenic and aquagenic organic matter in an eutrophic lake. **Water Research**, v. 23, n. 2, p. 229–239, 1989.

APÊNDICE A - QUADRO SÍNTESE DA REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

QUADRO A 1 - SÍNTESE DOS ARTIGOS QUE RELACIONAM COBERTURA DO SOLO E QUALIDADE DA ÁGUA (continua)

ANO	AUTOR(ES)	TÍTULO	OBJETIVOS	PAÍS	COBERTURA DO SOLO	ÁREA DA BACIA (KM^2)	Nº PONTOS DE COLETA	PERÍODO DE COLETA	Nº DE CAMPANHAS	PARÂMETROS ANALISADOS	MODELO /ANÁLISE
2002	Tong e Chen	Modeling the relationship between land use and surface water quality	Utilizar uma abordagem baseada na BH para examinar as relações estatísticas e espaciais entre o uso do solo e a qualidade e disponibilidade das águas superficiais e modelar os impactos relativos aos diferentes tipos de usos; compreender os efeitos hidrológicos dos usos do solo.	EUA	Área com uso principalmente agrícola, com a presença de urbanização, áreas florestadas e regiões estéreis (Rio Little Miami)	-	Dados disponíveis para a bacia	Dados disponíveis para a bacia	Dados disponíveis para a bacia	243 parâmetros (entre pH, DBO, sulfato, P, N, metais, coliformes)	Análises estatísticas e BASINS
2008	Tu e Xia	Examining spatially varying relationships between land use and water quality using geographically weighted regression I: Model design and evaluation	Ajustar os modelos MMQ e RPG para investigar as relações entre o uso da terra e os indicadores de qualidade da água; testar e comparar os benefícios do RPG em relação ao RPG no ajuste do modelo e examinar as vantagens do RPG sobre o MMQ na exploração das relações espacialmente variáveis.	EUA	Floresta, urbano e rural.	10.000	129	1999 a 2005	Dados da USGS	Ca, Mg, Na, K, Cl, SO4, amônia, nitrito, N Kjeldahl, nitrato + nitrito, P, PO4, sólidos dissolvidos e condutividade específica	MMQ e RPG

QUADRO A 1 - SÍNTESE DOS ARTIGOS QUE RELACIONAM COBERTURA DO SOLO E QUALIDADE DA ÁGUA (continuação)

ANO	AUTOR(ES)	TÍTULO	OBJETIVOS	PAÍS	COBERTURA DO SOLO	ÁREA DA BACIA (KM^2)	Nº PONTOS DE COLETA	PERÍODO DE COLETA	Nº DE CAMPANHAS	PARÂMETROS ANALISADOS	MODELO /ANÁLISE
2011	Tu	Spatially varying relationships between land use and water quality across an urbanization gradient explored by geographically weighted regression	Explorar como as relações entre o uso da terra e os indicadores de qualidade da água mudam ao longo do espaço em resposta aos níveis de urbanização das bacias hidrográficas.	EUA	Agrícola, floresta, urbana	10.000	129	1999 a 2005	Dados da USGS	Condutividade específica, SD, Ca, Mg, Na, K, Cl, sulfato, amônia, nitrito, N Kjeldahl, nitrato + nitrito, P e ortofosfato	RPG
2013	Bateni et al.	Assessment of land cover changes & water quality changes in the Zayandehroud River Basin between 1997–2008	Examinar: quais as alterações na cobertura do solo na bacia do Zayandehroud entre 1997 e 2008; se há relação significativa entre as mudanças na cobertura do solo e a qualidade da água superficial na bacia do Zayandehroud; se as métricas da paisagem são boas indicadoras para prever os impactos da paisagem na qualidade da água superficial; e qual das métricas pode ser mais responsável na previsão da qualidade da água na área de estudo.	Irã	Pasto, solo exposto, floresta.	41.500	10	Entre 1997 e 2008	-	DBO, DQO, condutividade, nitrato, P, Na, OD, K, Ca, Cl, SO4, HCO3, pH, sólidos dissolvidos	Correlação de Pearson e análise de regressão

QUADRO A 1 - SÍNTESE DOS ARTIGOS QUE RELACIONAM COBERTURA DO SOLO E QUALIDADE DA ÁGUA (continuação)

ANO	AUTOR(ES)	TÍTULO	OBJETIVOS	PAÍS	COBERTURA DO SOLO	ÁREA DA BACIA (KM^2)	Nº PONTOS DE COLETA	PERÍODO DE COLETA	Nº DE CAMPANHAS	PARÂMETROS ANALISADOS	MODELO /ANÁLISE
2013	Erol e Randhir	Watershed ecosystem modeling of land-use impacts on water quality	Modelar os impactos do uso do solo nos processos da BH e identificar estratégias de melhor gestão de RH. Estimar as vazões, e as fontes de nutriente pontuais e difusas na BH; modelar os impactos das alterações da BH na entrada de nutrientes no lago; simular estratégias de gestão de nutrientes na BH.	Turquia	Floresta, agricultura, pasto e urbana.	3020	Dados de estudos anteriores	Dados de estudos anteriores	Dados de estudos anteriores	N, P e sedimentos	BasinSim
2013	Gyawali et al.	Integrating Land use and Water quality for Environmental based land use planning for U-tapao River Basin, Thailand	Utilizar abordagem baseada na BH para examinar as possíveis relações estatísticas e espaciais entre o uso do solo e a qualidade da água superficial	Tailândia	Floresta, agricultura e urbana	2305	9	10 anos	Dados disponíveis para a bacia	Temperatura, pH, condutividade, sólidos suspensos, DBO e OD.	Análise de correlação

QUADRO A 1 - SÍNTESE DOS ARTIGOS QUE RELACIONAM COBERTURA DO SOLO E QUALIDADE DA ÁGUA (continuação)

ANO	AUTOR(ES)	TÍTULO	OBJETIVOS	PAÍS	COBERTURA DO SOLO	ÁREA DA BACIA (KM^2)	Nº PONTOS DE COLETA	PERÍODO DE COLETA	Nº DE CAMPANHAS	PARÂMETROS ANALISADOS	MODELO /ANÁLISE
2013	Yu et al.	Detecting land use-water quality relationships from the viewpoint of ecological restoration in an urban area	Projetar um indicador de qualidade da água abrangente que integre múltiplos fatores; selecionar indicadores de uso da terra adequados para os aspectos de composição, configuração e contexto e apresentar uma metodologia para detectar relações entre uso da terra e qualidade da água que possa explicar, estimar e projetar a qualidade da água em áreas impactadas pela poluição	China	Urbana e floresta	1.991,64	-	Média geométrica dos valores entre 2004 e 2006 (dados de agência ambiental)	-	Temperatura, OD, pH, permanganato de potássio, DBO, amônia, NT, PT, coliformes fecais, surfactantes aniônicos.	RPG e MMQ
2014	Boechat et al.	Land-use impacts on fatty acid profiles of suspended particulate organic matter along a larger tropical river	Testar a utilização da concentração e composição de ácidos graxos como indicadores das alterações no uso do solo de uma BH e monitoramento dos seus impactos sobre os corpos d'água.	Brasil	Nativo, agrícola e urbano.	-	11	13 meses	4	pH, condutividade específica, T, OD e ODsat, nitrito, nitrato, amônia, ortofosfato, MOP suspensa e ácidos graxos,.	Correlação de postos de Spearman e análise de componentes principais (PCA)

QUADRO A 1 - SÍNTESE DOS ARTIGOS QUE RELACIONAM COBERTURA DO SOLO E QUALIDADE DA ÁGUA (continuação)

ANO	AUTOR(ES)	TÍTULO	OBJETIVOS	PAÍS	COBERTURA DO SOLO	ÁREA DA BACIA (KM^2)	Nº PONTOS DE COLETA	PERÍODO DE COLETA	Nº DE CAMPANHAS	PARÂMETROS ANALISADOS	MODELO /ANÁLISE
2014	Bu et al.	Relationships between land use patterns and water quality in the Taizi River basin, China	Avallar as relações entre o uso do solo e a qualidade da água; detectar correlações entre qualidade da água e a configuração espacial; e identificar as maiores fontes de poluição da BH durantes as estações seca e chuvosa.	China	Área com grande cobertura florestal e grandes áreas agrícolas (~30%). Além de áreas industriais (Rio Taizi)	13202	69	Maio e agosto de 2009	2	pH, OD, condutividade, sólidos dissolvidos, Cl, sulfato, DBO, DQO, silicato, N e P.	Correlação de Pearson
2014	Goldman et al.	Investigating organic matter in Fanno Creek, Oregon, Part 3 of 3: Identifying and quantifying sources of organic matter to an urban stream	Avaliar as fontes e quantidades de MO através de instrumentos óticos para calcular o transporte da MO total, particulada e dissolvida; avaliar as fontes e composição por espectroscopia de fluorescência e de isótopos de N e C; amostragem sinótica para investigar as variações sazonais e hidrológicas nas características e quantidades de MO.	EUA	Urbana, com pequenas áreas florestais.	82,4	8	1 ano	10	Sensor MOD, COD, C e N particulado total (CNPT), espectro de absorbância, MEE, isótopos de C e N.	PARAFAC, PCA, análise de regressão

QUADRO A 1 - SÍNTESE DOS ARTIGOS QUE RELACIONAM COBERTURA DO SOLO E QUALIDADE DA ÁGUA (continuação)

ANO	AUTOR(ES)	TÍTULO	OBJETIVOS	PAÍS	COBERTURA DO SOLO	ÁREA DA BACIA (KM^2)	Nº PONTOS DE COLETA	PERÍODO DE COLETA	Nº DE CAMPANHAS	PARÂMETROS ANALISADOS	MODELO /ANÁLISE
2014	Lee et al.	Characterization and source identification of organic matter in view of land uses and heavy rainfall in the Lake Shihwa, Korea	Caracterizar a MO dissolvida e particulada no Lago Shihwa e seus arredores nas estações seca e chuvosa; determinar as fontes da MO e suas contribuições utilizando isótopos de C e N; e identificar os fatores que controlam a composição e fontes da MO em eventos extremos de chuva.	Coreia do Sul	Lago artificial de água salgada com forte pressão antrópica (rural, industrial e urbana). (Lago Shihwa)	476,5	19 (9 no lago, 5 em área industrial, 4 em rural, 1 em urbana)	Maio e setembro de 2012	2	Temperatura, salinidade, COT, CO biodegradável, espectro sincronizado, clorofila-a, isótopos estáveis de C e N.	IsoSource (fonte MO), análise de agrupamento e PCA
2014	Mei et al.	Evaluation of spatial-temporal variations and trends in surface water quality across a rural-suburban-urban interface	Extrair informações sobre: as semelhanças ou diferenças entre os níveis de parâmetros para vários períodos de monitoramento e zonas de uso da terra, fatores significativos responsáveis por variações temporais e espaciais na qualidade da água, tendências na qualidade da água durante o período de 2000-2010, e a influência de possíveis fontes poluentes (naturais e antropogênicas) nos parâmetros de qualidade da água.	China	Urbano, suburbano e rural.	740	14 (de 54 previamente escolhidos)	2000 a 2010	-	Temp, pH, OD, DQO,DBO, Amônia, NT, PT, gasolina, fenol volátil, As, Cr, Pb, Cd, Hg, Cu, Zn, cianeto, F e condutividade	Correlação de Pearson, PCA, análise de agrupamento, análise fatorial

QUADRO A 1 - SÍNTESE DOS ARTIGOS QUE RELACIONAM COBERTURA DO SOLO E QUALIDADE DA ÁGUA (continuação)

ANO	AUTOR(ES)	TÍTULO	OBJETIVOS	PAÍS	COBERTURA DO SOLO	ÁREA DA BACIA (KM^2)	Nº PONTOS DE COLETA	PERÍODO DE COLETA	Nº DE CAMPANHAS	PARÂMETROS ANALISADOS	MODELO /ANÁLISE
2014	Wan et al.	Inferring land use and land cover impact on stream water quality using a Bayesian hierarchical modeling approach in the Xitiaoxi River Watershed, China	Produzir informações valiosas para vincular as características da cobertura do solo à qualidade da água dos riachos na escala de sub-bacias hidrográficas que poderiam ser úteis para a gestão de bacias hidrográficas, não apenas na Bacia do Lago Tai, mas também em áreas semelhantes.	China	Floresta, rural, campos, solo exposto, urbano	2.200	41	Jul/2009 a jun/2010	12	NT e PT	Modelo de regressão linear hierárquico bayesiano
2015	Huang et al.	Geographically weighted regression to measure spatial variations in correlations between water pollution versus land use in a coastal watershed	Explorar as variações espaciais nas relações entre o uso da terra e a poluição da água e desenvolver perspectivas potenciais para a gestão de bacias hidrográficas na bacia do rio Jiulong.	China	Floresta, urbano áreas cultivadas	14.700	21	2010 a 2013	12	amônia, DQO, fosfato reativo solúvel, nitrato, cloreto, Na, K.	RPG e correlação de Pearson
2015	Mattsson et al.	Spatial and temporal variability of organic C and N concentrations and export from 30 boreal rivers induced by land use and climate	Relatar uma quantificação detalhada das variações sazonais e interanuais das concentrações de COT e NOT e sua exportação em rios finlandeses	Finlândia	Bacias predominantemente com florestas (10), agricultura (12) e turfa (8)	de 357 a 61.466 (30 BHs)	Dados disponíveis para a bacia	12 anos	Dados disponíveis para a bacia	COT, NOT e precipitação anual	Correlação de postos de Spearman

QUADRO A 1- SÍNTESE DOS ARTIGOS QUE RELACIONAM COBERTURA DO SOLO E QUALIDADE DA ÁGUA (continuação)

ANO	AUTOR(ES)	TÍTULO	OBJETIVOS	PAÍS	COBERTURA DO SOLO	ÁREA DA BACIA (KM^2)	Nº PONTOS DE COLETA	PERÍODO DE COLETA	Nº DE CAMPANHAS	PARÂMETROS ANALISADOS	MODELO /ANÁLISE
2015	Meneses et al.	Land use and land cover changes in Zêzere watershed (Portugal)—Water quality implications	Avaliar o impacto das mudanças no uso e cobertura do solo na qualidade da água do Rio Zêzere; relacionar tais mudanças com os parâmetros de qualidade; demonstrar a usabilidade de métodos de mudanças no uso e cobertura do solo para avaliar os impactos sobre a água em diferentes setores da BH.	Portugal	BH com grande cobertura florestal (>70%) e agrícola (~25%), porém com aumento no intervalo de 6 anos de análise de área com queimadas. (Rio Zêzere)	5063,9	4	2000 e 2006 (dados coletados por estações automáticas do governo)	Dados máximos, mínimos, médias e DP dos parâmetros ao longo de cada ano.	pH, N, DBO, coliformes, condutividade.	Análise de agrupamento, análise fatorial, análise de agrupamento hierárquico
2015	Shen et al.	Impact of landscape pattern at multiple spatial scales on water quality: A case study in a typical urbanised watershed in China	Examinar as relações entre a qualidade da água e o uso do solo em múltiplas escalas temporais e determinar a faixa de mata ciliar mais efetiva na preservação da qualidade da água; avaliar se há alteração abrupta da qualidade da água com alterações da faixa de mata mais efetiva.	China	Floresta, áreas urbanas e agricultura.	4348	25	1 dia	1	SST, DQO, amônia, NT, PT	Modelos estatísticos

QUADRO A 1 - SÍNTESE DOS ARTIGOS QUE RELACIONAM COBERTURA DO SOLO E QUALIDADE DA ÁGUA (continuação)

ANO	AUTOR(ES)	TÍTULO	OBJETIVOS	PAÍS	COBERTURA DO SOLO	ÁREA DA BACIA (KM^2)	Nº PONTOS DE COLETA	PERÍODO DE COLETA	Nº DE CAMPANHAS	PARÂMETROS ANALISADOS	MODELO /ANÁLISE
2015	Valle Junior et al.	Impacts of land use conflicts on riverine ecosystems	Identificar área de conflito de uso do solo a partir da capacidade do solo; investigar o status ecológico das águas superficiais do Rio Sordo com e sem conflito de uso, baseado nos parâmetros físico-químicos e nos macroinvertebrados bentônicos; propor medidas de conservação do solo e da qualidade da água , que possam ser implementadas em um futuro próximo nas áreas de conflito; fornecer os primeiros resultados de um modelo de triagem de conflitos com pequena necessidade de dados e que possa ser utilizado em outras localidades.	Portugal	Florestas, agricultura, pasto, área urbana, rocha, açudes	51,2	5	6 meses	6	Macroinvertebrados, T, pH, OD, satOD, condutividade e potencial redox.	Análise de redundância baseado na distância

QUADRO A 1 - SÍNTESE DOS ARTIGOS QUE RELACIONAM COBERTURA DO SOLO E QUALIDADE DA ÁGUA (continuação)

ANO	AUTOR(ES)	TÍTULO	OBJETIVOS	PAÍS	COBERTURA DO SOLO	ÁREA DA BACIA (KM^2)	Nº PONTOS DE COLETA	PERÍODO DE COLETA	Nº DE CAMPANHAS	PARÂMETROS ANALISADOS	MODELO /ANÁLISE
2015	Wilson	Land use/land cover water quality nexus: quantifying anthropogenic influences on surface water quality	Caracterizar a composição e configuração espacial da cobertura do solo entre 1990 e 2011 em três períodos e avaliar o papel dos condutores de mudanças da cobertura do solo na qualidade da água superficial usando a concentração de SST e PT como parâmetros de qualidade da água.	EUA	Agricultura, floresta, campo, urbano	12.521	5	1990, 2000 e 2011	-	SST e PT	RPG
2015	J. Zhao et al.	Influences of land use on water quality in a reticular river network area: A case study in Shanghai, China	Analisar como o uso do solo e as variáveis hidrológicas afetam a qualidade da água.	China	Cidade com forte presença de áreas agrícolas (47.5%), industriais (14.2%) e urbanas (23.4%).	6340.5 (Shangai)	48	1 ano (2006) Dados disponíveis para a bacia	12	OD, DQO, N, P, fenóis e óleos.	Correlação de Pearson e análise de redundância
2015	W. Zhao et al.	Water quality changes in response to urban expansion: spatially varying relations and determinants	Distinguir as influências do uso da terra e possíveis estressores na compreensão das relações entre qualidade da água e cobertura do solo, incluindo fatores relevantes que influenciam na estrutura de análise.	China	Agrícola, floresta, mangue, urbana	4.053	33	2000 a 2008	-	DQO, DBO, amônia, óleos, PT e Hg	RPG

QUADRO A 1 - SÍNTESE DOS ARTIGOS QUE RELACIONAM COBERTURA DO SOLO E QUALIDADE DA ÁGUA (continuação)

ANO	AUTOR(ES)	TÍTULO	OBJETIVOS	PAÍS	COBERTURA DO SOLO	ÁREA DA BACIA (KM^2)	Nº PONTOS DE COLETA	PERÍODO DE COLETA	Nº DE CAMPANHAS	PARÂMETROS ANALISADOS	MODELO /ANÁLISE
2016	Chen et al.	Impacts of land use and population density on seasonal surface water quality using a modified geographically weighted regression	Examinar o impacto do uso do solo e da densidade populacional na qualidade da água nas estações chuvosa e de estiagem.	China	Dividida em 7 sub-bacias (SBH 1 baixa densidade populacional, com presença de áreas florestadas e agrícolas, SBH 2, 3, 4 e 5 mais densamente ocupadas e urbanizadas; SBH 6 e 7 possuem maior cobertura agrícola. (Rio Wen-Rui Tang)	740	52 (40 monitorados pelo iWATER mais 12 adicionais)	32 meses	32	N, P, OD, DQO	MMQ e RPG
2016	Cunha et al.	Land use influence on raw surface water quality and treatment costs for drinking supply in São Paulo State (Brazil)	Investigar a influência do uso do solo na qualidade da água destinada a abastecimento, com ênfase nos custos de tratamento e na formação de trihalometanos.	Brasil	Áreas industriais, urbanas, agrícolas e com cobertura vegetal (variando de 1 a 82% de área florestada dependendo da bacia em análise).	-	54 (em 50 rios diferentes)	15 anos, a cada 2/3 meses.	Dados CETESB.	Turbidez, COT, potencial de formação de trihalometanos, cor verdadeira e clorofila-a.	Análise de covariância

QUADRO A 1 - SÍNTESE DOS ARTIGOS QUE RELACIONAM COBERTURA DO SOLO E QUALIDADE DA ÁGUA (continuação)

ANO	AUTOR(ES)	TÍTULO	OBJETIVOS	PAÍS	COBERTURA DO SOLO	ÁREA DA BACIA (KM^2)	Nº PONTOS DE COLETA	PERÍODO DE COLETA	Nº DE CAMPANHAS	PARÂMETROS ANALISADOS	MODELO /ANÁLISE
2016	Ding et al.	Influences of the land use pattern on water quality in low-order streams of the Dongjiang River basin, China: A multi-scale analysis	Determinar quais as características de uso e ocupação do solo são preditivas da qualidade da água em rios de baixa ordem; determinar a escala espacial do uso do solo que exerce maior influência na qualidade das águas; e se há diferença na influência do uso do solo no caso de diferentes condições geomórficas para a mesma BH.	China	Cobertura principalmente florestal (>71% da área), com 9.4% de área urbana, 8.4% de áreas de cultivo e 5.7% de pomares. (Rio Dongjiang)	35340	56 (em rios de 1ª e 2ª ordem)	jul/10	1	Temperatura, OD, condutividade, DQO, P, N, clorofila-a.	Regressão linear múltipla e análise de redundância
2016	Elliott et al.	A national-scale GIS-based system for modelling impacts of land use on water quality	Resumir os componentes individuais, o modelo utilizado e a interface de usuário do modelo CLUES; avaliar o modelo conforme dados de outros estudos; apresentar exemplo da utilização do modelo em diversas aplicações de planejamento, além de discutir possíveis melhorias.	Nova Zelandia	-	Toda Nova Zelandia (268.000)	Dados disponíveis para a bacia	Dados disponíveis para a bacia	Dados disponíveis para a bacia	NT, PT, sedimentos e *E. coli*	Catchment Land Use for Environmental Sustainability (CLUES)

QUADRO A 1 - SÍNTESE DOS ARTIGOS QUE RELACIONAM COBERTURA DO SOLO E QUALIDADE DA ÁGUA (continuação)

ANO	AUTOR(ES)	TÍTULO	OBJETIVOS	PAÍS	COBERTURA DO SOLO	ÁREA DA BACIA (KM^2)	Nº PONTOS DE COLETA	PERÍODO DE COLETA	Nº DE CAMPANHAS	PARÂMETROS ANALISADOS	MODELO /ANÁLISE
2016	Gucker et al.	Urbanization and agriculture increase exports and differentially alter elemental stoichiometry of dissolved organic matter (DOM) from tropical catchments	Avaliar os impactos de diferentes tipos de uso do solo na exportação de MOD em BH tropicais.	Brasil	Transição entre o cerrado e a Mata Atlântica, com vegetação natural, pasto, agricultura intensiva e áreas urbanas.	6619 área total, o estudo foi realizado em 20 rios de 1ª ordem, com BH variando de 0.08 a 11.9 $km^{2)}$	20	10 meses	4x	COD, amônia, nitrato, nitrito, ortofosfato, PDT, NDT, NOD, Q.	Modelo linear misto
2016	Lu et al.	Identifying organic matter sources using isotopic ratios in a watershed impacted by intensive agricultural activities in Northeast China	Determinar os fatores que explicam a variabilidade e a composição isotópica da MO nos sistemas aquáticos; identificar os principais processos de ciclagem de C e N em diferentes fontes de MO; aplicar o modelo de diferenciação de fontes de MO SIAR para estimar a proporção de MO de cada fonte na BH.	China	Agricultura, floresta, pântanos e área urbana.	142,5	10	9 meses (rio) e 10 meses (fontes de MO - solo, plantas, macrófitas, detritos etc.)	4x	SPS, T, pH, clorofila-a, C e N e seus isótopos estáveis.	Source appointment mixing model (SIAR) (fonte da MO)

QUADRO A 1 - SÍNTESE DOS ARTIGOS QUE RELACIONAM COBERTURA DO SOLO E QUALIDADE DA ÁGUA (continuação)

ANO	AUTOR(ES)	TÍTULO	OBJETIVOS	PAÍS	COBERTURA DO SOLO	ÁREA DA BACIA (KM^2)	Nº PONTOS DE COLETA	PERÍODO DE COLETA	Nº DE CAMPANHAS	PARÂMETROS ANALISADOS	MODELO /ANÁLISE
2016	Pamucku et al.	Ecohydrologic modelling of water resources and land use for watershed conservation	Avaliar os riscos hidrológicos a que a BH está sujeita utilizando uma abordagem espacialmente explícita; avaliar a adequação do uso da terra a partir da abordagem espacial; estudar o uso do solo e os riscos hidrológicos através da análise ecohidrológica na escala da BH.	Turquia	Florestas, agricultura, áreas urbanas, pasto, solo exposto.	246,37	Índice de risco com base no uso do solo e sua densidade.	Índice de risco com base no uso do solo e sua densidade.	Índice de risco com base no uso do solo e sua densidade.	Índice de risco com base no uso do solo e sua densidade.	Modelo ecohidrológi-co
2016	Yu et al.	Effect of land use types on stream water quality under seasonal variation and topographic characteristics in the Wei River basin, China	Comparar a influência do uso do solo na qualidade da água dos cursos d'água nas estações seca e chuvosa para determinar qual tem maior influência na bacia do Rio Wei; incorporar as características topográficas de cada tipo de uso na escala de sub-bacia para determinar como a inclinação de cada um interfere na associação.	China	BH Rio Wei mais industrializada e fortemente impermeabilizada; os outros rios possuem extração de petróleo. Áreas com muita cobertura agrícola.	1343000 (Rio Wei 46.1% da área, Rio Jing 33.8% e Rio Beiluo 20.1%).	44 (23 no Rio Wei, 11 no Jing e 10 no Beiluo)	2 anos (2012 e 2013) nas estações seca e chuvosa (abril e outubro)	4	pH, OD, condutividade, sólidos, Cl, sulfato, DQO, N, P.	Correlação de Pearson

QUADRO A 1 - SÍNTESE DOS ARTIGOS QUE RELACIONAM COBERTURA DO SOLO E QUALIDADE DA ÁGUA (continuação)

ANO	AUTOR(ES)	TÍTULO	OBJETIVOS	PAÍS	COBERTURA DO SOLO	ÁREA DA BACIA (KM^2)	Nº PONTOS DE COLETA	PERÍODO DE COLETA	Nº DE CAMPANHAS	PARÂMETROS ANALISADOS	MODELO /ANÁLISE
2016	Zhou et al.	New insight into the correlations between land use and water quality in a coastal watershed of China: Does point source pollution weaken it?	Delinear o padrão de variação de qualidade da água entre 139 BHs; explicar os papéis da das fontes não pontuais de poluição com fonte no uso do solo e das fontes pontuais em cada padrão de qualidade da água; revelar a variação espacial da correlação uso do solo-qualidade da água e influência das fontes pontuais nesta correlação.	China	Região muito florestada, com a presença de regiões urbanas e industriais bem espalhadas ao longo da bacia.	60992	139	1 semana	1	N, P, DQO	Self-organizing map (SOM)
2017	Dai et al.	Influence of spatial variation in land-use patterns and topography onwater quality of the rivers inflowing to Fuxian Lake, a large deep lakein the plateau of southwestern China	Investigar a influência da variação espacial das estruturas de uso da terra e da topografia na qualidade da água, combinando método estatístico, sensoriamento remoto e técnicas de SIG	China	Vegetação natural, arrozais, Solo exposto, área urbana, zonas áridas	-	39	2005, abr/2008 e ago/2013	-	pH, temp, SS, OD, DBO, DQO, nitrato, nitrito, amônia. NT, fosfato reativo dissolvido, fosfato dissolvido reativo, fosfato solúvel total, PT.	Correlação de Spearman

QUADRO A 1- SÍNTESE DOS ARTIGOS QUE RELACIONAM COBERTURA DO SOLO E QUALIDADE DA ÁGUA (continuação)

ANO	AUTOR(ES)	TÍTULO	OBJETIVOS	PAÍS	COBERTURA DO SOLO	ÁREA DA BACIA (KM^2)	Nº PONTOS DE COLETA	PERÍODO DE COLETA	Nº DE CAMPANHAS	PARÂMETROS ANALISADOS	MODELO /ANÁLISE
2017	Kandler et al.	Impact of land use on water quality in the upper Nisa catchment in the Czech Republic and in Germany	Avaliar quais categorias de uso do solo promovem maior impacto sobre a qualidade das águas de rios e quais os parâmetros são indicadores significativos para cada categoria de uso do solo.	República Tcheca/ Alemanha/ Polônia	Floresta, agricultura, pastagens, área urbana, pomares	694	29	1 ano	49 (1x por semana)	25 parâmetros - metais, Cl, sulfato, nitrato, condutividade.	Análise de redundância
2017	Li et al.	Dynamics and ecological risk assessment of chromophoric dissolved organic matter in the Yinma River Watershed: Rivers, reservoirs, and urban waters	Investigar e avaliar a dinâmica da MODC e o risco ecológico na BH do Rio Yinma	China	Agricultura, floresta, pasto, áreas residenciais, pântanos	17400	-	4 meses	-	Absorbância, MEE, OD, DQO, nitrito, metais.	PARAFAC e dynamic risk assessment model
2017	Martin et al.	The land-use legacy effect: Towards a mechanistic understanding of time-lagged water quality responses to land use/cover	Desvendar as relações entre o uso e cobertura do solo e as respostas do ecossistema, incluindo a escala temporal na representação da contribuição da paisagem.	EUA	Anteriormente agrícola e atualmente principalmente urbana	2359	35 lagos	Primavera de 2008	-	Amônia, nitrato, fósforo solúvel reativo e total, Ca, Mg, K, SiO2, Na, Cl, SO4, nitrogênio total.	Groundwater Modeling System, Regressão Linear Múltipla

QUADRO A 1 - SÍNTESE DOS ARTIGOS QUE RELACIONAM COBERTURA DO SOLO E QUALIDADE DA ÁGUA (continuação)

ANO	AUTOR(ES)	TÍTULO	OBJETIVOS	PAÍS	COBERTURA DO SOLO	ÁREA DA BACIA (KM^2)	Nº PONTOS DE COLETA	PERÍODO DE COLETA	Nº DE CAMPANHAS	PARÂMETROS ANALISADOS	MODELO /ANÁLISE
2017	Mir et al.	Spatial monitoring and zoning water quality of Sistan River in the wet and dry years using GIS and geostatistics	Apresentar uma classificação de qualidade e de zoneamento para o Rio Sistan baseados em parâmetros de qualidade da água com base nos padrões universais de Wilcox e Schuler de água para consumo humano e irrigação durante anos com eventos extremos de estiagem e de chuva.	Irã	Semi-árido	2500	13	1990/1991 (chuvoso) - 2000/2001 (estiagem)	-	Ca, Mg, Na, SDT, Cl, SO_4, HCO_3, condutividade, razão de absorção de sódio	Krigagem e inverso da distância
2017	Narany et al.	Detecting and predicting the impact of land use changes on groundwater quality, a case study in Northern Kelantan, Malaysia	Detectar, predizer e visualizar a variação espacial e temporal no nitrato nas águas superficiais devido às mudanças de longo termo no uso do solo pela integração de séries temporais e modelagem geoespacial, para evidenciar as influências antrópicas sobre o meio ambiente.	Malásia	Arrozais (34%), agricultura (23.7%), palmeiras (15.63%), florestas (8.5%) e áreas construídas (5.57%)	880	101	22 anos	Geralmente coletas mensais	Nitrato	ARIMA, função de autocorrela-ção e de autocorrela-ção parcial
2017	Oliveira et al.	Application of a land cover pollution index to model non-point pollution sources in a Brazilian watershed	Verificar se a cobertura do solo entre duas estações de monitoramento exerceu impacto positivo ou negativo sobre a qualidade da água.	Brasil	Cerrado, campo, agrícola, floresta, urbana	27.887	17	Trimestral (2001 a 2007) e mensal (2008 a 2013)	-	Amônia, nitrato, nitrito, PT, OD	Regressão múltipla

QUADRO A 1 - SÍNTESE DOS ARTIGOS QUE RELACIONAM COBERTURA DO SOLO E QUALIDADE DA ÁGUA (continuação)

ANO	AUTOR(ES)	TÍTULO	OBJETIVOS	PAÍS	COBERTURA DO SOLO	ÁREA DA BACIA (KM^2)	Nº PONTOS DE COLETA	PERÍODO DE COLETA	Nº DE CAMPANHAS	PARÂMETROS ANALISADOS	MODELO /ANÁLISE
2017	Shi et al.	Influence of land use and land cover patterns on seasonal water quality at multi-spatial scales	Apresentar a variabilidade espacial e temporal da contaminação da água na bacia do Rio Dan; quantificar a relação entre os padrões de uso do solo da bacia e a qualidade da água e identificar os efeitos de escala na medição da influência dos padrões de uso do solo na qualidade da água.	China	Campos, florestas, áreas cultivadas, urbana	16.800	5	2000 a 2008	54 (jan, mar, mai, jul, set, nov)	pH, OD, condutividade, SST, DQO, nitrato, amônia, DBO	Análise de redundância (RDA)
2017	Vrebos et al.	The impact of land use and spatial mediated processes on the water quality in a river system	Avaliar se o uso do solo pode causar variações significativas na qualidade da água (QA); se variáveis espaciais em processos unidimensionais podem prever parâmetros de QA; se os processos antrópicos ocorrem em diferentes escalas espaciais.	Bélgica	Rio com forte influência antropogênica (Bacia Kleine Nete)	780	73	18 meses (mensal)	18	N, P, OD, SatOD, DBO, DQO, Metais, Temp, pH, Cl, CO_2, Sól. Susp., Clorofila, condut.	RDA, Mapas de Autovetores Assimétricos, Mapas de Autovetores de Moran

QUADRO A 1 - SÍNTESE DOS ARTIGOS QUE RELACIONAM COBERTURA DO SOLO E QUALIDADE DA ÁGUA (continuação)

ANO	AUTOR(ES)	TÍTULO	OBJETIVOS	PAÍS	COBERTURA DO SOLO	ÁREA DA BACIA (KM^2)	Nº PONTOS DE COLETA	PERÍODO DE COLETA	Nº DE CAMPANHAS	PARÂMETROS ANALISADOS	MODELO /ANÁLISE
2017	Zhao et al.	Evaluation of CDOM sources and their links with water quality in the lakes of Northeast China using fluorescence spectroscopy	Caracterizar as semelhanças e diferenças entre os componentes da MODC em 19 lagos com condições hidrológicas, geológicas e climáticas semelhantes utilizando MEE-PARAFAC e análises multivariadas; investigar as diferenças nas intensidades de fluorescência nas componentes da MODC entre lagos de água doce e salobra; avaliar os efeitos da intensidade máxima de fluorescência (Fmáx) dos componentes da MODC causadas pela variação espacial do uso do solo e fontes poluidoras em 19 lagos.	China	Áreas cultivadas, florestas, vegetação arbustiva e rasteira, áreas desérticas e pequena área urbana.	476.000 (área total da planície e do platô em que se encontram os lagos)	-	2012 e 2015	2	pH, salinidade, condutividade, turbidez, COD, NT, PT, clorofila-a.	PARAFAC e RDA

QUADRO A 1 - SÍNTESE DOS ARTIGOS QUE RELACIONAM COBERTURA DO SOLO E QUALIDADE DA ÁGUA (continuação)

ANO	AUTOR(ES)	TÍTULO	OBJETIVOS	PAÍS	COBERTURA DO SOLO	ÁREA DA BACIA (KM^2)	Nº PONTOS DE COLETA	PERÍODO DE COLETA	Nº DE CAMPANHAS	PARÂMETROS ANALISADOS	MODELO /ANÁLISE
2017	Zhou et al.	Improving water quality in China: Environmental investment pays dividends	Investigar as variações a longo prazo da qualidade das águas interiores da China e determinar os fatores que contribuíram para as mudanças na qualidade da água; elucidar como ações conservacionistas introduzidas pelo governo implementadas há duas décadas tiveram impacto sobre a qualidade.	China	Pontos analisados em todo o país	-	145	10 anos (coletas semanais)	499	OD, DQO e nitrato.	Regressão linear
2018	Bostanmaneshrad et al.	Relationship between water quality and macro-scale parameters (land use, erosion, geology, and population density) in the Siminehrood River Basin	Determinar os efeitos do uso da terra, geologia, erosão e densidade populacional na qualidade da água da Bacia do Rio Siminehrood (SRB). Além disso, os efeitos da distância hidrológica na relação entre parâmetros de macroescala e variáveis de qualidade da água de microescala foram investigados.	Irã	Pasto, cultivo, área irrigadas, floresta, urbana	3.884	15 sub-bacias (ao menos 1 ponto de coleta por sub-bacia)	outono e primavera de 2018 e primavera de 2019	3	OD pH, condutividade, SDT, DBO, fosfato, coliformes fecais e totais, sólidos totais, turbidez, temp., nitrato	Processo Hierárquico Analítico (AHP), Correlação de Pearson, Análise de Agrupamento, Análise discriminante, Regressão Linear, Inverso da Potência das Distâncias, regressão Múltipla

QUADRO A 1 - SÍNTESE DOS ARTIGOS QUE RELACIONAM COBERTURA DO SOLO E QUALIDADE DA ÁGUA (continuação)

ANO	AUTOR(ES)	TÍTULO	OBJETIVOS	PAÍS	COBERTURA DO SOLO	ÁREA DA BACIA (KM^2)	Nº PONTOS DE COLETA	PERÍODO DE COLETA	Nº DE CAMPANHAS	PARÂMETROS ANALISADOS	MODELO /ANÁLISE
2018	Damanik-Ambarita et al.	Impact assessment of local land use on ecological water quality of the Guayas river basin (Ecuador)	Avaliar qual tipo de método de avaliação do uso do solo é mais efetivo para quantificar quais atividades antrópicas causam maior impacto sobre a qualidade da água.	Equador	Agricultura (49%), Floresta (29%) e pasto (13%)	32112	120 (32 em reservatório e 88 em rio)	1 mês	1	T, condutividade, STD, pH, clorofila, cloreto, OD, turbidez, DQO, NT, nitrato, nitrito, amônia, PT, macroinvertebrados	Modelo linear generalizado
2018	Mello et al.	Effects of land use and land cover on water quality of low-order streams in Southeastern Brazil: Watershed versus riparian zone	Examinar os efeitos do uso e ocupação do solo na qualidade da água em rios de baixa ordem, comparando as influências da BH e da região ribeirinha; identificar os fatores chave que afetam a qualidade da água; modelar as relações entre padrões de uso do solo e a qualidade da água na BH e na região ribeirinha; identificar quais características de uso tem mais impacto sobre a qualidade.	Brasil	Floresta, agricultura, pasto, urbana.	6 BHs rios de 3ª ordem com áreas semelhantes	-	1 ano	1 x a cada 2 semanas	OD, NT, PT, SST, SSO, coliformes, T, Q	Correlação de Pearson, MANOVA, Modelos lineares misto e multivariado, RDA

QUADRO A 1 - SÍNTESE DOS ARTIGOS QUE RELACIONAM COBERTURA DO SOLO E QUALIDADE DA ÁGUA (continuação)

ANO	AUTOR(ES)	TÍTULO	OBJETIVOS	PAÍS	COBERTURA DO SOLO	ÁREA DA BACIA (KM^2)	Nº PONTOS DE COLETA	PERÍODO DE COLETA	Nº DE CAMPANHAS	PARÂMETROS ANALISADOS	MODELO /ANÁLISE
2018	Delkash et al.	Impacts of Anthropogenic Land Use Changes on Nutrient Concentrations in Surface Water bodies: A Review	Avaliar os impactos das mudanças antropogênicas do uso da terra nas concentrações de nutrientes nos corpos d'água superficiais	EUA, Reino Unido e Suécia (revisão)	-	-	-	-	-	NT e PT	BASIN, RPG, SWAT, análises estatísticas, modelo de coeficiente de exportação, correlação de Person, CLUES, análise de regressão, regressão linear, regressão bivariada
2018	Hua et al.	Characterization of dissolved organic matter/nitrogen by fluorescence excitation-emission matrix spectroscopy and X-ray photoelectron spectroscopy for watershed management	Explorar o uso conjunto das MEEs e PARAFAC para explorar o uso do fator de moléculas tipo proteína como substituto dos traçadores de MOD/NOD e diferenciar a as águas com base no uso e cobertura do solo da bacia; utilizar a espectroscopia de fóton excitados por raio X para verificar a assinatura química intrínseca do NOD e validar a diferenciação das águas obtida pelo método MEE/PARAFAC.	EUA	Áreas cultivadas, pastos, florestas, e áreas urbanas.	-	14	-	-	pH, OD, COD, TOC (sólidos)	PARAFAC e análise de correlação

QUADRO A 1 - SÍNTESE DOS ARTIGOS QUE RELACIONAM COBERTURA DO SOLO E QUALIDADE DA ÁGUA (continuação)

ANO	AUTOR(ES)	TÍTULO	OBJETIVOS	PAÍS	COBERTURA DO SOLO	ÁREA DA BACIA (KM^2)	Nº PONTOS DE COLETA	PERÍODO DE COLETA	Nº DE CAMPANHAS	PARÂMETROS ANALISADOS	MODELO /ANÁLISE
2018	Liu et al.	Assessing how spatial variations of land use pattern affect water quality across a typical urbanized watershed in Beijing, China	Examinar a variação espaço-temporal da dinâmica dos poluentes no sistema fluvial urbanizado; identificar a relação entre os tipos de cobertura do solo e a qualidade da água em rios urbanos; e reconhecer a variação espacial do impacto da cobertura do solo na qualidade da água em áreas urbanizadas.	China	Principalmente floresta, agrícola, urbana	4.348	25	Mensal (julho de 2014 a julho/2015)	13	NT, amônia, nitrato, PT, fósforo reativo solúvel e DQO	Self-organization map e modelo linear misto
2018	Marmontel et al.	Effects of land use and sampling distance on water quality in tropical headwater springs (Pimenta creek, São Paulo State, Brazil)	Avaliar a influência das variações na localização das nascentes dos rios e das condições da mata ciliar na qualidade das águas de rios em regiões de cabeceira em regiões tropicais.	Brasil	Pasto (57,5%), vegetação nativa e bambu (25.9%), vegetação exótica (5.5%), agricultura (10.1%), infraestrutura (1%)	0,228	16 (4 nascentes)	1 ano	12 (mensal)	condutividade, STD, salinidade, T, pH, cor, turbidez, nitrato, nitrito, Fe,	Modelo linear misto

QUADRO A 1 - SÍNTESE DOS ARTIGOS QUE RELACIONAM COBERTURA DO SOLO E QUALIDADE DA ÁGUA (continuação)

ANO	AUTOR(ES)	TÍTULO	OBJETIVOS	PAÍS	COBERTURA DO SOLO	ÁREA DA BACIA (KM^2)	Nº PONTOS DE COLETA	PERÍODO DE COLETA	Nº DE CAMPANHAS	PARÂMETROS ANALISADOS	MODELO /ANÁLISE
2018	Namugize et al.	Effects of land use and land cover changes on water quality in the uMngeni river catchment, South Africa	Avaliar as mudanças no uso do solo no período de 1994-2011 na BH uMngeni utilizando técnicas de SIG; avaliar a variabilidade temporal dos parâmetros biofísico-químicos de qualidade da água na porção superior da BH a partir de dados da captação de água bruta para abastecimento; estabelecer relações entre a qualidade da água e o uso do solo da parte superior da BH em locais estratégicos.	África do Sul	Natural, plantações, cultivos, urbana	4349	9	18 anos	Dados disponíveis para a bacia	Condutividade, amônia, pH, nitrato, ortofosfato, PT, SST, turbidez, T e *E. coli*	Coeficiente de correlação de Pearson
2018	Nóbrega et al.	Impacts of land-use and land-cover change on stream hydrochemistry in the Cerrado and Amazon biomes	Identificar as diferenças nos fluxos e concentrações de C e nutrientes durante condições de vazão de base e em eventos de chuva em cabeceiras de BH com uso do solo contrastante (nativa vs pasto) para compreender os fluxos de C e nutrientes nas fronteiras agrícolas amazônicas.	Brasil	2 pares de pequenas BHs (biomas amazônicos e Cerrado) com cobertura diferentes: vegetação nativa e pasto	0.231/0.584 / 0.778/0.934	6 a 8 por BH para determinação de solo	2 anos	Contínua (amostrador automático)	CT, CIT, COT, COD, CID, NT, ND, fluoreto, cloreto, nitrato, sulfato, metais, S,	PCA

QUADRO A 1 - SÍNTESE DOS ARTIGOS QUE RELACIONAM COBERTURA DO SOLO E QUALIDADE DA ÁGUA (continuação)

ANO	AUTOR(ES)	TÍTULO	OBJETIVOS	PAÍS	COBERTURA DO SOLO	ÁREA DA BACIA (KM^2)	Nº PONTOS DE COLETA	PERÍODO DE COLETA	Nº DE CAMPANHAS	PARÂMETROS ANALISADOS	MODELO /ANÁLISE
2018	Paule-Mercado et al.	Monitoring and quantification of storm water runoff from mixed land use and land cover catchment in response to land development	Avaliar a relação entre as águas de eventos de chuva com o uso e ocupação do solo em uma BH mista; monitoramento de longo termo (4 anos) das mudanças no uso e ocupação do solo da BH; avaliar a variabilidade da qualidade da água em eventos de chuva utilizando os 31 eventos ocorridos entre 2011 e 2014; identificar as relações entre uso do solo e qualidade da água; desenvolver e validar modelos de regressão linear múltipla para variações significantes no uso do solo que alterem a qualidade das águas pluviais; determinar a influência do uso predominante nas variações de qualidade da água pelo modelo Personalized Computer Storm Water Management Model (PCSWMM).	Coreia do Sul	Florestas (34.24%); Área em desenvolvimento (comercial e residencial) (31.03%); urbana (21.31%); pasto (8.28%); agricultura (3.13%); solo exposto (1.96%)	1,45	1	4 anos	31 eventos (amostrador automático)	Turbidez, cloreto, Cu, Pb, NT, PT, DBO, DQO, SST	Regressão linear múltipla, correlação de Pearson e modelo "Personalized Computer Storm Water Management Model" (PCSWMM).

QUADRO A 1 - SÍNTESE DOS ARTIGOS QUE RELACIONAM COBERTURA DO SOLO E QUALIDADE DA ÁGUA (continuação)

ANO	AUTOR(ES)	TÍTULO	OBJETIVOS	PAÍS	COBERTURA DO SOLO	ÁREA DA BACIA (KM^2)	Nº PONTOS DE COLETA	PERÍODO DE COLETA	Nº DE CAMPANHAS	PARÂMETROS ANALISADOS	MODELO /ANÁLISE
2018	Rizinjirabake et al.	Riverine dissolved organic carbon in Rukarara River Watershed, Rwanda	O objetivo deste estudo é determinar a relação entre a contribuição de COD em rios, fatores hidrológicos, topografia e cobertura do solo de uma bacia hidrográfica tropical para uma melhor compreensão do impacto da exportação de COD do rio no suprimento de carbono da bacia hidrográfica	Ruanda	Principalmente florestada (natural e plantada) e agrícola	493,5	4	2 anos	A cada 2 semanas	COD	Regressão potencial
2018	Shang et al.	Climatic and watershed controls of dissolved organic matter variation in streams across a gradient of agricultural land use	Avaliar o impacto da agricultura sobre a MO aquática.	EUA	BHs de 64 a 5% de agricultura (pasto + plantações)	de 2.07 a 79.02	8	7 meses	5	COD, absorbância, fluorescência, nitrato, nitrito, ortofosfato, amônia, íons de Ca, Na, K, Mg, COD biodegradável,	PARAFAC, Regressão linear múltipla, RDA e correlação de Pearson

QUADRO A 1 - SÍNTESE DOS ARTIGOS QUE RELACIONAM COBERTURA DO SOLO E QUALIDADE DA ÁGUA (continuação)

ANO	AUTOR(ES)	TÍTULO	OBJETIVOS	PAÍS	COBERTURA DO SOLO	ÁREA DA BACIA (KM^2)	Nº PONTOS DE COLETA	PERÍODO DE COLETA	Nº DE CAMPANHAS	PARÂMETROS ANALISADOS	MODELO /ANÁLISE
2018	Wang e Zhang	Effects of land use/cover on surface water pollution based on remote sensing and 3D-EEM fluorescence data in the Jinghe Oasis	Identificas as bandas de fluorescência em águas de região árida; analisar a relação entre o uso / cobertura do solo e as bandas de fluorescência em múltiplas escalas espaciais; examinar o raio de ação da cobertura do solo na poluição de águas superficiais; e fornecer mais informações e referências para a gestão e controle da poluição da água.	China	Urbana, campos, desértica, áreas cultivadas, regiões salinas.	50.621	30	jul/16	1	Fluorescência (MEE)	PARAFAC, Self-organization map, análise de correlação e regressão linear
2018	Wijesiri et al.	Evaluating the relationship between temporal changes in land use and resulting water quality	Avaliar as mudanças no uso do solo e as alterações da qualidade das águas resultante.	Austrália	Grandes áreas de florestas naturais e plantações, pequenas áreas de produção de abacaxi, aquicultura e áreas urbanas.	47,1	11	2005 e 2015	2	Nitrato, ortofosfato, Fe e COD	Rede Bayesiana

QUADRO A 1 - SÍNTESE DOS ARTIGOS QUE RELACIONAM COBERTURA DO SOLO E QUALIDADE DA ÁGUA (continuação)

ANO	AUTOR(ES)	TÍTULO	OBJETIVOS	PAÍS	COBERTURA DO SOLO	ÁREA DA BACIA (KM^2)	Nº PONTOS DE COLETA	PERÍODO DE COLETA	Nº DE CAMPANHAS	PARÂMETROS ANALISADOS	MODELO /ANÁLISE
2018	Yang et al.	Impacts of land-use on surface waters at the watershed scale in southeastern China: Insight from fluorescence excitation-emission matrix and PARAFAC	Explorar as relações quantitativas entre qualidade da água e os extensivos usos da terra na região, com práticas agrícolas intensas e efluentes rurais não tratados; e examinar se os componentes do PARAFAC são capazes de indicar os impactos do uso do solo na água com maior sensibilidade que os parâmetros de qualidade convencionais.	China	Floresta, agricultura e área urbana.	434,43/ 398,06/ 215,49/ 115,98	4 BHs (24/18/19/22)	3 dias (3 x por dia)	1	COD, amônia, NT, PT, DQO e fluorescência.	PARAFAC, PCA e ANOVA
2018	Zorzal-Almeida et al.	Effects of land use and spatial processes in water and surface sediment of tropical reservoirs at local and regional scales	Avaliar a influência do uso do solo nas características da água e do sedimento superfícial em duas escalas espaciais, buffer (1km) e BH, considerando-se os efeitos temporais.	Brasil	Natural, pasto, agricultura, urbano	-	31 (7 reservatórios)	2010 e 2013	-	Água - T, pH, condutividade, comprimento zona fótica, OD, alcalinidade, carbono inorgânico, nitrato, nitrito, amônia, NT, ortofosfato, PT, sílica reativa solúvel, clorofila-a; Sedimento - PT, NT, COT, isótopos estáveis C e N, razão C/N.	PCA, RDA parcial e método de Dutilleul

QUADRO A 1 - SÍNTESE DOS ARTIGOS QUE RELACIONAM COBERTURA DO SOLO E QUALIDADE DA ÁGUA (continuação)

ANO	AUTOR(ES)	TÍTULO	OBJETIVOS	PAÍS	COBERTURA DO SOLO	ÁREA DA BACIA (KM^2)	Nº PONTOS DE COLETA	PERÍODO DE COLETA	Nº DE CAMPANHAS	PARÂMETROS ANALISADOS	MODELO /ANÁLISE
2019	Batbayar et al.	Development and application of GIS-based assessment of land-use impacts on water quality: A case study of the Kharaa River Basin	O principal objetivo do nosso estudo foi identificar os padrões de uso da terra e os parâmetros geográficos que são os principais responsáveis pela qualidade da água na bacia de Kharaa River.	Mongólia	Floresta, pasto, áreas cultivadas, áreas industriais e de mineração	14.534	17	Maio a julho de 2014, março a maio de 2015 e setembro de 2016	3	pH, temperatura, Condutividade, OD, NT, amônia, nitrato, nitrito, fósforo solúvel, cloreto sulfato, COD, COT, PT, Ba, Be, Li, Rb, Sr, B, Al, As, Cd, Co, Cu, Cr, Pb, Sn, Bi, Mo, Sb, Ag, Tl, Ti, V, U, Ca, K, Mg, Na, Fe, Mn, Ni, Zn, Hg	Análise de redundância (RDA)
2019	Gong et al.	Evaluating and Predicting the Effects of Land Use Changes on Water Quality Using SWAT and CA–Markov Models	Determinar as mudanças na cobertura do solo em 1980, 1995, 2005 e 2015 e prever dois cenários de uso futuro da terra em 2025 usando o modelo CA-Markov, analisar as contribuições da mudança do uso da terra para a poluição não pontual, e prever a geração e distribuição espacial da poluição não pontual de futuras mudanças no uso do solo.	China	Agrícola, floresta e urbana	11.250	-	1980, 1995, 2005 e 2015	-	Sedimentos, PT e NT	SWAT e CA-Markov

QUADRO A 1 - SÍNTESE DOS ARTIGOS QUE RELACIONAM COBERTURA DO SOLO E QUALIDADE DA ÁGUA (continuação)

ANO	AUTOR(ES)	TÍTULO	OBJETIVOS	PAÍS	COBERTURA DO SOLO	ÁREA DA BACIA (KM^2)	Nº PONTOS DE COLETA	PERÍODO DE COLETA	Nº DE CAMPANHAS	PARÂMETROS ANALISADOS	MODELO /ANÁLISE
2019	Gu et al.	Characterizing the spatial variations of the relationship between land use and surface water quality using self-organizing map approach	Caracterizar o padrão espacial de variabilidade da qualidade da água para 136 locais de amostragem, agrupando-os em quatro grupos de acordo com a qualidade da água; revelar a relação entre o uso da terra e a qualidade da água em sub-bacias hidrográficas e nas regiões ribeirinhas para a distribuição do tipo de uso do solo e em relação a métricas de paisagem; caracterizar a variabilidade espacial nas correlações entre os parâmetros de uso da terra e indicadores de qualidade da água	China	Florestas, árido, industrial, arrozais	105.500	136	Mensal (setembro a novembro de 2017)	-	OD, DQO, PT e amônia	Self-organization map e Correlação de Pearson

QUADRO A 2 - SÍNTESE DOS ARTIGOS QUE RELACIONAM COBERTURA DO SOLO E QUALIDADE DA ÁGUA (continuação)

ANO	AUTOR(ES)	TÍTULO	OBJETIVOS	PAÍS	COBERTURA DO SOLO	ÁREA DA BACIA (KM^2)	Nº PONTOS DE COLETA	PERÍODO DE COLETA	Nº DE CAMPANHAS	PARÂMETROS ANALISADOS	MODELO /ANÁLISE
2019	Li et al.	Multi-scale relationship between land use/land cover types and water quality in different pollution source areas in Fuxian Lake Basin	Investigar as mudanças históricas na cobertura do solo no Lago Fuxian entre 2005 e 2017; examinar as escalas espaciais em que essas mudanças impactam a qualidade da água, monitorando os dados de qualidade da água do departamento local que gerencia a bacia hidrográfica do Lago Fuxian, juntamente com dados de cinco mapas de cobertura do solo (2005-2017).	China	Cultivo, floresta e campo, áreas impermeáveis	-	-	2005, 2008, 2011, 2014 e 2017 (estação seca)	-	PT, NT e DQO	Correlação de Pearson
2019	Liberoff et al.	Assessing land use and land cover influence on surface water quality using a parametric weighted distance function	Contabilizar as taxas de diluição e metabolismo de nutrientes da fonte ao rio; determinar os parâmetros de qualidade da água para ambientes específicos; estimar a contribuição de cada fonte de cada nutriente.	Argentina	Pastos, vegetação arbustiva, solo exposto, cultivos, florestas	57400	21	15 dias	1	Ortofosfato, PT, NT, nitrato, isótopo estável N na MOP.	Modelo distância-decaimento, regressão múltipla

QUADRO A 1 - SÍNTESE DOS ARTIGOS QUE RELACIONAM COBERTURA DO SOLO E QUALIDADE DA ÁGUA (continuação)

ANO	AUTOR(ES)	TÍTULO	OBJETIVOS	PAÍS	COBERTURA DO SOLO	ÁREA DA BACIA (KM^2)	Nº PONTOS DE COLETA	PERÍODO DE COLETA	Nº DE CAMPANHAS	PARÂMETROS ANALISADOS	MODELO /ANÁLISE
2019	Liu et al.	Impact of land use on the DOM composition in different seasons in a subtropical river flowing through a region undergoing rapid urbanization	Reconhecer as características da MO dissolvida em ecossistemas fluviais subtropicais e sua relação com intensas alterações intensivas no uso do solo, para fornecer suporte para o manejo do ecossistema de corpos hídricos.	China	Principalmente florestada e urbana	35.340	107	agosto e dezembro de 2015	2 (estação chuvosa e seca de 2015)	Fitoplâncton, fluorescência, DQO, NT, PT, clorofila-a	PARAFAC, PCA, RDA
2019	Nguyen et al.	Comparison of the alternative models SOURCE and SWAT for predicting catchment streamflow, sediment and nutrient loads under the effect of land use changes	Responder às questões: (1) As previsões dos efeitos da mudança do uso do solo no fluxo dos rios, sedimentos e cargas de nutrientes diferem entre os modelos SWAT e SOURCE? (2) Qual é o impacto do uso de uma abordagem estática para mudanças lineares e não lineares do uso do solo nos modelos SWAT e SOURCE na previsão do fluxo da bacia, sedimentos e cargas de nutrientes?	Austrália	Floresta, horticultura, urbana, pasto.	43	Dados disponíveis para a bacia	Dados disponíveis para a bacia	Dados disponíveis para a bacia	Sedimentos, PT e NT	SWAT e SOURCE

QUADRO A 1 - SÍNTESE DOS ARTIGOS QUE RELACIONAM COBERTURA DO SOLO E QUALIDADE DA ÁGUA (continuação)

ANO	AUTOR(ES)	TÍTULO	OBJETIVOS	PAÍS	COBERTURA DO SOLO	ÁREA DA BACIA (KM^2)	Nº PONTOS DE COLETA	PERÍODO DE COLETA	Nº DE CAMPANHAS	PARÂMETROS ANALISADOS	MODELO /ANÁLISE
2019	Sepp et al.	The role of catchment soils and land cover on dissolved organic matter (DOM) properties in temperate lakes	Estimar como as características da BH influenciam quantitativa e qualitativamente a MOD de lagos; avaliar a importância relativa da MOD autóctone e alóctone.	Estônia	Variável	Variável	34 lagos	2015 e 2016	Variável	Alcalinidade, COD, absorbância e fluorescência.	Correlação de postos de Spearman e regressão linear
2019	Xu et al.	Response of water quality to land use and sewage outfalls in different seasons	Desenvolver um modelo de redes Bayesianas para descrever interdependências complexas entre fatores de influência e qualidade da água na BH do Rio Huaihe; descobrir a escala espacial em que o uso da terra e o lançamento de esgoto podem explicar melhor as variações nos indicadores de qualidade da água na BH; avaliar os fatores de influência na qualidade da água considerando os contaminantes demandantes de oxigênio nas estações seca e chuvosa.	China	Agrícola, florestal e urbana	270.000	20	2000 a 2013	-	Amônia, OD, temperatura	Rede Bayesiana

QUADRO A 1 - SÍNTESE DOS ARTIGOS QUE RELACIONAM COBERTURA DO SOLO E QUALIDADE DA ÁGUA (continuação)

ANO	AUTOR(ES)	TÍTULO	OBJETIVOS	PAÍS	COBERTURA DO SOLO	ÁREA DA BACIA (KM^2)	Nº PONTOS DE COLETA	PERÍODO DE COLETA	Nº DE CAMPANHAS	PARÂMETROS ANALISADOS	MODELO /ANÁLISE
2019	Zhang et al.	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	Revelar a variabilidade temporal e espacial da qualidade da água da bacia hidrográfica do reservatório de Three Gorges; quantificar as ligações entre as métricas de uso da terra e a qualidade da água dos rios e identificar os efeitos de múltiplas escalas nas métricas de uso da terra na qualidade da água.	China	Floresta, campo, áreas cultivadas, urbana	58.000	47	out/nov/2015 e jun/jul/2016	-	Temperatura, pH, potencial óxido-redução, condutividade, OD, NT, NTD, nitrato, PT, PTD, amônia, DQO	Análise de redundância (RDA)
2020	Gyimah et al.	Spatial evaluation of land use variability on water quality of the Densu Basin, Ghana	Investigar a variação espacial dos parâmetros físico-químicos e tipos de uso do solo do rio Densu e, posteriormente, avaliar a complexa relação entre o uso do solo e os parâmetros de qualidade da água nas escalas de sub-bacia e zona tampão.	Gana	Floresta, campo, agrícola e urbana	2.490	-	out/2018 a jan/2019	mensal	Condutividade, turbidez, SST, pH, SDT, temperatura, dureza total, Na, Cl, nitrato, fosfato, amônia, OD, DQO, DBO, Fe, alcalinidade	Regressão múltipla e correlação de Pearson

QUADRO A 1 - SÍNTESE DOS ARTIGOS QUE RELACIONAM COBERTURA DO SOLO E QUALIDADE DA ÁGUA (continuação)

ANO	AUTOR(ES)	TÍTULO	OBJETIVOS	PAÍS	COBERTURA DO SOLO	ÁREA DA BACIA (KM^2)	Nº PONTOS DE COLETA	PERÍODO DE COLETA	Nº DE CAMPANHAS	PARÂMETROS ANALISADOS	MODELO /ANÁLISE
2020	Noori et al.	Water quality prediction using SWAT-ANN coupled approach	Utilizar a abordagem híbrida SWAT e Redes Neurais Artificiais desenvolvida por Noori e Kalin (2016) para previsões diárias de fluxo para previsão da qualidade da água em bacias hidrográficas não monitoradas.	EUA	Urbana e floresta	3 a 552	29 estações da USGS	2002 a 2010	diário	Nitrato, amônia, fosfato,	SWAT e Redes Neurais Artificiais
2020	Risal et al.	Sensitivity of hydrology and water quality to variation in land use and land cover data	Desenvolver camadas de dados de cobertura do solo para primavera, verão e outono; realizar avaliação de precisão dessas camadas de dados; e usá-las no modelo SWAT para analisar a sensibilidade da mudança nas camadas de dados de cobertura do solo sazonais na vazão, produção de sedimentos e carga de nutrientes.	EUA	Agrícola, floresta e urbana	10.500	3 estações USGS	nov/13 a dez/14 e validado para jan/15 a dez/16	-	Sedimentos, PT e NT	SWAT

QUADRO A 1 - SÍNTESE DOS ARTIGOS QUE RELACIONAM COBERTURA DO SOLO E QUALIDADE DA ÁGUA (continuação)

ANO	AUTOR(ES)	TÍTULO	OBJETIVOS	PAÍS	COBERTURA DO SOLO	ÁREA DA BACIA (KM^2)	Nº PONTOS DE COLETA	PERÍODO DE COLETA	Nº DE CAMPANHAS	PARÂMETROS ANALISADOS	MODELO /ANÁLISE
2021	Asnake et al.	Assessing the impact of watershed land use on Kebena river water quality in Addis Ababa, Ethiopia	Examinar o impacto do uso da terra da bacia na qualidade da água do rio Kebena em um continuum espacial e sazonal. Além disso, o estudo explora a ligação entre a poluição da água do rio e os tipos de uso da terra dominantes nas diferentes sub-bacias hidrográficas do rio Kebena.	Etiópia	Agrícola, floresta, urbana e solo exposto	51,5	8	2016 e 2017	Durante as estações seca e chuvosa	pH, condutividade, SDT, SST, DBO, DQO, NT, PT, Amônia, e Cl.	Regressão múltipla
2021	Rimba et al.	Impact of population growth and land use and land cover (LULC) changes on water quality in tourism-dependent economies using a geographically weighted regression approach	Avaliar a influência dos indicadores de uso e cobertura do solo e da densidade populacional nos parâmetros de qualidade da água durante as estações seca e chuvosa em uma área de turismo na Indonésia.	Indonésia	Agricultura, arrozais, florestas e urbana	426	variaram ao longo dos anos de coleta	2007 a 2018	4 x por ano	SST, OD, KMnO4, DBO, nitrato, fosfato, E. coli, Cr, Ni, Pb, Fe dissolvido	MMQ e RPG

APÊNDICE B – PROGRAMA CPCS VERSÃO SIMPLIFICADA

```
########################## Modelo CPCS - Bacia Simplificada
##########################
"""
Este programa busca estimar os índices de carga de poulentes (icps) de uma
bacia hidrográfica com comportamento conhecido (hipotética - quadrada) para
verificar a aplicabilidade do modelo CPCS
"""
################################## Pacotes importados
##################################

from math import exp
import random
import numpy as np
import csv
import pandas as pd

################################## Cargas BH Hipotética
##################################

dBH = [[1.118, 1.803],[3.041, 3.354, 1.414, 1.414]]          # distâncias dos centroides das
feições aos pontos de interesse

aBH = [[6, 2], [6, 2, 4, 4]]                                  # áreas das feições de cobertura do solo

icpBH = [[6,45], [6, 45,45, 6]]                               # icps arbitrados das coberturas

txd = 0.4                                                     # taxa de decaimento da Mo por unidade de
distância

CP1 = (icpBH[0][0] * aBH[0][0]) * exp(-txd * dBH[0][0]) + \
    (icpBH[0][1] * aBH[0][1]) * exp(-txd * dBH[0][1])        # cálculo da craga total no ponto
1


CP2 = (icpBH[1][0] * aBH[1][0]) * exp(-txd * dBH[1][0]) + \
    (icpBH[1][1] * aBH[1][1]) * exp(-txd * dBH[1][1]) + \
    (icpBH[1][2] * aBH[1][2]) * exp(-txd * dBH[1][2]) + \
    (icpBH[1][3] * aBH[1][3]) * exp(-txd * dBH[1][3])        # cálculo da craga total no ponto
2

print (CP1, CP2)

################################## Método da Bissecao
##################################

''' Metodo da bissecao para computar o zero de uma funcao'''

def bissecao(f, a, b, TOL, N):
   i = 1
   fa = f(a)
```

```
    while (i <= N):
        #iteracao da bissecao
        p = a + (b-a)/2
        fp = f(p)
        #condicao de parada
        if ((fp == 0) or ((b-a)/2 < TOL)):
            return p
        #bissecta o intervalo
        i = i+1
        if (fa * fp > 0):
            a = p
            fa = fp
        else:
            b = p

################################## Exponencial simples
##################################

def E(x):
    x = float(x)
    s = 0
    for i in range(len(d)):
        w = exp(-d[i]/x)
        s += w * icp[i] * a[i]
    return s

######################################## Gaussiana
########################################

def G(x):
    x = float(x)
    s = 0
    for i in range(len(d)):
        w = exp(-0.5*(d[i]/x)**2)
        s += w * icp[i] * a[i]
    return s

###################################### Triangular
######################################

def T(x):
    x = float(x)
    s = 0
    for i in range(len(d)):
        if x > d[i]:
            w = (1 - (d[i]/x))
        else:
            w = 0
        s += w * icp[i] * a[i]
    return s
```

```
##################################### Epanechnikov
#################################

def P(x):
   x = float(x)
   s = 0
   for i in range(len(d)):
      if x > d[i]:
         w = (1-(d[i]/x)**2)
      else:
         w = 0
      s += w * icp[i] * a[i]
   return s

##################################### Biquadrada
#################################

def B(x):
   x = float(x)
   s = 0
   for i in range(len(d)):
      if x > d[i]:
         w = ((1 - (d[i]/x)**2)**2)
      else:
         w = 0
      s += w * icp[i] * a[i]
   return s

##################################### Tricubica
#################################

def C(x):
   x = float(x)
   s = 0
   for i in range(len(d)):
      if x > d[i]:
         w = ((1 - (d[i]/x)**3)**3)
      else:
         w = 0
      s += w * icp[i] * a[i]
   return s

############################ Função para cálculo das Bandas
############################

EX= lambda x: E(x) - CP2                #cálculo função exponencial

GA= lambda x: G(x) - CP2                #cálculo função Gaussiana
```

```
TG= lambda x: T(x) - CP2                    #cálculo função triangular

EP= lambda x: P(x) - CP2                    #cálculo Epanechnikov

BI= lambda x: B(x) - CP2                    #cálculo biquadrada

TC= lambda x: C(x) - CP2                    #cálculo função tricúbica

################################### Dados de Entrada
###################################

d1 = [1.118, 1.803]

a1 = [6, 2]                          #valores em P1

d = [3.041, 3.354, 1.414, 1.414]

a = [6, 2, 4, 4]                     #valores em P2

listv = []
listc = []

bandaEX = []
bandaGA = []
bandaTG = []
bandaEP = []
bandaBI = []
bandaTC = []

listbEX = []
listbGA = []
listbTG = []
listbEP = []
listbBI = []
listbTC = []

listCP1EX = []
listCP1GA = []
listCP1TG = []
listCP1EP = []
listCP1BI = []
listCP1TC = []

listerroEX = []
listerroGA = []
listerroTG = []
listerroEP = []
listerroBI = []
listerroTC = []
```

```
result = []

################################ Cálculo Banda e Carga
################################

for i in range(50.000):

   v = random.randint(1, 100)            #definição dos pares de valores de icp
   c = random.randint(1, 100)

   icp = [v, c, c, v]                    #lista de valores de icp
   icp1 = [v, c]
   listv.append(v)
   listc.append(c)

   li = 0.001                          # limite inferior do método da bissecao
   ls = 1000                            # limite superior do método da bissecao
   errmax = 0.0001                        # máximo erro permitido
   it = 100                            # número máximo de iterações

   expon=bissecao(EX,li,ls,errmax,it)       #cálculo carga função exponencial
   bandaEX.append(expon)
   bEX = bandaEX[i]
   listbEX.append(bEX)
   CP1EX = exp(-d1[0]/bEX) * a1[0] * icp1[0] + exp(-d1[1]/bEX) * a1[1] * icp1[1]
   listCP1EX.append(CP1EX)
   erroEX = abs(CP1EX - CP1)/CP1
   listerroEX.append(erroEX)

   gaussi=bissecao(GA,li,ls,errmax,it)      #cálculo carga gaussiana
   bandaGA.append(gaussi)
   bGA = bandaGA[i]
   listbGA.append(bGA)
   CP1GA = exp(-0.5*(d1[0]/bGA)**2) * a1[0] * icp1[0] +\
         exp(-0.5*(d1[1]/bGA)**2) * a1[1] * icp1[1]
   listCP1GA.append(CP1GA)
   erroGA = abs(CP1GA - CP1)/CP1
   listerroGA.append(erroGA)

   trian=bissecao(TG,li,ls,errmax,it)       #cálculo carga função triangular
   bandaTG.append(trian)
   bTG = bandaTG[i]
   listbTG.append(bTG)
   CP1TG = (1 - d1[0]/bTG) * a1[0] * icp1[0] +\
         (1 - d1[1]/bTG) * a1[1] * icp1[1]
   listCP1TG.append(CP1TG)
   erroTG = abs(CP1TG - CP1)/CP1
   listerroTG.append(erroTG)

   epane=bissecao(EP,li,ls,errmax,it)       #cálculo carga função Epanechnikov
```

```
    bandaEP.append(epane)
    bEP = bandaEP[i]
    listbEP.append(bEP)
    CP1EP = (1 - (d1[0]/bEP)**2) * a1[0] * icp1[0] +\
          (1 - (d1[1]/bEP)**2) * a1[1] * icp1[1]
    listCP1EP.append(CP1EP)
    erroEP = abs(CP1EP - CP1)/CP1
    listerroEP.append(erroEP)

    biqua=bissecao(TC,li,ls,errmax,it)        #cálculo carga função biquadrada
    bandaBI.append(biqua)
    bBI = bandaBI[i]
    listbBI.append(bBI)
    CP1BI = (1 - (d1[0]/bBI)**2)**2 * a1[0] * icp1[0] +\
          (1 - (d1[1]/bBI)**2)**2 * a1[1] * icp1[1]
    listCP1BI.append(CP1BI)
    erroBI = abs(CP1BI - CP1)/CP1
    listerroBI.append(erroBI)

    tricub=bissecao(TC,li,ls,errmax,it)       #cálculo carga função tricubica
    bandaTC.append(tricub)
    bTC = bandaTC[i]
    listbTC.append(bTC)
    CP1TC = (1 - (d1[0]/bTC)**3)**3 * a1[0] * icp1[0] +\
          (1 - (d1[1]/bTC)**3)**3 * a1[1] * icp1[1]
    listCP1TC.append(CP1TC)
    erroTC = abs(CP1TC - CP1)/CP1
    listerroTC.append(erroTC)

################################## Planilha de Resultado
################################

result.append(listv)
result.append(listc)
result.append(listbEX)
result.append(listCP1EX)
result.append(listerroEX)
result.append(listbGA)
result.append(listCP1GA)
result.append(listerroGA)
result.append(listbTG)
result.append(listCP1TG)
result.append(listerroTG)
result.append(listbEP)
result.append(listCP1EP)
result.append(listerroEP)
result.append(listbBI)
result.append(listCP1BI)
result.append(listerroBI)
result.append(listbTC)
```

```
result.append(listCP1TC)
result.append(listerroTC)

resultados = np.array(result)                    # matriz geral de resultados
resultado = np.transpose(resultados)             # transposta da matriz

with open('BH_simplificada.csv', 'w', newline='') as file:
    mywriter = csv.writer(file, delimiter=',')
    mywriter.writerows(resultado)                # salvar em arquivo
```

APÊNDICE C – ARTIGO SUBMETIDO "WATER QUALITY ASSESSMENT FOR ORGANIC MATTER LOAD IN URBAN RIVERS CONSIDERING LAND USE DYNAMICS"

WATER QUALITY ASSESSMENT FOR ORGANIC MATTER LOAD IN URBAN RIVERS CONSIDERING LAND USE DYNAMICS

Juliana Leithold[a] , Cristovão Vicente Scapulatempo Fernandes[b]; Júlio César de Rodrigues Azevedo[c] & Eloy Kaviski[d]

Authors

a Ph.D. Student, Graduate Program of Water Resources and Environmental Engineering (PPGERHA) – Federal University of Paraná (UFPR), Av. Cel. Francisco H. dos Santos - Jardim das Américas, Curitiba - PR, 81531-980. Brazil \\ E-mail: juleithold@gmail.com \\ ORCID: 0000-0003-0104-3259

b Professor, Dept. of Hydraulics and Sanitation (DHS), UFPR, Av. Cel. Francisco H. dos Santos – Jardim das Américas, Curitiba - PR, 81531-980. Brazil \\ E-mail: cris.dhs@ufpr.br - Tel.: (+55) 41 3361-3210 \\ ORCID: 0000-0001-6121-2961

c Professor, Dept. of Chemistry and Biology, Technological Federal University of Paraná (UTFPR), R. Dep. Heitor Alencar Furtado, 5000 - Campo Comprido, Curitiba - PR, 81280-340, Brazil \\ E-mail: jcrazevedo@hotmail.com - Tel.: (+55) 41 3279-6852 \\ ORCID: 0000-0001-5358-0713

d Professor, Dept. of Hydraulics and Sanitation (DHS), UFPR, Av. Cel. Francisco H. dos Santos – Jardim das Américas, Curitiba - PR, 81531-980. Brazil \\ E-mail: eloy.dhs@ufpr.br - Tel.: (+55) 41 3361-3210 \\ ORCID: 0000-0002-3618-7976

ABSTRACT

There has been an increasing number of global model studies that relate water quality to the watershed land use. The strategy of considering a model that is comparable to the Soil Conservation Service Curve-Number method that employs land use maps to estimate the effects of land use on the water quality, has considerable potential for application. In this context, this paper presents the LUPC (Land Use Pollutant Contribution) Model that relates pollutant loads originated by several types of coverage and a weight function which determines the load decay through water basin. It makes an estimate of the watershed features that are produced by conducting an analysis of the river profile, which is shown here in terms of the labile and refractory organic matter (OM), differentiated by its percentage of aromaticity. The initial results which were obtained by applying the model in a river basin located in the south of Brazil, suggest that the model can estimate the load of OM at a point of interest in the river and has proved to be a valuable tool for enabling managers to make decisions about the use planning land use and its impacts for water resources planning and management.

Keywords – model; supporting decision-making tool; water resources management.

ACKNOWLEDGEMENTS

The authors would like to thank the financial support from CAPES (Juliana Leithold) and CNPq (Cristovão Fernandes, Eloy Kaviski e Julio Azevedo) that allowed the development of this research.

Introduction

Water is a natural resource that is essential for both human beings and maintaining a balanced environment. Controlling levels of pollution is becoming increasingly important when defining goals and taking measures for the future, since this is a valuable means for strategic water resources planning and management.

However, the continuous water quality monitoring actions can incur high financial costs (Li et al., 2017) and potentially can impair those agencies that have limit access to appropriate monitoring plans. Thus, the need for better ways for monitoring services considering secondary information available, such as Geographic Information Systems (GIS), can be useful for proposing rivers depollution programs basis improving monitoring plans.

In this context, the anthropic urban occupation of a water basin have both direct and indirect effects on river water quality, requiring models that can estimate the extent of this impact through satellite images (Giri & Qiu, 2016). The land cover reflection from the incident solar radiation on distinct electromagnetic spectrum bands can be analyzed, where it is possible to obtain information about the kinds of occupation or landscape that can be found among the forms of radiation among the wavelengths available (Asming et al., 2022; Trujillo-Jiménez et al., 2022).

On the other hand, considering the hydrological response of a watershed, the Curve Number Model from Soil Conservation Service (CN-SCS) is widely employed because of its robustness despite its simplicity (Kumar et al., 2021; Walega et al., 2020). The method allows estimating flows from rainfall input data. The model is based on the assumption that the permeability of a particular area depends on the soil type and the land use and land cover, that influences water storage that infiltrates and the fraction that allows superficial flow (Mishra & Singh, 1999)

On a comparable way, the land cover (urban, field, agricultural or forest) will influence the type and number of compounds, which will be conveyed to the water bodies of the watershed establishing a correlation between the type of spatial occupation and the quality of its water. Thus, establishing a model that is like the CN-SCS model and which envisages a means of estimating the pollutant load in water bodies can be applied because satellite images for classifying the types of soil cover will allow a considerable reduction in monitoring costs.

Additionally, the model framework can be adapted to incorporate depollution measures scenarios, integrated to potential changes from land use (i.e., deforestation regions for residential or agricultural areas) as a tool for water resources planning and management plans. Wang and Zhang (2018) highlights that this strategy can be considered a topic of critical research. Additionally, the proposed model for use with aquatic pollutants, should take account of the decay-accelerating factor of these substances, either through their degradation or deposition throughout the period between the origin of the pollutant and the point of interest in the water body. Among other factors, this decay is a factor in the distance between these two points.

Some already existing models can serve as a point of reference, such as the case of the Geographically Weighted Regression (GWR), described as a general kind of linear regression with the inclusion of a spatial component (Rimba et al., 2021; Wilson, 2015) or the model for the Inverse Distance Weighting (IDW) Interpolation (Bostanmaneshrad et al., 2018; Mir et al., 2017). Both mentioned models use a weight function to add less magnitude to a situation where there is a greater distance to the point of interest.

In the case of the GWR, the linear and angular coefficients incorporated the spatial variability of the data so that they could include in its formulation, a Kernel Function which associates the distance between the data region and the regression point is greater, assigns a lower weight to the coefficients. The Kernel function can take on a format of various distributions such as normal, exponential or bisquared (Koh et al., 2020; Tu & Xia, 2008; Zhang et al., 2021). Regarding the IDW, the parameters in a point of interest are obtained by the weighted average interpolation regarding both the distance of the surrounding data and the inverse of the distance (between the data point and prediction location) raised to a determined power such as that which the name itself describes (de Mesnard, 2013).

Thus the model proposed in this research will be based on the following assumptions: (i) each type of land cover produces a particular pollutant load (unit of mass by unit of time) by the unit of area (kg/(day m^2)) or (ton/(day m^2)); (ii) a determined fraction of the constituent load that is produced, leads to the total amount of that constituent in a particular point of interest in the river; (iii) the constituent fraction will be lower when the distance between the area under analysis and the point of interest in the river is greater; (iv) the constituent fraction can be determined by a weight function (Kernel Function), as in the GWR model, since the distribution functions, notably the Gaussian, tend to recur in natural phenomena; (v) the pollutant load in a determined point of a water body is

the equivalent of the sum of all the fractions of this pollutant that emerge from a contributory basin. The model outlined here will hence forward be designated as the Land Use Pollutant Contribution (LUPC) and the specific pollutant load produced in each type of soil cover will be designated the Pollutant Contribution Index (PCI).

Different parameters for water quality can be employed to define the LUPC model, although the organic matter is present in a wide range of natural and anthropic sources, which are the aquatic biotic energy and involved in various chemical and biological processes. As well as this, it is one of the main indicators of pollution used around the world, as in the case of Brazil, and based on parameters of indirect determination, such as Biochemical Oxygen Demand (BOD) and Chemical Oxygen Demand (COD) or direct, such as Dissolved Organic Carbon (DOC) (Jouanneau et al., 2014). Thus, in this first phase, the LUPC model will be applied for the determination of the load of organic matter in rivers.

However, considering the great molecular complexity of organic matter, which is largely the result of its origin, there is a need to define how to quantify its fractions since they can be divided into labile component which have an easy degradation, while refractory fraction decomposition can take thousands of years. The BOD is widely used as a measure of biodegradable or labile organic matter; but its results show a wide variance, being permissible up to 20%, as well as the fact that it requires 5 days to obtain it. However, variations of up to 50% were obtained in the BOD values for real samples when these were analyzed in different laboratories (APHA, 2005; Kumar & Kumar, 2005).

On the other hand, the analysis of DOC allows a more precise quantification of the dissolved organic matter that was present in a sample, although this entailed a global analysis that was not divided into different fractions (Visco et al., 2005). Since each kind of land cover produces different proportions of organic matter labile and refractory fractions and this show differentiated features of degradation and deposition for the model on the screen, there is needed to ensure these fractions can be separated. However, there is no well-defined method for conducting this separation in a suitable way.

In this context, spectroscopic techniques of absorbance and fluorescence in the ultraviolet and visible range, are widely employed for characterizing and differentiating the fractions of organic matter, mainly because it is simple to apply them. These kinds of methods are generally used in a qualitative manner and reveal what the predominant fraction is in a sample (Ahmad & Reynolds, 1999; Carstea, 2012; Peuravuori et al., 2002; Rostan & Cellot, 1995; Westerhoff & Anning, 2000). At the same time, several studies have sought to make use of these techniques in a quantitative way because the larger the number of double or triple bonds in its molecule, the greater the absorbance of Ultra-Violet visible light, as well as the greater its fluorescence (Ahmad & Reynolds, 1999; Hudson et al., 2008; Hur & Kong, 2008; Edzwald et al., 1985).

Clearly, molecules of greater complexity like those with a high degree of aromaticity, have higher values of absorbance and fluorescence as is the case with humic substances, while simpler substances, such as proteins, that have predominantly aliphatic chains, absorb Ultra-Violet Visible light at a lower intensity (Carstea et al., 2012; Evans et al., 2005; Rostan & Cellot, 1995; Westerhoff & Anning, 2000; Wilkinson et al., 1997; Zumstein & Buffle, 1989).

Some spectroscopic indices are widely used for characterizing organic matter, as is the case of the specific ultraviolet absorptivity in 254 nm ($SUVA_{254}$) which makes use of the absorbance of light in this standardized wavelength through the concentration of carbon (DOC) to assess the predominant fraction of organic matter in a sample. $SUVA_{254}$ values of 4.4 were obtained for fulvic acid samples, which is a humic substance with the characteristics of refractory materials, while values close to 1.2 were obtained for samples of domestic sewage with predominantly labile features. Thus, the highest values of $SUVA_{254}$ show a predominance of refractory organic material, whereas the lowest values show a greater presence of labile organic matter (Her et al., 2008; Westerhoff & Anning, 2000).

Complementarily, the value of $SUVA_{254}$ can be used to indicate the degree of aromaticity of an organic matter sample (Weishaar et al., 2003). This means the UV-Visible absorption has the capacity to separate the labile and refractory fractions of organic matter, since it can be used in the quantification of its aromaticity degree, since this is one of the key factors that have an influence on its degradation.

On the basis of all that is outlined here, the main purpose of this study is to set out a new model for estimating the extent of pollutants in rivers, in particular the organic matter that is formed from the sum total of the loads produced by different soil covers, which are weighted by the measures obtained in terms of the distance between the

centroids of the producing regions and the point of interest in the river. The secondary objectives include the following: i) the definition of the means of separating the labile and refractory fractions of organic material so that they can be used in the model; and ii) the determination of specific loads of labile and refractory organic matter produced by the types of soil cover in the analysis (PCI).

The LUPC model

The CN-SCS model evaluates the rainfall fraction that contributes to the constituent dynamics up to the monitoring reference point, taking into account the total permeability of the basin when based on the fraction of each combined type of land cover found in it (Mishra & Singh, 1999). The proposed model is analogous to traditional schemes for assessing the pollution potential capacity of a water body based on the land cover of its water basin as summarized by Ferreira et al (2018), as consequence of each type of land cover (urban, forested, agricultural) that produces different loads of pollutants which are carried inside the main water body, as shown in Figure 1:

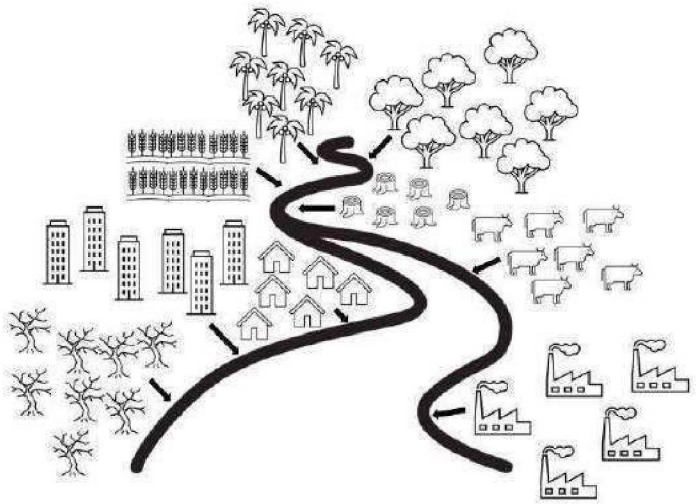


Fig. 1 Conceptual framework for modelling development

However, unlike the water, which only undergoes retention by the soil and vegetation, most of the pollutants also tend to be degraded along this journey and this reduction should be included in the load for the model. Thus, LUPC model includes the pollutant load caused by the unit of area in each kind of soil cover (j), represented by an index like the CN of the CN-SCS model, defined as PCI_j. Equation 1 presents the LUPC model:

$$Load_{P_i} = \sum_j w_{ij} PCI_j A_j \quad (1)$$

Where: (i) The area occupied by this feature (A_j), is henceforward designated as the feature generation (j), together with a weight (w_{ij}) that which will determine what fraction of the pollutant load generated in the j feature, will be conveyed to the water course. The total load ($Load_{Pi}$) at the point of interest (Pi) will be equivalent to the total sum of the fractions of pollutants carried by the feature generators located in its standard basin; (ii) the weight w_{ij} will be inversely proportional to the distance (d_{ij}) between the centroid of the feature generation j and the point of interest Pi in the river and can be obtained by a Kernel Function, as in the case of the GWR model, which is represented in this study by a Gaussian Function (Equation 2), since many natural phenomena are well represented by the normal function (Huang et al., 2015; Rimba et al., 2021; Zhao et al., 2015).

$$w_{ij} = \exp\left(-\frac{1}{2}\left(\frac{d_{ij}}{b}\right)^2\right) \quad (2)$$

The bandwidth b defines in what way the decay of the Kernel Function weights will take place - the greater the b value and the greater the bandwidth of the function, the smoother the curve or in other words, lower is the rate of decay because of the distance, as can be seen in Figure 2:

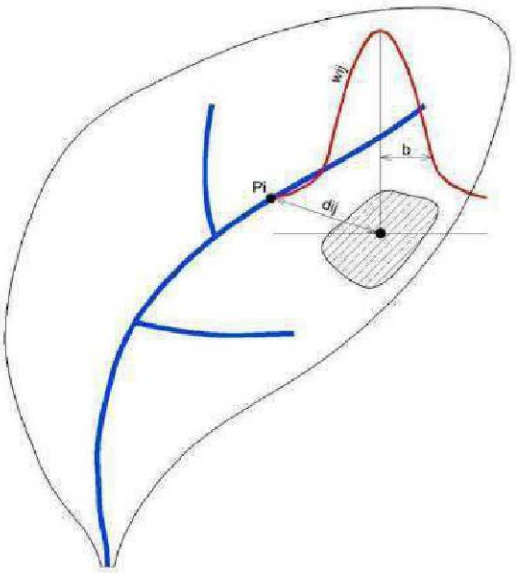


Fig. 2 Fundamental of the proposed model

In some circumstances, the value of bandwidth b will add distinct characteristics of the basin under study, or the sample might interfere with the deposition and degradation of the pollutants in transit, such as the declivity, distribution of generation features, water flow, climate, molecular type, and weight, among other factors. Figure 3 presents a summary of the proposed model, its form of validation and application in the water resources planning and management.

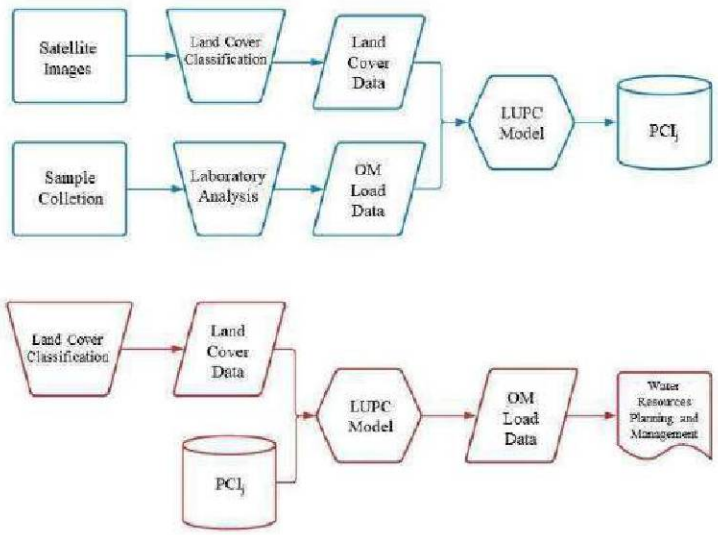


Fig. 3 LUPC Model Flowchart

Organic matter

One of the main indicators of anthropic activity in the water bodies used worldwide, is organic matter. This is because this compound can be found in waste that is caused by various polluting activities and when excessive, can either directly or indirectly, have serious effects on the equilibrium of the ecosystem. (Filella, 2009)

Nonetheless, organic matter is the basis of the whole food chain and participates in various natural processes since it is caused by natural activities such as the decomposition of vegetable waste and animal manure. Organic matter can be divided into two key factors - origin and composition - which are closely intertwined (Chen et al., 2002; Leenheer & Croué, 2003).

When natural organic matter originates outside the aquatic system, it is designated as allochthonous or pedogenic since it is largely made up of humic compounds which are refractory or in other words, have a slow rate of degradation owing to the complexity of their molecules and the fact that they have a high degree of aromaticity. However, the organic material produced inside the aquatic system through the decomposition of algae and excrement of aquatic biota or else through primary production, is called autochthonous or aquagenic and mainly has labile characteristics. This means they undergo rapid degradation owing to their lower molecular complexity which is predominantly aliphatic or allochthonous since thy have less molecular weight (Chen et al., 2002; Evans et al., 2005; Wilkinson et al., 1997; Zumstein & Buffle, 1989).

Owing to the differences in the rates of decomposition and in the density of the labile and refractory fractions of organic matter, it will be necessary to separate them since each one will follow different deposition/decomposition curves and thus have its own nucleus functions. Considering this, an essential stage required for the application of the model is to conduct the separation of these fractions. However, there is no robust technique for this as the principal method for determining the labile fraction of organic material is BOD, which is inconvenient in some ways, both regarding the time spent on their analysis and the permissible error rate that is involved.

Several authors have sought to characterize organic matter based on spectroscopic techniques, although principally through a qualitative method. Westerhoff and Anning (2000) analyzed samples of water bodies that had different hydrological characteristics and influenced domestic effluents, as well as samples of sewage effluent through UV-Visible absorption, for a wavelength of 254 nm, which was standardized by DOC, and designated specific ultraviolet absorbance in 254 nm ($SUVA_{254}$). On the basis of this comparison with a standard sample of refractory organic matter (fulvic acid from the River Suwannee), the authors noted that the greater values of $SUVA_{254}$ showed that the samples had a greater refractability, which was 4,4 L/(mg m) for the fulvic acid sample, whereas the lower

values were linked to the samples of greater lability, with a value of 1.2 L/(mg m) for the sample of domestic effluent.

Weishaar et al. (2003) estimated the percentage of aromaticity in different samples of humic substances by means of C-13 Nuclear Magnetic Resonance and correlated with the $SUVA_{254}$ value of the samples, and obtained a function for calculating the percentage of aromaticity with $R^2 = 0,97$, as expressed in Equation 3:

$$\%_{aromaticity} = 6,52 \times SUVA_{254} + 3,63 \quad (3)$$

In contrast, Her et al. (2008), assessed the $SUVA_{254}$ Index of refractory compounds, humic and fulvic acids, and the highly labile molecules, albumin and asparagine. They determined that the labile substances have values lower than SUVA (0.09 and 0.02 L/(mg m), respectively), whereas the humic substances had values of 7.35 and 4.21 L/(mg m), respectively, which confirmed that the more labile the compound, the lower the value of $SUVA_{254}$.

Based on these studies, it can be assumed that the aromaticity of the compound and hence its $SUVA_{254}$ Index can be used to estimate the degree of lability or refractability of a sample. Thus by applying Equation 3 to a value of $SUVA_{254}$ of 4.4 L/(mg m), relative to the fulvic acid, an aromaticity of 32.32% can be obtained which from this time will be the aromaticity value of the refractory substances. By noting that fulvic acid is a 100% refractory substance, one can apply a linear equation to obtain the percentage of refractory organic material (ROM) of the samples, as expressed in Equation 4:

$$\%\text{ROM} = \%_{aromaticity} sample / \%_{aromaticity}\ fulvic\ acid$$

$$\%\text{ROM} = \%_{aromaticity}\ sample / 32,32\% \quad (4)$$

Based on Equation 4, the percentage of refractory organic material can be obtained and the labile fraction, by noting the difference with the DOC. It should be stressed that this kind of separation can be used for the model set out here, even though this is not an exact way of separating the fractions of organic matter and further analyses needs to be conducted based on the sample compounds used by the known standard fractions of humic substances and proteins, since at this time there is no better separation process available.

Materials and methods

Study Area

The site chosen for the application of the model is the main headwaters of the Barigui River basin, which is in the municipalities of Almirante Tamandaré and Colombo, in the State of Paraná, in the southern region of Brazil. The climate in the region is classified as Humid Subtropical (Cfb) in accordance with the Köppen classification system, without any well-defined dry season and a mild summer. The average annual rainfall is around 1,500 mm and the average temperature ranges from 16.1°C to 18°C (Froehner & Martins, 2008; Kozak, 2020).

The soil occupation in this part of the basin is predominantly rural with some agriculture and dense vegetation, although there are a few scattered urban communities. The main crops that are grown in the two municipalities are black beans and maize. Regarding the index of services provided through the sewage and drainage systems, according to the SNIS [National Sanitation Information System] of 2020 in Almirante Tamandaré, the coverage is approximately 58% and 74% in Colombo. However, according to the data provided by IBGE [Brazilian Institute of Geography and Statistics] and SNIS there is also a large treatment plant for individuals, which in 2010 was around 44% of the municipality of Almirante Tamandaré and 23% of the population of Colombo had septic tank

sludge in their dwellings (IBGE, 2012; SNIS, 2021). Figure 4 and Table 1 show the location of the study area and the collection points.

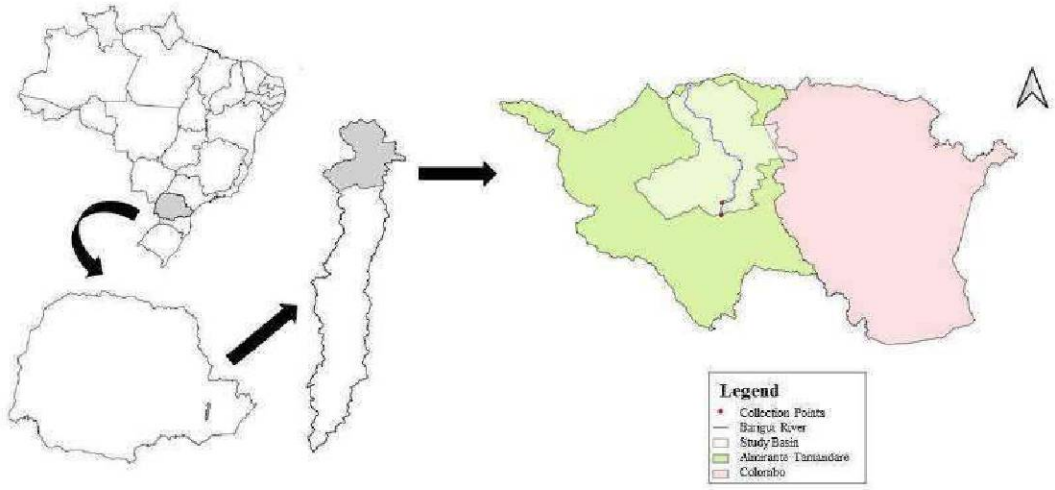


Fig. 4 Study area location

Table 1 Location and drainage area of the collection points

Collection Point	x(m)	y (m)	Drainage Area (km²)
P1	671,633	7,200,115	43.08
P2	671,559	7,199,321	58.43

When obtaining input data from the model, water samples were collected along a stretch between two points of the main river of the Barigui River basin, in five sampling sessions (C1 to C5) on the following dates: 04/16 (autumn), 07/09 (winter) and 11/05 (spring) in 2018 and 02/18 (summer) and 05/20 (autumn) of 2019 to allow an assessment of the seasonal effects on organic matter. The climatic conditions, temperature and rainfall, on the dates of the collection are summarized at Figure 5. The red lines indicate the sampling dates.

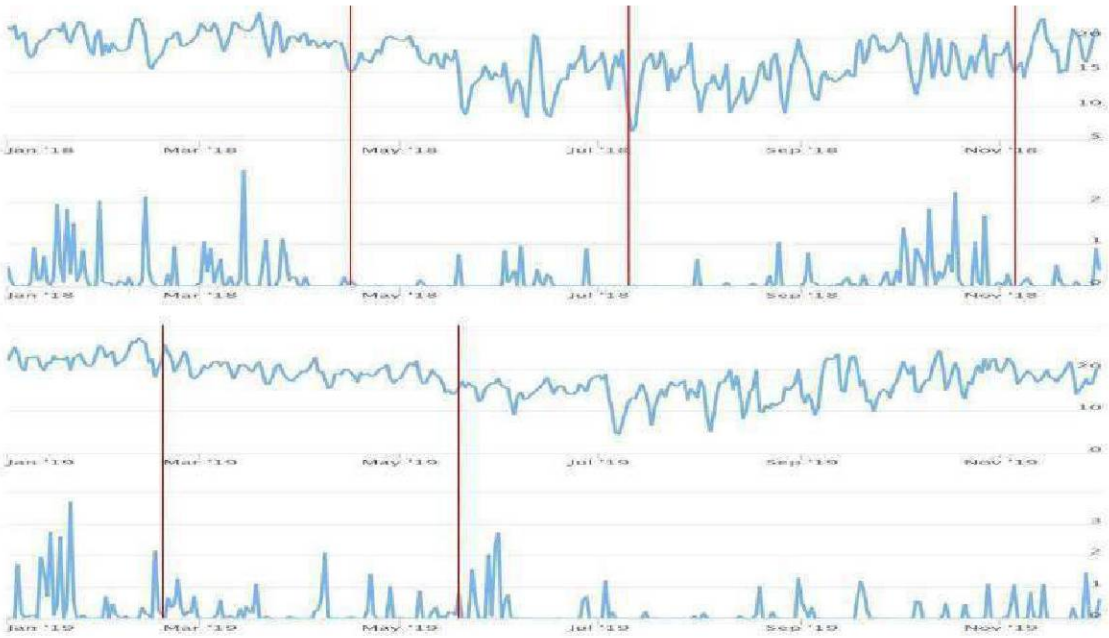


Fig. 5 Temperature (on top) and Precipitation (below) on sample collection dates (Source: National Institute of Meteorology (INMET), 2022)

The first collection (C1) was conducted in a period soon after a period of mild rainfall after a short dry season. The average temperature on the collection day was 15°C, although on the preceding days it was higher and reached an average of 20°C. C2 took place on a day when there was a sharp fall in temperature and the average on the preceding days was above 15°C. It was also a period of drought when there had been little rainfall in the previous months.

In contrast, C3 took place after heavy rainfall followed by a short dry period. The average temperatures in the period shortly before the collection ranged from 15°C to 20°C. C4 was conducted soon after a rainfall of about 2 mm in a period of high temperatures and in the preceding days, the temperatures were above 20°C. Finally, C5 took place in a period of constant rainfall but it was not very heavy, and the average temperatures ranged from 15°C to 20°C. All the collections took place during the morning. Table 2 shows the temperature data (average over a period of 3 days) and rainfall (total) for the 36h preceding the collections.

Table 2 Average Temperature and Total Precipitation in the previous 36 h before collection campaigns

Campaign	Average Temperature 36h (°C)	Total Precipitation 36h (mm)
C1	17.4	7.20
C2	17.3	0.00
C3	17.4	7.40
C4	20.5	60.40
C5	15.0	22.60

It is necessary to obtain the flow from the loading points at the time of the collection to calculate the load of organic matter at the collection points. However, there is only a fluviometric station at the P2 point. In view of this, the flow at this point was obtained from the depth of the river and its key curve. as shown in Equation 5 (Kozak, 2020).

$$Q = 3{,}1517 \times (h + 0{,}07941^{1{,}0907}) \quad (5)$$

where Q is the flow in m^3/s and h the depth in cm. Following this, the flow at the P1 point was obtained by regularizing the flow conducted by means of the specific flow method. Table 3 displays the values at the level of the reference-point obtained from the data of the sampling sessions that were conducted.

Table 3 Reference-point levels at the time of collection

P2	C1	C2	C3	C4	C5
h (cm)	12.5	2	8	13	8

Based on the data obtained at the level of P2, the flows were calculated for this point by means of Equation 5, while the flows were calculated at Point P1 in a proportional way to their contributing areas, as was noted in Table 4.

Table 4 Flow rate at the time of collection

Collection Point	Drainage Area (km^2)	C1 Flow (m^3/s)	C2 Flow (m^3/s)	C3 Flow (m^3/s)	C4 Flow (m^3/s)	C5 Flow (m^3/s)
P1	43.08	0.41	0.19	0.31	0.42	0.31
P2	58.43	0.56	0.25	0.43	0.57	0.43

Laboratory Parameters

After the collection, the samples were stored in glass amber flasks and then packed in thermal ice boxes until they reached the laboratory. The analysis of the DOC involved making use of approximately 50 mL of the samples filtered in cellulose acetate membrane with a porosity of 0.45 μm, and previously washed in ultra-pure water. Following this, it was transferred to an amber flask (calcined to 550°C) and acidified with 0.5% of the volume of PA sulphuric acid. Before the analyses, the acidified samples were purged with nitrogen gas to eliminate the dissolved inorganic carbon in the sample and thus avoid analytical errors. The DOC was measured in TOC V-CPH, Shimadzu brand equipment, through the high temperature combustion method (5310 B of *Standard Methods*) (APHA, 2005).

In the case of the analysis of UV-visible absorbance. about 4 mL of the filtered sample (but not acidified) was analyzed in a Spectrophotometer for Varian Absorbance (Cary 50 Conc model), in a quartz cell with 1 cm of an optical path. The reading of the absorbance spectrum was carried out between 200 and 600 nm with an interval of 1.0 nm and a scanning rate of 4800 nm/min. Ultrapure water was used like blank. The $SUVA_{254}$ Index was obtained to standardize the absorbance in 254 nm by the DOC and the correction by the optical path (l in m), having as the unit L/(mg m) (Westerhoff & Anning, 2000), as expressed in Equation 6.

$$SUVA_{254} = \frac{Absorbance_{254\,nm}}{DOC \times l} \tag{6}$$

The values of $SUVA_{254}$ were thus used for the separation of the fractions of organic matter and Equation 3 for calculating the aromaticity of the samples and following this, Equation 4 to obtain the concentration of refractory organic matter (ROM). The difference between the concentration of ROM and DOC, made it possible to obtain the concentration of labile organic matter (LOM). After this, the loads of ROM and LOM were obtained, based on the flows obtained at the time of the collection. Tables 5 and 6 show the data referring to the C1 to C5 campaigns.

Table 5 Organic matter fractions at collection points

Campaign	Point	DOC (mg/L)	Absorbance 254 nm	$SUVA_{254}$ (L/(mg m))	% aromaticity	% ROM	% LOM
C1	P1	1,79	0,026410	1,47	13,24%	40,96%	59,04%
	P2	1,91	0,024093	1,26	11,87%	36,74%	63,26%
C2	P1	1,62	0,028361	1,75	15,04%	46,55%	53,45%
	P2	1,61	0,044374	2,76	21,60%	66,83%	33,17%
C3	P1	5,37	0,077288	1,44	13,01%	40,27%	59,73%
	P2	4,765	0,064227	1,35	12,42%	38,42%	61,58%
C4	P1	4,258	0,110656	2,60	20,57%	63,66%	36,34%
	P2	4,106	0,126874	3,09	23,78%	73,57%	26,43%
C5	P1	3,247	0,066275	2,04	16,94%	52,41%	47,59%
	P2	3,601	0,041710	1,16	11,18%	34,60%	65,40%

Table 6 Refractory and labile organic matter loads

Campaign	Point	DOC (mg/L)	% ROM	% LOM	ROM (mg/L)	LOM (mg/L)	Flow (m^3/s)	Load ROM (kg/day)	Load LOM (kg/day)
C1	P1	1.79	40.96%	59.04%	0.73	1.06	0.4113	26	38
	P2	1.91	36.74%	63.26%	0.70	1.21	0.5578	34	58
C2	P1	1.62	46.55%	53.45%	0.75	0.87	0.1874	12	14
	P2	1.61	66.83%	33.17%	1.08	0.53	0.2541	24	12
C3	P1	5.37	40.27%	59.73%	2.16	3.21	0.3136	59	87
	P2	4.765	38.42%	61.58%	1.83	2.93	0.4253	67	108
C4	P1	4.258	63.66%	36.34%	2.71	1.55	0.4223	99	56
	P2	4.106	73.57%	26.43%	3.02	1.09	0.5727	149	54
C5	P1	3.247	52.41%	47.59%	1.70	1.55	0.3136	46	42
	P2	3.601	34.60%	65.40%	1.25	2.36	0.4253	46	87

Satellite images

The land cover can be obtained through the classification of satellite images by means of GIS tools. Thus, when correlating the data on the organic matter obtained in the collections, satellite images were selected on the dates closest to the collections conducted. The satellite chosen was Sentinel 2 which has free images and a high spectral resolution since the bands in the visible and ultraviolet range were close to 10 m (bands 2 – blue, 3 – green, 4 – red, 8 – close to infrared), and 20 m for the red edge bands (5, 6, 7 and 8A bands) and short waves (11 and 12 bands) (USGS, 2021).

The study watershed is included in the T22JFT scene of the Sentinel-2 series. The data from the images were chosen (provided the images were available with few clouds) from the site of the United States Geological Service (USGS), in periods close to the time when the collections were conducted. After the analysis of the current images, the data obtained were 05/15, 07/09 and 09/07 in 2018 and 02/09 and 06/09 in 2019. The shape of the Barigüi River basin was acquired at the IAT (Water and Land Institute) site (IAT, 2020). However, the sub-basins contributed by the points in the analysis, were obtained by means of the contour lines available in the AMBDATA program (INPE, 2021) for the region in question.

The projection system used for the images was the same shape as the basin that was made available – SAD 69 UTM 22S. The bands were stacked to make it possible to proceed with the classification of the soil cover and following this, the cutting of the sub-basin was conducted in the shape of the basin formed by the shape of the P1 and P2 points. These stages were prepared in QGIS free software. Figure 6 presents the images used in the land cover classification.

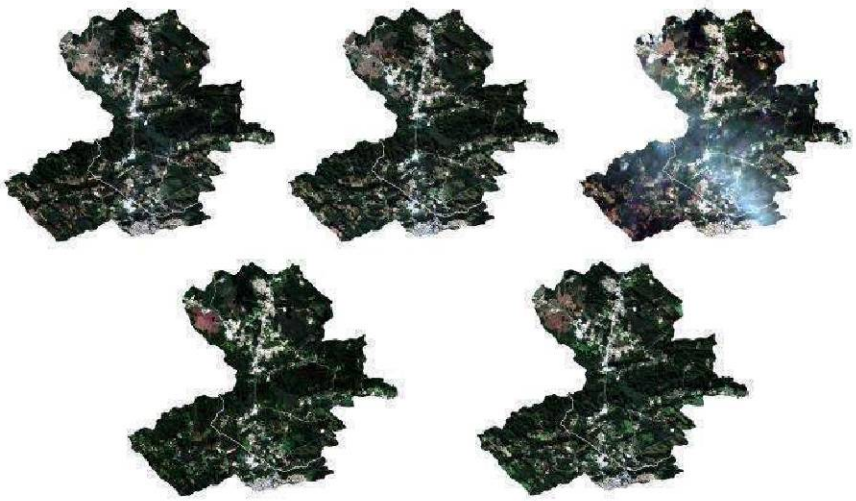


Fig. 6 Satellite images of the study area

The classes of coverage were determined by analyzing a file with stacked bands in MultiSpec software by employing different combinations of bands available. Each set of combinations highlights certain features of the classes. Together with this, images from Google Earth Pro and Street View were looked at so that the visualization of a better coverage resolution could be obtained in their analysis and the class of each sample that belonged to it could be determined. The choice of samples took account of the fact that a uniform analysis would be required for all the types of coverage found in study area. Thus, the classification of the images was supervised, and the following classes of coverage were identified: Forest (fo), Grass (gr), Agriculture (ag), Bared Land (bl), Urban Area (ua) and Water (wa). Figure 7 shows the classified images.

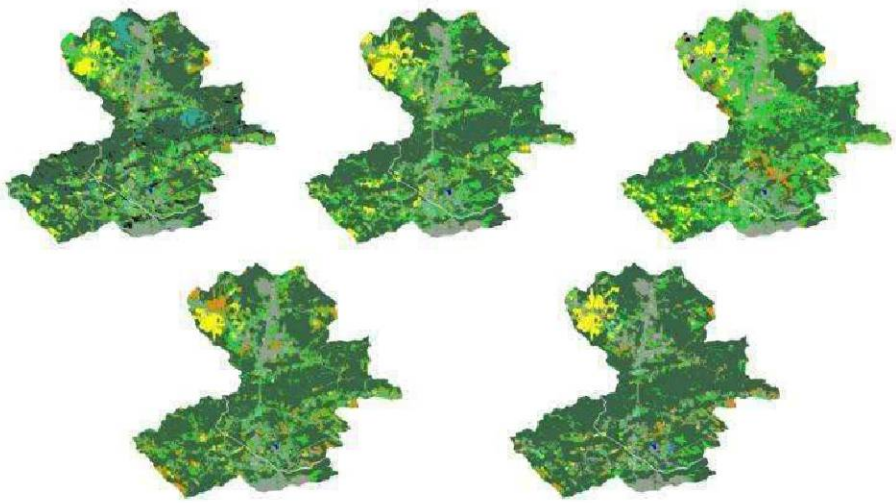


Fig. 7 Land cover classification

After this supervised classification, images were created with a much higher number of features including tiny areas that were not needed for the designed model (for example of a pixel, or 100 m^2). Hence, the features with an area less than a 0,026 km^2 (which is equivalent to 0.05% of the study basin) were combined with the adjoining features to make it easier to conduct the subsequent data processing of the existing coverage. At the same time, any corrections regarded as necessary, were automatically made to the classified features. This process was aided by comparing the features obtained with the images of Google Earth for the next dates available. The final classification of the soil cover for the area under study can be found in Figure 8.

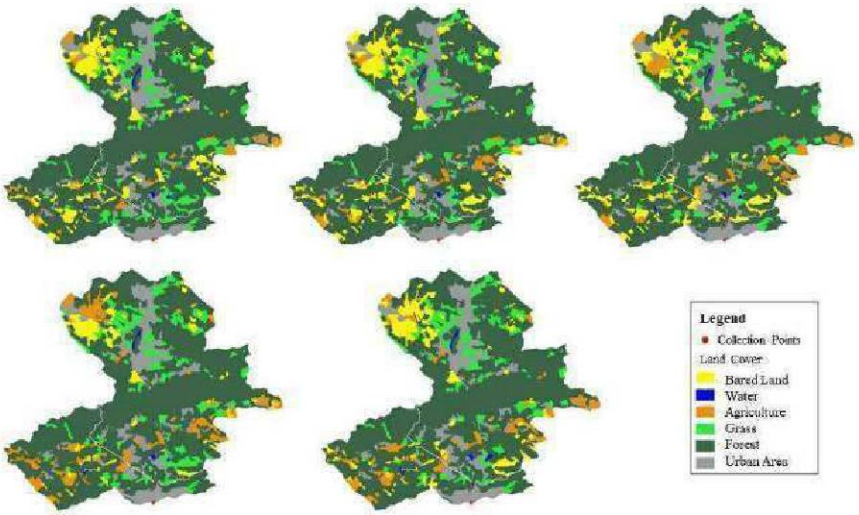


Fig. 8 Land cover reclassification

The LUPC 1.0 program

The model was put into effect by creating a Python language code (shown in the Supplementary Material). The model was then employed for the data described earlier to ensure its applicability, as well as allowing the PCI parameters to be calculated for the several types of land cover analyzed and the bandwidth b regarding each collection.

When determining the PCI and b values, sets of PCI values were applied to each type of landcover with a pre-established range of values (each PCI ranging from 1 to 10, for example). It also involved applying Equation 1 with the resulting value equal to the load at the monitoring point of the river and the Gaussian (Kernel) function (Equation 2) to determine the weight of each feature. The value of b was found by applying the bisection method to determine the roots of an equation. The set of values that obtains the lowest error show the PCI and b values that are most suitable for this session.

The calculation was made for a load of 10^2 g/day because the program only uses whole numbers of PCI with a view to improving the precision of the values obtained. However, the load is displayed in terms of kg/day and PCI in kg/(day km^2), which are the values calculated for the PCI to one decimal place.

LUCP Model Validation

At the end of the calculation for the first four sessions, a set of PCI values and b was obtained for each collection, which represent the four seasons of the year. The validation of the model with data from the C5 session made use of both the PCI and b values obtained for the same season (autumn), as well as the average of the values obtained in the four seasons for verification. At the same time, the weights for each feature were calculated based on the

average bandwidth b that was found, and the loads produced by ROM and LOM were calculated. They were then added to the product of each load through its equivalent weight to obtain the load values of ROM and LOM for the P1 and P2 points. These values were compared with the real-world values of the load available, and the errors were calculated to evaluate the applicability of the model on screen.

RESULTS AND DISCUSSION

Tables 7 and 8 and Figures 9 and 10 show the results of the model for PCI and b to refractory and labile organic matter, respectively.

Table 7 PCI and b for refractory organic matter

Camp.	PCI ROM gr	PCI ROM fo	PCI ROM ag	PCI ROM ua	PCI ROM bl	PCI ROM wa	b (m)	ROM Load P1 (kg/day)	Error (log)
C1 (aut)	12.9	4.2	7	1.7	14.2	17.9	1.6621	26.0	-8
C2 (win)	1.8	12.1	2	13	5.1	7.1	1.1081	12.0	-7
C3 (spr)	52.2	7	43.9	6.3	47.4	36.9	1.3519	59.0	-8
C4 (sum)	9	8	12.6	8	3.7	4.9	2.5327	99.0	-10
Average	19.0	7.8	16.4	7.3	17.6	16.7	1.6637		
SD	22.6	3.3	18.9	4.7	20.4	14.6	0.6221		

Table 8 PCI and b for labile organic matter

Camp.	PCI LOM gr	PCI LOM fo	PCI LOM ag	PCI LOM ua	PCI LOM bl	PCI LOM wa	b (m)	LOM Load P1 (kg/day)	Error (log)
C1 (aut)	11.8	5.8	10.7	9.2	9.2	7.8	1.7517	38.00	-7
C2 (win)	16.1	1	15.6	1.4	21.9	21.4	1.0747	14.00	-9
C3 (spr)	16.9	1	17.8	4.9	1.9	19.1	4.0365	87.00	-10
C4 (sum)	22	27	212	14	10	162	1.0682	56.00	-10
Average	16.7	8.7	64.0	7.4	10.8	52.6	1.9827		
SD	4.2	12.4	98.7	5.4	8.3	73.2	1.4062		

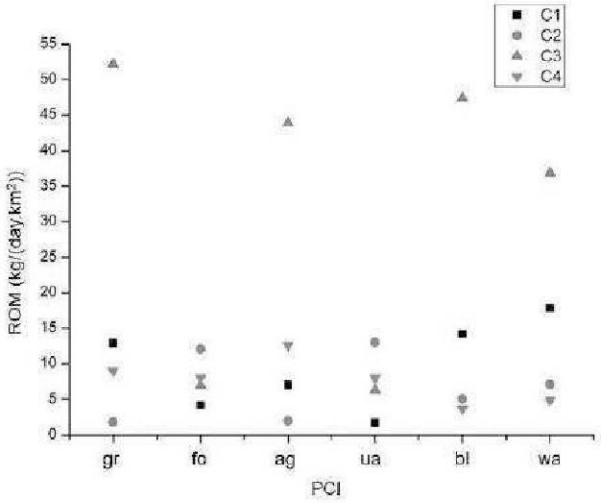


Fig. 9 PCI for refractory organic matter

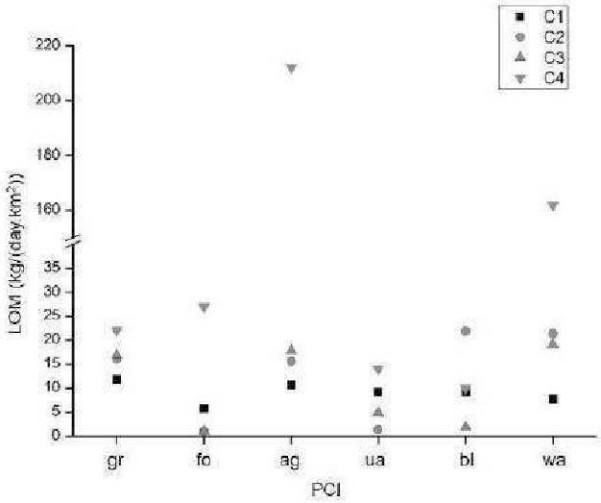


Fig. 10 PCI for labile organic matter

As can be determined, the highest values of PCI ROM were obtained for the coverage of grass (gr), agriculture (ag), bared land (bl) and water (wa) for the spring (C3). This can be explained by the heavy rainfall that occurred a few days before the collection which led to a lot of material being carried to the inside of the river. As this heavy downpour was followed by a period of dry days, the labile organic matter could have been degraded during this period and left the main part of the refractory fraction remaining in the river.

In contrast, the LOM showed high values for the collection conducted in summer (C4) for the forest, agricultural and water coverage. This collection was undertaken in a period of high temperatures which favored the primary production in the lakes of the basin (high PCI wa) as well as the soil, or in other words, in the general areas of vegetation (PCI ra, ar and ag). In addition, soon after the collection, there was a rainfall of about 2 mm which led to this organic material being dragged to the river. The average values both for the LOM, and ROM, were seriously affected by these two events, which is noticeable in Figures 9 and 10 where the other values of PCI show less variation.

About the PCI values for urban areas, a lower variation was found for both the ROM and LOM. This could be expected because there is not much influence of seasonal climatic factors on the organic matter load which is mainly produced by domestic waste. As well as this, the urban influence was not very high because the basin offers a good cover for the treatment of sewage, whether it is collective or individual. Moreover, when dealing with a region that is essentially rural, the dwellings are more scattered and mainly consist of single families and thus have less impact on large urban agglomerations.

When noting the PCI values that were found, it was also determined that the areas of vegetation make a predominantly refractory contribution (the tree vegetation had an average of LOM higher than ROM, although the values of the latter showed greater variability), as well as a bared land, where there was a more rapid loss of macronutrients which tended to lead to sediments that contained a higher proportion of ROM. On the other hand, the lakes make a greater labile contribution or in other words, have aquagenic organic matter which shows greater lability. Thus, the values for urban areas are similar, with a slightly greater proportion of LOM. However, when one thinks of other measurement parameters of organic matter, which is necessary in the case of sewage waste disposal, the BOD generally is 50% of COD value, or put more simply, of total organic matter where about half refers to LOM, which corroborates the values that were found.

Considering this, the PCI values found by the model for the available data are in accordance with the climatic, temperature and rainfall features in the period of the collections and with the already known characteristics of organic matter based on their origin. Thus, it is now necessary to assess the values of the bandwidth b, or simply the way organic matter decays.

In some circumstances, b includes several features that interfere with the kind of degradation and deposition of the pollutants. In this case, the organic matter, which is different for the ROM and LOM, has a greater molecular weight, since the refractory fraction in most situations, only undergoes deposition, whereas the labile fraction is also susceptible to photo- and biodegradation. As can be seen, the b had a greater variability for the LOM, which was expected because apart from the deposition, there is a degradation factor added to this fraction, which is also influenced by a few factors such as insolation, temperature, and the existing bacterial community.

Correlations were applied to determine which parameters influence the b values for both LOM and ROM. The purpose of this was to understand the main influences on the b values among the parameters available for the data collections i.e., the average temperature, and total rainfall for the last three days. Figures 11 and 12 show the correlations found between these parameters and their coefficient of determination (R^2).

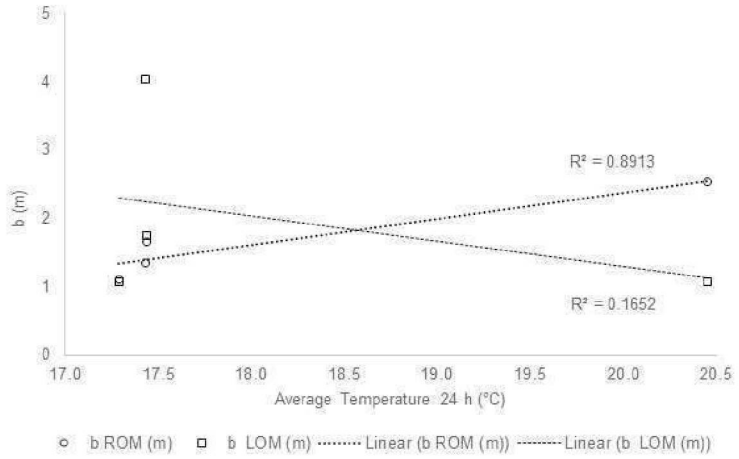


Fig. 11 Correlation between temperature and b value

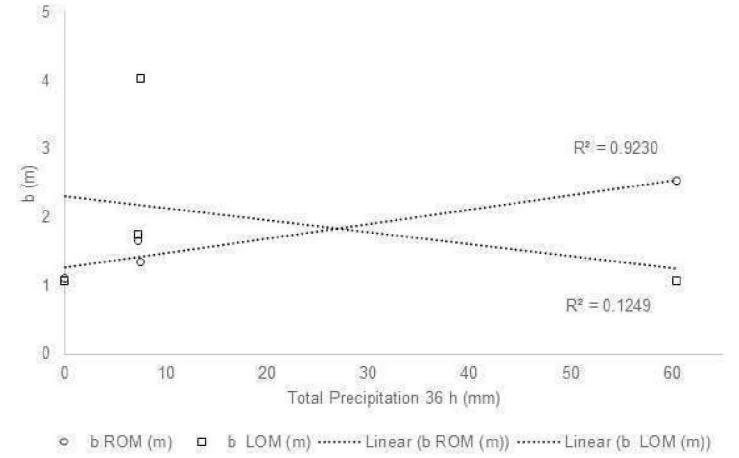


Fig. 12 Correlation between precipitation and b value

As seen, the ROM had a significant positive correlation about temperature and rainfall ($R^2 = 0.8913$ and 0.923, respectively), whereas the LOM had a low negative correlation regarding these parameters ($R^2 = 0.1652$ and 0.1249, respectively). The behavioral pattern of b for the ROM lives up to expectations, since the drag caused by this rainfall compound must be one of the key factors in its deposition along the path, as far as the monitoring points.

This is because the greater the dragging speed, the lower the deposition of material and hence results in a greater bandwidth b. As regards the influence of temperature, this can be better explained because of the close correlation with the rainfall parameter ($R^2 = 0.9939$), since there was no clear direct relationship between the temperature on the collection day and the deposition itself.

In the case of the LOM, it is expected that more factors will be needed to explain the behavioral pattern of b, owing to the greater added complexity and the fact that apart from the deposition, there is no degradation along the trajectory. Moreover, there is no close correlation between the LOM b and any factor such as is the case with ROM. Regarding the parameters analyzed here, both temperature and rainfall, there is a small negative correlation with LOM b ($R^2 = 0.8913$ and 0.923, respectively). This is because the highest temperatures accelerate the process of biodegradation of the ROM, increase its decay and hence reduce the value of b. Regarding rainfall, this exerts a force on the dragging of the ROM along the basin to the inside of the water bodies and causes less interference to the deposition than to the ROM because it has less molecular weight than LOM.

Finally, a fifth collection was conducted on 05/20/2020, during the autumn, to confirm the validity of the model for determining the pollutant load in the river based on the PCI data that was found for the ROM and LOM. Thus, the validation took place in two ways and began by applying the values obtained in the first collection in autumn for a model with a seasonal application and an assessment of the predictive capacity of the load for the monitoring points (P1 and P2). However, the measured data of the values found were also applied and envisaged an application

on a global scale to understand the potential danger of the pollution in the basin, regardless of the season of the year. Table 9 shows the data obtained for the values of PCI and b obtained for autumn and the average values, as well as the errors that were made in each application.

Table 9 Organic matter estimation by LUPC model

PCI Season	Organic Matter	Point	Estimated Load (kg/day)	Measured Load (kg/day)	Error	Average Error
Autumn	Refractory	P1	27.73	46	39.71%	21.52%
		P2	37.16	46	19.22%	
	Labile	P1	41.90	42	0.24%	
		P2	63.59	87	26.90%	
Average	Refractory	P1	49.36	46	7.31%	60.84%
		P2	70.60	46	53.48%	
	Labile	P1	95.59	42	127.59%	
		P2	134.82	87	54.97%	

As can be noted from the data shown, the seasonal application provided a suitable estimate of the organic matter load for the hydrographic basin under study, with an average error rate that was lower than 22%, which is approximately the level of errors that are acceptable to the BOD, for example. Thus, the application of the model can be used as a complementary device or even a substitute for the constant monitoring sessions that incur excessive costs. About the application of the average values, the error was greater and almost 61%. However, the purpose of this application is to assess the potential danger of pollution, with a greater number of errors being acceptable in this case.

Regardless of how it is used, whether in a seasonal or global way, the model has proved to be useful for estimating the organic matter - both labile and refractory - based on the soil cover of the basin under study. Thus, it can be used as an alternative to the well-known conventional monitoring of water quality. As well as this, the model can be used as a tool to assist decision-making because it can be applied in strategic situations that involve integrated planning between urban and rural soil for the management of water resources. This is because after making small alterations in the maps that provide input data for soil cover, situations can be foreseen where new gated communities are established or areas of vegetation are turned into pastureland, for example.

Another possible application of the model is in the idea of improving the locality by taking measures aimed at depollution. such as sewage treatment plants and assessing the difference in the pollutant loads. This should be conducted in accordance with the removal of widespread drainage systems in the region and incorporating a point of waste treatment in the model. As well as this, the model can be easily altered to include other parameters such as nutrients, alternative determination parameters of organic matter, metals, and emerging compounds.

Because of what is examined here, the LUPC model has proved to be applicable for the management of water resources, either by replacing or adding to the monitoring of water quality or as a system that can aid decision-making.

CONCLUSIONS

The study undertaken here sets out a scheme for the LUPC model and its parameters and envisages assessing the dangers of pollution in a river with a soil cover at its hydrographic basin. It also involved a means of separating labile and refractory fractions of organic matter by making use of the $SUVA_{254}$ Index and the aromaticity of the sample. As seen, the model proved to be applicable, and the PCI and b values were defined for different seasons of the year in the hydrographic basin in the study of the organic matter parameters.

In future studies, the LUPC model can be applied to other basins to determine the PCI values found and the factors that affect the value of the bandwidth b, particularly about the labile fraction of the organic matter, as well as applying the model to more monitoring points in other situations such as semi-arid regions.

Regarding the separation of organic matter, it also shows how the equation used for blended patterns of humic and labile substances of a known concentration, can be employed to assess its efficiency. A last point is the application of the model for other parameters of water quality and to define how they can be combined.

REFERENCES

Ahmad, S. R., & Reynolds, D. M. (1999). Monitoring of water quality using fluorescence technique: prospect of on-line process control. *Water Research*, *33*(9), 2069–2074. https://doi.org/10.1016/S0043-1354(98)00435-7

APHA. (2005). *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. *1*, 1–14. https://doi.org/10.2105/AJPH.51.6.940-a

Asming, M. A. A., Ibrahim, A. M., & Abir, I. M. (2022). Processing and classification of landsat and sentinel images for oil palm plantation detection. *Remote Sensing Applications: Society and Environment*, *26*(June 2021), 100747. https://doi.org/10.1016/j.rsase.2022.100747

Bostanmaneshrad, F., Partani, S., Noori, R., Nachtnebel, H. P., Berndtsson, R., & Adamowski, J. F. (2018). Relationship between water quality and macro-scale parameters (land use, erosion, geology, and population density) in the Siminehrood River Basin. *Science of the Total Environment*, *639*, 1588–1600. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.05.244

Carstea, E. M. (2012). Fluorescence Spectroscopy as a Potential Tool for In-Situ Monitoring of Dissolved Organic Matter in Surface Water Systems. In N. Balkis (Ed.), *Water Pollution* (pp. 47–68). InTech. http://cdn.intechopen.com/pdfs/28946/InTech-Fluorescence_spectroscopy_as_a_potential_tool_for_in_situ_monitoring_of_dissolved_organic_matter_in_surface_water_systems.pdf

Carstea, E. M., Ghervase, L., Pavelescu, G., & Iojă, C. I. (2012). Correlation of Dissolved Organic Matter Fluorescence and Several Metals Concentration in a Freshwater System. *Procedia Environmental Sciences*, *14*, 41–48. https://doi.org/10.1016/j.proenv.2012.03.005

Chen, J., Gu, B., LeBoeuf, E. . J., Pan, H., DAI, S., BAOHUA, G., LeBoeuf, E. . J., HONGJUN, P., & DAI, S. (2002). Spectroscopic characterization of the structural and functional properties of natural organic matter fractions , . *Chemosphere*, *48*(2002), 59–68.

de Mesnard, L. (2013). Pollution models and inverse distance weighting: Some critical remarks. *Computers and Geosciences*, *52*, 459–469. https://doi.org/10.1016/j.cageo.2012.11.002

Edzwald, J. K., Becker, C. W., L., W. K., Journal, S., Water, A., Association, W., April, R. T., Edzwald, J. K., Becker, W. C., & Wattier, K. L. (1985). Journal (American Water Works Association),. *J Am Water Works Assoc*, *77*(4), 122–132.

Evans, C. D., Monteith, D. T., & Cooper, D. M. (2005). Long-term increases in surface water dissolved organic carbon: Observations, possible causes and environmental impacts. *Environmental Pollution*, *137*(1), 55–71. https://doi.org/10.1016/j.envpol.2004.12.031

Ferreira, D. B., Mühlenhoff, A. P., & Fernandes, C. V. S. (2018). Modelos de poluição difusa: desafios, estratégias e impacto para a gestão de recursos hídricos. *Revista de Gestão de Água da América Latina*, 15(2018).

Filella, M. (2009). Freshwaters: Which NOM matters? *Environmental Chemistry Letters*, *7*(1), 21–35. https://doi.org/10.1007/s10311-008-0158-x

Froehner, S., & Martins, R. F. (2008). Avaliação da composição química de sedimentos do Rio Barigüi na Região Metropolitana de Curitiba. *Química Nova*, *31*(8), 2020–2026.

Giri, S., & Qiu, Z. (2016). Understanding the relationship of land uses and water quality in Twenty First Century: A review. *Journal of Environmental Management*, *173*, 41–48. https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2016.02.029

Her, N., Amy, G., Sohn, J., & Gunten, U. (2008). UV absorbance ratio index with size exclusion chromatography (URI-SEC) as an NOM property indicator. *Journal of Water Supply: Research and Technology - AQUA*, *57*(1), 35–44. https://doi.org/10.2166/aqua.2008.029

Huang, J., Huang, Y., Pontius, R. G., & Zhang, Z. (2015). Geographically weighted regression to measure spatial variations in correlations between water pollution versus land use in a coastal watershed. *Ocean and Coastal Management*, *103*, 14–24. https://doi.org/10.1016/j.ocecoaman.2014.10.007

Hudson, N., Baker, A., Ward, D., Reynolds, D. M., Brunsdon, C., Carliell-Marquet, C., & Browning, S. (2008). Can fluorescence spectrometry be used as a surrogate for the Biochemical Oxygen Demand (BOD) test in water quality assessment? An example from South West England. *Science of The Total Environment*, *391*(1), 149–158. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2007.10.054

Hur, J., & Kong, D. -S. (2008). Use of Synchronous Fluorescence Spectra To Estimate Biochemical Oxygen Demand (Bod) of Urban Rivers Affected By Treated Sewage. *Environmental Technology*, *29*(4), 435–444. https://doi.org/10.1080/09593330801984472

IBGE – INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA (2012). *Censo Brasileiro de 2010*. Rio de Janeiro: IBGE

INMET – INSTITUTO NACIONAL DE METEOROLOGIA (2022). *Gráficos Anuais de Estações Automáticas*. Curitiba. Available from: https://tempo.inmet.gov.br/GraficosAnuais/A807. Acessed on: Apr 30th, 2022.

INPE – INSTITUTO NACIONAL DE PESQUISAS ESPACIAIS (2020) *Variáveis Ambientais para Modelagem de distribuição de espécies*. AMBDATA. Available from: http://www.dpi.inpe.br/ Ambdata/ unidades_administrativas.php. Acessed on: Feb 09th, 2020.

Jouanneau, S., Recoules, L., Durand, M. J., Boukabache, a., Picot, V., Primault, Y., Lakel, a., Sengelin, M., Barillon, B., & Thouand, G. (2014). Methods for assessing biochemical oxygen demand (BOD): A review. *Water Research*, *49*(1), 62–82. https://doi.org/10.1016/j.watres.2013.10.066

Koh, E. H., Lee, E., & Lee, K. K. (2020). Application of geographically weighted regression models to predict spatial characteristics of nitrate contamination: Implications for an effective groundwater management strategy. *Journal of Environmental Management*, *268*, 110646. https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2020.110646

Kozak, C. (2020). *Non point source pollution assessment based on event driven influence.* (Doctoral Dissertation, Federal University of Parana, Brazil). Federal University of Parana Research Repository. https://www.acervodigital.ufpr.br/handle/1884/70367

Kumar, A., Kanga, S., Taloor, A. K., Singh, S. K., & Đurin, B. (2021). Surface runoff estimation of Sind river basin using integrated SCS-CN and GIS techniques. *HydroResearch*, *4*, 61–74. https://doi.org/10.1016/j.hydres.2021.08.001

Leenheer, J. A., & Croué, J.-P. (2003). Peer reviewed: characterizing aquatic dissolved organic matter. *Environmental Science & Technology*, *37*(1), 18A-26A. https://doi.org/10.1021/es032333c

Li, S., Zhang, J., Guo, E., Zhang, F., Ma, Q., & Mu, G. (2017). Dynamics and ecological risk assessment of chromophoric dissolved organic matter in the Yinma River Watershed: Rivers, reservoirs, and urban waters. *Environmental Research*, *158*(February), 245–254. https://doi.org/10.1016/j.envres.2017.06.020

Mir, A., Piri, J., & Kisi, O. (2017). Spatial monitoring and zoning water quality of Sistan River in the wet and dry years using GIS and geostatistics. *Computers and Electronics in Agriculture*, *135*, 38–50. https://doi.org/10.1016/j.compag.2017.01.022

Mishra, S. K., & Singh, V. P. (1999). Another Look at SCS-CN Method. *Journal of Hydrologic Engineering*, *4*(3), 257–264.

Peuravuori, J., Koivikko, R., & Pihlaja, K. (2002). Characterization , differentiation and classification of aquatic humic matter separated with different sorbents: synchronous scanning fluorescence spectroscopy. *Water Research*, *36*, 4552–4562.

Rimba, A. B., Mohan, G., Chapagain, S. K., Arumansawang, A., Payus, C., Fukushi, K., Husnayaen, Osawa, T., & Avtar, R. (2021). Impact of population growth and land use and land cover (LULC) changes on water quality in tourism-dependent economies using a geographically weighted regression approach. *Environmental Science and Pollution Research*. https://doi.org/10.1007/s11356-020-12285-8

Rostan, J. C., & Cellot, B. (1995). On the use of U V spectrophotometry to assess dissolved organic carbon origin variations in the Upper Rhone River. *Aquatic Sciences*, *57*(1), 70–80.

SNIS – Sistema Nacional de Informação sobre Saneamento (2021). Diagnóstico dos serviços de Água e Esgoto - 2020 Brasília: SNIS.

Trujillo-Jiménez, M. A., Liberoff, A. L., Pessacg, N., Pacheco, C., Díaz, L., & Flaherty, S. (2022). SatRed: New classification land use/land cover model based on multi-spectral satellite images and neural networks applied to a semiarid valley of Patagonia. *Remote Sensing Applications: Society and Environment*, *26*(January). https://doi.org/10.1016/j.rsase.2022.100703

Tu, J., & Xia, Z. G. (2008). Examining spatially varying relationships between land use and water quality using geographically weighted regression I: Model design and evaluation. *Science of the Total Environment*, *407*(1), 358–378. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2008.09.031

USGS – UNITED STATES GEOLOGICAL SURVEY (2020). Earth Explorer. Available from: https://earthexplorer.usgs.gov/. Acessed on: Jan 20th, 2020.

Visco, G., Campanella, L., & Nobili, V. (2005). Organic carbons and TOC in waters: An overview of the international norm for its measurements. *Microchemical Journal*, *79*(1–2), 185–191. https://doi.org/10.1016/j.microc.2004.10.018

Walega, A., Amatya, D. M., Caldwell, P., Marion, D., & Panda, S. (2020). Assessment of storm direct runoff and peak flow rates using improved SCS-CN models for selected forested watersheds in the Southeastern United States. *Journal of Hydrology: Regional Studies*, *27*(August 2019), 100645. https://doi.org/10.1016/j.ejrh.2019.100645

Wang, X., & Zhang, F. (2018). Effects of land use/cover on surface water pollution based on remote sensing and 3D-EEM fluorescence data in the Jinghe Oasis. *Scientific Reports*, *8*(1), 1–13. https://doi.org/10.1038/s41598-018-31265-0

Weishaar, J. L., Fram, M. S., Fujii, R., & Mopper, K. (2003). *Evaluation of Specific Ultraviolet Absorbance as an Indicator of the Chemical Composition and Reactivity of Dissolved Organic Carbon*. 4702–4708. https://doi.org/10.1021/es030360x

Westerhoff, P., & Anning, D. (2000). Concentrations and characteristics of organic carbon in surface water in Arizona: Influence of urbanization. *Journal of Hydrology*, *236*(3–4), 202–222. https://doi.org/10.1016/S0022-1694(00)00292-4

Wilkinson, K. J., Joz-Roland, A., & Buffle, J. (1997). Different roles of pedogenic fulvic acids and aquagenic biopolymers on colloid aggregation and stability in freshwaters. *Limnology and Oceanography*, *42*, 1714–1724. https://doi.org/10.4319/lo.1997.42.8.1714

Wilson, C. O. (2015). Land use/land cover water quality nexus: quantifying anthropogenic influences on surface water quality. *Environmental Monitoring and Assessment*, *187*(7). https://doi.org/10.1007/s10661-015-4666-4

Zhang, Q., Shen, J., & Sun, F. (2021). Spatiotemporal differentiation of coupling coordination degree between economic development and water environment and its influencing factors using GWR in China's province. *Ecological Modelling*, *462*(September), 109794. https://doi.org/10.1016/j.ecolmodel.2021.109794

Zhao, W., Zhu, X., Sun, X., Shu, Y., & Li, Y. (2015). Water quality changes in response to urban expansion: spatially varying relations and determinants. *Environmental Science and Pollution Research*, *22*(21), 16997–17011. https://doi.org/10.1007/s11356-015-4795-x

Zumstein, J., & Buffle, J. (1989). Circulation of pedogenic and aquagenic organic matter in an eutrophic lake. *Water Research*, *23*(2), 229–239. https://doi.org/10.1016/0043-1354(89)90047-X

APÊNDICE D – PROGRAMA CPCS

```
# -*- coding: utf-8 -*-

################################## Pacotes importados
##################################

from math import exp
import numpy as np
import csv
import xlrd

################################## Método da Bisseccao
##################################

''' Metodo da bisseccao para computar o zero de uma funcao'''

def bissecao(f, a, b, TOL, N):
    i = 1
    fa = f(a)
    while (i <= N):
        #iteracao da bissecao
        p = a + (b-a)/2
        fp = f(p)
        #condicao de parada
        if ((fp == 0) or ((b-a)/2 < TOL)):
            return p
        #bissecta o intervalo
        i = i+1
        if (fa * fp > 0):
            a = p
            fa = fp
        else:
            b = p

################################### Gaussiana
###################################

def G(x):
    x = float(x)
    s = 0
    for i in range (len(d)):
        w = exp(-0.5*(d[i]/x)**2)
        s += w * icp[i] * a[i]
    return s

############################## Função para cálculo das Bandas
##############################

GA = lambda x: G(x) - CP2                    #cálculo função Gaussiana
```

```
################################### Dados de Entrada
#################################

arq = xlrd.open_workbook('dados_c1_4-8.xls')  #lendo arquivo de dados

ponto1 = arq.sheet_by_name('p7')              #lendo planilha P7
ponto2 = arq.sheet_by_name('p8')              #lendo planilha P8

a1 = ponto1.col_values(1)     #área feição P7
d1 = ponto1.col_values(9)     #distância centroide-ponto P7

a = ponto2.col_values(1)      #área feição P8
d = ponto2.col_values(9)      #distância centroide-ponto P8

u = 10                #passo

CP4  =     82*u
CP1  =     238*u
CP2  =     511*u


ambe = 0.02340824*u
ETE1 = 3.626404494*u

############################## Definicao das listas de valores
##############################

listraGA = []
listarGA = []
listagGA = []
listseGA = []
listwaGA = []
listsiGA = []
listuaGA = []
listumGA = []
listubGA = []
listindGA = []

listalGA = []
listbGA = []
listCP1GA = []
listerroGA = []

result = []
resultGA = []

icp1 = []
cob1 = []
icp = []
cob = []
```

```
################################## Cálculo Banda e Carga
##################################

icpinfra = 1
icpinfar = 1
icpinfag = 1
icpinfse = 1
icpinfwa = 1
icpinfsi = 1
icpinfua = 1
icpinfum = 710   #limite inferior dos valores de icp
icpinfub = 1
icpinfind = 1
icpinfal = 1

icpsupra = 2
icpsupar = 2
icpsupag = 2
icpsupse = 2
icpsupwa = 2
icpsupsi = 1
icpsupua = 2
icpsupum = 721    #limite superior dos valores de icp
icpsupub = 2
icpsupind = 2
icpsupal = 1

erromax = 1000000

for ra in range(icpinfra, icpsupra+1):                    #cálculo com os valores de icp da
faixa
   for ar in range(icpinfar, icpsupar+1):
      for ag in range(icpinfag, icpsupag+1):
         for se in range(icpinfse, icpsupse+1):
            for wa in range(icpinfwa, icpsupwa+1):
               for si in range(icpinfsi, icpsupsi+1):
                  for ua in range(icpinfua, icpsupua+1):
                     for um in range(icpinfum, icpsupum+1):
                        for ub in range(icpinfub, icpsupub+1):
                           for ind in range(icpinfind, icpsupind+1):
                              for al in range(icpinfal, icpsupal+1):

                                 print(ra, ar, ag, se, wa, si, ua, um, ub, ind, al)

                                 cob1 = ponto1.col_values(0)          #leitura dos icp P1
                                 icp1=[eval(x) for x in cob1]

                                 cob = ponto2.col_values(0)
                                 icp=[eval(x) for x in cob]           #leitura dos icp P2
```

```
                    s = 0
                    for i in range(len(d)):
                        s += icp[i] * a[i]

                    if s > CP2:                    #condicionante que a soma da MO
produzida > diferença de MO entre P8 e P4

                        li = 0.01                  #limite inferior valor da banda
                        ls = 1000000000            #limite inferior valor da banda
                        errmax = 0.0000001         #erro máximo nas iterações
                        it = 1000                  #número máximo de iterações

                        bGA=bissecao(GA,li,ls,errmax,it)

                        s1 = 0
                        for i in range(len(d1)):
                            w = exp(-0.5*(d1[i]/bGA)**2)
                            s1 += w * icp1[i] * a1[i]
                        CP1GA = s1
                        erroGA = abs(CP1GA - CP1)/CP1
                        if erroGA < erromax:
                            listraGA.append(ra)
                            listarGA.append(ar)
                            listagGA.append(ag)
                            listseGA.append(se)
                            listwaGA.append(wa)
                            listsiGA.append(si)
                            listuaGA.append(ua)
                            listumGA.append(um)
                            listubGA.append(ub)
                            listindGA.append(ind)
                            listalGA.append(al)
                            listbGA.append(bGA)
                            listCP1GA.append(CP1GA)
                            listerroGA.append(erroGA)

resultGA.append(listraGA)
resultGA.append(listarGA)
resultGA.append(listagGA)
resultGA.append(listseGA)
resultGA.append(listwaGA)
resultGA.append(listsiGA)
resultGA.append(listuaGA)
resultGA.append(listumGA)
resultGA.append(listubGA)
resultGA.append(listindGA)
resultGA.append(listalGA)
resultGA.append(listbGA)
resultGA.append(listCP1GA)
```

```
resultGA.append(listerroGA)

resultadosGA = np.array(resultGA)            # matriz geral de resultados gaussiana
resultadoGA = np.transpose(resultadosGA)     # transposta da matriz

menorerroGA=min(listerroGA)
indiceGA=listerroGA.index(menorerroGA)

resultado_final = []
resultado_final.append(resultadoGA[indiceGA])

print(resultado_final)

with open('resultado_ec.csv', 'w', newline='') as file:
    mywriter = csv.writer(file, delimiter=',')
    mywriter.writerows(resultado_final)
```

APÊNDICE E – RESULTADOS DOS PARÂMETROS DE QUALIDADE DA ÁGUA

TABELA D1 – DADOS DE QUALIDADE DA ÁGUA ANALISADOS NAS COLETAS (continua)

Coleta	Ponto	*COD*	*MOR*	*MOL*	*DQO*	*DBO5*	*N-NH_4^+*	*N-Org*	*N-NO_2^-*	*N-NO_3^-*	*NT*	*PT*	*P_PO_4^{3-}*	*P_Dis*	*P_Part*	*OD*
C1	CP1	1,79	0,73	1,06	17,14	<LQ	0,018	0,813	0,003	0,841	1,677	0,028	0,016	0,018	0,011	8,43
	CP2	1,91	0,70	1,21	11,31	<LQ	0,034	0,870	0,004	0,806	1,714	0,031	0,014	0,016	0,015	8,27
	CP3	1,87	0,69	1,17	16,53	<LQ	0,049	0,707	0,022	1,063	1,842	0,118	0,020	0,019	0,099	8,31
	CP4	2,02	0,81	1,21	16,63	<LQ	1,561	0,800	0,077	1,252	3,690	0,150	0,121	0,107	0,043	7,5
	CP5	2,89	1,17	1,71	10,31	<LQ	1,306	1,185	0,203	1,561	4,254	0,151	0,130	0,086	0,064	6,28
	CP6	2,97	1,27	1,70	5,06	<LQ	1,053	0,949	0,224	1,657	3,883	0,137	0,119	0,080	0,057	6,52
	CP7	2,89	1,00	1,89	18,08	22	1,320	2,414	0,248	1,618	5,600	0,145	0,027	0,091	0,053	7,07
	CP8	6,20	2,17	4,03	37,88	18	8,386	4,612	0,210	1,761	14,969	0,641	0,444	0,425	0,216	6,68
	CP9	4,39	2,36	2,03	10,38	6	5,769	4,278	0,224	1,457	11,729	0,345	0,228	0,209	0,136	4,13
	CP10	17,82	12,85	4,97	62,46	12	6,560	4,657	0,167	0,763	12,146	0,479	0,051	0,069	0,410	5,32
	CP11	9,33	5,24	4,09	54,54	16	13,039	5,877	0,146	0,667	19,729	0,980	0,636	0,644	0,336	1,98
	CP12	9,21	5,04	4,17	42,88	12	10,489	5,098	0,131	0,544	16,260	0,755	0,511	0,496	0,259	1,88
C2	CP1	1,62	0,75	0,87	<LQ	<LQ	0,07	0,185	0,002	1,03	1,29	0,03	0,01	0,02	0,00	8,59
	CP2	1,61	1,08	0,53	<LQ	<LQ	0,09	0,016	0,006	1,01	1,12	0,05	0,02	0,02	0,03	8,36
	CP3	1,17	0,80	0,37	<LQ	<LQ	0,18	0,076	0,037	1,26	1,55	0,06	0,02	0,04	0,02	8,38
	CP4	2,45	1,01	1,44	<LQ	<LQ	3,45	*	0,172	1,21	3,77	0,35	0,39	0,26	0,09	6,94
	CP5	3,42	1,51	1,90	<LQ	<LQ	4,25	0,387	0,241	1,6	6,48	0,38	0,2	0,2	0,18	5,53
	CP6	2,77	1,38	1,39	6,71	<LQ	3,16	*	0,294	2,52	5,44	0,3	0,13	0,23	0,06	5,38
	CP7	3,91	1,44	2,47	8,5	7	3,15	*	0,309	1,92	4,81	0,31	0,17	0,13	0,18	6,09
	CP8	12,79	5,74	7,05	49,93	32	16,17	*	0,239	1,66	17,47	0,86	0,55	0,67	0,19	5,73
	CP9	6,70	2,98	3,72	19,21	6	13,12	*	0,202	0,91	13,35	0,54	0,32	0,36	0,18	3,42
	CP10	18,73	12,38	6,35	68,94	10	15,36	*	0,106	0,22	15,34	0,55	0,18	0,32	0,22	3,57
	CP11	10,73	5,26	5,47	46,13	16	20,2	*	0,12	0,53	20,22	1,42	1,05	1,21	0,21	2,67
	CP12	11,53	6,54	4,99	9,56	12	19,43	*	0,078	0,21	16,17	1,4	1,01	1,21	0,19	2,13
C3	CP1	5,37	2,16	3,21	< LQ	<LQ	0,066	0,386	0,002	0,693	1,147	0,021	0,024	0,012	0,01	8,13
	CP2	4,77	1,83	2,93	10,12	2	0,104	0,581	0,004	0,672	1,360	0,081	0,021	0,011	0,07	7,92
	CP3	3,44	1,96	1,47	4,82	4	0,322	0,886	0,062	0,746	2,017	0,160	0,028	0,021	0,14	7,7
	CP4	4,01	2,03	1,98	2,47	8	2,033	0,313	0,175	1,150	3,670	0,220	0,125	0,127	0,09	6,24
	CP5	4,23	2,12	2,11	19,53	11	2,424	0,733	0,239	1,603	4,999	0,331	0,100	0,114	0,22	5,08
	CP6	4,81	2,27	2,55	9,82	7	2,082	0,134	0,260	1,949	4,424	0,188	0,067	0,077	0,11	5,23
	CP7	6,88	2,82	4,06	13,35	16	2,062	0,260	0,299	1,792	4,413	0,268	0,090	0,085	0,18	5,57

Nota: unidade dos parâmetros mg/L

TABELA D1 – DADOS DE QUALIDADE DA ÁGUA ANALISADOS NAS COLETAS (continuação)

Coleta	Ponto	*COD*	*MOR*	*MOL*	*DQO*	*DBO5*	*N-NH_4^+*	*N-Org*	*N-NO_2^-*	*N-NO_3^-*	*NT*	*PT*	*P_PO_4^{3-}*	*P_Dis*	*P_Part*	*OD*
C3	CP8	8,93	3,32	5,61	57,27	26	9,892	1,555	0,235	1,141	12,824	0,670	0,171	0,171	0,50	5,62
	CP9	25,53	5,46	20,07	43,16	21	8,796	0,441	0,256	0,933	10,426	0,520	0,189	0,176	0,34	3,8
	CP10	26,25	17,29	8,96	63,16	*	9,588	0,218	0,159	0,687	10,651	0,357	0,019	0,028	0,33	3,65
	CP11	11,59	6,79	4,80	25,12	7	13,902	0,379	0,150	0,544	14,974	0,907	0,452	0,556	0,35	6,86
	CP12	11,50	6,18	5,32	12,57	6	14,432	-0,291	0,130	0,433	14,704	0,905	0,401	0,473	0,43	1,97
C4	CP1	4,26	2,71	1,55	12,86	<LQ	0,017	0,390	0,004	0,520	0,931	0,065	0,022	0,017	0,05	7,94
	CP2	4,11	3,02	1,09	21,33	9	0,042	0,141	0,007	0,582	0,771	0,084	0,022	0,020	0,06	7,88
	CP3	4,03	2,66	1,37	20,69	8	0,045	0,144	0,017	0,624	0,830	0,189	0,016	0,021	0,17	7,85
	CP4	4,36	2,75	1,61	9,28	13	1,263	0,099	0,097	1,159	2,617	0,256	0,066	0,160	0,10	7,35
	CP5	4,37	2,52	1,85	21,44	15	0,933	0,135	0,174	1,389	2,631	0,314	0,052	0,116	0,20	6,92
	CP6	4,29	2,07	2,22	23,00	16	0,774	0,251	0,192	1,556	2,773	0,297	0,037	0,045	0,25	6,9
	CP7	5,81	2,46	3,36	30,92	12	1,494	0,392	0,234	1,474	3,595	0,361	0,048	0,097	0,26	7,21
	CP8	6,86	2,74	4,11	27,75	13	5,475	1,438	0,191	1,349	8,453	0,371	0,091	0,160	0,21	6,94
	CP9	25,36	5,11	20,25	100,61	24	3,917	2,176	0,231	1,231	7,555	0,267	0,025	0,032	0,23	5,29
	CP10	11,50	7,09	4,41	55,53	7	2,433	5,894	0,265	1,429	10,021	0,306	0,038	0,073	0,23	6,34
	CP11	8,05	4,02	4,03	56,97	7	6,781	3,383	0,160	0,984	11,309	0,537	0,153	0,257	0,28	5,19
	CP12	7,77	3,83	3,94	51,11	7	6,408	2,586	0,156	0,918	10,069	0,556	0,184	0,358	0,20	5,19
C5	CP1	3,25	1,70	1,55	13,83	<LQ	0,033	0,738	0,004	0,304	1,080	0,080	0,020	0,067	0,01	8,11
	CP2	3,60	1,25	2,36	25,33	<LQ	0,048	0,645	0,007	0,304	1,003	0,069	0,029	0,057	0,01	8,06
	CP3	2,87	0,96	1,91	12,17	<LQ	0,103	0,988	0,042	0,234	1,368	0,133	0,040	0,045	0,09	8,01
	CP4	3,97	1,29	2,68	19,72	4	2,247	0,994	0,259	0,326	3,827	0,322	0,208	0,294	0,03	7,7
	CP5	4,03	1,73	2,29	17,64	<LQ	3,303	1,052	0,340	0,521	5,216	0,385	0,228	0,241	0,14	7,31
	CP6	4,51	1,66	2,85	24,28	<LQ	3,590	0,296	0,350	1,131	5,366	0,295	0,182	0,177	0,12	7,04
	CP7	8,05	2,35	5,70	24,11	18	3,141	0,325	0,347	0,827	4,638	0,263	0,187	0,173	0,09	7,14
	CP8	11,22	3,19	8,03	22,78	23	13,016	1,096	0,240	0,225	14,577	0,518	0,296	0,296	0,22	7,06
	CP9	8,10	2,81	5,29	28,44	12	9,984	0,430	0,197	0,148	10,759	0,425	0,286	0,331	0,09	5,34
	CP10	22,30	13,55	8,75	43,85	10	10,763	1,510	0,112	0,049	12,433	0,528	0,285	0,378	0,15	6,43
	CP11	13,41	5,79	7,62	42,46	14	16,701	2,008	0,053	0,033	18,796	1,080	0,797	1,020	0,06	5,76
	CP12	13,55	5,82	7,73	40,46	40	19,318	3,346	0,023	0,025	22,713	1,079	0,879	0,955	0,12	5,22

Nota: unidade dos parâmetros mg/L

APÊNDICE F – ARTIGO XXIII SBRH
UTILIZAÇÃO DA ESPECTROSCOPIA DE FLUORESCÊNCIA PARA QUANTIFICAÇÃO DE MATÉRIA ORGÂNICA EM RIOS

XXIII SIMPÓSIO BRASILEIRO DE RECURSOS HIDRÍCOS

UTILIZAÇÃO DA ESPECTROSCOPIA DE FLUORESCÊNCIA PARA QUANTIFICAÇÃO DE MATÉRIA ORGÂNICA EM RIOS

Juliana Leithold [1]; Caroline Kozak[1]; Cristóvão Vicente Scapulatempo Fernandes[1]; Heloise Garcia Knapik [1]&; Júlio César Rodrigues de Azevedo [2]

RESUMO – A matéria orgânica (MO) tem papel fundamental na manutenção dos sistemas aquáticos. Porém, as atividades antrópicas alteram o equilíbrio a partir do despejo de efluentes, tratados ou não. O monitoramento da qualidade da água inclui medidas quantitativas de MO, como Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO) e Demanda Química de Oxigênio (DQO). Entretanto, tais parâmetros possuem diversas limitações, incluindo alto tempo de análise e resíduos perigosos. A busca por métodos de quantificação mais efetivos e baratos estão em constante estudo, como o caso de modelos de predição de DBO e DQO através da espectroscopia de fluorescência. O objetivo do presente estudo foi de encontrar um possível modelo de estimação dos referidos parâmetros através da correlação com as intensidades de fluorescência das bandas das Matrizes de Excitação-Emissão para 59 amostras coletadas nas Bacias do Alto e Médio Iguaçu, Paraná. Foram encontradas correlações lineares moderadas entre DBO e Banda T2 (r=0,5060) e DQO e Banda B (r=0,6322). Os modelos potenciais obtidos, apesar de apresentar melhor correlação que os lineares, ainda não apresentaram um bom ajuste em relação aos parâmetros (R^2~0,4), indicando a necessidade de maiores estudos para buscar formas de utilizar a fluorescência como forma de avaliação quantitativa da MO aquática.

ABSTRACT– Organic matter (OM) plays a role in the maintenance of aquatic systems. However, the anthropic activities alter the equilibrium from the effluent discharge, treated or untreated. Monitoring of water quality includes quantitative measures of OM, such as Biochemical Oxygen Demand (BOD) and Chemical Oxygen Demand (COD). However, such parameters have several limitations, including high analysis time and hazardous waste. The search for more efficient and cheaper quantification methods is in constant study, as in the case of BOD and COD prediction models through fluorescence spectroscopy. The objective of the present study was to find a possible model of estimation of these parameters through correlation with the fluorescence intensities of the Excitation-Emission Matrices (EEM) peaks for 59 samples collected in the Upper and Middle Iguaçu Basins, Paraná. Moderate linear correlations were found between BOD and peak T2 (r = 0.5060) and COD and peak B (r = 0.6322). The potential models obtained, although presenting a better correlation than linear ones, still did not present a good adjustment in relation to the parameters (R^2 ~ 0.4), indicating the need for further studies to find ways to use fluorescence as a quantitative evaluation of aquatic OM.

Palavras-Chave – Poluição aquática; demanda bioquímica de oxigênio; demanda química de oxigênio.

1) Universidade Federal do Paraná - UFPR, Departamento de Hidráulica e Saneamento (41)3361-3142 e-mail autora principal: juleithold@gmail.com
2) Universidade Tecnológica Federal do Paraná - UTFPR Departamento de Química e Biologia (41) 3279-6852

INTRODUÇÃO

A matéria orgânica (MO) possui papel fundamental na manutenção da vida aquática, por ser a base da cadeia alimentar e, também, pela sua participação em diversos processos naturais, como na disponibilidade e transporte de nutrientes, atenuação da penetração de luz solar, entre outros (Chen. *et al.*, 2002).

A MO é composta por uma complexa mistura de substâncias, sendo que sua composição e degradabilidade são funções principalmente de sua origem. Aquela originada no interior do sistema aquático por atividade algal, microbiana, etc, denominada aquagênica ou autóctone, possui maior labilidade, sendo constituída em grande parte por compostos nitrogenados, carboidratos, lipídeos, vitaminas e enzimas, enquanto que aquela de origem terrestre e carreada pela ação de chuvas, atividades geológicas, entre outras para os corpos hídricos, denominada pedogênica ou alóctone, possui maior refratabilidade por ser constituída principalmente por substâncias húmicas, que são de difícil degradação (Chen. *et al.*, 2002 Carstea, 2012).

No entanto, as atividades antrópicas exercem grande influência sobre a MO aquática, devido, por exemplo, ao despejo de efluentes domésticos e industriais, tratados ou não, sendo majoritariamente biodegradável e composta por lipídeos, carboidratos, proteínas e surfactantes (MO alóctone antrópica) (Pouet *et al.*, 2007). Assim, a MO alóctone antrópica possui características em comum à aquagênica, como maior presença de compostos lábeis.

Devido à complexidade da MO aquática muitas são as formas de análise e quantificação, com resultados que possuem forte dependência da sua origem e da forma de preparação das amostras. Entretanto, mesmo com as dificuldade de caracterização, a sua quantificação é essencial para o monitoramento da qualidade de recursos hídricos, a proposição de planos de despoluição hídrica, entre outros (Filella, 2009).

Para tanto, alguns métodos mundialmente utilizados para a quantificação da MO aquática são a Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO), a Demanda Química de Oxigênio (DQO) e as frações do carbono orgânico, Carbono Orgânico Total (COT), Particulado (COP) e Dissolvido (COD). A DBO e a DQO são medidas indiretas da MO, pois avaliam o oxigênio consumido por microrganismos ou oxidantes, respectivamente, durante um determinado período de tempo a uma temperatura controlada (Kumar e Kumar, 2005). A DBO é amplamente utilizada no monitoramento da qualidade das águas naturais e avaliação da eficiência das estações de tratamento de esgoto (ETEs) (Jouanneau *et al.*, 2014). Porém, devido à baixa precisão da análise, a variação dos resultados é permissível em até 20%, e seu alto tempo de análise (5 dias), além de outras fragilidades do método, tornam a DBO um método ineficaz para a avaliação de baixas concentrações de MO aquática e para a tomada de ações emergenciais (Comber *et al.*, 1996; Kumar e Kumar, 2005; Jouanneau *et al.*, 2014).

A DQO é uma análise mais rápida, em torno de 2 horas e quantifica, além da MO biodegradável, substâncias húmicas (Thomas e Theraulaz, 2007). No entanto, alguns compostos orgânicos refratários, como hidrocarbonetos halogenados, não são completamente oxidados. Desta forma, a DQO pode não ser adequada na avaliação de determinados tipos de amostras (Hu e Grasso, 2005). Ainda, a análise de DQO gera um resíduo perigoso, com cromo hexavalente e sais de mercúrio, que necessita de descarte adequado e controlado, aumentando o custo financeiro e ambiental de sua aplicação (APHA, 1999).

Quanto às frações do Carbono Orgânico, o COT é dividido em duas frações, o COD, que é a parcela não retida por uma membrana de determinada porosidade (em geral 0,45 μm), e o COP, a parcela particulada retida pela membrana. São medidas diretas dos átomos de carbono orgânico presentes em uma amostra, obtidos através da quebra das moléculas de MO por altas temperaturas ou oxidação aliada à radiação (calor ou ultravioleta) (APHA, 1999; Visco *et al.*, 2005). Apesar de ser um parâmetro muito relevante na determinação de poluição por MO, não fornece informações sobre o tipo de MO presente, como sua labilidade e consequente potencial de interferência na qualidade das águas (consumo de oxigênio) (APHA, 1999; Thomas e Theraulaz, 2007).

Além dos métodos tradicionais já citados, há outras formas de caracterização da MO em ascensão, entre eles os métodos óticos, como a espectroscopia de fluorescência. Tal método consiste em se excitar as moléculas de MO presentes em uma amostra de água em um determinado comprimento de onda (λ_{Ex}) (na faixa do ultravioleta-visível) e avaliar a intensidade de emissão destas moléculas em uma faixa de comprimentos de onda (λ_{Em}). As principais formas utilizadas são o espectro de emissão, sincronizado e 3D (Souza Sierra *et al*, 1995; Carstea, 2012).

Não é novidade o uso da espectroscopia de fluorescência na identificação de poluição orgânica e na caracterização da MO aquática. Os primeiros estudos neste sentido datam da década de 1940 (Mclean e Speas, 1946), com intensificação na análise deste método a partir da década de 1980 (Buffle *et al.*, 1982; Senesi *et al.*,1989). Alguns autores têm buscado quantificar, ou ao menos correlacionar, a MO com uso dos espectros de fluorescência, principalmente visando estimar os parâmetros convencionais.

Neste sentido, Smart *et al.* (1976) buscaram predizer a concentração do COT a partir do espectro de emissão em uma excitação de 365 nm para monitoramento contínuo de águas superficiais. A partir disso, outros estudos buscaram tais relações em águas naturais (Comber *et al.*, 1996; Hudson *et al.*, 2008; Hur e Kong, 2008; Khamis *et al.*, 2015; Zhao *et al.*, 2016; Wang *et al.*, 2017); em estações de tratamento de esgoto (ETEs) (Hudson *et al.*, 2008; Hur *et al.*, 2011; Zhao *et al.*, 2016; Ignatev e Tuhkanen, 2019); em estações de tratamento de água (ETAs) (Yang *et al.*, 2014); e em amostras preparadas com padrões de MO (Brehm *et al.*, 2015).

No estudo de Hudson *et al.* (2008) ficou demonstrado que as intensidades das bandas T1 e T2 tem forte correlação com a DBO (r= 0,906 e r= 0,848, respectivamente), enquanto o COT se correlaciona com as bandas A e C (r=0,870 e r=0,802, respectivamente).

Hur e Kong (2008) utilizaram-se do espectro sincronizado para estimar a DBO, variando quatro pré-tratamentos e cinco diferentes formas de avaliação do espectro para amostras de uma bacia urbana de 662 km^2. A melhor abordagem encontrada foi a utilização do pico em 283 nm com filtração em membranas de fibra de vidro e ajuste do pH para 3 (r=0,900).

Khamis *et al.* (2015) buscaram uma forma de quantificar *in situ* a DBO e o COD utilizando um sensor de fluorescência baseado em múltiplos comprimentos de onda, que avaliam as bandas T (semelhante a triptofano) e C (semelhante a substâncias húmicas), considerando interferências causadas por diferenças de temperatura e turbidez, em uma pequena bacia hidrográfica (27,9 km^2). Ao fim, um modelo que considera a banda T, no qual se compensam a temperatura e a turbidez, obteve uma boa correlação com a DBO (R^2 = 0,95).

Como visto, a utilização da fluorescência tem se mostrado uma relevante ferramenta na quantificação de MO, principalmente pela rapidez de seus resultados e seu baixo custo de análise. No entanto, poucos estudos foram realizados com amostras de rios, ou em bacias com grandes áreas ou diversificados usos de solo. Desta forma, o objetivo deste estudo é avaliar a correlação entre as intensidades das bandas da matriz de fluorescência com as concentrações de DBO e DQO, em uma bacia hidrográfica de grande extensão e com variados usos e ocupação do solo, visando à utilização desta técnica como avaliação quantitativa da MO aquática.

MATERIAIS E MÉTODOS

Área de Estudo

Para avaliar a aplicação da fluorescência como método quantitativo de MO, foram coletadas amostras na bacia do Rio Iguaçu, no Paraná. O Rio Iguaçu tem sua nascente da conjunção dos rios Atuba e Iraí, na Região Metropolitana de Curitiba (RMC) local fortemente antropizado, percorrendo aproximadamente 1320 km, geralmente na direção de leste para oeste, até desaguar no Rio Paraná (SEMA, 2013). Sua bacia hidrográfica possui uma área total de 65.893 km^2, sendo aproximadamente 54.820 km^2 no estado do Paraná, e uma população de 4.817.282 habitantes, sendo mais de 86% da população residente em área urbana (SEMA, 2013).

De acordo com a Resolução 49/2006 do Conselho Estadual de Recursos Hídricos do Paraná, a Bacia está dividida em três Unidades Hidrográficas: Alto, Médio e Baixo Iguaçu. O uso e ocupação do solo das Bacias do Alto e Médio Iguaçu estão representadas na Figura 1.

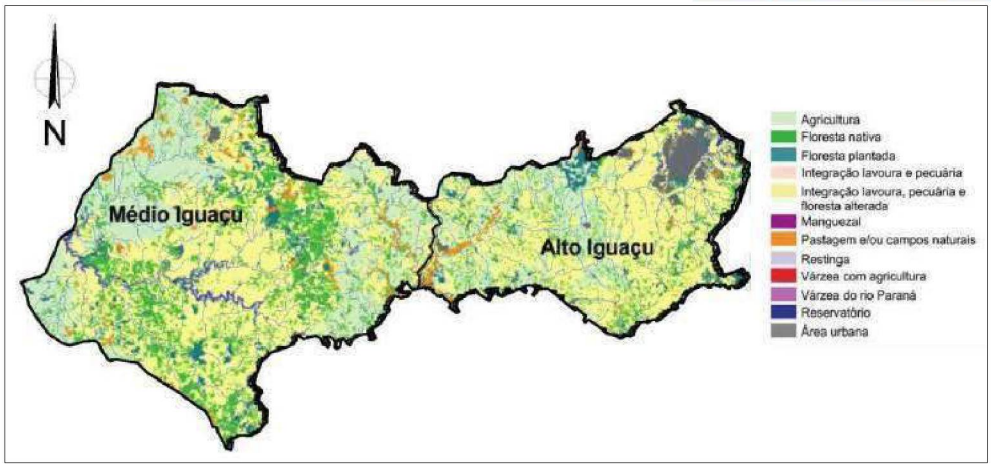


Figura 1 - Uso e ocupação do solo nas bacias do Alto e Médio Iguaçu. Fonte: Leithold *et al.*, 2017

Neste estudo foram coletadas amostras em 22 pontos na bacia do Alto Iguaçu, incluindo 13 em afluentes da margem direita do rio principal (região da RMC), Rios Palmital, Atuba, Belém e Barigui, e um ponto de controle na bacia do Médio Iguaçu, no rio principal, local com menor ocupação urbana e maior vazão, totalizando uma área de estudo de 24.500 km^2, conforme Figura 2.

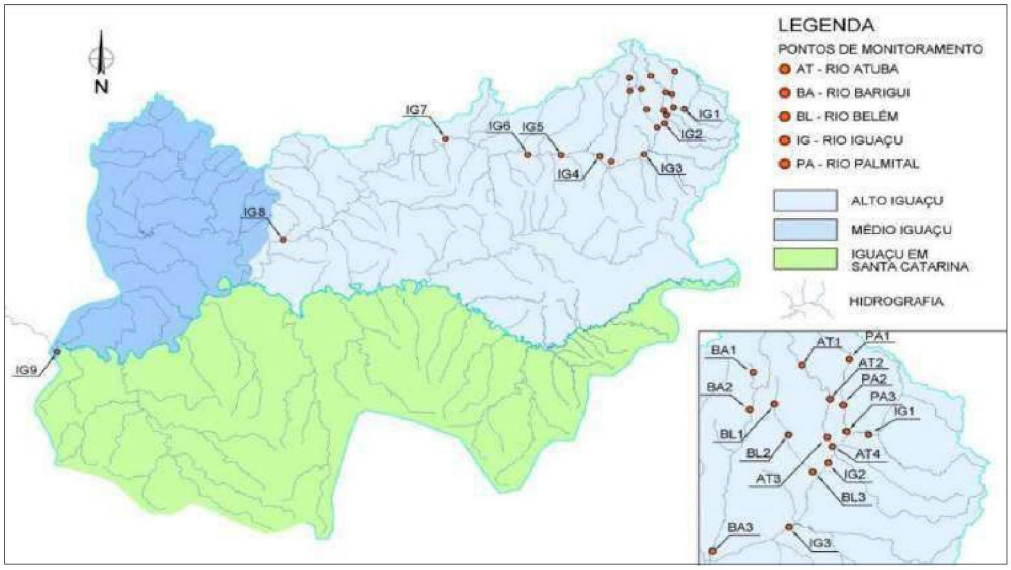


Figura 2 – Pontos de amostragem. Fonte: Leithold, 2017

Para o presente estudo, foram utilizadas 59 amostras de 23 pontos de coleta, em três campanhas realizadas em 2016 (14/03, 06/06 e 21/11). Os parâmetros avaliados foram DBO, DQO, COD e espectroscopias de absorbância e fluorescência na região do ultravioleta-visível.

Metodologia

A DBO foi mensurada pelo método Respirométrico com o uso do equipamento OxiTop® da WTW (Jouanneau *et al.*, 2014). A DQO foi determinada pelo método do refluxo fechado-colorimétrico, conforme especificações do método 5220 D do Standard Methods (APHA, 1999). O

COD foi determinado pelo método de combustão a altas temperaturas (680ºC) em TOC V-CPH da Shimadzu (Leithold, 2017). A espectroscopia de fluorescência foi obtida em Espectrofotômetro de Fluorescência Varian, modelo Cary Eclipse. A varredura 3D foi realizada em velocidade de 3.000 nm min^{-1}, com fenda de 5 nm tanto para excitação quanto de emissão, variando o comprimento de onda de excitação de 200 a 600 nm, com intervalo de 10 nm, e o de emissão de 200 a 600 nm com intervalo de 5 nm. A voltagem utilizada foi de 900 V (Leithold, 2017).

A correção do filtro interno foi realizada como descrito em McKnight *et al.* (2001), com base no espectro de absorbância das amostras, sendo os dados normalizados em seguida em Unidades Raman (r.u.). O espectro de absorbância foi obtido em Espectrofotômetro de Absorbância no UV-Visível Varian. Água ultrapura foi utilizada como branco e as leituras foram realizadas em cubeta de quartzo com 1 cm de caminho ótico.

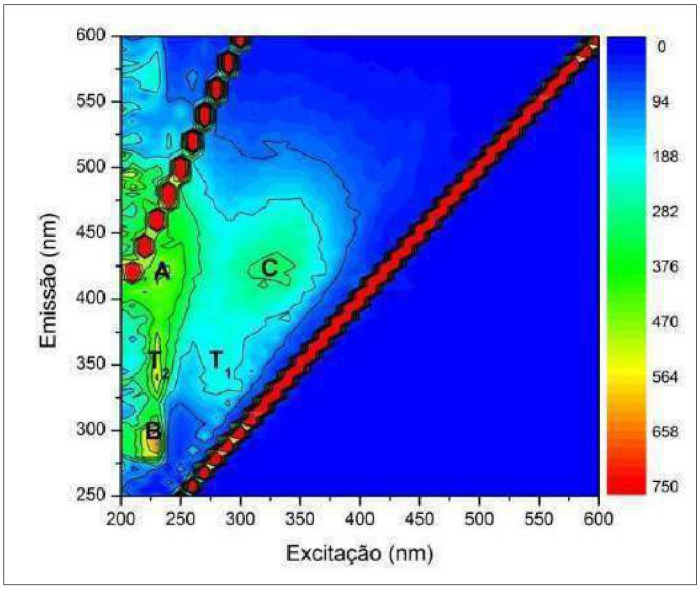


Figura 3 – Bandas da MEEs conforme Coble (1996) e Carstea (2012). Fonte: Leithold, 2017

As matrizes de excitação-emissão (MEE) foram analisadas conforme metodologia proposta por Coble (1996) e revisada por Carstea (2012), a partir da implementação de rotina em Python, FEEMC 2.0 (Kozak et al., 2017), na qual foram obtidas as intensidades máximas das bandas: **A** (λ_{Ex}=230 nm/λ_{Em}=400-500 nm) e **C** (λ_{Ex}=300 a 350 nm/λ_{Em}=400 a 500 nm), que indicam presença de substâncias húmicas, **T_1** (λ_{Ex}=290 nm/λ_{Em}=350 nm) e **T_2** (λ_{Ex}=230 nm/λ_{Em}=350 nm) de triptofano e **B** (λ_{Ex}=230 a 275 nm/λ_{Em}=310 nm) de tirosina, conforme Figura 3.

As intensidades encontradas foram então correlacionas linearmente com os valores de DBO e DQO de cada ponto/campanha, sendo que para as maiores correlações entre parâmetro e banda foram, então, testadas diferentes linhas de tendência (linear, logarítmica, exponencial, polinomial e potencial) buscando uma equação capaz de predizer os parâmetros de DBO e DQO.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os dados de concentração de DBO e DQO, além das intensidades de fluorescência das 59 amostras analisadas estão apresentados na Figura 4.

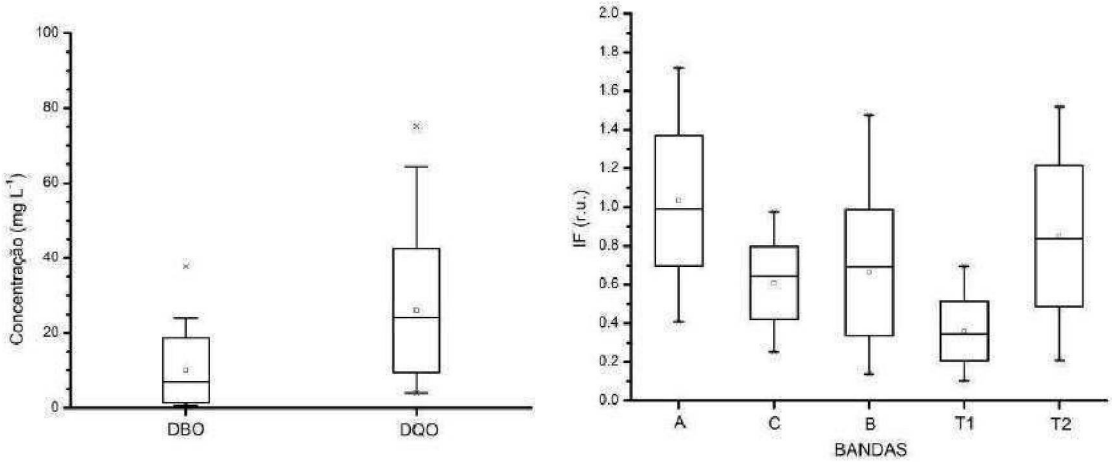


Figura 4 – Gráficos Box-Plot com os resultados das amostras utilizadas (n=59)

A partir dos dados obtidos, foram obtidas as correlações lineares de Pearson (r) entre todas as séries de dados para avaliar quais as bandas mais prováveis de predizer as concentrações de DBO e DQO, verificando-se que a banda B teria a melhor correlação com a DQO (r=0,6322), enquanto as bandas T2 (r=0,5060) e B (r=0,5325) teriam melhor correlação com a DBO.

Em seguida, foram plotados os valores das bandas B e T2 *versus* DBO e B *versus* DQO ajustando-se linhas de tendência linear, logarítmica, exponencial, polinomial e potencial, verificando qual o melhor ajuste aos dados. Os valores do coeficiente de determinação (R^2) variaram de 0,2512 para DBO para ajuste exponencial com a Banda T2 a 0,3916 para ajuste potencial e Banda T2. No caso da DQO o melhor R^2 foi de 0,4246 para o ajuste potencial com a Banda B, e o pior foi de 0,3364 para o ajuste exponencial. Assim, os melhores ajustes encontram-se na Figura 5.

Um primeiro ponto a se destacar é que equação potencial obteve melhor ajuste tanto para a estimativa da DBO ($y = 0{,}4055x^{0{,}327}$), quanto para a DQO ($y = 0{,}0952x^{0{,}585}$), sendo que muitos estudos tendem a buscar correlações lineares entre os parâmetros. No entanto, os modelos encontrados não demonstraram uma boa previsão da DBO e DQO mesmo ocorrendo uma correlação moderada entre os dados tradicionais e as intensidades das bandas de fluorescência analisadas (r~0,5-0,6). Assim, a baixa acurácia do modelo pode ser devido ao tamanho da bacia utilizada e sua grande variação de usos do solo e potencial poluidor.

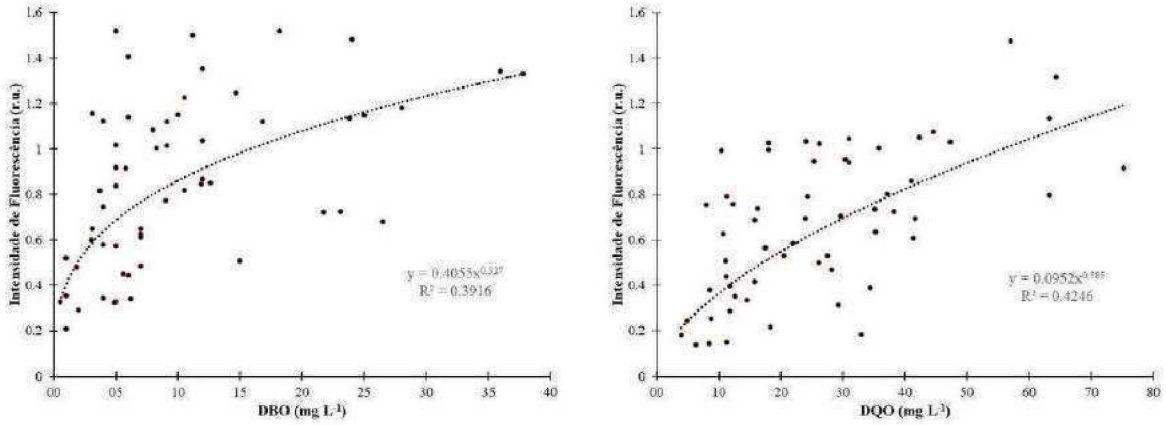


Figura 5 – Linhas de tendência potencial para os dados de DBO x Banda T2 e DQO x Banda B (n=59)

Ainda, por se tratarem de cinco rios estudados, além da grande variação nos valores de DBO e DQO, as características naturais das amostras podem ser muito diferentes, podendo ser necessários pré-tratamentos ou diferentes formas de avaliação das bandas de acordo com o tipo de amostra, como realizado em Hur e Kong (2008).

Outro ponto a se considerar é que as MEEs são potenciais ferramentas de análise das frações lábil e refratária da MO aquática de forma qualitativa. Porém, ao utilizá-las de forma quantitativa, geralmente, busca-se a correlação entre a fluorescência e os parâmetros tradicionais, como DBO, DQO e COT (Hudson *et al.*, 2008; Hur e Kong, 2008; Khamis *et al.*, 2015). Desta forma, a proposição de novos parâmetros quantitativos de MO também podem ser estudados a fim de utilizar a fluorescência de forma a obter resultados mais precisos de qualidade da água, promovendo um monitoramento ambiental de qualidade.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

O uso da espectroscopia de fluorescência demonstra grande potencial na estimativa das frações lábil e refratária da MO, tendo sido encontrados bons resultados de correlação com parâmetros tradicionais em por diversos autores.

Em relação aos resultados encontrados no presente estudo, sugere-se que análises futuras sejam realizadas em bacias hidrográficas menores, com maior controle das características das amostras. Outro ponto a ser avaliado é a forma de correlacionar os parâmetros, visto que para os presentes dados o melhor ajuste foi obtido a partir de uma equação potencial. Assim, correlações não-lineares e múltiplas podem ser opções para encontrar melhores resultados.

Ainda, a busca por novos parâmetros quantitativos da MO, que substituam ou complementem os já utilizados, pode garantir um menor custo, maior agilidade e precisão nos dados de monitoramento de qualidade da água, contribuindo com as políticas de gestão e despoluição hídrica.

AGRADECIMENTOS

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001, e do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq).

REFERÊNCIAS

APHA; WATER ENVIRONMENT FEDERATION; AMERICAN WATER WORKS ASSOCIATION. (1999) *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater.* Part 4000 Inorganic Nonmetallic Constituents, 733p.

BREHM, F. D. A., DE AZEVEDO, J. C. R., DA COSTA PEREIRA, J., BURROWS, H. D. (2015). *Direct estimation of dissolved organic carbon using synchronous fluorescence and independent component analysis (ICA): advantages of a multivariate calibration.* Environmental monitoring and assessment, *187*(11), 703.

BUFFLE, J.; DELADOEY, P.; ZUMSTEIN, J.; HAERDI, W. (1982) *Analysis and characterization of natural organic matters in freshwaters.* Aquatic Sciences - Research Across Boundaries, 44 (2), p. 325–362.

CARSTEA, E. (2012). *Fluorescence Spectroscopy as a Potential Tool for in-situ Monitoring of Dissolved Organic Matter in Surface Water Systems.* Water Pollution. p. 3–68.

CHEN.J.; GU, B.; LEBOEUF, E. J.; PAN, H.; DAI, S. (2002) *Spectroscopic characterization of the structural and functional properties of natural organic matter fractions*. Chemosphere, 48 (1), p. 59–68.

COBLE, P. G. (1996). *Characterization of marine and terrestrial DOM in seawater using excitation-emission matrix spectroscopy*. Marine Chemistry, 51 (4), p. 325–346.

COMBER, S. D. W.; GARDNER, M. J.; GUNN, A. M. (1996) *Measurement of Absorbance and Fluorescence as Potential Alternatives to Bod. Environmental Technology*, 17 (7), p. 771–776.

FILELLA, M. (2009). *Freshwaters: which NOM matters?* Environmental Chemistry Letters 7, p. 21- 35.

HU, Z.; GRASSO, D. (2005) *Water Analysis: Chemical Oxygen Demand. In:* WORSFOLD, P.; TOWNSHEND, A.; POOLE C., eds. Encyclopedia of Analytical Science. 2 ed. Amsterdam: Elsevier Academic Press. p.325 – 330.

HUDSON, N.; BAKER, A.; WARD, D. (2008) *Can fluorescence spectrometry be used as a surrogate for the Biochemical Oxygen Demand (BOD) test in water quality assessment? An example from South West England*. Science of The Total Environment, 391 (1), p. 149–158.

HUR, J., LEE, BM, LEE, TH, PARK, DH (2010). *Estimativa da demanda biológica de oxigênio e demanda química de oxigênio para sistemas combinados de esgoto usando espectros de fluorescência síncrona.* Sensors, *10* (4), p. 2460-2471.

IGNATEV, A., TUHKANEN, T. (2019). *Monitoring WWTP performance using size-exclusion chromatography with simultaneous UV and fluorescence detection to track recalcitrant wastewater fractions*. Chemosphere, 214, 587-597.

JOUANNEAU, S.; RECOULES, L.; DURAND, M. J.; et al. (2014) *Methods for assessing biochemical oxygen demand (BOD): A review*. Water Research, 49 (1), p. 62–82.

LEITHOLD, J. (2017) *Variabilidade espacial e temporal da matéria orgânica no ecossistema aquático nas bacias hidrográficas do alto e médio Iguaçu.* Dissertação. UFPR, Curitiba. 179 f.

LEITHOLD, J., REICHERT, G., AGOSTINHO, M.D.S.P., FERNANDES, C.V.S., AZEVEDO, J. C. R.

de. (2017) *Avaliação da Interferência Antrópica na Bacia Hidrográfica do Rio Barigui.* In Anais do XXII SBRH – Simpósio Brasileiro de Recursos Hídricos, Florianópolis, Nov. 2017.

KHAMIS, K., BRADLEY, C., STEVENS, R., & HANNAH, D. M. (2017). *Continuous field estimation of dissolved organic carbon concentration and biochemical oxygen demand using dual-wavelength fluorescence, turbidity and temperature.* Hydrological Processes, *31*(3), p. 540-555.

KOZAK, C.; LEITHOLD, J.; DE AZEVEDO, J. C. R.; FERNANDES, C. V. S. *Fluorescence Excitation-Emission Matrix Code* (FEEMC 2.0.) Programa de computador sem registro, 2017.

KUMAR, R.; KUMAR, A. (2005). *Water Analysis: Biochemical Oxygen Demand. In Encyclopedia of Analytical Science.* WORSFOLD, P.; TOWNSHEND, A.; POOLE C., eds. 2 ed. Amsterdam: Elsevier Academic Press. p. 315 – 325.

MCKNIGHT, D. M.; BOYER, E. W.; WESTERHOFF, P. K.. (2001). *Spectrofluorometric characterization of dissolved organic matter for indication of precursor organic material and aromaticity.* Limnology and Oceanography, 46 (1), p. 38–48.

MCLEAN, R. A.; SPEAS, M. L. (1945) Fluorescence of Drinking *Waters as Evidence of Sewage Pollution. Journal (American Water Works Association)*, 38 (3), p. 355-360.

POUET, M.-F.; THERAULAZ, F. MESNAGE, V.; THOMAS, O. *Natural water*. In. THOMAS, O.; BURGESS, C. (Eds.). *UV-visible spectrophotometry of water and wastewater*: techniques and instrumentation in analytical chemistry. v. 27. Amsterdam: Elsevier, 2007. cap. 7, p. 163-188.

SECRETARIA DE ESTADO DE MEIO AMBIENTE (SEMA) (2013). *Bacias Hidrográficas do Paraná: Série Histórica*. Curitiba: SEMA.

SENESI, N.; MIANO, T.M.; PROVENZANO, M.R.; BRUNETTI, G. (1989) *Spectroscopic and compositional comparative characterization of I.H.S.S. reference and standard fulvic and humic acids of various origin*. The Science of the total environment, (81-82), p. 143-156.

SMART, P. L., FINLAYSON, B. L., RYLANDS, W. D., BALL, C. M. (1976). *The relation of fluorescence to dissolved organic carbon in surface waters*. Water Research, *10*(9), 805-811.

SOUZA SIERRA, M. M. de; GIOVANELA, M.; DONARD, O. F. X.; BLEIN, C. (1995) *A Utilização da Espectroscopia de Fluorescência no Estudo da Matéria Orgânica Dissolvida nas Águas Naturais: Evolução e Perspectivas*. *Química Nova*, (19), p. 3.

THOMAS, O.; THERAULAZ, F. (2007) *Agregate Organic Constituints.* In. THOMAS, O.;BURGESS, C. (editores) *UV-Visible Spectrophotometry of Water and Wastewater. Techniques and Instrumentation in Analytical Chemistry*, v 27. Amsterdam: Elsevier. p. 89 -113.

VISCO, G.; CAMPANELLA, L.; NOBILI, V. (2005) *Organic carbons and TOC in waters: an overview of the international norm for its measurements.* Microchemical Journal, 79 (1–2), p. 185–191.

WANG, X., ZHANG, F., GHULAM, A., TRUMBO, A. L., YANG, J., REN, Y., JING, Y. (2017). *Evaluation and estimation of surface water quality in an arid region based on EEM-PARAFAC and 3D fluorescence spectral index: A case study of the Ebinur Lake Watershed, China*. Catena, *155*, p. 62-74.

YANG, X.; MENG, F.; HUANG, G.; SUN, L.; LIN, Z. (2014) *Sunlight-induced changes in chromophores and fluorophores of wastewater-derived organic matter in receiving waters--the role of salinity*. *Water research*, 62, p. 281–92.

ZHOU, Y., JEPPESEN, E., ZHANG, Y., SHI, K., LIU, X., ZHU, G. (2016). *Dissolved organic matter fluorescence at wavelength 275/342 nm as a key indicator for detection of point-source contamination in a large Chinese drinking water lake.* Chemosphere, 144, p. 503-509.

APÊNDICE G – ARTIGO REGA

AVANÇO ANTRÓPICO NA BACIA HIDROGRÁFICA DO RIO BARIGUI ENTRE 1999 E 2019 E SEU IMPACTO SOBRE O ESCOAMENTO SUPERFICIAL AVALIADO PELA ALTERAÇÃO DA SUA CURVA-NÚMERO (CN)

ISSN 2359-1919 (Online)
ARTIGO CIENTÍFICO

Avanço antrópico na bacia hidrográfica do Rio Barigui entre 1999 e 2019 e seu impacto sobre o escoamento superficial avaliado pela alteração da sua curva-número (CN)

Anthropic expansion in the Barigui River watershed between 1999 and 2019 and its impact on surface flow assessed by the change of its curve-number (CN)

Juliana Leithold[1], Marcio Augusto Reolon Schmidt[2], Cristóvão Vicente Scapulatempo Fernandes[1]

[1]Universidade Federal do Paraná – UFPR, Curitiba, PR, Brasil. E-mails: juleithold@gmail.com, cris.dhs@ufpr.br
[2]Universidade Federal de Uberlândia – UFU, Uberlândia, MG, Brasil. E-mail: marcio.schmidt@ufu.br

Como citar: Leithold, J., Schmidt, M. A. R. & Fernandes, C. V. S. (2020). Avanço antrópico na bacia hidrográfica do Rio Barigui entre 1999 e 2019 e seu impacto sobre o escoamento superficial avaliado pela alteração da sua curva-número (CN). *Revista de Gestão de Água da América Latina, 17*, e25. https://doi.org/10.21168/rega.v17e25.

RESUMO: O acompanhamento do avanço antrópico em bacias hidrográficas a partir da avaliação da cobertura do solo tem grande utilidade na gestão de recursos hídricos, como no caso do modelo chuva-vazão CN-SCS que utiliza o conceito de curva-número (CN) para estimar qual o potencial da precipitação tornar-se escoamento superficial com base na cobertura e tipo do solo em uma bacia hidrográfica. Nesta pesquisa foi avaliada a evolução da cobertura do solo na bacia do Rio Barigüi entre os anos de 1999 e 2019 e seu impacto sobre as características hidrológicas com base na variação da CN. Para tanto, imagens Landsat foram classificadas para os anos em estudo e os tipos hidrológicos de solo na bacia definidos. Os resultados indicaram que houve relevante avanço antrópico na região, com aumento de urbanização (~21 km²) e redução de áreas florestadas (~22 km²). No entanto, tal avanço não afetou de forma expressiva o valor de CN total da bacia, devido ao tipo do solo predominante, mais impermeável, e à forma em que ocorreram as alterações na cobertura do solo, com aterro de áreas alagadiças e consequente acréscimo de permeabilidade em algumas regiões.

Palavras-chave: CN-SCS; Landsat; Cobertura do Solo; Sensoriamento Remoto.

ABSTRACT: The monitoring of anthropic expansion in river basins from the assessment of land cover is very useful for water resources management, as in the case of the CN-SCS rainfall-runoff model, which uses the concept of curve number (CN) to estimate which the rainfall potential to become runoff based on the watershed's soil and land cover. This research evaluated the evolution of land cover in the Barigüi River basin between 1999 and 2019 and its impact on hydrological characteristics based on the variation of their CN. Therefore, Landsat images were classified for the study years and the hydrological types of soil in the basin were defined. The results indicated that there was a significant anthropic advance in the region, with an increase in urbanization (~21 km²) and a reduction in forested areas (~22 km²). However, this advance did not affect significantly the total CN value of the basin, due to the predominant, more impermeable type of soil, and how the changes in land cover occurred, with flooding of wetlands and the consequent increase in permeability in some regions.

Keywords: CN-SCS; Landsat; Land Cover; Remote Sensing.

INTRODUÇÃO

A água é um recurso essencial à humanidade e ao meio ambiente, e sua disponibilidade em quantidade e qualidade adequadas é foco de muita atenção tanto no passado, quanto na atualidade. No entanto, tais características são diretamente afetadas pelas condições de ocupação das bacias

Recebido: Novembro 09, 2020. Revisado: Dezembro 07, 2020. Aceito: Dezembro 09, 2020.

Este é um artigo publicado em acesso aberto (*Open Access*) sob a licença *Creative Commons Attribution*, que permite uso, distribuição e reprodução em qualquer meio, sem restrições desde que o trabalho original seja corretamente citado.

hidrográficas, e a avaliação das características de cobertura do solo proporciona informações dos impactos ambientais a que os recursos hídricos estão suscetíveis. Bacias hidrográficas submetidas a forte ação antrópica possuem maior impermeabilização do solo, com rápido escoamento de águas pluviais, levando a problemas com inundações e enchentes em áreas mais sensíveis (Tong & Chen, 2002; Paule-Mercado et al., 2018). Desta forma, o monitoramento do avanço antrópico permite nortear a gestão de recursos hídricos, auxiliando o planejamento de ações emergenciais ou corretivas de curto a longo prazo.

A utilização de técnicas baseadas em sistemas de informação geográfica (SIG) contribui de forma significativa na avaliação das alterações e das características de uma bacia hidrográfica. SIGs são ferramentas que possuem como objetivo armazenar, analisar e integrar diversas informações espaciais, com aplicação em diversas áreas do conhecimento. Na gestão de recursos hídricos possibilitam a agregação de diferentes parâmetros como dados de precipitação, tipo e cobertura do solo, a partir de, por exemplo, sobreposição de mapas temáticos (Ramakrishnan et al., 2009).

Dentre suas ferramentas está o sensoriamento remoto que tem como objetivo o estudo dos fenômenos e interações que ocorrem na superfície terrestre, porém sem contato direto, realizado a partir da interação dos seus componentes com a radiação eletromagnética pelo uso de aeronaves, espaçonaves, sensores, equipamentos de transmissão e processamento de dados (Gonçalves et al., 2015; Vale et al., 2018).

Diferentes sensores fornecem variados tipos de imagens, com disponibilidade de resolução espacial, temporal, espectral e radiométrica, além de custos, variados (Vale et al., 2018). Assim, a escolha do tipo de imagem utilizada irá depender dos objetivos e necessidades do estudo. O uso de imagens Landsat muitas vezes acaba por ser o mais interessante devido à disponibilidade de uma maior série temporal de imagens (a série Landsat teve início ainda na década de 1970), além da disponibilização de imagens de forma gratuita. Possui resolução espacial de 30 m para as bandas espectrais azul (B), verde (G), vermelho (R) e infravermelhos próximo (IR_n) e médio (IR_m) (Centeno, 2009).

Para determinar a forma de ocupação de uma bacia hidrográfica é possível utilizar-se de imagens de satélite a partir de diferentes composições entre suas bandas espectrais. Cada composição destaca características diversas da superfície terrestre, como maior ou menor umidade do solo, conforme sua capacidade de reflexão da energia eletromagnética solar, permitindo a diferenciação entre as formas de cobertura do solo, como vegetação (densa ou rasteira natural e agrícola), construções, solo exposto, entre outras, permitindo a classificação da cobertura do solo de forma tanto supervisionada por um técnico, como não supervisionada com uso de padrões reconhecidos por programas de computador (Centeno, 2009; Mendes & Cirilo, 2013).

Ainda, a partir de cálculos entre as intensidades de cada pixel em cada banda da imagem é possível determinar índices radiométricos que podem auxiliar esta classificação, como o NDVI (Normalized Difference Vegetation Index), o NDWI (Normalized Difference Water Index) e o NDBI (Normalized Difference Built-Up Index), que indicam a presença de vegetação, áreas úmidas e construções, respectivamente (Lee et al., 2010; Moreira Filho & Tavares Junior, 2016).

Um exemplo de aplicação direta de um SIG na gestão de recursos hídricos é a partir do uso de modelos hidrológicos que se utilizam do uso e cobertura dos solos, como é o caso do modelo empírico curva-número do *Soil Conservation Service* (CN-SCS). Este se baseia nas características do solo e na forma de ocupação de uma bacia hidrográfica para estimar a faixa de permeabilidade da bacia e, por consequência, a capacidade da transformação da chuva em vazão (United States Department of Agriculture, 1986; Mishra & Singh, 1999; Mishra et al., 2003).

Este método é mais bem aplicado para pequenas bacias, com área inferior a 250 km², e pode ser utilizado para avaliar a evolução da ocupação do solo e sua interferência sobre os processos hidrológicos, porém tem sido empregado também em bacias de maior porte a partir da subdivisão em sub-bacias (United States Department of Agriculture, 1986). Apesar de sua simplicidade, o método SCS-CN permanece sendo utilizado em diversos estudos recentes (Bartlett et al., 2016; Nachshon et al., 2016; Beck et al., 2017; Kayet et al., 2018; Gaglio et al., 2019; Walega et al., 2020).

Neste sentido, em bacias com forte ação antrópica, como a do Rio Barigüi, afluente da margem direita do Rio Iguaçu, na Região Metropolitana de Curitiba, Paraná, com área de aproximadamente 267 km², e que possui grande complexidade em sua ocupação (Superintendência de Desenvolvimento de Recursos Hídricos e Saneamento Ambiental, 2002; Machado et al., 2014) pode ter a evolução do seu uso do solo avaliada de acordo com dados de sensoriamento remoto e pelo método da curva-número, a fim de verificar a alteração de suas características hidrológicas nos últimos anos. Complementarmente, um estudo semelhante, porém na Bacia do Ivaí, também no Estado do Paraná,

foi realizado por Soares et al. (2017) que avaliaram a evolução da cobertura do solo ao longo do período 1986 a 2011 e a consequente alteração na CN da bacia hidrográfica. No entanto, devido à grande extensão da bacia (área de estudo superior a 34 mil km²), esta foi dividida em 14 sub-bacias a as alterações da CN foram avaliadas pixel a pixel.

No que concerne à definição de ferramentas para se definir os instrumentos de gestão de recursos hídricos, uma abordagem que permita estimar a dinâmica de uso da terra faz-se ainda necessária, de forma a permitir integrar a base de informações quali-quantitativa, permitindo uma melhor abordagem pelos gestores. Neste contexto, ao poder estimar adequadamente as transições temporais de uso da terra para a adequada representação hidrológica, obtida através das estimativas de alterações do CN, buscou-se, com esta pesquisa responder às seguintes questões: i) é possível avaliar a evolução do uso e ocupação do uso do solo na Bacia Hidrográfica do Rio Barigüi entre os anos 1999 e 2019 através da classificação supervisionada de imagens Landsat e da determinação de índices radiométricos? e; ii) a variação da capacidade de escoamento superficial da bacia pode ser obtido a partir da variação da CN da bacia neste período?

MATERIAL E MÉTODOS

Área de estudo

A Bacia do Rio Barigüi está localizada no Estado do Paraná, na região Sul do Brasil, abrangendo os municípios de Almirante Tamandaré, onde fica sua nascente, Araucária, Colombo e Curitiba, conforme Figura 1. Seu rio principal é afluente da margem direita do Rio Iguaçu e tem extensão de aproximadamente 66 km, com uma bacia de drenagem com área de cerca de 267 km² e vazão média em sua foz de 4,8 m³/s (Superintendência de Desenvolvimento de Recursos Hídricos e Saneamento Ambiental, 2002; Instituto Ambiental do Paraná, 2018).

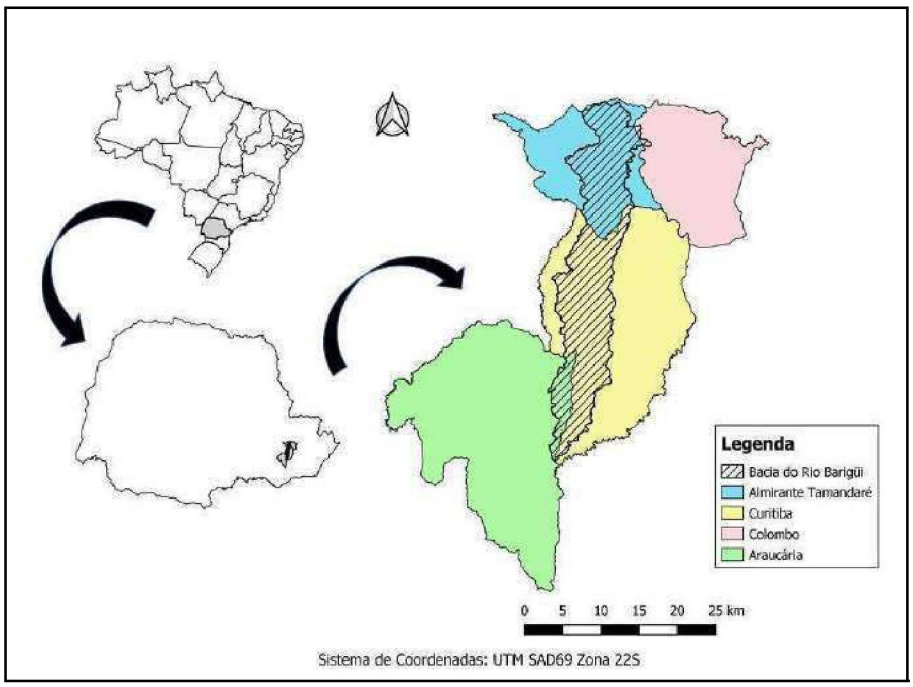


Figura 1 – Localização da Bacia Hidrográfica do Rio Barigüi em relação ao Brasil e ao Estado do Paraná
Fonte: Elaborado a partir de dados de Ambdata (2019) e Instituto de Terras, Cartografia e Geologia do Paraná (2019)

A Figura 2 apresenta as características topográficas e hidrológicas da Bacia do Rio Barigüi com base no Modelo Digital de Elevação (MDE), obtido a partir do projeto Topodata do Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE), e no recorte da bacia do Rio Barigüi e sua hidrologia, disponível no site do Instituto das Águas do Paraná (Instituto Água e Terra, 2000).

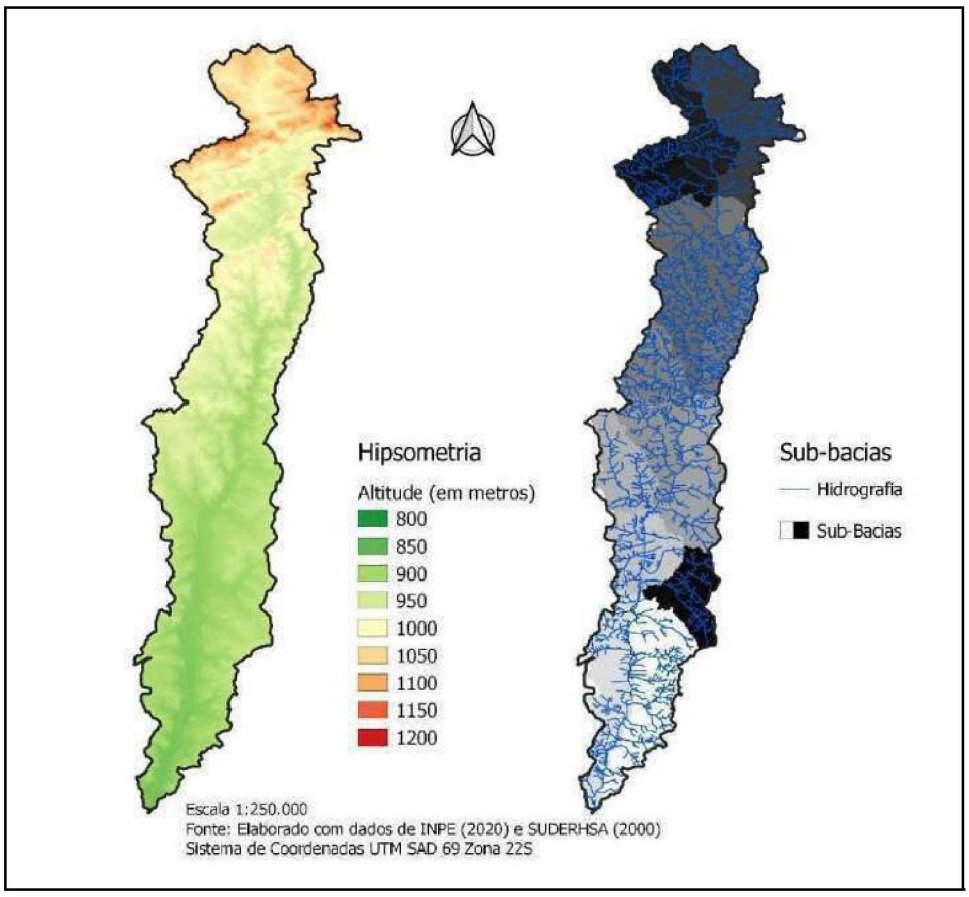


Figura 2 – Hipsometria, sub-bacias e hidrografia da Bacia do Rio Barigüi

A ocupação no solo da bacia é bastante diversificada, sendo sua região de montante, mais ao norte, essencialmente rural e com áreas de vegetação densa, contando com pequenos núcleos urbanos mais dispersos. Por outro lado, a região central da bacia tem alta densidade urbana, com edificações residenciais uni e multifamiliares, comerciais e de serviço. Na região mais a jusante, ao sul da bacia, há forte presença de indústrias, visto que nela se localiza a Cidade Industrial de Curitiba (CIC) e o setor industrial de Araucária. Tais características, em conjunto ao formato alongado da bacia e padrão de drenagem dendrítico favorecem o rápido escoamento na bacia, tornando as regiões mais próximas ao rio bastante propensas a enchentes (Froehner & Martins, 2008; Instituto Ambiental do Paraná,, 2018).

Classificação da cobertura do solo

As imagens de satélite, a partir das diferenças na absorção, reflectância e transmitância de energia nas diferentes bandas do espectro eletromagnético de acordo com variadas coberturas do solo, geram informações que, analisadas através de ferramentas SIG permitem, por exemplo, a avaliação da cobertura do solo de bacias hidrográficas (Centeno, 2009; Mendes & Cirilo, 2013).

Além da composição de imagens a partir das bandas disponíveis (visível, infravermelho próximo, médio e termal), é possível também obter índices radiométricos de cobertura com base nas diferenças normalizadas entre a reflectância das bandas. Alguns índices utilizados são o NDVI (*Normalized Difference Vegetation Index*), o NDWI (*Normalized Difference Water Index*) e o NDBI (*Normalized Difference Built-Up Index*) que realçam a presença, respectivamente, de áreas vegetadas, áreas úmidas e áreas urbanizadas (Lee et al., 2010; Moreira Filho & Tavares Junior, 2016).

Com o uso das composições entre as diferentes bandas e da análise dos índices citados, é possível realizar a separação das classes de cobertura de uma determinada região (como uma bacia hidrográfica, município, estado, ou outras de acordo com o interesse do estudo) pela classificação digital de imagens. Esta classificação consiste em se agrupar pixels que possuem as mesmas características espectrais em diferentes bandas da imagem. O agrupamento pode ser supervisionado pelo usuário, baseado em seu conhecimento e com a identificação de amostras de áreas pertencentes a determinadas classes, ou a partir de algoritmos computacionais no qual o usuário somente informa

o número de classes presentes na imagem. Ou seja, a classificação pode ser dividida em supervisionada ou não supervisionada (Centeno, 2009).

No campo dos estudos hidrológicos um método simples e amplamente utilizado é a curva-número (CN), um parâmetro de modelo chuva-vazão desenvolvido pelo órgão do Departamento de Agricultura dos Estados Unidos, *Soil Conservation Service* (SCS), que pode ser obtida a partir de informações de sensoriamento remoto com o cruzamento entre tipo de solo e a forma de ocupação do mesmo (Soares et al., 2017).

O modelo empírico SCS-CN é baseado no balanço hídrico e nas hipóteses de que: a) a razão entre o escoamento superficial efetivo e o escoamento superficial potencial máximo é igual à razão entre a infiltração efetiva e a infiltração potencial máxima; e b) a abstração inicial (água retida na vegetação e em sulcos no solo, por exemplo) é uma fração da infiltração potencial máxima (Mishra & Singh, 1999). A infiltração potencial máxima é dependente da CN, que por sua vez é obtida a partir das características da bacia (Mishra & Singh, 1999).

O cálculo da CN consiste em separar os diversos solos em quatro tipos hidrológicos (A, B, C e D) de acordo com sua permeabilidade e potencial de escoamento. Os solos do tipo A são aqueles com maior capacidade de infiltração e, portanto, menor potencial de escoamento, como areias, e o tipo D os solos com baixa permeabilidade e alto potencial de gerar escoamento superficial, como argilas. A CN total de uma bacia hidrográfica é obtida pela média ponderada entre as diversas CN_i parciais de cada polígono formado por um determinado tipo de solo e sua respectiva cobertura. Quanto maior o valor de CN, maior o fator de impermeabilização do solo e, consequentemente, maior a capacidade de escoamento superficial, ou seja, maior a capacidade da bacia de transformar chuva em vazão (United States Department of Agriculture, 1986).

Neste artigo, o avanço antrópico sobre a bacia hidrográfica do Rio Barigüi foi avaliado a partir da comparação da cobertura do solo nos anos de 1999 e 2019. Para tanto, foram obtidas imagens dos satélites da série Landsat, cena 220/78, nas datas de 02/09/1999 (Landsat 5) e 09/09/2019 (Landsat 8), no site do Serviço Geológico dos Estados Unidos (USGS) e o *shape* da bacia do Rio Barigüi no site do Instituto de Águas do Paraná (Instituto Água e Terra, 2000). As duas imagens foram obtidas para o mesmo mês em cada ano a fim de respeitar a sazonalidade que poderia influenciar nas áreas vegetadas e evitar erros devido à confusão na classificação de solo exposto e área agrícola, visto que da forma como foi realizada as culturas deverão estar no mesmo estágio de crescimento entre as imagens analisadas.

O sistema de projeção utilizado foi o mesmo do *shape* da bacia disponibilizado, SAD 69 UTM 22S. Para proceder a classificação da cobertura do solo da bacia, as bandas vermelha, verde, azul e as infravermelhas próxima e média foram empilhadas e, em seguida, realizado o corte da bacia a partir de *shape* do contorno. Em seguida, os índices NDVI, NDWI e NDBI foram calculados conforme as equações a seguir (Lee et al, 2010; Moreira Filho & Tavares Junior, 2016):

$$NDVI = \frac{(\rho_{IRn} - \rho_R)}{(\rho_{IRn} + \rho_R)} \quad (1)$$

$$NDWI = \frac{(\rho_G - \rho_{IRn})}{(\rho_G + \rho_{IRn})} \quad (2)$$

$$NDBI = \frac{(\rho_{IRm} - \rho_{IRn})}{(\rho_{IRm} + \rho_{IRn})} \quad (3)$$

sendo ρ_{IRn} a refletância no infravermelho próximo, ρ_R no vermelho, ρ_G no verde e ρ_{IRm} no infravermelho médio (Lee et al, 2010; Moreira Filho & Tavares Junior, 2016). Por tratarem-se de índices normalizados seus valores variam de −1 a +1. No caso do NDVI valores positivos indicam presença de vegetação saudável e valores negativos de áreas urbanas, solo exposto ou vegetação com estresse hídrico; valores positivos de NDWI são relacionados a corpos hídricos, áreas úmidas e vegetação com maior umidade; no NDBI valores positivos indicam a presença de áreas edificadas e solo exposto (Teixeira et al., 2017; Karanam & Babuneela, 2017).

Visando facilitar a classificação da cobertura do solo, as bandas originais do satélite foram novamente empilhadas junto às imagens geradas pelo cálculo dos índices radiométricos. Para identificação da classe de cada amostra utilizou-se as combinações de cor verdadeira (RGB), falsa cor infravermelho (infravermelho próximo, vermelho e verde) e falsa cor simulada (infravermelhos

próximo e médio e vermelho), além dos índices NDVI, NDWI e NDBI e imagens dos anos analisados (1999 e 2019), quando possível, do Google Earth Pro e Street View (Google Earth Pro, 2020).

Desta forma, foi realizada a classificação supervisionada com a seleção de amostras que abrangessem todas as classes de cobertura observadas na região de interesse de forma homogênea, sendo possível a separação entre as seguintes classes: vegetação arbórea, vegetação rasteira, área agrícola, solo exposto (tanto urbano, quanto rural), área urbana e área industrial ou comercial de grande porte (caracterizados por galpões), água e áreas alagadiças.

Após a classificação, as imagens resultantes foram novamente comparadas às do Google Earth Pro (Google Earth Pro, 2020) e, caso necessário, correções foram realizadas a partir da seleção de novas amostras. Ainda, a fim de avaliar o desempenho da classificação, foi calculado o coeficiente Kappa (K), que leva em consideração a matriz de erros de classificação para avaliar o desempenho da classificação da imagem. Seu valor varia de 0 a 1, sendo que quanto mais perto de 1, melhor é a classificação da imagem (Centeno, 2009). Os recortes, empilhamentos e classificação das imagens foram realizados nos softwares livres QGis e MultiSpec.

Um diagrama resumindo os passos da metodologia encontra-se representado na Figura 3.

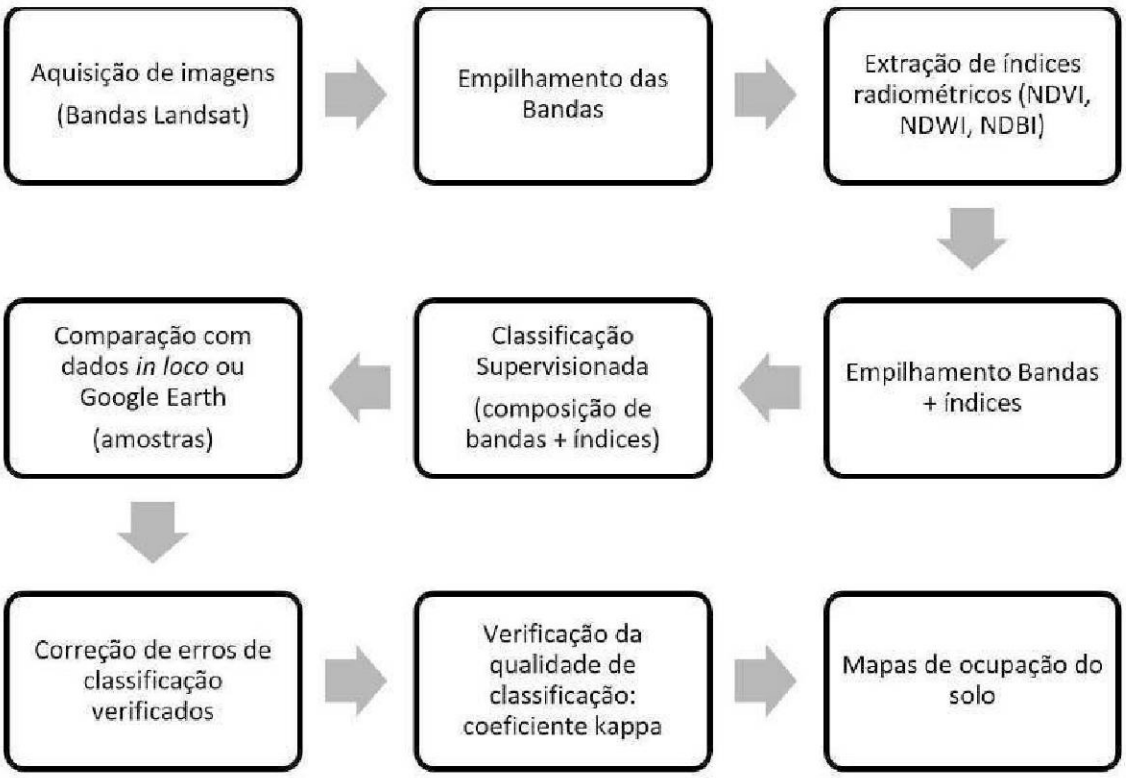


Figura 3 - Resumo Esquemático da Metodologia Aplicada

Estimativa do valor de curva-número CN

O impacto da alteração da cobertura do solo no período de 20 anos sobre as características hidrológicas da bacia em estudo foi estimado através da curva-número (CN) calculada para os anos de 1999 e 2019. Assim, além da cobertura foi necessário obter os tipos de solo da bacia a partir do recorte do mapa de Solos do Estado, disponível no Instituto de Terras, Cartografia e Geologia do Paraná (Instituto de Terras Cartografia e Geologia do Paraná, 2008).

Em seguida, os solos presentes na bacia do Barigüi foram enquadrados entre os tipos hidrológicos A, B, C e D, conforme classificação do Departamento de Agricultura dos Estados Unidos (United States Department of Agriculture, 1986), não tendo sido constatado nenhum solo do tipo B no interior da bacia hidrográfica. Ainda, nos mapas oficiais não há indicação dos tipos de solo presentes na parte central do município de Curitiba, sendo este local definido apenas como "Área Urbana". Assim, devido ao seu alto adensamento e forte impermeabilização do solo esta região foi classificada neste estudo como solo do tipo D para a composição da CN.

Os tipos de solo presentes na bacia de acordo com as informações oficiais e suas respectivas classificações entre os tipos hidrológicos estão apresentados na Figura 4 e suas áreas resumidas na Tabela 1.

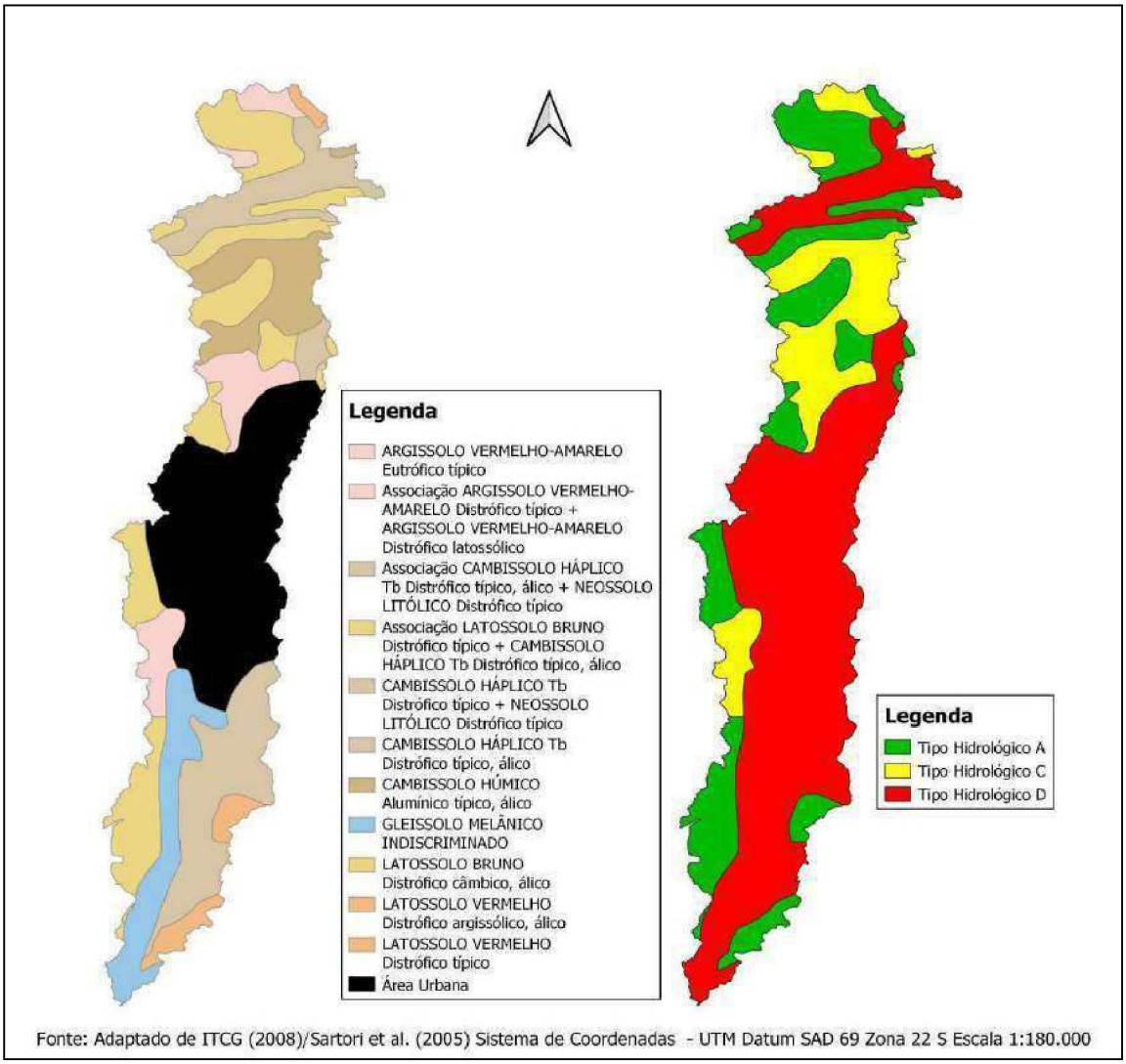


Figura 4 – Solos presentas na Bacia do Rio Barigüi (esquerda) e seus respectivos tipos hidrológicos de acordo com o método SCS-CN (direita)

Tabela 1 – Áreas dos tipos de solo

Tipo de Solo	Área (km²)
A	68
C	44
D	113
Área Urbana	40

Em seguida, a curva-número parcial (CN_i) para cada combinação de cobertura x tipo hidrológico de solo foi obtida a partir da *Technical Release 55 (TR-55),* que apresenta procedimentos para cálculos hidrológicos em pequenas bacias, especialmente nos Estados Unidos, estando entre eles o modelo chuva-vazão CN-SCS (United States Department of Agriculture, 1986), e pela simplificação realizada para utilização de classificação realizada a partir de imagens de satélite na região em estudo disponível (estado do Paraná) em Soares et al. (2017), conforme Tabela 2.

Tabela 2 – Valores de CN_i utilizados para cada tipo de solo na área em estudo

Uso/Tipo de Solo	A	B	C	D
Vegetação Arbórea	36	60	70	76
Vegetação Rasteira	25	59	75	83
Área Agrícola	62	71	78	81
Solo Exposto	77	86	91	94
Área Urbana	77	85	90	92
Área Comercial/Industrial	81	88	91	93
Água	100	100	100	100
Área Alagadiças	100	100	100	100

os valores de CN total para a bacia do Rio Barigüi nos anos de 1999 e 2019 foram calculados a partir da média ponderada das CN_i parciais de cada polígono de tipo *versus* uso do solo.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Evolução da cobertura do solo

A Figura 5 demonstra a classificação da cobertura do solo realizada para os anos 1999 e 2019 com base nas características das bandas e índices radiométricos das imagens de satélite.

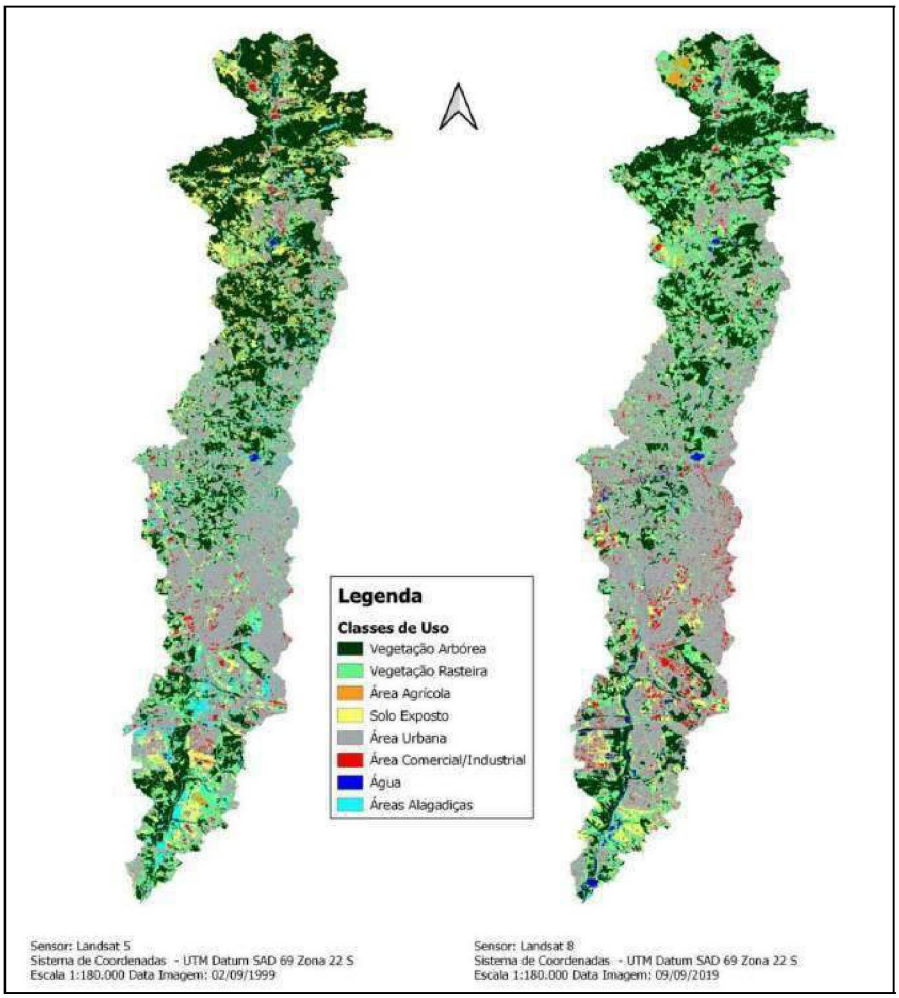


Figura 5 – Classificação realizada da cobertura do solo na Bacia do Rio Barigüi em 1999 (esquerda) e 2019 (direita)

Um resumo com as diferenças de cobertura do solo entre os dois períodos analisados encontra-se na Tabela 3.

Tabela 3 – Áreas de cada cobertura de solo na Bacia do Rio Barigüi para os anos de 1999 e 2019

Classe	Área em 1999 (km²)	Área em 2019 (km²)	Evolução
Vegetação Arbórea	84,4	62,6	-26%
Vegetação Rasteira	44,4	64,2	44%
Área Agrícola	7,3	1,5	-79%
Solo Exposto	20,2	15,0	-26%
Área Urbana	90,5	107,6	19%
Área Comercial/Industrial	5,7	10,1	76%
Água	1,4	3,8	176%
Área Alagadiças	11,0	0,1	-99%
Total	**265**	**265**	

O desempenho da classificação das imagens foi considerado excelente, visto que o índice kappa foi 95% para as duas imagens classificadas. No entanto, é preciso destacar que não foi realizada qualquer correção atmosférica ou topográfica nas imagens utilizadas.

A partir da classificação das imagens verifica-se que a área urbana sofreu uma expansão de quase 20% e a área comercial/industrial de 76% ao longo dos 20 anos estudados. Isto representa um aumento de solo impermeabilizado de mais de 21 km² (em torno de 8,1% da área total da bacia), o que gera impacto direto sobre o escoamento superficial.

Uma alteração que se destaca nas imagens da Figura 4 e na Tabela 3 é a expansão da área com vegetação rasteira. Ao comparar as imagens verifica-se que tal expansão ocorreu tanto pela redução da vegetação arbórea, quanto das áreas com solo exposto, possivelmente pela utilização destes espaços como pasto, principalmente ao norte da bacia. Assim, um impacto direto do avanço antrópico, tanto rural, como urbano, foi a redução de áreas florestadas, uma área de aproximadamente 22 km² (cerca de 8,2% da área total).

Comparando-se as imagens classificadas verificou-se a redução de áreas alagadiças (de 11 para 0,1 km²) devido ao seu aterro para a expansão da área urbana, gerando pequenas lagoas para drenagem dos terrenos, principalmente na região sul da bacia (aumento de área com águas superficiais de 1,4 para 3,8 km²). As áreas agrícolas apresentaram também expressiva redução, quase 6 km².

Porém, mesmo as imagens sendo do mesmo mês para garantir que as culturas estejam no mesmo nível de desenvolvimento nos dois anos em análise, devido ao amplo período de tempo em estudo uma alteração nas espécies cultivadas na bacia pode ter ocorrido, não sendo possível afirmar, com base na resolução espacial das imagens, qual o real grau de redução da área agrícola, pois estas podem estar representadas nas duas imagens por áreas de solo exposto ou coberto por vegetação rasteira.

Mudança no valor da curva-número

As contribuições de cada uso do solo para os tipos de solo no valor total do CN são apresentadas na Tabela 4. Geralmente, a redução de áreas vegetadas e a expansão urbana levam a um aumento no parâmetro CN devido à maior impermeabilização do solo da bacia, e, consequente, maior escoamento superficial. Isso se observa, por exemplo, no estudo de Soares et al. (2017) no qual a CN teve um aumento de forma generalizada no período analisado, devido à expansão urbana, principalmente. No entanto, no presente estudo de caso, apesar do nítido aumento da área urbana e redução das regiões arborizadas ocorridas na bacia, não houve alteração significativa no valor total de CN, sendo 76,9 em 1999 contra 76,7 em 2019, ocorrendo até mesmo uma pequena redução em 2019 (cerca de 0,28%), o que contraria a expectativa inicial.

Tabela 4 – CN_i utilizados para cada tipo de solo e seus valores totais para a bacia nos anos de 1999 e 2019

Uso do solo	1999				2019			
	CN_A	CN_C	CN_D	CN_{USO}	CN_A	CN_C	CN_D	CN_{USO}
Vegetação Arbórea	3,3	5,2	11,6	*20,1*	2,3	4,0	8,8	*15,1*
Vegetação Rasteira	1,1	2,0	8,1	*11,2*	1,9	3,8	9,6	*15,3*
Área Agrícola	0,6	0,7	0,7	*2,0*	0,3	0,1	0,0	*0,4*
Solo Exposto	2,2	1,2	3,3	*6,7*	1,6	0,6	2,7	*4,9*
Área Urbana	5,0	3,3	22,1	*30,3*	5,9	4,0	26,2	*36,1*
Área Comercial/Industrial	0,5	0,3	1,1	*1,9*	0,9	0,3	2,3	*3,4*
Água	0,1	0,1	0,3	*0,5*	0,3	0,1	1,0	*1,4*
Área Alagadiças	1,0	0,3	2,9	*4,2*	0,0	0,0	0,0	*0,0*
CN_{Total}	13,9	12,9	50,1	76,9	13,3	12,9	50,5	76,7

Para compreender tal aparente contradição, inicialmente foram avaliados os tipos de solo da bacia ficando constatado que mais de 40% da área possui solos do tipo D, os quais possuem baixa capacidade de infiltração e alta geração de escoamento superficial. Desta forma, as alterações de cobertura sobre este tipo de solo não geram impactos tão relevantes no CN quanto àquelas ocorridas em solos mais permeáveis.

Além disso, foram avaliadas e comparadas as CN_i parciais de cada tipo de solo e de cobertura separadamente e em conjunto. Com isso constatou-se que aquelas coberturas que geram escoamento superficial e infiltração (CN_i < 100: vegetação arbórea e rasteira, solo exposto, áreas urbana e comercial/industrial) tiveram uma elevação no CN ponderado entre essas classes de 72,3 para 75,2, enquanto as áreas alagadiças e águas superficiais (CN_i = 100) produziram uma redução do CN ponderado de 4,7 para 1,5. Assim, ao calcular o valor final da CN houve uma compensação da elevação do seu valor pela maior impermeabilização da área devido à drenagem e aterramento das áreas alagadiças. De forma semelhante, Soares et al. (2017) apesar de verificarem um aumento generalizado na CN das sub-bacias do Ivaí, também observaram alguns pixels nos quais houve redução ou manutenção do valor de CN, compensando, de certa forma, o acréscimo de impermeabilização de outros pixels no cálculo da CN por sub-bacia.

Desta forma, apesar de verificar a expansão antrópica na bacia do Rio Barigüi no período em análise constatada através da classificação da cobertura do solo realizada a partir de imagens de satélite, com notória redução de áreas arborizadas e ampliação de regiões urbanizadas, não houve uma alteração relevante do valor final do CN calculado para a bacia como um todo, principalmente por esta ocorrer em áreas anteriormente alagadiças (CN_i = 100) que foram aterradas (CN_i<100). Entretanto, houve modificação nos valores parciais das CN_i o que indica possível alteração nas características hidrológicas da bacia quando esta é analisada por sub-bacias.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

A cobertura do solo de uma bacia hidrográfica exerce forte influência sobre seus recursos hídricos como, por exemplo, sobre suas características hidrológicas. A utilização de Sistemas de Informação Geográfica (SIG) podem reduzir custos na gestão de recursos hídricos por permitir que esta seja realizada de forma remota, ao menos em parte, e visto que imagens de satélite, como as da série Landsat, podem ser obtidas sem custos e manipuladas a partir de *softwares* livres.

Comparando-se a cobertura do solo na bacia hidrográfica do Rio Barigüi entre os anos de 1999 e 2019 a partir da classificação das imagens Landsat verificou-se que o avanço antrópico gerou modificações na paisagem da bacia ao longo do período analisado, com provável alteração de seu comportamento hidrológico. No entanto, após o cálculo da curva-número não foi constatada variação relevante do seu valor quando considerada a bacia em sua totalidade, inclusive com uma pequena redução da CN obtida para o ano 2019 em comparação a 1999.

Tal fato é devido em parte ao tipo hidrológico predominante na bacia, tipo D, o qual possui baixa permeabilidade independente de sua ocupação, estando presente principalmente nos locais onde houve expansão da área urbana (região central e sul da bacia). Além disso, a redução das áreas alagadiças por aterro compensou a impermeabilização de outras regiões da bacia que tiveram redução de áreas arborizadas e aumento da área urbana.

Assim, a divisão da área total em sub-bacias, com a determinação da CN e das características hidrológicas por seção, pode ser fundamental para garantir a avaliação mais acurada do escoamento superficial da bacia do rio Barigüi, mesmo possuindo tamanho compatível ao método CN-SCS. Isto porque, os valores de CN_i de cada tipo de cobertura tiveram relevante variação, indicando alterações no escoamento superficial em diferentes trechos da bacia.

No entanto, tal fenômeno deixou de ser descrito pelo valor total da CN na bacia, o qual permaneceu praticamente inalterado no período analisado, o que ocorreu principalmente devido a uma compensação de permeabilidade do solo em regiões diferentes da bacia, e não realmente à manutenção das características hidrológicas na bacia ao longo destes 20 anos.

Desta forma, sugere-se que seja realizada a avaliação do método curva-número em sub-bacias menores, juntamente a dados de forma, como declividade e altimetria, para permitir a avaliação pelos gestores de recursos hídricos de quais áreas da bacia hidrográfica são mais sensíveis a alagamentos e enchentes, permitindo uma gestão de recursos hídricos mais eficiente e econômica.

AGRADECIMENTOS

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001 e do Conselho Nacional de Pesquisa – CNPq.

REFERÊNCIAS

AMBDATA – INPE. (2019) Variáveis Ambientais para Modelagem de distribuição de espécies. Recuperado em 09 de fevereiro de 2020, de http://www.dpi.inpe.br/Ambdata/unidades_administrativas.php.

Bartlett, M. S., Parolari, A. J., McDonnell, J. J., & Porporato, A. (2016). Beyond the SCS-CN method: A theoretical framework for spatially lumped rainfall-runoff response. *Water Resources Research, 52*(6), 4608-4627.

Beck, N. G., Conley, G., Kanner, L., & Mathias, M. (2017). An urban runoff model designed to inform stormwater management decisions. *Journal of Environmental Management, 193*, 257-269.

Centeno, J. A. S. (2009). *Sensoriamento remoto e processos de imagens digitais.* Curitiba: Editora UFPR.

Froehner, S., & Martins, R. F. (2008). Avaliação da composição química de sedimentos do Rio Barigüi na região metropolitana de Curitiba. *Quimica Nova, 31*(8), 2020-2026.

Gaglio, M., Aschonitis, V., Pieretti, L., Santos, L., Gissi, E., Castaldelli, G., & Fano, E. A. (2019). Modelling past, present and future Ecosystem Services supply in a protected floodplain under land use and climate changes. *Ecological Modelling, 403*, 23-34.

Gonçalves, A. K., da Silveira, G. R. P., De Barros, Z. X., & Campos, S. (2015). Métodos de classificação supervisionada de imagens de satélite aplicadas no mapeamento do uso do solo na bacia hidrográfica do Ribeirão Santo Antônio, São Manuel/SP. *Geosaberes. Revista de Estudos Geoeducacionais, 6*(1), 52-62.

Google Earth Pro. (2020). Recuperado em 15 de janeiro de 2020, de https://www.google.com/intl/pt-BR/earth/desktop/.

Instituto Água e Terra. Superintendência de Desenvolvimento de Recursos Hídricos e Saneamento Ambiental. (2000). *Mapas e Dados Espaciais*. Recuperado em 12 de janeiro de 2020, de http://www.iat.pr.gov.br/Pagina/Mapas-e-Dados-Espaciais

Instituto Ambiental do Paraná – IAP. (2018). *Monitoramento da qualidade das águas dos rios na Bacia do Alto Iguaçu, na Região Metropolitana de Curitiba: no período de 2010 a 2018*. Recuperado em 11 de janeiro de 2020, de http://www.iap.pr.gov.br/arquivos/File/Qualidade_das_aguas/Relatorio_Alto_Iguacu_2018.pdf

Instituto das Águas do Paraná – AGUASPARANÁ. (2018). *Mapas e Dados Espaciais*. Recuperado em 08 de maio, de 2018, de http://www.aguasparana.pr.gov.br/pagina-78.html.

Instituto de Terras Cartografia e Geologia do Paraná – ITCG. (2008) *Mapa de Solos*. Recuperado 30 de janeiro de 2020, de http://www.itcg.pr.gov.br/modules/faq/category.php?categoryid=9#.

Instituto de Terras Cartografia e Geologia do Paraná – ITCG. (2019) *Divisão Político-Administrativa*. Recuperado em 09 de janeiro de 2020, de http://www.itcg.pr.gov.br/modules/faq/category.php?categoryid=8#.

Karanam, H. K., & Babuneela, V. (2017). Study of normalized difference built-up (NDBI) index in automatically mapping urban areas from Landsat TM imagery. *International Journal of Engineering Science, 6*, 239-248.

Kayet, N., Pathak, K., Chakrabarty, A., & Sahoo, S. (2018). Evaluation of soil loss estimation using the RUSLE model and SCS-CN method in hillslope mining areas. *International Soil and Water Conservation Research, 6*(1), 31-42.

Lee, J. I. N. A., Lee, S. S., & Chi, K. H. (2010). Development of an urban classification method using a built-up index. In *Sixth WSEAS International Conference on Remote Sensing,* (pp. 39-43). Japan: Iwate Prefectural University.

Machado, K. S., Figueira, R. C., Côcco, L. C., Froehner, S., Fernandes, C. V., & Ferreira, P. A. (2014). Sedimentary record of PAHs in the Barigui River and its relation to the socioeconomic development of Curitiba, Brazil. *The Science of the Total Environment, 482*, 42-52.

Mendes, C. A. B., & Cirilo, J. A. (2013). *Geoprocessamento em recursos hídricos: princípios, integração e aplicação* (2. ed.). ABRH.

Mishra, S. K., & Singh, V. P. (1999). Another look at SCS-CN method. *Journal of Hydrologic Engineering, 4*(3), 257-264.

Mishra, S. K., Singh, V. P., Sansalone, J. J., & Aravamuthan, V. (2003). A modified SCS-CN method: characterization and testing. *Water Resources Management, 17*(1), 37-68.

Moreira Filho, J. C. C. & Tavares Junior, J. R. (2016). Avaliação da precisão temática de composições de NDBI, NDVI, NDWI. *Revista Brasileira de Geomática*, 4(1).

Nachshon, U., Netzer, L., & Livshitz, Y. (2016). Land cover properties and rain water harvesting in urban environments. *Sustainable cities and society*, 27, 398-406.

Paule-Mercado, M. C. A., Salim, I., Lee, B. Y., Memon, S., Sajjad, R. U., Sukhbaatar, C., & Lee, C. H. (2018). Monitoring and quantification of stormwater runoff from mixed land use and land cover catchment in response to land development. *Ecological Indicators, 93*, 1112-1125.

Ramakrishnan, D., Bandyopadhyay, A., & Kusuma, K. N. (2009). SCS-CN and GIS-based approach for identifying potential water harvesting sites in the Kali Watershed, Mahi River Basin, India. *Journal of Earth System Science, 118*(4), 355-368.

Soares, M. R. G. D. J., Fiori, C. O., Silveira, C. T. D., & Kaviski, E. (2017). Eficiência do método Curve Number de retenção de águas pluviais. *Mercator (Fortaleza), 16*.

Superintendência de Desenvolvimento de Recursos Hídricos e Saneamento Ambiental – SUDERHSA. (2002). *Plano Diretor de Drenagem da Bacia do Alto Iguaçu na Região Metropolitana de Curitiba*. Recuperado em 12 de janeiro de 2020, de http://www.aguasparana.pr.gov.br/modules/conteudo/conteudo.php?conteudo=265.

Teixeira, A. M. A.; Candeias, A. L. B.; Tavares Junior, J. R. (2017). Comparação dos índices de vegetação para imagens TM/Landsat 5, com correção e sem correção atmosférica. *Revista Brasileira de Geomática, 5*(4), 524-542.

Tong, S. T., & Chen, W. (2002). Modeling the relationship between land use and surface water quality. *Journal of Environmental Management, 66*(4), 377-393.

United States Department of Agriculture – USDA. (1986). *Technical release 55: Urban hydrology for small watersheds.*

Vale, J. R. B., da Costa, J. A., dos Santos, J. F., da Silva, E. L. S., & Favacho, A. T. (2018). Análise comparativa de métodos de classificação supervisionada aplicada ao mapeamento da cobertura do solo no município de Medicilândia, Pará. InterEspaço. *Revista de Geografia e Interdisciplinaridade, 4*(13), 26-44.

Walega, A., Amatya, D. M., Caldwell, P., Marion, D., & Panda, S. (2020). Assessment of storm direct runoff and peak flow rates using improved SCS-CN models for selected forested watersheds in the Southeastern United States. *Journal of Hydrology: Regional Studies, 27*, 100645.

Contribuições dos autores:

Juliana Leithold: Compilação e análise de dados, produção de tabelas e figuras, redação, formatação.

Marcio Augusto Reolon Schmidt: Correções e revisão de conceitos e texto

Cristóvão Vicente Scapulatempo Fernandes: Orientação e revisão de texto

APÊNDICE H – ARTIGO XXIV SBRH
MODELO DE ESTIMATIVA DE CARGA DE MATÉRIA ORGÂNICA EM RIOS: CONSIDERAÇÕES A PARTIR DA DINÂMICA DA COBERTURA DO SOLO

XXIV SIMPÓSIO BRASILEIRO DE RECURSOS HIDRÍCOS

MODELO DE ESTIMATIVA DE CARGA DE MATÉRIA ORGÂNICA EM RIOS: CONSIDERAÇÕES A PARTIR DA DINÂMICA DA COBERTURA DO SOLO

Juliana Leithold [1] ; Cristóvão Vicente Scapulatempo Fernandes [2]& Júlio César Rodrigues de Azevedo [3]

RESUMO

Modelos matemáticos que relacionam a cobertura do solo da bacia hidrográfica à qualidade das águas são bastante explorados. Métodos estatísticos são amplamente utilizados devido à sua fácil aplicação, principalmente aqueles que contemplam a heterogeneidade espacial dos dados, como é o caso da Regressão Geograficamente Ponderada (RPG). Entretanto, a ausência de séries consistentes de dados torna-se, muitas vezes, um empecilho à aplicação da maioria dos modelos. Para contornar essa dificuldade, propõe-se um modelo simplificado para estimação de carga de matéria orgânica em rios a partir da cobertura do solo da bacia hidrográfica, inspirado no modelo Curva Número do *Soil Conservation Service* (CN-SCS), visando a redução de custos de monitoramento ambiental e a sua utilização no planejamento e gestão de recursos hídricos. Para tanto, é realizada a soma das cargas especificas geradas em cada cobertura ponderada por uma função peso baseada na distância entre o centroide de cada região geradora e o ponto de interesse no rio, incluindo assim, a não estacionariedade espacial ao modelo. Neste momento, a sua proposição é realizada a partir de cargas específicas hipotéticas, sendo que as cargas reais serão definidas em estudo futuro utilizando-se dados disponíveis de uma bacia hidrográfica real.

Palavras-Chave – Qualidade da água; gestão de recursos hídricos; monitoramento ambiental.

INTRODUÇÃO

As características químicas, físicas e biológicas dos recursos hídricos estão intrinsicamente relacionadas à dinâmica do uso e cobertura do solo em bacias hidrográficas. As paisagens naturais, como florestas, campos ou regiões áridas, assim como as atividades humanas, como indústrias, residências, comércios, ou agropecuária, geram resíduos naturais ou antrópicos com diferentes composições que impactam a qualidade das águas naturais (Tong e Chen (2002); Tu (2011); Bateni *et al.* (2013)).

Diversos estudos buscam avaliar essas relações a partir de modelos estatísticos (Wang e Zhang (2018); Liberoff *et al.* (2019); Zhang *et al.* (2019); Asnake *et al.* (2021); Rimba *et al.* (2021)) ou determinísticos (Gong *et al.* (2019); Noori *et al.* (2020); Risal *et al.* (2020)), e a escolha do melhor

1) Universidade Federal do Paraná – UFPR - e-mail: juleithold@gmail.com

2) Universidade Federal do Paraná – UFPR

3) Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR

método é dependente da disponibilidade de dados e de sua adequação a cada situação. Modelos estatísticos geralmente são mais simples, porém dependem de uma longa e consistente série histórica para obter bons resultados e muitas vezes não incluem a variação espacial dos dados em sua análise. Por outro lado, modelos determinísticos tendem a apresentar maior complexidade em sua formulação e necessitam de maior número de parâmetros, pois procuram agregar todos os fatores envolvidos no processo a ser modelado, dificultando, algumas vezes, a sua aplicação (Giri e Qiu (2016); Delkash *et al.* (2018)).

Um método estatístico que inclui a não estacionariedade espacial é a Regressão Geograficamente Ponderada (RPG) que é a forma geral e espacializada de uma regressão linear (Wilson (2015); Zhao *et al.* (2015); Chen *et al.* (2016); Rimba *et al.* (2021)). Desta forma, particularmente, os coeficientes linear e angular são adaptáveis devido à incorporação da variabilidade espacial dos dados obtida a partir da inclusão de uma matriz peso na determinação destes parâmetros, gerada a partir de uma função Núcleo (Kernel). Esta função atribui pesos menores de influência quanto maior a distância entre a região de dados e o ponto de regressão. Uma função Núcleo pode assumir o formato de diversas distribuições, como normal (gaussiana), exponencial ou biquadrada (Almeida, 2012).

Quanto aos métodos determinísticos, ou fisicamente baseados, um dos mais amplamente utilizados na atualidade é o modelo SWAT (*Soil and Water Assessment Tool*), que utiliza uma séries de dados de entrada para relacionar cobertura do solo, hidrologia e parâmetros de qualidade da água (Noori *et al.* (2020); Risal *et al.* (2020)). Porém, o modelo SWAT, assim como os modelos estatísticos, necessita de uma expressiva entrada de dados, o que pode ser uma limitação dependendo do local a ser aplicado (Panagopoulos *et al.* (2011)).

Alguns estudos utilizam-se de modelos de interpolação para avaliar a variação espacial dos dados de qualidade da água, como o método do Inverso da Potência das Distâncias (IPD) (Mir *et al.* (2017); Bostanmaneshrad *et al.* (2018)). A interpolação dos valores num ponto de interesse é obtida a partir da média dos dados ao seu redor ponderados por uma função peso baseada, como o próprio nome descreve, no inverso da distância entre estes pontos elevadas a uma determinada potência (de Mesnard (2013)). Neste ponto, há uma semelhança entre as estruturas dos modelos RPG e IPD ao utilizarem-se de funções peso obtidas a partir das distâncias entre os pontos de interesse e as fontes de dados para incorporação da não estacionariedade espacial aos modelos.

Diante do exposto, modelos determinísticos que apresentem simplicidade em seu uso possuem grande potencial, pois podem facilitar a modelagem da qualidade da água ao não exigir alto número de parâmetros, ou longas séries de dados. Na área hidrológica um modelo determinístico de fácil aplicação é o método chuva-vazão da Curva Número do *Soil Conservation Service* (CN-SCS) (USDA (1986)). O modelo CN-SCS, apesar de sua simplicidade, mostra-se ainda na atualidade como uma importante ferramenta para estimativa de vazão a partir de dados de precipitação (Gaglio *et al.* (2019); Walega *et al.* (2020)). Este modelo possui como premissa que a cobertura e o tipo de solo definem a fração da precipitação que se transforma em vazão e aquela que infiltra no solo (USDA (1986); Mishra e Singh (1999)). De forma análoga, é possível deduzir que o tipo de cobertura do solo de uma bacia hidrográfica interfira na quantidade de determinado poluente em corpos d'água.

Um modelo de estimação de poluição aquática a partir da cobertura do solo teria grande aplicabilidade, principalmente ao se utilizar imagens de satélite para a classificação das coberturas do solo, visto que seu uso poderia diminuir custos de monitoramento e servir de base na proposição de medidas de controle de poluição, gerando grande impacto positivo no planejamento e gestão de recursos hídricos. De acordo com Wang e Zhang (2018, p. 2), "O uso de imagens de sensoriamento remoto juntamente com técnicas de análise espacial para investigar a influência do uso/cobertura do solo na poluição das águas superficiais tornou-se um tópico de pesquisa crítico" (tradução nossa).

Para definir o modelo em questão, é possível utilizar como base modelos já existentes como a RPG e o IPD, pois incluem a não estacionariedade espacial em suas fórmulas. Porém, ao contrário da forma como estes dois métodos geralmente são utilizados, o interesse aqui não é a interpolação de dados de qualidade, mas sim agregar as contribuições de um determinado composto gerado em diversas regiões para um ponto de convergência no rio, levando-se em consideração o decaimento desta substância ao longo do trajeto percorrido. Assim, algumas modificações são necessárias a fim de adaptar os métodos anteriormente discutidos para atingir o objetivo proposto.

De forma semelhante ao método IPD, o modelo aqui proposto é determinístico, em razão de dados de qualidade da água serem muitas vezes mais escassos que dados hidrológicos. Além disso, define-se que cada cobertura do solo produz uma determinada carga de poluente por unidade de área (kg m^{-2}, ton km^{-2}, etc) e que uma fração desta carga contribui para a totalidade deste composto em um determinado ponto de interesse no rio. A fração em questão será menor quanto maior a distância entre a cobertura do solo em análise e o ponto de interesse no rio, sendo a fração determinada por uma função peso. Essa função será obtida a partir de uma Função Núcleo, assim como no modelo RPG, visto que funções distribuição, principalmente a Gaussiana, são recorrentes em fenômenos naturais (Barros Neto et al. (2002)).

Quanto ao composto a ser modelado, entre os parâmetros mais frequentemente analisados em estudos que relacionam cobertura do solo e qualidade da água estão nitrogênio, fósforo, metais, sólidos (suspensos, dissolvidos ou totais), e matéria orgânica (Zhang *et al.* (2019); Noori *et al.* (2020); Risal *et al.* (2020); Asnake *et al.* (2021); Rimba *et al.* (2021)). Entre eles, um dos mais comuns às várias fontes, tanto naturais, quanto antrópicas, está a matéria orgânica, que pode ser resultante da decomposição de folhas e galhos, fezes animais, mas também está presente em efluentes industriais e urbanos. A sua entrada em cursos d'água pode ocorrer tanto pelo arraste pela água da chuva de resíduos, naturais ou antrópicos, ocorrendo de forma não pontual, ou devido a lançamentos diretos de efluentes, ou seja, de forma pontual (Leenheer e Croué (2003); Carstea (2012)).

A matéria orgânica pode ser dividida pela sua origem (autóctone, originada no interior do sistema aquático, ou alóctone, externa ao sistema aquático) e pela sua característica de degradação (lábil ou refratária). A matéria orgânica autóctone tende a ser mais facilmente degradável, ou seja, de característica lábil, enquanto a alóctone se for natural ou em alguns casos de origem industrial possui características predominantemente refratárias, e a matéria orgânica presente em efluentes domésticos tende a ser mais lábil (Wilkinson *et al.* (1997); Carstea (2012)).

Cada fração pode impactar a qualidade das águas de forma diferente, sendo que a fração lábil gera a depleção de oxigênio em cursos d'água devido à sua biodegradação aeróbia, enquanto a fração refratária pode alterar a penetrância de luz solar devido à sua cor escura e a formação de organoclorados devido à adição de cloro para desinfecção no tratamento de água para consumo (Tran *et al.* (2015); Sepp *et al.* (2018)). Todavia, o foco deste artigo é definir o modelo a ser utilizado, sem promover, por ora, a separação entre as duas frações.

A poluição por lançamentos pontuais conhecidos é mais facilmente avaliada, porém as fontes não pontuais são de difícil análise e monitoramento, como no caso de emissões agrícolas, ou provenientes de lançamentos irregulares de esgoto em redes pluviais, por exemplo, e afetam de forma direta a qualidade dos cursos d'água (Delkash *et al.* (2018); Batbayar *et al.* (2019)).

Desta forma, poder avaliar o risco de poluição de uma bacia hidrográfica de forma não pontual denota o potencial do modelo a ser proposto, o qual irá, a partir de experimentos futuros, definir uma estimativa da carga de matéria orgânica produzida pelas diversas coberturas do solo de uma bacia hidrográfica, que será traduzida e tabelada num termo semelhante ao fator CN do modelo CN-SCS, denominado daqui em diante Índice de Contribuição de Poluentes (ICP).

Com base em todo o exposto, o objetivo deste estudo é delinear um novo modelo de estimação de matéria orgânica em rios, construído a partir do somatório das cargas de matéria orgânica geradas pelas diferentes coberturas do solo ponderadas por pesos, os quais serão obtidos em função da distância entre as regiões produtoras e o ponto de interesse. As seguintes premissas são definidas para tanto: (i) uma fração da carga de matéria orgânica gerada no interior da bacia hidrográfica é carreada até os cursos d'água; (ii) esta fração é menor quanto maior a distância entre o ponto de interesse e a cobertura do solo que lhe deu origem; e (iii) a redução da carga segue aproximadamente um padrão, podendo ser exponencial, potencial ou outra função distribuição similar.

MATERIAIS E MÉTODOS

O método CN-SCS define que a capacidade de escoamento de uma determinada região na bacia hidrográfica é função do tipo hidrológico do solo (A, B, C ou D, dependendo da sua permeabilidade, sendo que a permeabilidade diminui de A para D) e do seu uso e cobertura. Uma tabela foi construída com os valores de CN para cada combinação de cobertura e tipo hidrológico do solo e, posteriormente, adaptada e simplificada para coberturas do solo obtidas a partir de imagens de satélite.

A partir do CN é calculado o potencial de armazenamento do solo (S), Equação 1, que juntamente aos dados de precipitação (P) permitem a estimação da vazão (Q) do rio em estudo, Equação 2 (para precipitação em mm) (Ragan e Jackson (1980); USDA (1986)).

$$S = \frac{25400}{CN} - 254 \quad (1)$$

$$Q = \frac{(P-0{,}2S)^2}{P+0{,}8S} \quad (2)$$

O modelo CN-SCS avalia qual a parcela de água precipitada que escoa ao longo da bacia hidrográfica até chegar ao corpo d'água em estudo (USDA (1986)). No entanto, ao desenhar um modelo semelhante para poluentes, deve-se considerar que cada tipo de cobertura do solo (urbano, florestas, agropecuária) produz uma quantidade diferente de poluentes e que a distância de cada região produtora ao ponto de interesse (ponto de monitoramento de qualidade da água em um rio, por exemplo) irá afetar a massa de poluente que chega a este ponto, devido tanto à sua retenção (pelo solo, vegetação, ou sua decantação), quanto à sua degradação ao longo do caminho.

Em resumo, o modelo deve incluir não apenas a massa de poluente gerada em cada cobertura, mas também sua redução conforme aumenta a distância entre as regiões produtoras e os pontos de interesse. Quanto ao poluente a ser analisado, devido à sua grande abundância tanto em fontes naturais, quanto antropogênicas, a matéria orgânica aquática possui grande potencial de indicação de risco ambiental, principalmente ao se considerar sua fração lábil.

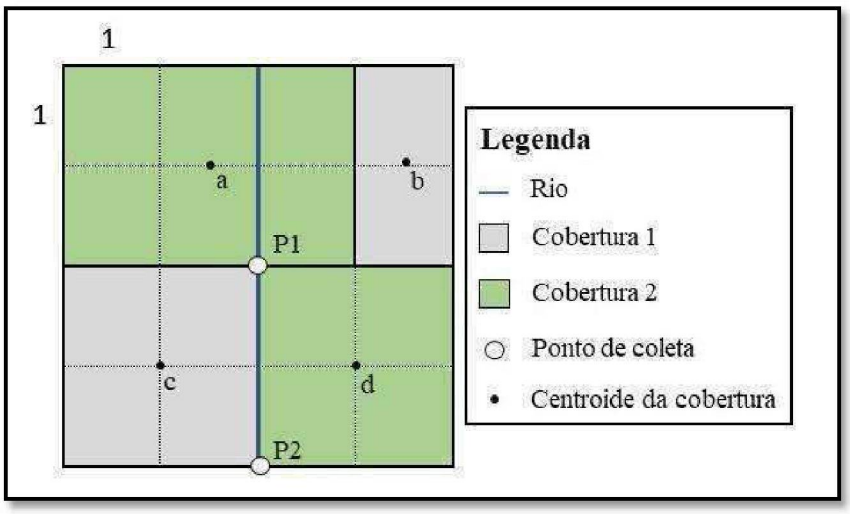
Fundamentando-se nessas ideias, a proposição de um modelo, seja ele determinístico ou estatístico, pode seguir a existência de outros já existentes. Pesquisas anteriores utilizaram o modelo de Regressão Geograficamente Ponderado (RPG) e o método do Inverso da Potência das Distâncias (IPD) para relacionar a qualidade da água à cobertura do solo de suas bacias hidrográficas, incluindo a heterogeneidade espacial que outros modelos não levam em consideração.

Desta forma, inspirado nesses dois casos e sob as hipóteses de que: (a) a matéria orgânica produzida em cada tipo de cobertura do solo tem sua massa reduzida ao longo da distância (d_{ij}) entre o centroide da região produtora (j) e o ponto de interesse (i) e, (b) que esta redução possui um comportamento equivalente a uma função Núcleo, na qual seu peso (w_j) é inversamente proporcional à distância (d_{ij}), o Modelo de Contribuição de Poluentes pela Cobertura do Solo (CPCS) pode ser descrito pela Equação 3:

$$Carga_{P_i} = \sum_j w_j ICP_j A_j \quad (3)$$

onde w_j é o peso relativo à região j, o índice ICP_j é a carga específica de matéria orgânica produzida pela região j, e A_j é a área desta região. Para verificar a aplicabilidade do método proposto, duas bacias hipotéticas são descritas a seguir. Inicialmente uma mais simplificada (Bacia A) a fim de facilitar a compreensão do modelo CPCS, representada na Figura 1.

Figura 1 - Bacia A: modelo hipotético simplificado



A bacia hipotética (Bacia A) possui 16 km^2 dois pontos de monitoramento (P1 e P2) e dois tipos de cobertura do solo (1 e 2) em quatro regiões diferentes distribuídas na bacia. Arbitrou-se que a cobertura 1 (verde) produz uma carga específica de 1 kg (km^2 dia)$^{-1}$ e a cobertura 2 (cinza) de 2 kg (km^2 dia)$^{-1}$ e que a carga de poluente no ponto P1 é de 7 kg dia^{-1} e no P2 de 13 kg dia^{-1}. A região *a* possui área de 6 km^2 e seu centroide encontra-se a 1,12 km do ponto P1 e de 3,04 km do P2. A região *b* apresenta área de 2 km^2 e seu centroide encontra-se a 1,80 km de P1 e 3,35 km de P2. As regiões *c* e *d* possuem área de 4 km^2 cada e centroides distantes 1,44 km de P2.

A função Núcleo pode ser definida por diferentes funções distribuição. A principal função utilizada nos diversos estudo analisados é a distribuição Gaussiana (Equação 4) (Huang *et al.* (2015); Zhao *et al.* (2015); Chen *et al.* (2016); Rimba *et al.* (2021)). Porém as funções biquadrada (Equação 5) (Yu *et al.* (2013); Wilson (2015)) e exponencial simples (Equação 6) (Almeida (2012)), todas com largura de banda (b) fixa, também são utilizadas.

$$w_{ij} = \exp\left(-\frac{1}{2}\left(\frac{d_{ij}}{b}\right)^2\right) \quad (4)$$

$$w_{ij} = \begin{cases} \left(1 - d_{ij}^2/b^2\right)^2, & \text{se } d_{ij} \le b \\ 0, & \text{se } d_{ij} > b \end{cases} \quad (5)$$

$$w_{ij} = \exp\left(-\frac{d_{ij}}{b}\right) \quad (6)$$

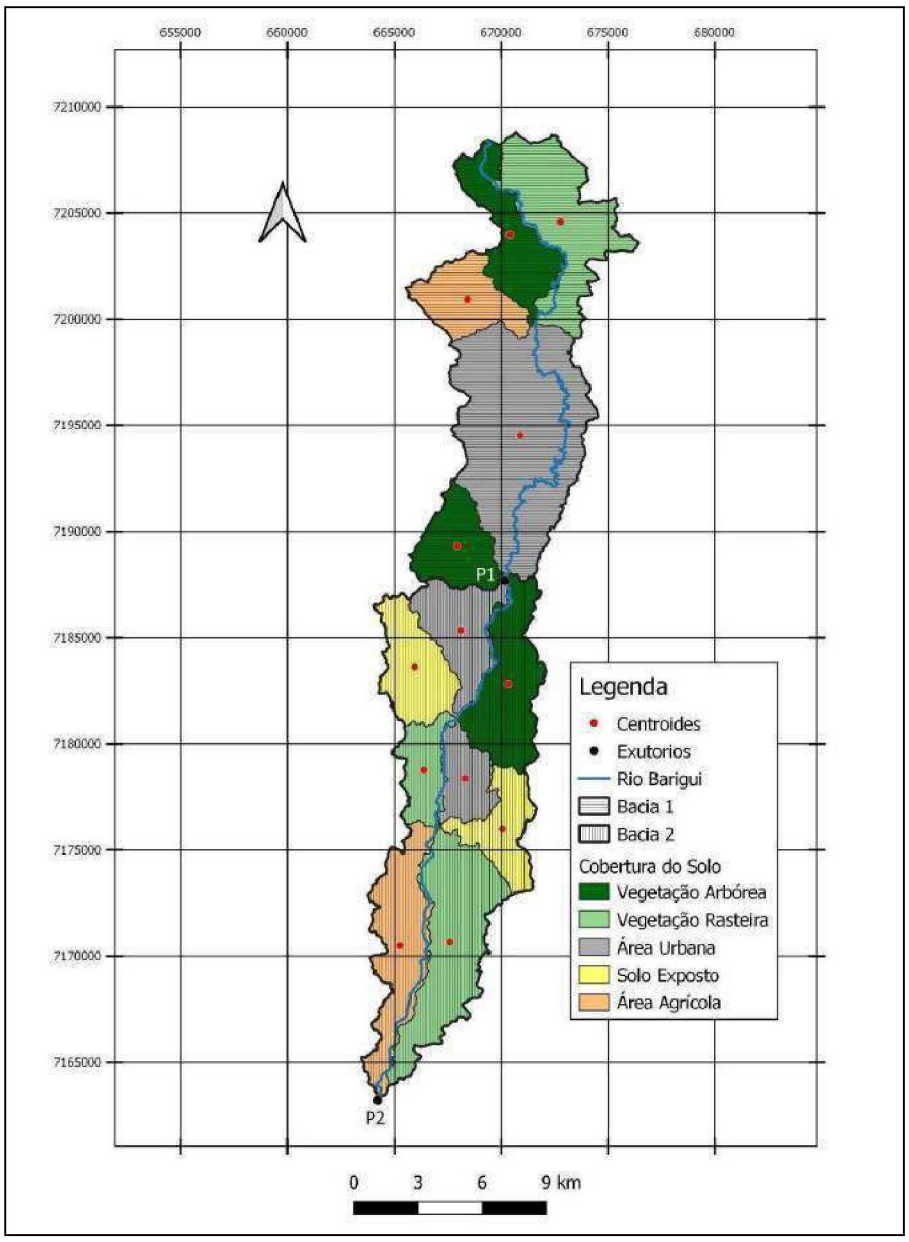
A partir dos dados arbitrados para o ponto P1 foi implementada uma rotina de cálculo no software Microsoft Excel com as funções Núcleo em análise e a Equação 3 (CPCS) para cálculo da carga total estimada no ponto em questão. Em seguida, com a ferramenta atingir meta, a largura de banda (b) ideal para cada função Núcleo foi obtida, e estas foram então aplicadas sobre os dados do ponto P2. Os resultados foram então comparados ao valor incialmente arbitrado de carga para o P2

para avaliar qual a melhor função Núcleo para este caso em estudo, ou seja, aquela que apresentou o menor erro.

Definida a metodologia a ser utilizada, propõe-se a seguir um segundo estudo de caso hipotético, porém de maior complexidade e baseado em uma Bacia Hidrográfica real, a bacia do Rio Barigui (Bacia B), localizada na Região Metropolitana de Curitiba, Paraná. A Bacia em questão possui uma área de aproximadamente 267 km^2 (SUDERHSA, 2002).

Novamente, uma classificação arbitrária da cobertura do solo foi realizada, conforme disposto na Figura 2. As coberturas e seus respectivos ICP_j foram definidos como: Vegetação Arbórea – 2,5 kg (km^2 dia)$^{-1}$, Vegetação Rasteira – 3,8 kg (km^2 dia)$^{-1}$, Área Urbana – 12,5 kg (km^2 dia)$^{-1}$, Solo Exposto – 10,0 kg (km^2 dia)$^{-1}$, e Área Agrícola – 5,0 kg (km^2 dia)$^{-1}$. A Bacia B foi dividida em duas sub-bacias, e as cargas nos exutórios de cada sub-bacia definidos como 900 kg dia^{-1}, no ponto P1, e 1.650 kg dia^{-1}, no ponto P2. Da mesma forma que no caso simplificado, três funções Núcleo foram aplicadas nos dados e a partir do mesmo cálculo realizado para a Bacia A, foi definida a melhor função peso para a Bacia B.

Figura 2 - Bacia B: Barigui com cobertura do solo hipotética



RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Tabela 1 apresenta os resultados do cálculo realizado para obtenção das funções Núcleo para a Bacia A e a comparação de seus erros na estimação de matéria orgânica para o Ponto 2. O menor erro encontrado entre as três funções para a carga calculada no ponto 2 foi obtido pela função exponencial simples, utilizando-se um valor de banda de 3,86 km, com um erro relativo inferior a 2,5%. As demais funções utilizadas encontraram erros muito superiores, sendo mais de 24% na função Gaussiana e mais de 33% para a biquadrada.

Tabela 1 - Resultados para a bacia hipotética A

Pto	Região	d (km)	Função Núcleo			Área (km^2)	ICP_j (kg (dia km^2)$^{-1}$)	Carga (kg dia^{-1})		
			w (Gauss)	w (Biquad.)	w (Exp.)			Gauss	Biquad.	Exp.
P1	a	1,12	0,7963	0,8058	0,7483	6	1	4,78	4,83	4,49
	b	1,8	0,5553	0,5413	0,6275	2	2	2,22	2,17	2,51
								7,00	7,00	7,00
P2	a	3,04	0,1868	0,0606	0,4552	6	1	1,12	0,36	2,73
	b	3,35	0,1304	0,0071	0,4201	2	2	0,52	0,03	1,68
	c	1,44	0,6863	0,6903	0,6888	4	2	5,49	5,52	5,51
	d	1,44	0,6863	0,6903	0,6888	4	1	2,75	2,76	2,76
								9,88	8,68	12,68
		Banda (km)	1,66	3,50	3,86		"Erro"	24,02%	33,26%	2,48%

No mesmo sentido, o cálculo foi realizado agora para a Bacia B, que possui maior número de coberturas do solo, além de maior complexidade. Os resultados obtidos encontram-se descritos na Tabela 2. Novamente uma função Núcleo exponencial simples obteve um menor erro ao comparar-se a carga estimada pelo modelo para o ponto 2 com a carga arbitrada para o ponto inicialmente, com um erro de apenas 3,48%, comparados aos 21,87% do modelo Gaussiano.

Tabela 2 - Resultados para a Bacia B: Barigui com cobertura do solo hipotética

Pto	Cobertura do Solo	Distância (km)	ICPj (kg(dia km^2)$^{-1}$)	Área (km^2)	Função Núcleo			Carga		
					Gauss	Biquad	Expon	Gauss	Biquad	Expon
P1	Rasteira	17,11	3,75	27,04	0,8639	0,8620	0,9157	87,59	87,39	92,84
	Arbórea	16,30	2,50	16,39	0,8756	0,8743	0,9195	35,88	35,83	37,68
	Agricultura	13,36	5,00	13,37	0,9146	0,9146	0,9335	61,14	61,14	62,41
	Urbana	6,88	12,50	55,93	0,9766	0,9770	0,9652	682,74	683,00	674,77
	Arbórea	2,77	2,50	13,11	0,9962	0,9963	0,9859	32,64	32,65	32,31
								900,00	900,00	900,00
P2	Rasteira	42,27	3,75	27,04	0,4094	0,3170	0,8045	41,50	32,13	81,56
	Arbórea	41,25	2,50	16,39	0,4271	0,3407	0,8087	17,50	13,96	33,14
	Agricultura	37,97	5,00	13,37	0,4864	0,4191	0,8225	32,52	28,02	54,98
	Urbana	32,03	12,50	55,93	0,5988	0,5611	0,8480	418,62	392,28	592,83
	Arbórea	26,38	2,50	13,11	0,7062	0,6886	0,8730	23,14	22,56	28,61
	Urbana	22,48	12,50	14,84	0,7767	0,7680	0,8907	144,10	142,48	165,25
	Solo Exposto	20,50	10,00	14,83	0,8106	0,8050	0,8999	120,22	119,40	133,47
	Arbórea	20,55	2,50	21,02	0,8097	0,8041	0,8996	42,55	42,25	47,27
	Rasteira	15,71	3,75	9,01	0,8839	0,8829	0,9223	29,87	29,83	31,17
	Urbana	15,72	12,50	9,17	0,8838	0,8828	0,9223	101,32	101,20	105,73
	Rasteiro	8,19	3,75	29,03	0,9671	0,9675	0,9587	105,28	105,33	104,38
	Solo Exposto	14,07	10,00	11,68	0,9058	0,9055	0,9302	105,76	105,73	108,60
	Agricultura	7,37	5,00	21,94	0,9732	0,9736	0,9628	106,77	106,81	105,63
				banda	31,62	63,93	194,28	1289,14	1241,99	1592,63
							"Erro"	21,87%	24,73%	3,48%

Com base nas duas bacias hipotéticas propostas, verificou-se a viabilidade do método CPCS para estimativa de carga de matéria orgânica em rios. Assim, o presente modelo, que apresenta fácil aplicação e levantamento de dados (imagens de satélite e ferramentas de classificação da cobertura do solo são abundantes e muitas vezes gratuitas), pode impactar de forma significativa a gestão de recursos hídricos ao complementar, ou até mesmo substituir, o monitoramento de qualidade da água tradicional.

O levantamento das cargas específicas geradas em cada cobertura do solo (ICP_j) deverá ser realizado a partir de dados reais de matéria orgânica no rio e da cobertura de solo da sua respectiva bacia hidrográfica.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

A utilização do modelo CPCS para avaliar o risco de poluição de águas naturais por matéria orgânica baseado na contribuição produzida no interior de sua bacia hidrográfica estimada a partir dos tipos de cobertura do solo pode trazer significativa redução nos custos de monitoramento da qualidade da água e auxiliar no planejamento e gestão de recursos hídricos.

Ao utilizar o modelo em dados reais, as frações lábil e refratária da matéria orgânica deverão ter valores de ICP_j diferentes para cada tipo de cobertura, ou seja, um ICP_{jL}, lábil, e um ICP_{jR}, refratário, visto que os diferentes tipos de atividades irão gerar variadas cargas de destas frações. Além disso, o modelo em si para cada fração também será diferente, com distribuição da função Núcleo e largura de banda independentes, visto que a fração lábil irá sofrer retenção e degradação ao longo do trajeto, enquanto a fração refratária será principalmente retida, sem sofrer degradação relevante até chegar ao ponto de interesse.

Da forma como o modelo CPCS foi delineado, sua aplicação, por enquanto, é restrita a rios, visto que a geração de matéria orgânica no interior de seu sistema, matéria orgânica autóctone, é em muito inferior àquela trazida pelo ambiente em seu entorno (alóctone). Para ambientes com alta geração de matéria orgânica aquagênica (ou autóctone), como reservatórios, lagos e lagoas, o modelo deverá sofrer modificações que agreguem esta maior carga. Além disso, em bacias que possuam fontes pontuais de lançamento de efluentes, tais entradas deverão ser agregadas ao modelo.

A avaliação de um caso real, na Bacia do Rio Barigui, com sua cobertura de solo atual encontra-se em desenvolvimento visando definir os valores de ICP_j, tanto lábil, quanto refratário, para os tipos de cobertura presentes na bacia em estudo, os quais serão posteriormente aplicados a uma bacia de características similares para verificação de sua efetividade. Ainda, outros parâmetros além da matéria orgânica, como macro ou micronutrientes, metais, compostos emergentes, entre outros, podem ser avaliados para o modelo apresentado, sendo necessários mais estudos para tanto.

AGRADECIMENTOS

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

REFERÊNCIAS

ALMEIDA, E. (2012). *Econometria espacial*. Alínea, Campinas–SP, 498 p.

ASNAKE, K.; WORKU, H.; ARGAW, M. (2021). "*Assessing the impact of watershed land use on Kebena river water quality in Addis Ababa, Ethiopia*". Environmental Systems Research, 10(1), pp. 1 – 14.

BATBAYAR, G.; PFEIFFER, M.; KAPPAS, M.; KARTHE, D. (2019). "*Development and application of GIS-based assessment of land-use impacts on water quality: A case study of the Kharaa*

River Basin". Ambio, 48(10), pp.1154 – 1168.

BATENI, F.; FAKHERAN, S.; SOFFIANIAN, A. (2013). "*Assessment of land cover changes and water quality changes in the Zayandehroud River Basin between 1997-2008*". Environmental Monitoring and Assessment, 185(12), pp.10511 – 10519.

BARROS NETO, B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. (2002). *Como fazer experimentos*. 2ª edição. Unicamp, Campinas. 405 p.

BOSTANMANESHRAD, F.; PARTANI, S.; NOORI, R.; NACHTNEBEL, H. P.; BERNDTSSON, R.; ADAMOWSKI, J. F. (2018). "*Relationship between water quality and macro-scale parameters (land use, erosion, geology, and population density) in the Siminehrood River Basin*". Science of the Total Environment, 639, pp. 1588 – 1600.

CARSTEA, E. M. (2012). *Fluorescence Spectroscopy as a Potential Tool for In-Situ Monitoring of Dissolved Organic Matter in Surface Water Systems*. *In*: BALKIS, N. (Ed.). Water Pollution. InTech, pp. 47 – 68.

CHEN, Q.; MEI, K.; DAHLGREN, R. A.; WANG, T.; GONG, J.; ZHANG, M. (2016). "*Impacts of land use and population density on seasonal surface water quality using a modified geographically weighted regression*". Science of the Total Environment, 572, pp. 450 – 466.

DE MESNARD, L. (2013). "*Pollution models and inverse distance weighting: Some critical remarks*". Computers and Geosciences, 52, pp. 459 – 469.

DELKASH, M.; AL-FARAJ, F. A. M.; SCHOLZ, M. (2018). "*Impacts of Anthropogenic Land Use Changes on Nutrient Concentrations in Surface Waterbodies: A Review*". Clean - Soil, Air, Water, 46(5), pp. 1800051(1 – 10).

GAGLIO, M.; ASCHONITIS, V.; PIERETTI, L.; SANTOS, L.; GISSI, E.; CASTALDELLI, G.; FANO, E. A. (2019). "*Modelling past, present and future Ecosystem Services supply in a protected floodplain under land use and climate changes*". Ecological Modelling, 403, pp. 23 – 34.

GIRI, S.; QIU, Z. (2016). "*Understanding the relationship of land uses and water quality in Twenty First Century: A review*". Journal of Environmental Management, 173, pp. 41 – 48.

GONG, X.; BIAN, J.; WANG, Y.; JIA, Z.; WAN, H. (2019). "*Evaluating and Predicting the Effects of Land Use Changes on Water Quality Using SWAT and CA–Markov Models*". Water Resources Management, 33(14), pp. 4923 – 4938.

HUANG, J.; HUANG, Y.; PONTIUS, R. G.; ZHANG, Z. (2015). "*Geographically weighted regression to measure spatial variations in correlations between water pollution versus land use in a coastal watershed*". Ocean and Coastal Management, 103, pp. 14 – 24.

LEENHEER, J. A.; CROUÉ, J.-P. (2003). "*Peer reviewed: characterizing aquatic dissolved organic matter*". Environmental Science & Technology, 37(1), pp. 18A – 26A

LIBEROFF, A. L.; FLAHERTY, S.; HUALDE, P.; GARCÍA ASOREY, M. I.; FOGEL, M. L.; PASCUAL, M. A. (2019). "*Assessing land use and land cover influence on surface water quality using a parametric weighted distance function*". Limnologica, 74. pp. 28 – 37.

MIR, A.; PIRI, J.; KISI, O. (2017). "*Spatial monitoring and zoning water quality of Sistan River in the wet and dry years using GIS and geostatistics*". Computers and Electronics in Agriculture, 135, pp. 38 – 50.

MISHRA, S. K.; SINGH, V. P. (1999). "*Another Look at SCS-CN Method*". Journal of Hydrologic Engineering, 4(3), pp. 257 – 264.

NOORI, N.; KALIN, L.; ISIK, S. (2020). "*Water quality prediction using SWAT-ANN coupled approach*". Journal of Hydrology, 590, pp. 125220.

PANAGOPOULOS, Y.; MAKROPOULOS, C.; BALTAS, E.; MIMIKOU, M. (2011). "*SWAT*

parameterization for the identification of critical diffuse pollution source areas under data limitations". Ecological Modelling, 222(19), pp. 3500 – 3512.

RAGAN, R. M.; JACKSON, T. J. (1980). *"Runoff synthesis using Landsat and SCS model"*. Journal of the Hydraulics Division, 106(ASCE 15387).

RIMBA, A. B.; MOHAN, G.; CHAPAGAIN, S. K.; ARUMANSAWANG, A.; PAYUS, C.; FUKUSHI, K.; HUSNAYAEN; OSAWA, T.; AVTAR, R. (2021). "*Impact of population growth and land use and land cover (LULC) changes on water quality in tourism-dependent economies using a geographically weighted regression approach*". Environmental Science and Pollution Research, pp. 1 – 19.

RISAL, A.; PARAJULI, P. B.; DASH, P.; OUYANG, Y.; LINHOSS, A. (2020). "*Sensitivity of hydrology and water quality to variation in land use and land cover data*". Agricultural Water Management, 241, pp. 106366

SEPP, M.; KÕIV, T.; NÕGES, P.; NÕGES, T. (2018). "*Do organic matter metrics included in lake surveillance monitoring in Europe provide a broad picture of brownification and enrichment with oxygen consuming substances?*". Science of the Total Environment, 610–611, pp. 1288 – 1297.

TONG, S. T. Y.; CHEN, W. (2002). "*Modeling the relationship between land use and surface water quality*". 66(4), pp. 377 – 393.

TRAN, N. H. AN; NGO, H. H. AO; URASE, T.; GIN, K. Y. EW H. (2015). "*A critical review on characterization strategies of organic matter for wastewater and water treatment processes*". Bioresource technology, 193, pp. 523 – 533.

TU, J. (2011). "*Spatially varying relationships between land use and water quality across an urbanization gradient explored by geographically weighted regression*". Applied Geography, 31(1), pp. 376 – 392.

USDA. (1986). *Technical Release 55*, Urban Hydrology for Small Watersheds.

WALEGA, A.; AMATYA, D. M.; CALDWELL, P.; MARION, D.; PANDA, S. (2020). "*Assessment of storm direct runoff and peak flow rates using improved SCS-CN models for selected forested watersheds in the Southeastern United States*". Journal of Hydrology: Regional Studies, 27, pp. 100645.

WANG, X.; ZHANG, F. (2018). "*Effects of land use/cover on surface water pollution based on remote sensing and 3D-EEM fluorescence data in the Jinghe Oasis*". Scientific Reports, 8(1), pp. 1 –13.

WILKINSON, K. J.; JOZ-ROLAND, A.; BUFFLE, J. (1997). "*Different roles of pedogenic fulvic acids and aquagenic biopolymers on colloid aggregation and stability in freshwaters*". Limnology and Oceanography, 42, pp. 1714 – 1724.

WILSON, C. O. (2015). "*Land use/land cover water quality nexus: quantifying anthropogenic influences on surface water quality*". Environmental Monitoring and Assessment, 187(7), pp. 1 – 23.

YU, D.; SHI, P.; LIU, Y.; XUN, B. (2013). "*Detecting land use-water quality relationships from the viewpoint of ecological restoration in an urban area*". Ecological Engineering, 53, pp. 205 – 216.

ZHANG, J.; LI, S.; DONG, R.; JIANG, C.; NI, M. (2019). "*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, 206, pp. 76 – 85.

ZHAO, W.; ZHU, X.; SUN, X.; SHU, Y.; LI, Y. (2015). "*Water quality changes in response to urban expansion: spatially varying relations and determinants*". Environmental Science and Pollution Research, 22(21), pp. 16997 – 17011.