



**INSTITUTO LATINO-AMERICANO DE
TECNOLOGIA, INFRAESTRUTURA
E TERRITÓRIO**

**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO
INTERDISCIPLINAR EM ENERGIA E
SUSTENTABILIDADE**

**ESTRATÉGIAS DE MONITORAMENTO DE POLUENTES EM RIOS: CASO DO
ARROIO DOURADO**

SILVIA SÔNIA DA SILVA

Foz do Iguaçu - PR
2024

Catálogo elaborado pelo Setor de Tratamento da Informação
Catálogo de Publicação na Fonte. UNILA - BIBLIOTECA LATINO-AMERICANA - PTI

S586

Silva, Silvia Sonia da.

Estratégias de monitoramento de poluentes em rios: caso do Arroio Dourado/ Silvia Sonia da Silva. - Foz do Iguaçu, 2024.

111 f.: il.

Tese (Doutorado) - Universidade Federal da Integração Latino-Americana, Instituto Latino-Americano de Tecnologia, Infraestrutura e Território, Programa de Pós-Graduação Interdisciplinar em Energia e Sustentabilidade. Foz do Iguaçu – PR, 2024.

Orientadora: Profa. Dra. Marcela Boroski.

Coorientador: Prof. Dr. Jiam Pires Frigo.

1. Monitoramento de qualidade da água. 2. Compostos emergentes. 3. Exposição e avaliação de risco. 4. Aplicativo de celular. 5. Agrotóxicos. I. Boroski, Marcela. II. Frigo, Jiam Pires. III. Título.

CDU 628.2



**INSTITUTO LATINO-AMERICANO DE
TECNOLOGIA, INFRAESTRUTURA
E TERRITÓRIO**

**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO
INTERDISCIPLINAR EM ENERGIA E
SUSTENTABILIDADE**

ESTRATÉGIAS DE MONITORAMENTO DE POLUENTES EM RIOS: CASO DO ARROIO DOURADO

SILVIA SÔNIA DA SILVA

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação Interdisciplinar em Energia e Sustentabilidade do Instituto Latino-Americano de Tecnologia, Infraestrutura e Território da Universidade Federal da Integração Latino-Americana, como requisito para a obtenção do título de Doutora em Energia e Sustentabilidade.

Área de Concentração: Energia e Sustentabilidade

Orientadora: Prof.^a Dra. Marcela Boroski


Co-orientador: Prof Dr. Jiam Pires Frigo

SILVIA SÔNIA DA SILVA


ESTRATÉGIAS DE MONITORAMENTO DE POLUENTES EM RIOS: CASO DO ARROIO DOURADO

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação Interdisciplinar em Energia e Sustentabilidade do Instituto Latino-Americano de Tecnologia, Infraestrutura e Território da Universidade Federal da Integração Latino-Americana, como requisito para a obtenção do título de Doutora em Energia e Sustentabilidade.


BANCA EXAMINADORA

Documento assinado digitalmente
 **MARCELA BOROSKI**
Data: 15/04/2024 10:25:29-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>


Orientadora: Prof.(a) Dra. Marcela Boroski

UNILA
Documento assinado digitalmente
 **MARCELO NEPOMOCENO KAPP**
Data: 15/04/2024 11:45:00-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>


Prof. Dr. Marcelo Nepomoceno Kapp

UNILA
Documento assinado digitalmente
 **ANA CLARISSA STEFANELLO**
Data: 15/04/2024 10:41:53-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof.(a) Dra. Ana Clarissa Stefanello

UNILA
Documento assinado digitalmente
 **ELOY LEMOS DE MELLO**
Data: 16/04/2024 21:20:19-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof Dr. Eloy Lemos de Mello

UNIOESTE
Documento assinado digitalmente
 **CARLA SIRTORI**
Data: 17/04/2024 11:44:37-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof.(a) Dra. Carla Sirtori

UFSM

Foz do Iguaçu, 06 de março de 2024

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus por ter me permitido: saúde, determinação e força de vontade para concluir este trabalho.

Ao meu companheiro Reinado Vaz Terra por ter cuidado dos nossos filhos nas intermináveis horas de pesquisa, coletas de dados e escrita.

Aos meus filhos Sarah Eduarda Silva e André Eduardo da Silva Terra por me seguirem nesta jornada.

A minha valorosa e destemida mãe, Neci, que aos oito anos retirou-se da seca nordestina e encontrou nas verdejantes paisagens do estado do Paraná, água, fartura e meu amado pai, Eduardo Pedro (*in memoriam*), homem culto e incentivador da educação. Agricultor íntegro e honrado. Com ambos aprendi a plantar árvores em mata ciliar por incondicional amor à natureza e aos nossos descendentes.

Aos meus irmãos Fátima, Méri e Aroldo que são meu lastro nos momentos difíceis, meus grandes incentivadores e com quem gosto de comemorar minhas vitórias.

A equipe que contribuiu no desenvolvimento do projeto nas mais diversas formas, seja durante as coletas, pesquisas, desenvolvimento de APP, desenvolvimento de análises miniaturizadas, desenvolvimento de caixa de aquisição de imagens além do apoio moral sempre tão necessário. Kléber Ramirez, Victor Martinez, Fernanda Rubio, Luana Knaul, Lizandra Soares, Giovanna Guelere, Filipe de Almeida, Prof. Marcelo Kapp, Bruna Baldasso, Vagner Ferreira e Prof.^a Priscila Coldebella sou grata a vocês por essa conquista.

A professora Dra. Marcela Boroski e professor Dr. Jiam Pires Frigo, por terem me orientado e aconselhado durante esses quatro anos, desempenhando tal função com dedicação e amizade.

Aos técnicos de laboratório que tiveram que suportar minha inabilidade inicial com pipetas e PHmetros.

A todos aqueles que contribuíram, de alguma forma, para a realização deste trabalho.

A CAPES pela bolsa concedida.

A SANEPAR pelo financiamento das análises.

*“A água é o veículo da natureza”
Leonardo da Vinci*

DA SILVA, Silvia Sônia. Estratégias de Monitoramento de Poluentes em Rios: Caso do Arroio Dourado. 2024. 111 f. Tese (Doutorado Interdisciplinar em Energia e Sustentabilidade) – Universidade Federal da Integração Latino – Americana, Foz do Iguaçu.

RESUMO

Monitorar a qualidade da água dos rios é vital, especialmente quando suas águas são usadas para consumo ou descarte de esgoto. Em 1992, o "Lixão Arroio Dourado" que margeava o Arroio Dourado, afluente do manancial de abastecimento de Foz do Iguaçu - Rio Tamandúá - foi desativado. Tal proximidade levantara questionamentos sobre a influência do lixão na qualidade da água do Arroio. Este estudo buscou responder a esses questionamentos, utilizando diversas estratégias para o monitoramento da qualidade da água. Na primeira estratégia, o estudo incluiu monitoramento hidrológico, caracterização da bacia hidrográfica e análise estatística de variáveis ambientais, incluindo íons, glifosato, ácido aminometilfosfônico (AMPA) e parâmetros físico-químicos. Essa abordagem permitiu uma compreensão mais profunda da amostragem ideal e da relação dos poluentes com o uso e ocupação da bacia hidrográfica. Utilizou-se técnicas como análise de agrupamento (Cluster) e correlação de Spearman (rs). Formaram-se clusters entre as nascentes, no ponto a montante do lixão e nos pontos a jusante do lixão e exutório ($p=0,8629$). Os meses recomendados para amostragem foram fevereiro, maio, julho, setembro e novembro ($p=0,8971$). Os valores permitidos foram ultrapassados nas legislações brasileiras e/ou europeias para águas superficiais nos íons nitrato e fosfato, glifosato e AMPA. As correlações evidenciaram vínculos entre poluentes provenientes da atividade agrícola. Na segunda estratégia para monitoramento de rios desenvolveu-se ferramenta de baixo custo, incluindo aplicativo (AQUA), caixa de imagens e kit colorimétrico. Possibilitou diferenciação espacial nos teores de amônia, ortofosfato, ferro e nitrito em rios urbanos, como o Arroio Dourado. O mapa georreferenciado conseguiu indicar poluição na água em cenários comunitários em tempo real. Na terceira estratégia, examinou-se 492 parâmetros de qualidade hídrica, incluindo contaminantes emergentes. Realizou-se a caracterização do risco por meio do Quociente de Perigo (HQ), onde o índice de perigo (HI) foi determinado pela soma dos contaminantes em estudo. Avaliou-se o risco excessivo de incidência de câncer (ELCR) por meio da exposição aos elementos cancerígenos, sendo encontrados alumínio, ferro, níquel, manganês, selênio e coliformes termotolerantes em desconformidade com as legislações analisadas. O selênio apresentou $HQ>1$. O HI também apresentou valor superior a 1 devido à maior concentração de selênio. Os resultados de ELCR foram inferiores aos riscos de câncer atrazina e chumbo e superior para o arsênio. Foram detectados compostos emergentes como atrazina, simazina e ciproconazol, de origem agrícola, além de hidrocarboneto policíclico aromático. Conclui-se que, ao contrário da atividade agrícola, a presença do lixão desativado na paisagem não foi determinante na distribuição dos poluentes na água do rio. Considerando os Objetivos de Desenvolvimento Sustentável (ODS), especialmente o ODS 6 – Água potável e Saneamento – que instrui a apoiar e fortalecer a participação das comunidades locais como aprimoramento da gestão hídrica, este estudo contribuiu ao monitorar o Arroio Dourado e desenvolver uma ferramenta para a vigilância ambiental participativa.

Palavras-chave: monitoramento de qualidade da água; compostos emergentes; exposição e avaliação de risco; aplicativo de celular; agrotóxicos.

DA SILVA, Silvia Sônia. Estrategias para el monitoreo de contaminantes en ríos: Caso Arroio Dourado. 2024. 111 f. Tesis (Doctorado Interdisciplinario en Energía y Sostenibilidad) – Universidad Federal de Integración Latinoamericana, Foz do Iguaçu.

RESUMEN

Monitorear la calidad del agua de los ríos es vital, especialmente cuando sus aguas se utilizan para consumo o eliminación de aguas residuales. En 1992, un vertedero que bordeaba el Arroio Dourado, afluente de la fuente de abastecimiento de Foz do Iguaçu - Río Tamandúá - fue desactivado. Esta proximidad había planteado dudas sobre la influencia del vertedero en la calidad del agua del Arroyo. Este estudio buscó responder estas preguntas, utilizando diferentes estrategias para monitorear la calidad del agua. En la primera estrategia, el estudio incluyó monitoreo hidrológico, caracterización de la cuenca y análisis estadístico de variables ambientales, incluyendo iones, glifosato, ácido aminometilfosfónico (AMPA) y parámetros fisicoquímicos. Este enfoque permitió una comprensión más profunda del muestreo óptimo y la relación de los contaminantes con el uso y ocupación de las cuencas. Se utilizaron técnicas como análisis de conglomerados (Cluster) y correlación de Spearman (rs). Se formaron conglomerados entre los manantiales, en el punto aguas arriba del botadero y en los puntos aguas abajo del botadero y emisario ($p=0,8629$). Los meses recomendados para el muestreo fueron febrero, mayo, julio, septiembre y noviembre ($p=0,8971$). Se superaron los valores permitidos en la legislación brasileña y/o europea para aguas superficiales en términos de iones nitrato y fosfato, glifosato y AMPA. Las correlaciones resaltaron vínculos entre los contaminantes de las actividades agrícolas. En la segunda estrategia de monitoreo de ríos, se desarrolló una herramienta de bajo costo que incluye una aplicación (AQUA), caja de imágenes y kit colorimétrico. Permitted la diferenciación espacial de los niveles de amoníaco, ortofosfato, hierro y nitrito en ríos urbanos, como el Arroio Dourado. El mapa georreferenciado logró indicar en tiempo real la contaminación del agua en escenarios comunitarios. En la tercera estrategia, se examinaron 492 parámetros de calidad del agua, incluidos los contaminantes emergentes. La caracterización del riesgo se realizó mediante el cociente de peligrosidad (HQ), donde el índice de peligrosidad (HI) se determinó por la suma de los contaminantes en estudio. Se evaluó el riesgo excesivo de incidencia de cáncer (ELCR) a través de la exposición a elementos cancerígenos, encontrándose aluminio, hierro, níquel, manganeso, selenio y coliformes termo-tolerantes en incumplimiento de la legislación analizada. El selenio presentó $HQ>1$. El HI también presentó un valor mayor a 1 debido a la mayor concentración de selenio. Los resultados del ELCR fueron menores para los riesgos de cáncer de atrazina y plomo y mayores para el arsénico. Se detectaron compuestos emergentes como atrazina, simazina y ciproconazol, de origen agrícola, así como hidrocarburo aromático policíclico. Se concluye que, a diferencia de la actividad agrícola, la presencia del vertedero desactivado en el paisaje no fue determinante en la distribución de contaminantes en el agua del río. Considerando los Objetivos de Desarrollo Sostenible (ODS), especialmente el ODS 6 – Agua potable y saneamiento – que instruye a apoyar y fortalecer la participación de las comunidades locales para mejorar la gestión del agua, este estudio contribuyó con el monitoreo de Arroio Dourado y el desarrollo de una herramienta para la vigilancia ambiental participativa.

Palabras clave: monitoreo de la calidad del agua; compuestos emergentes; evaluación e exposiciones y riesgos; aplicación para teléfono celular; pesticidas.

DA SILVA, Silvia Sônia. Strategies for Monitoring Pollutants in Rivers: Case of Arroio Dourado. 2024. 111 p. Thesis (Interdisciplinary Doctorate in Energy and Sustainability) – Federal University of Latin American Integration, Foz do Iguaçu

ABSTRACT

Monitoring the water quality of rivers is important, especially when their waters are used for consumption or sewage disposal. In 1992, a garbage dump that bordered the river Arroio Dourado, a tributary of Rio Tamanduá (Foz do Iguaçu supply source of water) - was deactivated. The proximity raised questions about the garbage dump's influence on the water quality of river. This study aimed to address these questions, employing various strategies for water quality monitoring. In the first strategy, the study included hydrological monitoring, watershed characterization, and statistical analysis of environmental variables, including ions, glyphosate, aminomethylphosphonic acid (AMPA), and physicochemical parameters. This approach provided a deeper understanding of optimal sampling and the relationship between pollutants and land use in the watershed. Techniques such as cluster analysis, and Spearman correlation (r_s) were utilized. Clusters were formed among the springs, upstream of the landfill, and downstream points, including the outlet ($p=0.8629$). The recommended sampling months were February, May, July, September, and November ($p=0.8971$). Exceedances of permitted values in Brazilian and/or European legislation for surface waters were observed in nitrate and phosphate ions, glyphosate, and AMPA. Correlations highlighted links between pollutants from agricultural activities. In the second strategy for river monitoring, a low-cost tool was developed, including a mobile application (AQUA), image box, and colorimetric kit. It enabled spatial differentiation in ammonia, orthophosphate, iron and nitrite levels in urban rivers like Arroio Dourado. The georeferenced map successfully indicated real-time water pollution in community scenarios. In the third strategy, 492 water quality parameters, including emerging contaminants, were examined. The excessive risk of cancer incidence (ELRC) was assessed through exposure to carcinogenic elements, finding aluminum, iron, nickel, manganese, selenium and thermotolerant coliforms in non-compliance with the legislation analyzed. Selenium presented $HQ>1$. The HI also presented a value greater than 1 due to the higher concentration of selenium. ELCR results were lower for atrazine and lead cancer risks and higher for arsenic. The excessive risk of cancer incidence was assessed through exposure to carcinogenic elements, finding aluminum, iron, nickel, manganese, selenium and thermotolerant coliforms in non-compliance with the legislation analyzed. Selenium presented $HQ>1$. The HI also presented a value greater than 1 due to the higher concentration of selenium. ELCR results were lower for atrazine and lead cancer risks and higher for arsenic. Emerging compounds such as atrazine, simazine, ciproconazole, and agricultural origin were detected, along with polycyclic aromatic hydrocarbon. In conclusion, contrary to agricultural activities, the presence of the deactivated landfill in the landscape was not determinative in pollutant distribution in the river water. Considering the Sustainable Development Goals (SDGs), especially SDG 6 - Clean Water and Sanitation - which encourages supporting and strengthening the participation of local communities for improved water management, this study contributed to monitoring Arroio Dourado and developing a tool for participatory monitoring.

Keywords: water quality monitoring; emerging compounds; exposure and risk assessment; cell phone APP; pesticides.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1-1 – Vista Aérea da Comunidade do Arroio Dourado	18
Figura 1-2 - Delineamento do trabalho	19
Figura 2-1 - Localização da área de estudo e amostragem.....	24
Figura 2-2 - Ordem do curso d'água e uso e ocupação da microbacia.....	29
Figura 2-3 – Monitoramento hidrológico	30
Figura 2-4 – Concentrações médias de nitrato e fosfato (mg L^{-1}) comparadas aos limites da CONAMA nº 357	33
Figura 2-5 – Precipitação mensal (mm) e concentrações de glifosato + AMPA ($\mu\text{g L}^{-1}$)	34
Figura 2-6 – Agrupamentos de pontos de amostragem.....	42
Figura 2-7 – Dendograma do cluster para verificação da frequência de amostragem.....	43
Figura 3-1 - Concepção geral da ferramenta de monitoramento proposta	52
Figura 3-2 - Caixa para uso conjunto com o aplicativo AQUA.....	53
Figura 3-3 - Diagrama de casos do aplicativo de celular desenvolvido	54
Figura 3-4 - Algumas telas do aplicativo para celulares AQUA.....	56
Figura 3-5 - Visão gráfica geral da estratégia desenvolvida	57
Figura 3-6 - Análises realizadas às margens do Rio M'Boicy (a) e no interior de um veículo às margens do Córrego Rio Claro (b)	64
Figura 3-7 - Testes colorimétricos realizados no rio Tamanduazinho (A), rio Rio M'Boicy (B) e arroio Monjolo (C), para os compostos ferro (I), nitrito (II), ortofosfato (III) e amônia (IV).	65
Figura 3-8 - Mapa produzido com coordenadas geográficas obtidas pelo AQUA	67
Figura 3-9 – Caixa de aquisição de imagens e aplicativo de celular utilizado para análise colorimétrica.....	71
Figura 4-1 - Região de estudo e pontos de amostragem.....	76
Figura 4-2 - Ocorrência de Precipitações e Amostragens.	88
Figura 4-3 - Gráfico Biplot de CP1 e CP2 para P1	90
Figura 4-4 - Gráfico Biplot de CP1 e CP2 para P3	91
Figura 4-5 - Gráfico Biplot de CP1 e CP2 para P3	93
Figura 4-6 - Gráfico Biplot de CP1 e CP2 para P4	94

LISTA DE TABELAS

Tabela 2-1 – Fórmulas e métodos para cálculo dos parâmetros morfométricos	25
Tabela 2-2 – Caracterização morfométrica da microbacia	28
Tabela 2-3 – Validação de metodologias analíticas	31
Tabela 2-4 – Análise estatística das concentrações médias dos parâmetros monitorados	32
Tabela 2-5 – Correlação de Spearman (rs) para variáveis hidrológicas e medianas de parâmetros no P1	37
Tabela 2-6 – Correlação de Spearman (rs) para variáveis hidrológicas e medianas de parâmetros no P2	38
Tabela 2-7 – Correlação de Spearman (rs) para variáveis hidrológicas e medianas de parâmetros no P3	39
Tabela 2-8 - Correlação de Spearman (rs) para variáveis hidrológicas e medianas de parâmetros no P4	40
Tabela 2-9 - Correlação de Spearman (rs) para variáveis hidrológicas e medianas de parâmetros no P5	41
Tabela 3-1 – Dados de validação das metodologias avaliadas neste estudo	62
Tabela 3-2 - Resultados de qualidade de água medidos em rios urbanos de Foz do Iguaçu/PR	66
Tabela 4-1 - Parâmetro de distribuição do Arroio Dourado para exposição e risco dos contaminantes em estudo.....	77
Tabela 4-2 - Parâmetros Físico Químicos no Arroio Dourado.....	80
Tabela 4-3 - Microbiologia e de comunidades aquáticas no Arroio Dourado.....	80
Tabela 4-4 - Parâmetros inorgânicos e ácidos haloacéticos (HAA) no Arroio Dourado	81
Tabela 4-5 - Agrotóxicos e compostos orgânicos no Arroio Dourado.....	82

Tabela 4-6 - Metais no Arroio Dourado	83
Tabela 4-7 - HPAs e Halometano no Arroio Dourado	84
Tabela 4-8 - Resultados da ingestão da exposição e quociente de perigo (HQ) de elementos que apresentam toxicidade a saúde humana detectados no Arroio Dourado	85
Tabela 4-9- Resultados da ingestão da exposição e risco excessivo de incidência de câncer (ELCR) de elementos que apresentam carcinogenicidade a saúde humana detectados no Arroio Dourado	86
Tabela 4-10S- Lista de Parâmetros Avaliados, LQ e identificação do laboratório de realização do ensaio.....	100
Tabela 4-11S- Metodologias Analíticas adotadas para detecção e quantificação dos compostos.	103
Tabela 4-12S- Cargas fatoriais das Variáveis em P1	106
Tabela 4-13S - Cargas fatoriais das Variáveis em P2	107
Tabela 4-14S - Cargas fatoriais das Variáveis em P3	108
Tabela 4-15S- Cargas fatoriais das Variáveis em P4	109

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO GERAL	15
1.1	REFERÊNCIAS	20
2	ARTIGO I – MÚLTIPLAS ESTRATÉGIAS PARA COMPREENDER O COMPORTAMENTO E DISTRIBUIÇÃO DE POLUENTES NA MICROBACIA DO ARROIO DOURADO (FOZ DO IGUAÇU, BRASIL)	21
2.1	INTRODUÇÃO.....	22
2.2	METODOLOGIA.....	23
2.2.1	Caracterização Da Área De Estudo	23
2.2.2	Caracterização Da Microbacia Hidrográfica	24
2.2.3	Monitoramento Hidrológico	25
2.2.4	Amostragem	26
2.2.5	Análises Químicas	26
2.2.6	Análise Estatística	27
2.3	RESULTADOS E DISCUSSÃO	27
2.3.1	Caracterização Morfométrica e Uso e Ocupação	27
2.3.2	Monitoramento Hidrológico	30
2.3.3	Validação Das Metodologias Analíticas	31
2.3.4	Monitoramento Das Variáveis Ambientais	32
2.3.5	Correlação Entre As Variáveis e Eventos De Precipitação	35
2.3.6	Verificação Das Semelhanças Entre os Pontos Amostrados e Frequência Mínima de Amostragem	42
2.4	CONCLUSÃO.....	44
2.5	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	45
3	ARTIGO II – ESTRATÉGIA MÓVEL PARA MONITORAMENTO PARTICIPATIVO DE RIOS.	49
3.1	INTRODUÇÃO.....	50
3.2	MATERIAIS E MÉTODOS.....	52
3.2.1	Sistema De Captura De Imagens	53
3.2.2	Aplicativo AQUA.....	53
3.2.3	Funcionamento Do Aplicativo AQUA.....	55
3.2.4	Análises	57
3.2.4.1	<i>Materiais e reagentes</i>	57

3.2.4.2	<i>Amônia</i>	57
3.2.4.3	<i>Ferro</i>	58
3.2.4.4	<i>Nitrito</i>	58
3.2.4.5	<i>Ortofosfato</i>	59
3.2.5	Validação De Metodologias.....	60
3.2.6	Georreferenciamento Dos Dados.....	60
3.3	DISCUSSÃO E RESULTADOS.....	61
3.3.1	Validação Das Metodologias.....	61
3.3.2	Sistema De Monitoramento De Rios Urbanos.....	63
3.4	CONCLUSÃO.....	68
3.5	REFERÊNCIAS.....	69
3.6	MATERIAL SUPLEMENTAR.....	71
4	ARTIGO III - IMPACTO DA AGRICULTURA E DE UM LIXÃO NA OCORRÊNCIA DE POLUENTES E COMPOSTOS EMERGENTES NO ARROIO DOURADO – FOZ DO IGUAÇU-BRASIL.....	72
4.1	INTRODUÇÃO.....	73
4.2	METODOLOGIA.....	75
4.2.1	Área De Estudo.....	75
4.2.2	Amostragem.....	75
4.2.3	Parâmetros Pesquisados.....	76
4.2.4	Exposição e Avaliação De Risco.....	76
4.2.5	Monitoramento Hidrológico.....	78
4.2.6	Tratamento Estatístico Dos Dados.....	78
4.3	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	79
4.3.1	Ocorrência De Contaminantes Em Águas Superficiais.....	79
4.3.2	Análise De Risco e Exposição.....	85
4.3.3	Monitoramento Hidrológico.....	87
4.3.4	Influência Dos Compostos Nos Pontos De Monitoramento.....	89
4.4	CONCLUSÃO.....	95
4.5	REFERÊNCIAS.....	96
4.6	MATERIAL SUPLEMENTAR.....	100
5	CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	110

1 INTRODUÇÃO GERAL

O uso e ocupação de uma bacia hidrográfica tem demonstrada interferência no corpo hídrico pertencente a aquela bacia. Neste contexto, a disposição inadequada de resíduos sólidos em lixões próximos a corpos de água é um sério problema ambiental. É crucial, portanto, que esses corpos d'água sejam monitorados afim de descartar ou comprovar qualquer tipo de contaminação por substâncias poluentes.

É crescente a preocupação com a poluição de mananciais à medida que as pressões antropogênicas sobre os recursos hídricos aumentam. Esses mananciais, que desempenham um papel vital no abastecimento de água potável para comunidades urbanas e rurais, estão sob constante ameaça de contaminação por uma ampla gama de poluentes. A poluição dos mananciais é uma ameaça crescente à disponibilidade de água potável em muitas partes do mundo (VALENTIN, 2021).

Existem vários métodos para monitoramento de rios, que podem ser utilizados para avaliar a qualidade da água, identificar problemas ambientais, e obter informações sobre a saúde e ecossistema do rio. São exemplos destes métodos: o monitoramento da qualidade da água com análises físico químicas e biológicas, o monitoramento hidrológico, o monitoramento de sedimentos, o monitoramento via sensoriamento remoto, o estudo da bacia hidrográfica, o monitoramento participativo de rios, os modelos preditores de qualidade de água além de uso de sensores e instrumentos.

O monitoramento através de análises físico-químicas é o método mais comum e envolve a coleta de amostras de água em diferentes pontos ao longo do rio para posterior análise em laboratório afim de se detectar substâncias tais como: nutrientes, metais pesados, compostos orgânicos e patógenos além de parâmetros físicos químicos tais como pH, oxigênio dissolvido, turbidez e temperatura, entre outros. Os dez parâmetros mais utilizados pelos pesquisadores ao longo do tempo são: demanda bioquímica de oxigênio, oxigênio dissolvido, pH, nitrato, condutividade elétrica, temperatura, amônio, sólidos totais dissolvidos, sólidos suspensos totais e fósforo total (NGUYEN et al., 2019).

O monitoramento hidrológico é fundamental para a tomada de decisões especialmente para o desenvolvimento de obras hidráulicas, destaca-se que o monitoramento fluvial pode ajudar a prever inundações e secas, bem como identificar mudanças na qualidade da água. O monitoramento pode ser feito por meio de diferentes técnicas em estações de monitoramento hidrológico (DEPETRIS, 2021).

Além do monitoramento da água propriamente dita, pode-se utilizar o monitoramento de variáveis indiretas. O monitoramento de sedimentos pode ajudar a identificar a erosão do solo e outros problemas ambientais. Os métodos de monitoramento de sedimentos incluem a coleta de amostras de sedimentos e a medição da quantidade de sedimentos em suspensão na água. Além disso tem destaque também o monitoramento biológico que envolve a coleta de amostras de organismos vivos, como peixes, insetos e algas, e a análise de sua saúde e abundância. O monitoramento biológico pode ajudar a identificar a poluição da água, a degradação do habitat e outras questões ambientais. Um bom estudo de qualidade da água deve considerar simultaneamente todos os aspectos relevantes na escala da bacia hidrográfica e focar também em indicadores biológicos (NGUYEN et al., 2019).

O estudo da bacia hidrográfica tem papel importante para qualquer tipo de atividade de desenvolvimento e gestão sustentável (SANGMA E GURU, 2020). O monitoramento da bacia hidrográfica pode ajudar a identificar as fontes de poluição e outros problemas ambientais que afetam o rio, bem como avaliar o impacto das atividades humanas, tais como a agricultura, a mineração e a urbanização. Alguns dos principais aspectos que podem ser monitorados em uma bacia hidrográfica incluem: uso do solo; cobertura vegetal; topografia; clima; atividades humanas; caracterização morfométrica.

Os modelos preditores de qualidade de água são ferramentas importantes no monitoramento e gestão da qualidade da água de rios, lagos e outros corpos d'água. Esses modelos usam uma variedade de dados e informações, incluindo dados históricos de qualidade da água, dados meteorológicos, dados de uso da terra e outras informações, para prever a qualidade da água em um corpo d'água específico. Esses modelos podem ser usados para prever uma variedade de parâmetros de qualidade da água, incluindo concentrações de nutrientes, sólidos suspensos, oxigênio dissolvido, pH, temperatura e muitos outros.

A integração da modelagem de qualidade da água com SIG (Sistema de Informação Geográfica) pode ser especialmente útil quando os locais onde vão ocorrer todos os lançamentos de poluentes em uma bacia hidrográfica não são conhecidos a priori (SANTOS et al., 2018; MASWANGANYE et al., 2022).

No que diz respeito a técnicas mais novas de monitoramento, emerge o monitoramento via sensoriamento remoto para monitorar rios e corpos d'água a partir de satélites ou drones equipados com sensores. Esses sensores podem medir a temperatura da água, a presença de nutrientes e a turbidez, a vazão entre outras variáveis (MASWANGANYE et al., 2022). O monitoramento via sensoriamento remoto tem importância especialmente em rios não

perenes (MASWANGANYE, 2022).

Dentre os tipos de monitoramento tem importância também o monitoramento participativo. A FAO (Food and Agriculture Organization of the United Nations) entende o monitoramento participativo como um instrumento sistemático e periódico de avaliação, que é realizado com a ajuda de membros da sociedade (FAO, 2022). Um dos seus benefícios, é o de produzir conhecimento agregando valores de educação ambiental pelo contato direto dos participantes para com o corpo hídrico monitorado, reconhecendo seu estado atual e acompanhando as suas transformações temporais durante o período de vigência desse monitoramento. Além disso, esses se tornam agentes colaboradores na difusão das ideias. Iwama et al. (2021) ressaltam que o monitoramento participativo implica que os indivíduos e/ou grupos têm o direito de participar no processo democrático e decisório.

A cidade de Foz do Iguaçu - Paraná, entre 1960 até o ano de 1992 depositava seus resíduos no “Lixão Arroio Dourado”. O lixão recebeu resíduos sólidos variados sem qualquer tipo de controle. O Arroio Dourado margeia a área do lixão desativado. Destaca-se que o Arroio Dourado é afluente do Rio Tamanduá, um dos mananciais de abastecimento da cidade de Foz do Iguaçu. A água proveniente do Rio Tamanduá abastece aproximadamente 30% da população de Foz do Iguaçu atualmente (SILVA et al., 2023).

Após o encerramento das atividades do lixão, houve uma invasão populacional sobre a área. Inicialmente a comunidade era formada especialmente por famílias de catadores que já tinham familiaridade com a localidade. Na atualidade margeando a rua Itaboraí, existe uma comunidade bem estabelecida no local, que já conta inclusive com igrejas e pequenos comércios de alimentos além das moradias. A Figura 1 -1 mostra uma imagem aérea do local. Ressalta-se que nesta comunidade não existe coleta de esgoto.

A problemática no Arroio Dourado é objeto até hoje de controvérsias, em 2016 foi ajuizada a Ação Civil Pública, autos Nº 24205-26.2016.8.16.0030, pelo Ministério Público do Paraná, no despacho é destacado o seguinte trecho:

Quer dizer, os documentos apresentados dão conta, ainda que em cognição não exauriente, de que é grave a degradação ambiental no denominado lixão do Arroio Dourado, sendo relevante mencionar, conforme relatórios ambientais, que há riscos de explosão na área; que o chorume está se disseminando pela região; e que o local se encontra altamente contaminado, com graves riscos à saúde humana.

A população residente nesta localidade, entretanto, refuta a ideia de que a região e o Arroio possam estar contaminados. Identificar a contaminação da água é algo que

exige recursos e conhecimento e infelizmente a exemplo de tantas outras comunidades invasoras o medo de perder suas moradias, os vínculos estabelecidos com o local e vizinhança parecem se sobrepor aos eventuais riscos que essa possível contaminação possa provocar.

Figura 1-1 – Vista Aérea da Comunidade do Arroio Dourado



Fonte: GOOGLE MAPS, 2024

A partir da tese de que o lixão estivesse causando contaminação na água do Arroio Dourado, o objetivo deste trabalho consistiu em determinar se a água do Arroio Dourado estava contaminada e se os poluentes detectados eram provenientes do lixão ou do uso e ocupação da sua bacia hidrográfica, empregando diversas estratégias de monitoramento da qualidade da água. Como objetivos secundários buscou-se criar uma ferramenta de monitoramento participativo que utilizasse um aplicativo de celular e disponibilizasse informações georreferenciadas do monitoramento em tempo real além de investigar a presença de compostos emergentes na água e os potenciais riscos para a saúde humana.

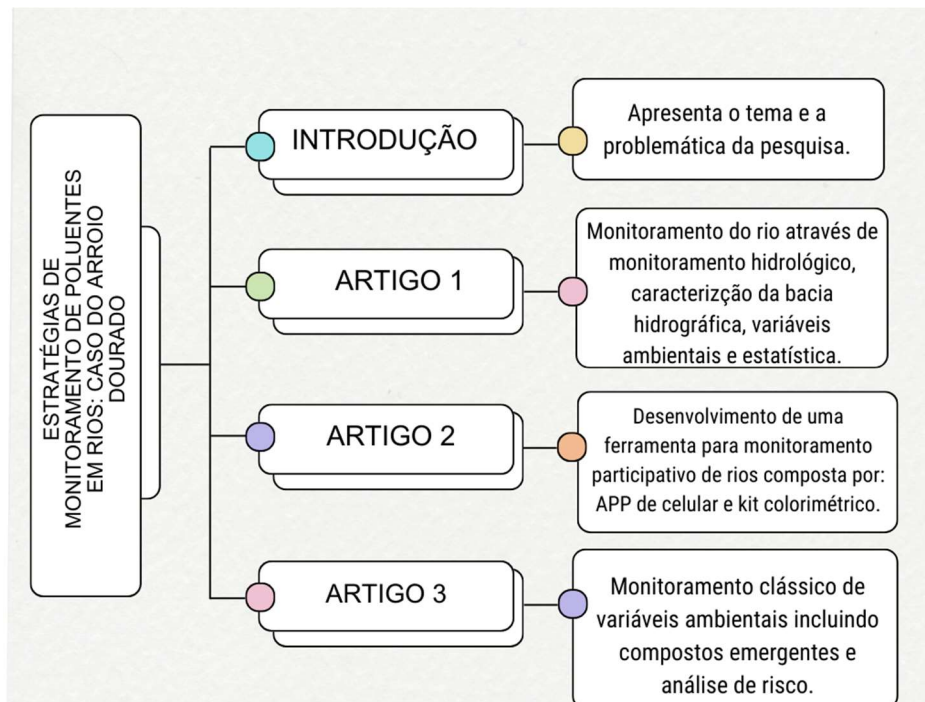
Na primeira estratégia se monitorou o Arroio Dourado através do estudo de sua bacia hidrográfica (caracterização morfométrica), análise estatística e monitoramento de variáveis ambientais. Se buscou compreender qual a influência do uso e ocupação da bacia

hidrográfica na qualidade da água do Arroio Dourado.

Como segunda estratégia foi desenvolvida uma ferramenta composta por aplicativo de celular, geoprocessamento e técnicas colorimétricas para monitoramento de rios que poderá futuramente ser utilizada em estratégias de monitoramento participativo, tão importante como medida de conscientização da população e instrumento rápido para detecção de poluição em rios.

Na terceira estratégia se mapeou 492 diferentes compostos entre eles poluentes emergentes através de mapeamento clássico no Arroio Dourado e os resultados foram avaliados através de ferramentas estatísticas, sendo feita a caracterização do risco estimada através do Quociente de Perigo (HQ). O índice de perigo (HI) foi determinado pela somatória dos contaminantes em estudo. O risco excessivo de incidência de câncer (ELCR) foi avaliado por meio da exposição dos elementos cancerígenos. A Figura 1-2 mostra o delineamento do trabalho.

Figura 1-2 - Delineamento do trabalho



Fonte: AUTORA, 2024

1.1 REFERÊNCIAS

DEPETRIS P.J. The Importance of Monitoring River Water Discharge. **Frontiers in Water** 3: 1–7, 2021.

FAO. **Participatory monitoring**. Disponível em:
<<http://www.fao.org/docrep/x5307e/x5307e05.htm>>. Acesso em 18 fev. 2022.

MASWANGANYE, S. E. et al. Remotely sensed applications in monitoring the spatio-temporal dynamics of pools and flows along non-perennial rivers: a review. **South African Geographical Journal**, 104(4), 427–445, 2022.

MASWANGANYE, S.E.; DUBE, T. D & JAYANOVIC T. Remotely sensed applications in monitoring the spatio-temporal dynamics of pools and flows along non-perennial rivers: a review. **South African Geographical Journal**, 104:4, 427-445, 2022.

NGUYEN, T. H., et al. The selection of design methods for river water quality monitoring networks: a review. **Environmental Earth Sciences**, 78(3), 1–17, 2019.

SANGMA F, GURU B. Watersheds characteristics and prioritization using morphometric parameters and fuzzy analytical hierarchal process (FAHP): a part of lower Subansiri sub-basin. **J Indian Soc Remote Sens**, 48, 473-496, 2020.

SANTOS, J.T.S et al. O Modelo SWAT como Ferramenta para a Gestão de Recursos Hídricos: Um exemplo aplicado no rio Apeú, Castanhal/PA. **REGA**, Porto Alegre, v. 15, e3, 2018.

SILVA SS et al. Estudo da contaminação da água superficial e subterrânea de um lixão desativado: Arroio Dourado–Foz do Iguaçu-PR. **Revista Tecnologia e Sociedade** 19: 345-365, 2023.

IWAMA, A. Y. et al. Multiple knowledge systems and participatory actions in slow-onset effects of climate change: insights and perspectives in Latin America and the Caribbean. **Current Opinion in Environmental Sustainability**, v. 50, p. 31–42, 2021.

VALENTIN, L.S.O. **Contaminação do solo e dos mananciais no Brasil: contextos e perspectivas**. Rio de Janeiro: Fundação Oswaldo Cruz, 2021.

2 ARTIGO I – MÚLTIPLAS ESTRATÉGIAS PARA COMPREENDER O COMPORTAMENTO E DISTRIBUIÇÃO DE POLUENTES NA MICROBACIA DO ARROIO DOURADO (FOZ DO IGUAÇU, BRASIL)

RESUMO

A qualidade da água de rios está ligada ao uso e ocupação da bacia hidrográfica. Este estudo monitorou o Arroio Dourado, afluente de manancial, que margeia um lixão desativado em Foz do Iguaçu – Brasil, através do estudo de sua bacia hidrográfica (caracterização morfométrica), análise estatística e monitoramento de variáveis ambientais. Foram avaliados: íons, glifosato+AMPA e parâmetros físico-químicos e o comportamento destes, perante características morfométricas, hidrológicas e de uso e ocupação da bacia hidrográfica, bem como a melhor frequência de amostragem. Os dados foram analisados estatisticamente através de análise de agrupamento (Cluster) e correlação de Spearman (rs). Houve formação de clusteres entre as nascentes, no ponto a montante do lixão e nos pontos a jusante do lixão e exutório ($p=0,8629$). Os meses mais adequados para amostragem foram: fevereiro, maio, julho, setembro e novembro ($p=0,8971$). O nitrato e fosfato superaram os valores permitidos pelas legislações brasileira e estrangeira e o glifosato+AMPA o da legislação europeia. A morfometria da bacia bem como o fenômeno La Niña, podem ter influenciado na dinâmica dos poluentes na microbacia. As correlações mostram relações entre poluentes originados por agrotóxicos e fertilizantes.

Palavras-chave: bacia hidrográfica; impactos antrópicos; rios; nutrientes; agrotóxicos.

2.1 INTRODUÇÃO

A água transportada pelos rios pode fornecer ricas informações sobre as características e processos que ocorrem em sua bacia hidrográfica (DEPETRIS, 2021). Para a avaliação da dinâmica dos poluentes num rio é necessário conhecer sua bacia hidrográfica, composta de recursos hídricos, solo e vegetação. A bacia hidrográfica é unidade hidrológica, biofísica e socioeconômica, unidade ideal para planejamento e gestão de recursos naturais. O conhecimento das características morfométricas da bacia, seu uso e ocupação e estudo hidrológico podem servir de subsídio para avaliações referentes a qualidade da água (ABDETA *et al.*, 2020).

As características físicas que afetam a vazão e o escoamento de rios dividem-se em: condições inerentes à paisagem e transformação da natureza por ações antrópicas. Compreender as características naturais da bacia, elevação, formato, topográfica, geologia, tipo de solo é primordial para a compreensão da dinâmica de poluentes. Destaca-se que o desmatamento, agricultura e urbanização são as práticas que mais influenciam na drenagem natural (DEPETRIS, 2021).

A caracterização morfométrica de uma bacia hidrográfica, é à análise das características físicas da área e interação entre esses elementos. A partir do momento que se conhece essas interações, tornam-se possível sugerir formas apropriadas de uso e ocupação da terra, reduzindo os impactos sobre o ambiente (MORAES *et al.*, 2018; SILVA *et al.*, 2018; KARABULUT *et al.*, 2019; ABDETA *et al.*, 2020; RAJA *et al.*, 2020; GHOSH E GOPE, 2021; NOUDJA *et al.*, 2022). Diante dos diversos usos e ocupações das bacias hidrográficas emerge a problemática da contaminação da água em áreas localizadas nas proximidades de lixões, estudada extensamente no mundo. (PEREIRA *et al.*, 2013; AZEVEDO *et al.*, 2015; BORJAC *et al.*, 2019; TESSEME *et al.*, 2022).

A agricultura também é considerada uma atividade crítica para os recursos hídricos devido a demanda por água e por sua contribuição para a poluição das águas superficiais (REY-ROMERO *et al.*, 2022). No Brasil a agricultura é desafio para o manejo de bacias hidrográficas, devido a: erosão, uso de defensivos, fertilizantes e agrotóxicos e desmatamento de mata ciliar (BROETTO *et al.*, 2017). Tem destaque o uso do agrotóxico glifosato, utilizado na cultura de soja (MENDONÇA *et al.*, 2020). O glifosato apresenta como principais metabólitos o ácido aminometilfosfônico (AMPA) e o glioxilato (NASCIMENTO E NAVAL, 2020).

O Arroio Dourado é afluente do Rio Tamanduá, manancial de abastecimento 30% da população da cidade de Foz do Iguaçu – PR e é afetado por estas duas problemáticas: microbacia agrícola e com a presença de lixão inativado há 31 anos na sua proximidade. Existe preocupação por parte dos órgãos públicos de que o lixão possa estar causando contaminação no solo, água subterrânea e na qualidade da água do Arroio Dourado (SILVA et al., 2023).

Entretanto, o monitoramento da qualidade da água é um processo que envolve muitas variáveis cuja significância não pode ser facilmente avaliada e que não pode ser prontamente traduzida em avaliações conclusivas. O uso de técnicas estatísticas simplifica e organiza conjuntos de dados, reduzindo o número de variáveis-chave envolvidas. Isso, permite que se avalie melhor os dados de qualidade da água com mais precisão observando as mudanças no espaço e no tempo para identificar as fontes de poluição da água. Análises de Cluster e correlações entre outras ferramentas estatísticas vêm sendo usados para a compreensão das relações entre variáveis ambientais (SOUZA et al., 2017; CAMARA et al., 2020; ZHANG et al., 2019).

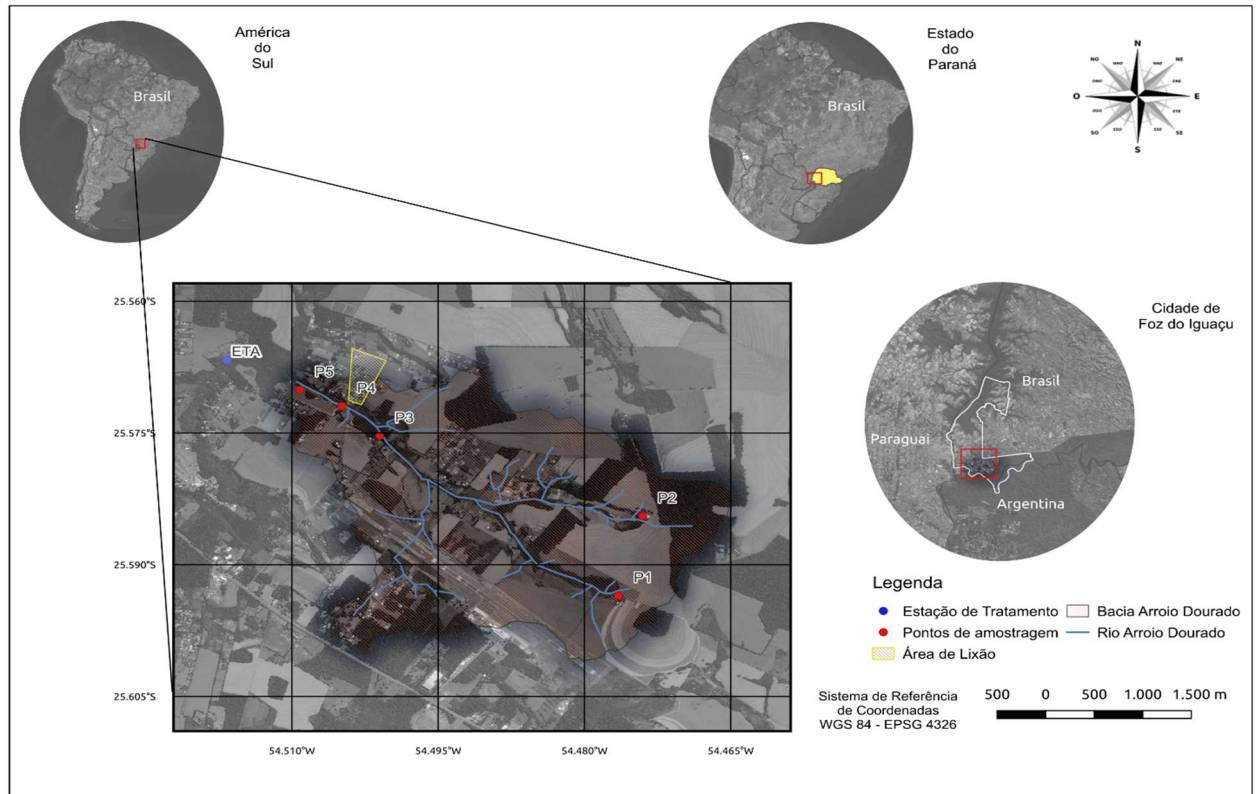
Este estudo monitorou o Arroio Dourado, através do estudo de sua bacia hidrográfica com caracterização morfométrica, estudo hidrológico, análise estatística e monitoramento de variáveis ambientais afim de ser compreender qual a ocorrência de poluentes na microbacia do Arroio Dourado, bem como suas fontes.

2.2 METODOLOGIA

2.2.1 Caracterização Da Área De Estudo

A área de estudo está localizada em Foz do Iguaçu – Brasil, na microbacia do Arroio Dourado, rio que margeia a ocupação Arroio Dourado (Antigo Lixão Arroio Dourado) e deságua no rio Tamanduá, manancial de abastecimento de Foz do Iguaçu. A Figura 2-1 mostra a área de estudo e os pontos amostrados: P1 e P2 (nascentes principais do rio), P3 (montante do antigo lixão), P4 (jusante do lixão) e P5 (exutório no rio Tamanduá).

Figura 2-1 - Localização da área de estudo e amostragem



Fonte: AUTORA, 2023

2.2.2 Caracterização Da Microbacia Hidrográfica

A delimitação da bacia e os dados para o cálculo dos parâmetros morfométricos, cujas metodologias de cálculo estão apresentadas na Tabela 2-1, foram obtidos através do Software QGIS.

Foi utilizada a derivação altitude do Modelo Digital de Elevação da na folha 25s555, extraídos do Banco de Dados Geomorfométricos do Brasil do Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais - INPE (Brasil 2022). A produção da imagem de uso e ocupação do solo da microbacia foi feita a partir da vetorização da imagem base BING do QGIS.

Tabela 2-1– Fórmulas e métodos para cálculo dos parâmetros morfométricos

PARÂMETROS	FÓRMULAS E METODOLOGIA	UNIDADES	REFERÊNCIAS
Área (A)	Q GIS	Km ²	
Perímetro (P)	Q GIS	Km	
Altitude Máxima (H)	Q GIS	m	
Altitude Mínima (h)	Q GIS	m	
Ordem do Curso d'água	Classificação Hierárquica	Adimensional	STRAHLER(1964)
Somatório dos Cursos d'água	Q GIS	Km	HORTON (1945)
Comprimento da Bacia (km)	Q GIS	Km	
Densidade de Drenagem (Dd)	$Dd = \frac{\text{Somatório dos Cursos d'água (Km)}}{\text{Área da Bacia (Km}^2\text{)}}$	Km/Km ²	SCHUMM (1956)
Coefficiente de Compacidade (Kc)	$Kc = 0,28 * \frac{\text{Perímetro da Bacia (Km)}}{\sqrt{\text{Área da Bacia (Km}^2\text{)}}$	Adimensional	HORTON (1945)
Fator de Forma (Kf)	$Kf = \frac{\text{Área da Bacia (Km}^2\text{)}}{(\text{Comprimento da Bacia (Km)})^2}$	Adimensional	HORTON (1945)
Gradiente do Canal Principal (GCP)	$GPC(\%) = \frac{\text{Altitude máxima (m)} - \text{Altitude mínima (m)}}{\text{Comprimento do canal principal (Km)}}$	%	HORTON (1945)
Índice de Circularidade (Ic)	$Ic = \frac{\text{Área da Bacia (Km}^2\text{)}}{(\text{Perímetro da bacia (km)})^2}$	Adimensional	MILLER (1953)

Fonte: AUTORA, 2023

2.2.3 Monitoramento Hidrológico

Para as medidas de vazão nas nascentes (P1 e P2) foi utilizado o método volumétrico. A água foi canalizada e captada por um recipiente. A vazão foi obtida dividindo-se o volume coletado pelo tempo de coleta (BRASIL, 2011). Para os demais pontos foi utilizado o método do flutuador (PALHARES et al., 2007; EPA, 1997; BRASIL, 2011; SANTOS E FERREIRA, 2019).

Foram utilizados dados pluviométricos da estação Meteorológica CACIC (Código 2554030) do Águas Paraná em Foz do Iguaçu, entre as latitudes 25° 18' 22" e Longitude 54° 24' 46", localizada a aproximadamente 31 km do exutório da microbacia. Para as médias mensais de pluviometria foram utilizados as médias entre os anos de 1996 e 2022 da mesma estação meteorológica.

2.2.4 Amostragem

As amostras foram coletadas mensalmente entre setembro de 2021 a agosto de 2022, seguindo normas de amostragem (BRASIL, 2011). Como pretendia-se estudar o impacto do lixão na água os pontos de amostragem, foram escolhidos pontos nas nascentes, a jusante e montante do lixão e no exutório do rio.

2.2.5 Análises Químicas

Os parâmetros físico-químicos pH, turbidez, ORP e temperatura foram obtidos por sonda multiparamétrica (Aqua Troll 600) simultaneamente a coleta de água.

Os íons: fluoreto, cloreto, nitrito, nitrato, sulfato, fosfato, cloreto, brometo, amônio, potássio, cálcio, sódio, lítio e magnésio foram monitorados empregando Cromatografia de troca iônica (HPIC) (Metrohm, 930 Compact IC). Empregou-se o método 300.1 de USEP (1997).

Os agrotóxicos glifosato ($\geq 99,7\%$) e AMPA ($\geq 98,0\%$) foram determinados empregando a metodologia de extração com SPE C18 de Báez et al. (2014) adaptada por Mendonça (2018). As amostras foram filtradas em acetato de celulose $0,45 \mu\text{m}$ e derivatizadas (glifosato-FMOC (98,0%, Sigma) e AMPA-FMOC (98,0% Sigma). Condicionou-se o cartucho com 3 mL de acetonitrila (para HPLC, gradiente grade, $\geq 99,9\%$) e 5 mL de água. Em seguida, 5 mL de amostra derivatizada foi diluída com de 10 mL de água e introduzida no cartucho sob vazão de 2 mL min^{-1} , coletada diretamente em balão de 25 mL contendo 2 mL de tampão borato (Bórax, P.A), $0,040 \text{ mol L}^{-1}$ (pH 8). O volume foi completado com água ultrapura e a amostra resultante filtrada em filtro PTFE $0,22 \mu\text{m}$. Posteriormente as amostras foram enviadas para análise em cromatógrafo (Modelo Dionex UltiMate 3000, Thermo Scientific, Alemanha). Para a fase móvel foi utilizado Ácido Fosfórico ($\geq 85 \text{ wt. \% H}_2\text{O}$, $\geq 99,9\%$ trace metals basis).

Para a validação analítica das metodologias estabeleceu-se limites de detecção (LD), limites de quantificação (LQ), faixas de trabalho, precisão intermediária e repetibilidade, segundo o Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia INMETRO (2020) e Association of Official Analytical Chemists AOAC (2016). Foi utilizada a planilha em Excel desenvolvida por Ribeiro (2008). Para a validação de glifosato e AMPA foi utilizada águas superficiais para avaliar o efeito de matriz (MENDONÇA et al., 2020).

2.2.6 Análise Estatística

Os dados coletados foram processados por meio do pacote estatístico gratuito (PAST3).

Utilizou-se análise de Cluster (Ward's Method) para verificar as semelhanças entre os pontos de amostragem da bacia hidrográfica bem como as semelhanças entre os meses de amostragem. (SOUZA et al., 2017; CÂMARA et al., 2020; ZHANG et al., 2019). Foram calculadas as medianas para os parâmetros. Foram utilizadas variáveis com medianas maiores que zero: sódio, potássio, cálcio, magnésio, cloreto, nitrato e tinham a mesma unidade de medida.

Para a comparação entre a mediana dos parâmetros de qualidade da água e os eventos de vazão e precipitação foi utilizado o coeficiente de correlação de Spearman (r_s) para $p < 0,05$ (RIBEIRO et al., 2016; LUNELLI et al., 2019). Souza et al., (2017) analisaram variáveis ambientais através da correlação de Pearson obtendo valores semelhantes com correlação de Spearman.

2.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

2.3.1 Caracterização Morfométrica e Uso e Ocupação

A Tabela 2-2 apresenta a caracterização morfométrica da microbacia. A densidade de drenagem foi de $1,76 \text{ km km}^{-2}$, considerada de boa drenagem. Valores menores que $0,5 \text{ km km}^{-2}$ indicam densidade de drenagem baixa, valores entre $0,5$ e $1,5 \text{ km km}^{-2}$ densidade média, valores entre $1,5$ e $3,5 \text{ km km}^{-2}$ densidade boa, e acima de $3,5 \text{ km km}^{-2}$, densidade hidrográfica alta (MORAES et al., 2018). Uma bacia hidrográfica com baixos valores de densidade de drenagem, textura de drenagem e intensidade de drenagem é sensível a inundações, erosão e deslizamento de terra (ABDETA et al., 2020).

Tabela 2-2 – Caracterização morfométrica da microbacia

Parâmetros	Valores
Área (Km ²)	10,06
L – Rio Principal (m)	4961,04
Perímetro (km)	16,33
Somatório cursos água (m)	17744
Declividade media Rio Principal (%)	3,1560
Fator de forma (Kf)	0,41
Coefficiente de compacidade (Kc)	14,50
Densidade de drenagem (Dd)	1,76
Ordem	3 ^a .
Índice de circularidade (Ic)	0,47

Fonte: AUTORA, 2023

O valor do Índice de circularidade $I_c = 0,47$ mostra uma bacia alongada. O valor, evidencia menor risco de grandes cheias em condições normais de pluviosidade anual, e topografia muito favorável ao escoamento superficial (MORAES et al., 2018). O valor do Coeficiente de Compacidade $K_c = 14,5$ demonstra uma bacia mais susceptível ao escoamento por ser mais alongada com menos propensão a formação de enchentes e maior tempo de concentração. O fator de forma foi de 0,41 evidencia uma bacia com menor possibilidade de chuvas intensas cobrindo simultaneamente toda a extensão da (HORTON, 1945; STRAHLER, 1964; MORAES et al., 2018; ABDETA et al., 2020). Estes índices evidenciam uma bacia onde o arraste imediato de poluentes para o rio após uma chuva tende a se processar de maneira mais lenta.

O Arroio Dourado é um rio de 3^a. ordem (Figura 2-2), sua microbacia é agrícola, com um aeroporto e um lixão, pesqueiros e resquícios de vegetação nativa. A mata ciliar não está adequadamente preservada especialmente nas nascentes onde os requisitos da Lei 12651 (BRASIL, 2012) preconizam 50 m de raio mínimo para proteção vegetal.

Figura 2-2- Ordem do curso d'água e uso e ocupação da microbacia

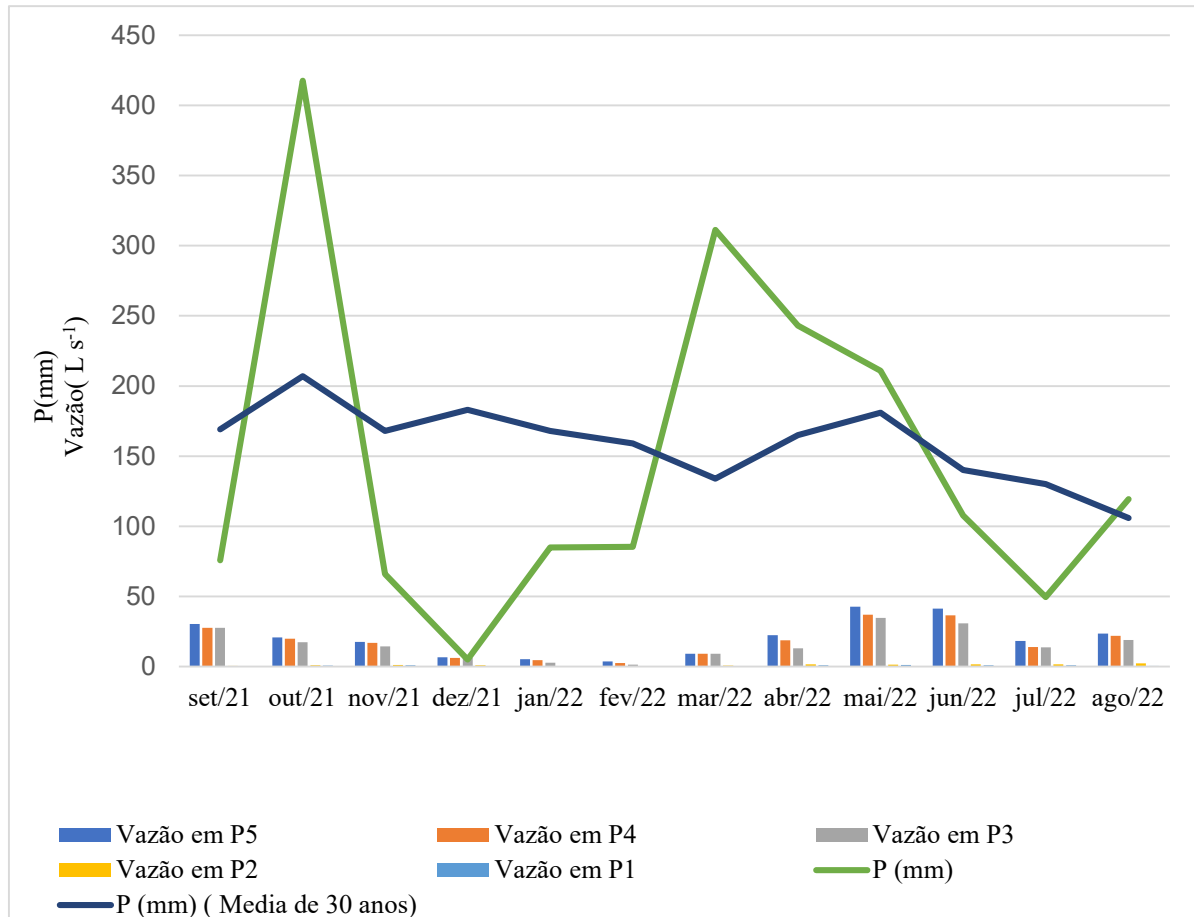


Fonte: AUTORA, 2023

2.3.2 Monitoramento Hidrológico

A Figura 2-3 mostra o monitoramento hidrológico no Arroio Dourado nas seções de controle. As menores vazões foram medidas em fevereiro e as maiores em junho.

Figura 2-3 – Monitoramento hidrológico



Fonte: AUTORA, 2023

Em janeiro e fevereiro não foi possível medir a vazão na nascente 2 (P2) que se encontrava seca no ponto de medição. O P1 (nascente 1) apesar de também apresentar proteção vegetal insuficiente apresenta melhor proteção vegetal que P2. O manejo ineficiente de cobertura vegetal desempenha papel desfavorável na vazão de rios durante as secas e pode ter influenciado na ausência de água em P2 em algumas medições.

Confrontando-se as precipitações medidas e a série das médias calculadas para observações de 30 anos (CLIMATEMPO, 2022) percebe-se mudança no comportamento hidrológico, com meses de secas intensas. Confirmou-se, o fenômeno La Niña, em que foram projetados meses de intensa seca no sul do Brasil (ROLIM, 2022).

A influência do clima é relevante na vazão fluvial. Tem sido desafiador a previsibilidade de dados de precipitação baseados em séries temporais ainda que de grande duração devido as distorções provocadas pelas mudanças climáticas (DEPETRIS, 2021). É necessário portanto o acompanhamento simultâneo dos parâmetros ambientais, vazão e precipitação para entender o comportamento de poluentes em bacias hidrográficas.

2.3.3 Validação Das Metodologias Analíticas

Os parâmetros de validação analítica dos métodos utilizados são mostrados na Tabela 2-3. As metodologias apresentaram boa linearidade, os coeficientes de determinação (R^2) foram satisfatórios, bem como a precisão intermediária e repetitividade preconizados pelo INMETRO (2020) e AOAC (2016). Os limites de detecção (LD) e limites de quantificação (LQ) obtidos foram semelhantes aos obtidos por Mendonça et al. (2020) para glifosato LD = $1,2 \mu\text{g L}^{-1}$ e LQ = $3,5 \mu\text{g L}^{-1}$ e glifosato LD = $2,1 \mu\text{g L}^{-1}$ e LQ = $6,3 \mu\text{g L}^{-1}$ respectivamente.

Tabela 2-3 – Validação de metodologias analíticas

Analito	LD (mg L^{-1})	LQ (mg L^{-1})	Faixa de trabalho (mg L^{-1})	R^2	Precisão intermediária (CV) %	Repetibilidade (CV) %
Fluoreto	0,31	0,48	0,50 a 1,8	0,994	6,52	4,83
Sulfato	0,51	0,76	0,80 a 8	0,999	4,57	7,09
Cloreto	0,48	0,73	0,75 a 4	0,997	3,53	3,54
Nitrato	0,05	0,17	0,20 a 8	0,990	5,64	6,92
Nitrito	0,21	0,32	0,35 a 2	0,998	4,45	7,00
Brometo	3,17	4,72	5,00 a 12	0,988	6,28	5,81
Fosfato	4,52	6,75	7,00 a 18	0,987	7,00	7,18
Amônio	0,19	0,62	0,70 a 8	0,999	6,69	3,83
Cálcio	2,10	3,12	3,5 a 20	0,998	6,98	6,64
Lítio	0,02	0,05	0,05 a 1	0,999	4,12	2,96
Potássio	0,12	0,39	0,40 a 4	0,997	6,58	7,10
Sódio	0,17	0,55	0,60 a 4	0,997	6,58	2,55
Magnésio	0,03	0,11	0,20 a 4	0,998	5,81	5,16
Glifosato*	2,23	7,35	7,50 a 100	0,997	6,94	6,36
AMPA*	2,32	7,64	8,00 a 100	0,973	7,24	7,05

Legenda: CV – Coeficiente de Variação; * Compostos medidos em $\mu\text{g L}^{-1}$

Fonte: AUTORA, 2023

2.3.4 Monitoramento Das Variáveis Ambientais

A análise estatística das concentrações médias mínimas e máximas encontradas de parâmetros monitorados é apresentada na Tabela 2-4. Nitrito e brometo não foram detectados. O lítio foi detectado, em concentrações inferiores ao limite de quantificação.

Tabela 2-4 – Análise estatística das concentrações médias dos parâmetros monitorados

Parâmetro	P1		P2		P3		P4		P5	
	Mín.	Máx.	Mín.	Máx.	Mín.	Máx.	Mín.	Máx.	Mín.	Máx.
Fluoreto (mg L⁻¹)	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0,49 ±0,01	ND	0,72 ±0,13
Sulfato (mg L⁻¹)	ND	<LQ	ND	7,39 ±2,49	ND	<LQ	ND	3,18 ±0,00	<LQ	4,70 ±0,59
Cloreto (mg L⁻¹)	ND	7,32 ±0,60	ND	18,42 ±5,84	ND	17,44 ±0,01	<LQ	19,54 ±0,50	0,78 ±0,02	30,88 ±5,15
Nitrato (mg L⁻¹)	ND	56,12 ±3,83	ND	15,49 ±5,20	ND	14,81 ±0,05	ND	18,24 ±0,50	ND	32,22 ±5,21
Fosfato (mg L⁻¹)	ND	17,54 ±8,02	ND	17,52 ±0,09	ND	17,26 ±0,18	N/D	21,41 ±6,30	ND	17,67 ±0,57
Amônio (mg L⁻¹)	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	<LQ
Cálcio (mg L⁻¹)	ND	<LQ	ND	9,97 ±1,34	ND	7,39 ±0,26	ND	8,35 ±2,46	ND	6,84 ±0,02
Lítio (mg L⁻¹)	ND	<LQ	ND	<LQ	ND	<LQ	ND	<LQ	ND	<LQ
Potássio (mg L⁻¹)	ND	0,52 ±0,03	ND	3,90 ±1,06	ND	2,15 ±0,19	ND	2,20 ±0,24	ND	2,07 ±0,12
Sódio (mg L⁻¹)	<LQ	3,42 ±1,50	<LQ	4,91 ±1,92	0,86 ±0,32	22,67 ±9,31	1,25 ±0,47	39,97 ±17,19	1,0412 ±0,57	23,57 ±9,35
Magnésio (mg L⁻¹)	0,22 ±0,09	0,78 ±0,44	ND	1,22 ±0,44	0,12 ±0,02	2,53 ±0,23	ND	3,73 ±1,18	ND	3,06 ±0,03
pH	4,29 ±0,22	7,71 ±0,00	5,03 ±0,06	7,55 ±0,00	6,23 ±0,03	7,51 ±0,00	6,07 ±0,03	7,35 ±0,00	5,23 ±0,05	7,00 ±0,00
Temp. °C	18,57 ±1,12	23,59 ±0,15	18,00 ±0,04	25,37 ±0,57	15,61 ±0,00	26,50 ±0,03	15,70 ±2,18	25,60 ±0,04	16,10 ±0,00	26,43 ±0,55
Turbidez (NTU)	0,04 ±0,01	15,00 ±0,00	4,39 ±0,38	24,60 ±2,73	3,97 ±0,33	34,08 ±1,09	5,37 ±0,18	32,03 ±2,77	4,23 ±1,08	30,24 ±1,90
ORP (mV)	122,57 ±0,51	217,30 ±4,83	15,03 ±2,17	203,00 ±0,00	81,92 ±1,88	241,00 ±0,00	15,70 ±2,18	241,00 ±0,00	103,88 ±3,43	245,00 ±0,00

Legenda: Valores expressos como médias ± desvio padrão relativo de três replicatas. ND: <LD: valores inferiores ao limite de quantificação do método. ORP: Potencial de Oxidação Redução.

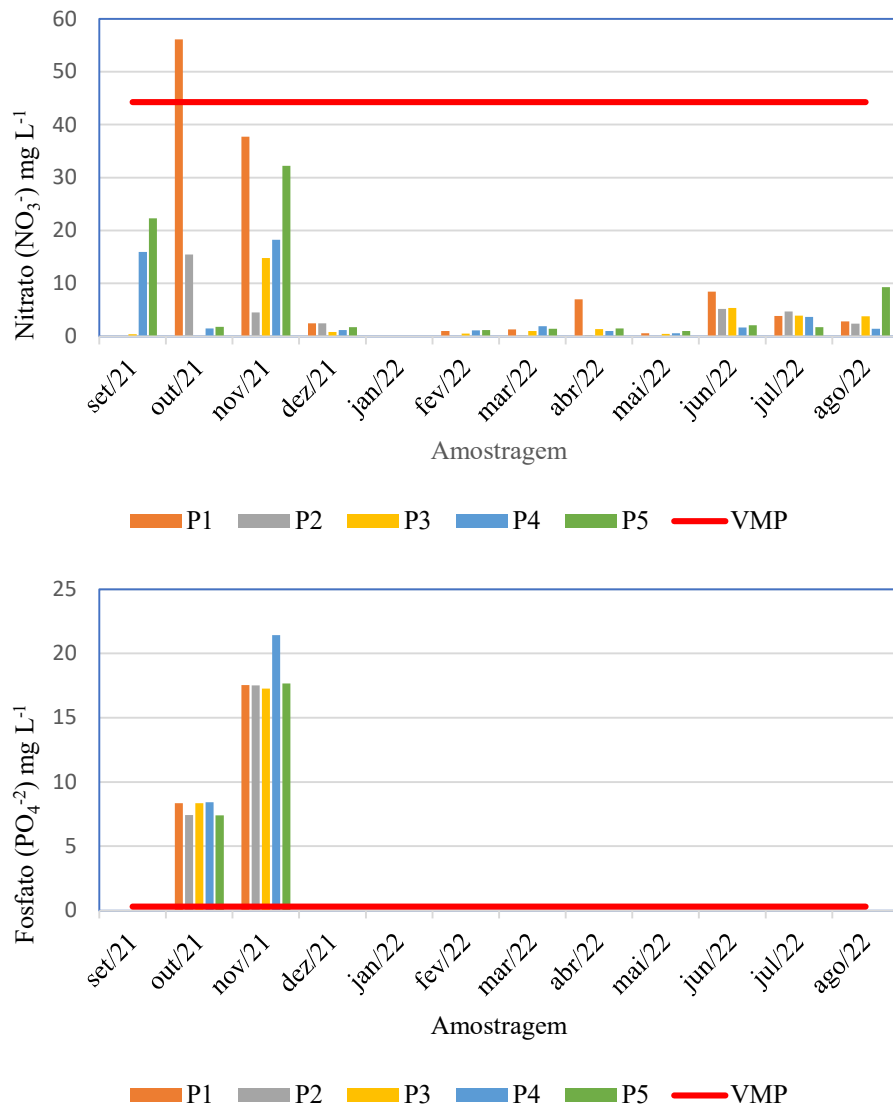
Fonte: AUTORA, 2023

O Arroio Dourado de acordo com a Portaria SUREHMA n°. 20/1992 é classificado como classe 1. A resolução CONAMA n° 357 (BRASIL, 2005) dispõe sobre os limites máximos permitidos para águas superficiais classe 1, destinadas ao abastecimento para consumo humano após tratamento simplificado. Considerando esta normativa os limites são de 10 mg L⁻¹ para nitrato como N, 1 mg L⁻¹ N para nitrito como N, 0,1 mg L⁻¹ (Fósforo Total,

ambiente lótico e tributários de ambientes intermediários), lítio ($2,5 \text{ mg L}^{-1}$), fluoreto ($1,4 \text{ mg L}^{-1}$).

Quando comparado os resultados da Tabela 2-4, o nitrato (Figura 2-4) ultrapassou os limites máximos permitidos perante a legislação brasileira e também da World Health Organization, WHO, 2017 que é menos restritiva e estabelece um limite para o íon nitrato de 50 mg L^{-1} .

Figura 2-4 – Concentrações médias de nitrato e fosfato (mg L^{-1}) comparadas aos limites da CONAMA n° 357



Fonte: AUTORA, 2023

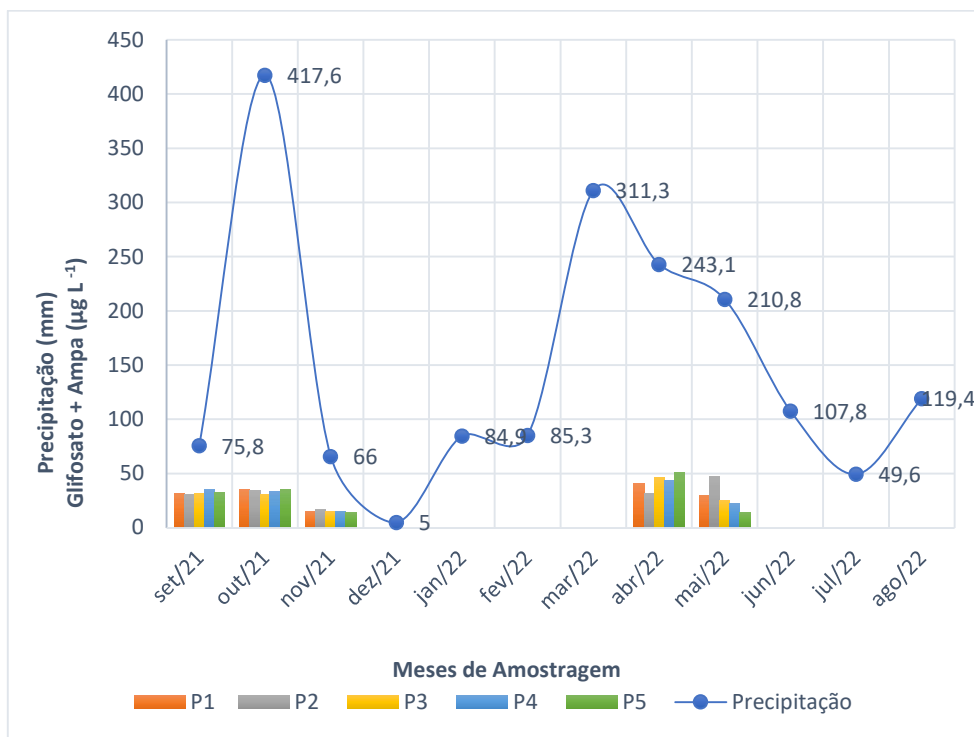
A principal forma de nitrogênio associada a contaminação de água é o nitrato, associado a atividades agropecuárias devido ao uso de fertilizantes inorgânicos e esterco animal. É esperado que em regiões agrícolas haja aumento de nitrato após a aplicação de fertilizantes (POTT et al., 2014; WARD et al., 2018). Existe risco aumentado para a saúde

humana com a ingestão de níveis de nitrato na água acima dos limites regulamentares (WARD et al., 2018).

Com relação ao fosfato (Figura 2-4), observa-se que ultrapassou os limites máximos permitidos perante a legislação brasileira para fósforo total que convertido a fosfato representa um limite de $0,307 \text{ mg L}^{-1}$ de fosfato. O fósforo (P) é um nutriente essencial à saúde humana e ocorre em águas naturais na forma de fostatos orgânicos e ortofosfatos. Sua presença na água se deve principalmente devido a descarga de esgotos domésticos, fertilizantes, agrotóxicos além do arraste provocado por chuvas em áreas agrícolas fertilizadas. O excesso de fósforo pode conduzir à eutrofização das águas (BROETTO et al., 2017; DOVIDAUSKAS et al., 2017).

As concentrações obtidas para glifosato+AMPA bem como as precipitações medidas nos meses amostrados são apresentados na Figura 2-5. A resolução CONAMA nº 357 (BRASIL, 2005) indica VMP de $65 \mu \text{ L}^{-1}$ de glifosato. Os VMPs não foram ultrapassados nas legislações brasileiras. Destaca-se que os VMPs para a concentração destes poluentes variam no mundo. Na União Européia se estabeleceu um VMP de $0,1 \mu \text{ g L}^{-1}$ para glifosato+AMPA para toda a água, no seu estado original ou após tratamento, destinada a ser bebida (EU. DIRECTIVE, 1998). Ou seja, um VMP muito menor que no Brasil.

Figura 2-5 – Precipitação mensal (mm) e concentrações de glifosato + AMPA ($\mu \text{g L}^{-1}$)



Fonte: AUTORA, 2023

Observando a Figura 2-5 é possível perceber que glifosato+AMPA apresentaram maiores concentrações nos meses chuvosos e concentrações abaixo do limite de detecção no vazão sanitário (período definido e contínuo em que não se pode manter plantas vivas de soja em uma determinada área) estabelecido no Brasil entre 10/06/2022 e 10/09/2022 (PORTARIA SDA 516, 2022).

2.3.5 Correlação Entre As Variáveis e Eventos De Precipitação

As Tabelas 2-5 a 2-9 apresentam correlações de Spearman ($p < 0,05$) entre variáveis hidrológicas e medianas de parâmetros monitorados. Em destaque as correlações moderadas e fortes (positivas e negativas) entre as variáveis. Onde: $r \leq 0,50$: fraca; $r \leq 0,5$ e $\geq 0,70$: moderada.; $r \geq 0,7$: forte (ALI E AL-HAMEED, 2022).

A precipitação teve correlação positiva fraca com a vazão em todos os pontos de monitoramento, a maior correlação foi encontrada em P2 ($R=0,333$ $p<0,05$). A correlação entre a precipitação e a vazão do rio é indicador do arraste de poluentes oriundos do uso e ocupação da bacia. Destaca-se que a estação meteorológica utilizada para os dados de pluviometria encontrava-se distante do ponto de monitoramento o que pode ter influenciado na fraca correlação encontrada. Destaca-se ainda o fenômeno La Niña que provocou meses de intensa seca que pode ter acentuado a infiltração da água no solo.

Em áreas agrícolas, períodos secos alongados não significam um maior acúmulo de poluentes porque a poluição que está principalmente relacionada à agricultura muda com a sazonalidade. Um período seco mais longo proporciona mais tempo para a absorção das plantas e atividade microbiana, reduzindo a quantidade de poluentes durante a descarga de águas pluviais (SOUZA et al., 2017).

O potássio e o sódio apresentaram correlações positivas em P1, P2, P3 e P4 sendo a maior correlação encontrada $R=0,93125$. O cloreto de potássio é um dos fertilizantes mais utilizados na agricultura. Em alguns casos existe contaminação deste fertilizante com sódio (AQUINO et al., 2020). O nitrato e a vazão tiveram correlação moderada nas nascentes ($R=0,53846$ e $R= 0,5811$) onde a proteção vegetal era insuficiente. O fosfato esteve associado as variáveis cloreto, nitrato, sulfato, glifosato e AMPA. Destaca-se que a variável nitrato é indicativa de risco potencial para presença de substâncias indesejáveis como moléculas sintéticas de defensivos agrícolas que se comportam de maneira análoga ao nitrato (POTT et al., 2014).

As correlações entre as variáveis dão conta da atividade agrícola – predominante na região- possivelmente devido ao uso de fertilizantes, defensivos e seus subprodutos, cujos excedente é arrastado pelo escoamento superficial para o rio, especialmente em locais com mata ciliar escassa (POTT et al., 2014; BROETTO et al., 2017).

Tanto a vazão quanto precipitação exercem influência no fluxo de fósforo e nos níveis de concentração de ortofosfato em rios. Em áreas florestais, a maior porosidade do solo associada às raízes das plantas permite que produtos químicos presentes na água penetrem no solo, reduzindo a concentração de poluentes no escoamento superficial (SOUZA et al., 2017; COSTA E MEDEIROS, 2021).

Tabela 2-5 – Correlação de Spearman (rs) para variáveis hidrológicas e medianas de parâmetros no P1

Correlação	Vazão (L s ⁻¹)	Precipitação (mm)	Glifosato+ AMPA (µg L ⁻¹)	Sódio (mg L ⁻¹)	Potássio (mg L ⁻¹)	Cálcio (mg L ⁻¹)	Magnésio (mg L ⁻¹)	Cloreto (mg L ⁻¹)	Nitrato (mg L ⁻¹)	Sulfato (mg L ⁻¹)	Fosfato (mg L ⁻¹)	pH	Turbidez (NTU)	ORP (mV)
Vazão (L s ⁻¹)	1													
Precipitação (mm)	0,2797	1												
Glifosato+ AMPA (µg L ⁻¹)	0,2495	0,3899	1											
Sódio (mg L ⁻¹)	-0,4588	-0,1856	-0,1836	1										
Potássio (mg L ⁻¹)	-0,4151	0,0262	0,4629	0,5076	1									
Cálcio (mg L ⁻¹)	-0,1310	0,3930	-0,2435	0,4812	-0,0934	1								
Magnésio (mg L ⁻¹)	-0,0559	0,4336	-0,0624	0,4133	0,4787	0,4804	1							
Cloreto (mg L ⁻¹)	-0,0333	-0,1539	0,1717	0,4209	0,3337	-0,2079	-0,1706	1						
Nitrato (mg L ⁻¹)	0,5385	0,1888	0,2495	-0,1821	-0,0224	-0,1310	0,0769	0,3578	1					
Sulfato (mg L ⁻¹)	0,0437	0,4804	0,4383	0,1312	0,4204	-0,0909	0,1310	0,5716	0,4804	1				
Fosfato (mg L ⁻¹)	0,2741	0,0806	0,4136	0,2639	0,2099	-0,1343	-0,1559	0,7612	0,6397	0,6043	1			
pH	0,3298	-0,2105	0,0117	-0,1476	-0,0938	-0,3944	-0,0561	0,0564	0,5509	0,2191	0,2185	1		
Turbidez (NTU)	0,1259	-0,2867	0,2183	-0,1611	0,2132	-0,4804	0,0769	-0,1747	0,2937	-0,0437	0,0054	0,7910	1	
ORP (mV)	0,3028	-0,4859	-0,2199	-0,1552	-0,3201	-0,3078	-0,3380	0,2849	0,0070	-0,4838	-0,0108	-0,0742	-0,0915	1

Fonte: AUTORA, 2023

Tabela 2-6 – Correlação de Spearman (rs) para variáveis hidrológicas e medianas de parâmetros no P2

Correlação	Vazão (L s ⁻¹)	Precipitação (mm)	Glifosato+AMPA (µg L ⁻¹)	Sódio (mg L ⁻¹)	Potássio (mg L ⁻¹)	Cálcio (mg L ⁻¹)	Magnésio (mg L ⁻¹)	Cloreto (mg L ⁻¹)	Nitrato (mg L ⁻¹)	Sulfato (mg L ⁻¹)	Fosfato (mg L ⁻¹)	pH	Turbidez (NTU)	ORP (mV)
Vazão (L s ⁻¹)	1													
Precipitação (mm)	0,3333	1												
Glifosato+AMPA (µg L ⁻¹)	0,0078	0,5546	1											
Sódio (mg L ⁻¹)	0,5017	0,4035	0,4687	1										
Potássio (mg L ⁻¹)	0	0,1822	0,1431	0,5501	1									
Cálcio (mg L ⁻¹)	0,0867	0,2679	0,0175	0,5122	0,6298	1								
Magnésio (mg L ⁻¹)	0,3104	0,7407	0,4084	0,7125	0,4740	0,3961	1							
Cloreto (mg L ⁻¹)	0,0710	0,4300	0,2705	0,4935	0,6870	0,5500	0,5149	1						
Nitrato (mg L ⁻¹)	0,5811	0,4503	0,0485	0,6610	0,1331	0,1468	0,6937	0,3754	1					
Sulfato (mg L ⁻¹)	-0,1312	0,4812	0,4383	0,3937	0,0445	0,2456	0,3958	0,5128	0,4981	1				
Fosfato (mg L ⁻¹)	-0,0538	0,2208	0,4136	0,4416	0,3508	-0,0302	0,4439	0,6828	0,5184	0,6043	1			
pH	0,6327	0,1230	-0,4069	0,2039	0,2451	0,2250	0,1237	0,1704	0,4111	- 0,1315	-0,0539	1		
Turbidez (NTU)	0,2491	0,0316	-0,1015	0,4246	0,6322	0,4571	0,2751	0,3290	0,2179	- 0,0437	0,1454	0,7416	1	
ORP (mV)	0,5272	0,3269	0,4695	0,8366	0,4043	0,1737	0,6749	0,3858	0,6185	0,2191	0,5340	0,3081	0,5413	1

Fonte: AUTORA, 2023

Tabela 2-7– Correlação de Spearman (rs) para variáveis hidrológicas e medianas de parâmetros no P3

Correlação	Vazão (L s ⁻¹)	Precipitação (mm)	Glifosato+AMPA (µg L ⁻¹)	Sódio (mg L ⁻¹)	Potássio (mg L ⁻¹)	Cálcio (mg L ⁻¹)	Magnésio (mg L ⁻¹)	Cloreto (mg L ⁻¹)	Nitrato (mg L ⁻¹)	Fluoreto (mg L ⁻¹)	Sulfato (mg L ⁻¹)	Fosfato (mg L ⁻¹)	pH	Turbidez (NTU)	ORP (mV)
Vazão (L s ⁻¹)	1														
Precipitação (mm)	0,2517	1													
Glifosato+AMPA (µg L ⁻¹)	0,4445	0,3275	1												
Sódio (mg L ⁻¹)	-0,4336	-0,1958	0,1326	1											
Potássio (mg L ⁻¹)	-0,2011	-0,2152	0,3225	0,8007	1										
Cálcio (mg L ⁻¹)	-0,4267	-0,3908	-0,1479	0,8426	0,7343	1									
Magnésio (mg L ⁻¹)	-0,1119	-0,0839	0,1404	0,8042	0,8854	0,7386	1								
Cloreto (mg L ⁻¹)	-0,6434	-0,1329	-0,2183	0,3077	0,2046	0,1542	0,0699	1							
Nitrato (mg L ⁻¹)	0,1329	-0,2238	-0,2339	-0,3007	-0,4374	-0,4876	-0,3496	-0,0110	1						
Fluoreto (mg L ⁻¹)	0,0437	-0,3057	0,1461	-0,1310	0,1322	-0,3582	-0,0437	0,4804	0,4804	1					
Sulfato (mg L ⁻¹)	-0,4804	-0,0437	-0,2435	0,3057	0,3084	0,4030	0,3930	0,2184	-0,1310	-0,0909	1				
Fosfato (mg L ⁻¹)	0,1828	0,0806	0,3477	-0,1344	0,2549	-0,3169	0,0538	0,3548	0,1183	0,7385	-0,1343	1			
pH	-0,1719	0,2175	-0,2426	-0,4561	-0,6354	-0,4335	-0,4561	-0,2421	0,1228	-0,3068	0,0438	-0,3641	1		
Turbidez (NTU)	0,2937	-0,2098	0,5381	-0,1958	0,1376	-0,2581	-0,2238	-0,2308	0,1538	0,3930	-0,3930	0,5214	0,2912	1	
ORP (mV)	0,6264	0,5588	0,3771	-0,3132	-0,2190	-0,3394	-0,1424	-0,7759	-0,0569	-0,4001	-0,2223	-0,1094	0,0857	0,2491	1

Fonte: AUTORA, 2023

Tabela 2-8 - Correlação de Spearman (rs) para variáveis hidrológicas e medianas de parâmetros no P4

Correlação	Vazão (L s ⁻¹)	Precipitação (mm)	Glifosato+AMPA (µg L ⁻¹)	Sódio (mg L ⁻¹)	Potássio (mg L ⁻¹)	Cálcio (mg L ⁻¹)	Magnésio (mg L ⁻¹)	Cloreto (mg L ⁻¹)	Nitrato (mg L ⁻¹)	Fluoreto (mg L ⁻¹)	Sulfato (mg L ⁻¹)	Fosfato (mg L ⁻¹)	pH	Turbidez (NTU)	ORP (mV)
Vazão (L s ⁻¹)	1														
Precipitação (mm)	0,3287	1													
Glifosato+AMPA (µg L ⁻¹)	0,4913	0,3275	1												
Sódio (mg L ⁻¹)	-0,5594	-0,3846	-0,0390	1											
Potássio (mg L ⁻¹)	-0,4339	-0,4303	0,1495	0,9312	1										
Cálcio (mg L ⁻¹)	-0,5598	-0,4031	-0,0042	0,8771	0,8566	1									
Magnésio (mg L ⁻¹)	-0,2308	-0,1538	0,0702	0,7692	0,7478	0,6755	1								
Cloreto (mg L ⁻¹)	-0,3566	-0,2378	0,3431	0,4475	0,5856	0,3882	0,3357	1							
Nitrato (mg L ⁻¹)	0,1748	-0,2657	0,0468	-0,2308	-0,1305	-0,3732	-0,0839	0,1888	1						
Fluoreto (mg L ⁻¹)	-0,0437	-0,3057	0,1461	-0,0437	0,0441	-0,2797	0,0437	0,4804	0,4804	1					
Sulfato (mg L ⁻¹)	0,3057	-0,2184	0,4383	0,2184	0,3965	0,3263	0,3057	0,3930	0,3930	-0,0909	1				
Fosfato (mg L ⁻¹)	0,0538	0,0806	0,3477	-0,2419	-0,0841	-0,4131	-0,1129	0,5322	0,4139	0,7385	-0,1343	1			
pH	-0,5149	-0,0665	-0,5156	0,1121	-0,1272	0,2187	0,0700	-0,3818	-0,1611	-0,3062	-0,3937	-0,3339	1		
Turbidez (NTU)	-0,0420	-0,3916	0,3353	0,0280	0,1129	0,1269	0,0070	0,5594	0,5315	0,3057	0,4804	0,3924	-0,0175	1	
ORP (mV)	0,3592	0,3099	0,1571	-0,2887	-0,3446	-0,5600	-0,1408	-0,1127	0,3592	0,3958	-0,0440	0,3465	0,0141	-0,0493	1

Fonte: AUTORA, 2023

Tabela 2-9 - Correlação de Spearman (rs) para variáveis hidrológicas e medianas de parâmetros no P5

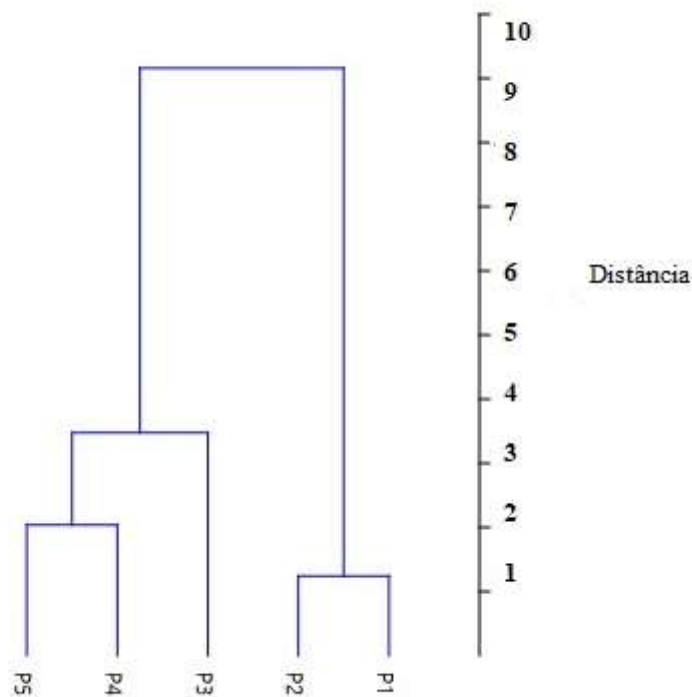
Correlação	Vazão (L s ⁻¹)	Precipitação (mm)	Glifosato+ AMPA (µg L ⁻¹)	Sódio (mg L ⁻¹)	Potássio (mg L ⁻¹)	Cálcio (mg L ⁻¹)	Magnésio (mg L ⁻¹)	Cloreto (mg L ⁻¹)	Nitrato (mg L ⁻¹)	Fluoreto (mg L ⁻¹)	Sulfato (mg L ⁻¹)	Fosfato (mg L ⁻¹)	pH	Turbidez (NTU)	ORP (mV)
Vazão (L s ⁻¹)	1														
Precipitação (mm)	0,3077	1													
Glifosato+AMPA (µg L ⁻¹)	0,3977	0,3431	1												
Sódio (mg L ⁻¹)	-0,3357	-0,2028	-0,1638	1											
Potássio (mg L ⁻¹)	-0,3422	-0,4303	0,2242	-0,1129	1										
Cálcio (mg L ⁻¹)	-0,2746	-0,3245	-0,1829	-0,2567	0,7842	1									
Magnésio (mg L ⁻¹)	-0,0629	-0,1119	0,0312	-0,4685	0,7055	0,8094	1								
Cloreto (mg L ⁻¹)	-0,4475	-0,2378	0,3899	0,3706	0,6420	0,1462	0,1958	1							
Nitrato (mg L ⁻¹)	0,3496	-0,2378	0,2729	-0,2308	0,0494	-0,2353	-0,1119	0,1119	1						
Fluoreto (mg L ⁻¹)	0,1021	-0,3924	0,4256	0,0269	0,4338	-0,0740	0,1720	0,6504	0,6504	1					
Sulfato (mg L ⁻¹)	0,2741	0,1505	0,5695	-0,1451	0,2684	0,0082	0,0376	0,4623	0,4032	0,3926	1				
Fosfato (mg L ⁻¹)	0,2419	0,2365	0,5814	-0,1129	0,1871	-0,0740	-0,0376	0,4408	0,3709	0,3016	0,9835	1			
pH	-0,45534	-0,3538	-0,4296	0,2697	0,2686	0,4340	0,1156	-0,0105	-0,3327	-0,3931	-0,1454	-0,1131	1		
Turbidez (NTU)	-0,0420	-0,1608	0,5926	-0,0140	0,2328	-0,1961	-0,1818	0,5245	0,5312	0,5698	0,6504	0,6397	0,1191	1	
ORP (mV)	0,4225	-0,1761	0,1178	-0,1831	-0,0888	-0,1257	-0,1197	-0,2606	0,4507	0,3032	0,1083	0,0216	0,0070	0,3873	1

Fonte: AUTORA, 2023

2.3.6 Verificação Das Semelhanças Entre os Pontos Amostrados e Frequência Mínima de Amostragem

O dendrograma da Figura 2-6 mostra o dendrograma do cluster formado a partir dos pontos de amostragem e variáveis: sódio, potássio, cálcio, magnésio, cloreto, nitrato, AMPA, glifosato, fluoreto e sulfato. Houve agrupamento de P1 e P2 (ambas nascentes) e P4 e P5 (pontos a jusante do lixão). O ponto P3 agrupou-se de maneira independente. As maiores medianas foram encontradas no agrupamento P4 e P5. A correlação obtida foi de 0,8629 (Ward's Method).

Figura 2-6 – Agrupamentos de pontos de amostragem



Fonte: AUTORA, 2023

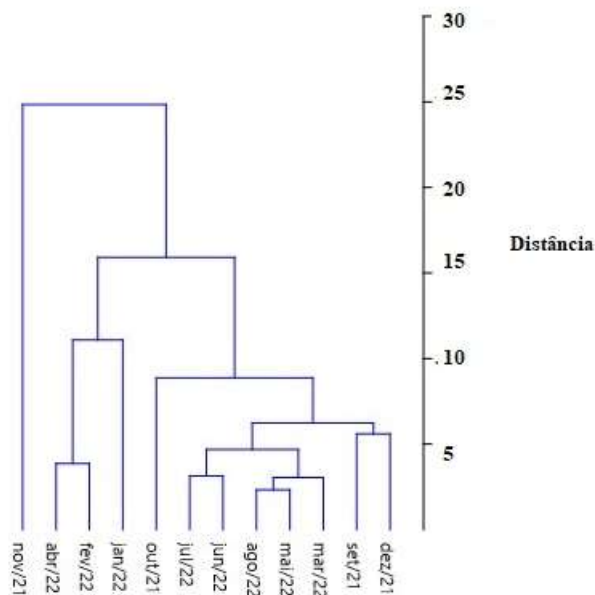
Os resultados indicaram que o uso e ocupação da bacia influenciaram na dinâmica dos poluentes no rio, uma vez que a concentração dos poluentes foi maior nos pontos à jusante do lixão e no exutório (P4 e P5) que nas nascentes (P1 e P2) e no ponto P3 (montante do lixão).

Ambas as nascentes se encontravam sem proteção vegetal adequada, embora P2 se encontrasse em piores condições que P1 e sua água visualmente tivesse coloração mais escura que P1, o cluster realizado com as variáveis demonstrou que não existem diferenças significativas entre as duas. Ao longo da bacia outras nascentes contribuem para a diluição dos compostos desde que ao contrário de P1 e P2 tenham melhor proteção vegetal. Sendo P3 o ponto melhor preservado é de se esperar que tenha comportamento distinto dos demais agrupamentos.

A análise de Cluster foi usada por SOUZA et al. (2017) para avaliar as semelhanças entre bacias hidrográficas bacias do sul do Brasil com diferentes impactos antrópicos. E o uso e ocupação do solo foi determinante para os agrupamentos.

O dendrograma da Figura 2-7 mostra o cluster formado a partir das doze coletas realizadas e as variáveis sódio, potássio, cálcio, magnésio, cloreto, nitrato, AMPA, glifosato, fluoreto e sulfato. Houve agrupamento dos meses de amostragem. A correlação obtida na análise foi de 0,8971 (Ward's Method). Pela análise pode-se dizer que a amostragem em fevereiro, maio, julho, setembro e novembro é adequada para avaliar a qualidade da água no rio face a dificuldade de efetuar doze análises anuais.

Figura 2-7 – Dendrograma do cluster para verificação da frequência de amostragem



Fonte: AUTORA, 2023

2.4 CONCLUSÃO

O estudo trouxe contribuição ao mapear a microbacia do Arroio Dourado. As duas principais nascentes estão sem cobertura vegetal adequada. Nos pontos monitorados foram detectados glifosato e AMPA que atendiam aos limites da legislação brasileira, mas superavam os limites da legislação europeia. Foi encontrado nitrato e fosfato em concentrações superiores as permitidas pela legislação brasileira.

As características morfométricas da bacia hidrográfica além do fenômeno La Niña que provocou meses de intensa seca durante o monitoramento podem ter influenciado o comportamento dos poluentes na microbacia, uma vez que em meses de seca intensa, após a chuva a água tende a infiltrar, alcançado o rio com menor intensidade, com tendência a retenção de poluentes no solo.

Face a dificuldade de monitoramento com menor periodicidade, fevereiro, maio, julho, setembro e novembro são os melhores meses para avaliar a qualidade da água no Arroio Dourado.

A atividade agrícola foi determinante para a distribuição dos poluentes nos pontos amostrados. Perante os parâmetros avaliados pode-se dizer que o lixão teve menor contribuição que a agricultura para o acúmulo de poluentes no rio, entretanto, sugere-se a continuidade do monitoramento por tratar-se de rio afluente de manancial de abastecimento e pesquisas com outros compostos tais como metais e parâmetros biológicos.

2.5 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABDETA G.C. et al. Morphometric analysis for prioritizing sub-watersheds and management planning and practices in Gidabo Basin. Southern Rift Valley of Ethiopia. **Applied Water Science** 10: 1–15, 2020.

ALI K, Al-Hameed A. Spearman's correlation coefficient in statistical analysis. *Int. J. Nonlinear Anal. Appl* 13: 2008–6822, 2022.

AOAC - Association of Official Analytical Chemists. **AOAC Official methods of analysis**. Appendix D: guidelines for collaborative study procedures to validate characteristics of a method of analysis. Washington: AOAC, 2016.

AQUINO, J.M. et al. The potential of alkaline rocks from the Fortaleza volcanic province (Brazil) as natural fertilizers. **Journal of South American Earth Sciences**. 103, 2020.

AZEVEDO, P.B. et al. Diagnóstico da degradação ambiental na área do lixão de Pombal – PB. **Revista Verde de Agroecologia e Desenvolvimento Sustentável** 10: 20-34, 2015.

BÁEZ M.E. Determination of glyphosate and aminomethylphosphonic acid in aqueous soil matrices: A critical analysis of the 9-fluorenylmethyl chloroformate derivatization reaction and application to adsorption studies. **Journal of Separation Science** 37: 3125-3132, 2014.

BORJAC J. et al. Heavy metals and organic compounds contamination in leachates collected from Deir Kanoun Ras El Ain dump and its adjacent canal in South Lebanon. **Heliyon** 5: e02212, 2019.

BRASIL. **Portaria SUREHMA nº 20, de 13 de março de 1992. Estabelece critérios para enquadramento dos corpos de água em classes, segundo o uso preponderante da água.** Diário Oficial da União, Brasília, DF, 16 mar. 1992. Seção 1, p. 3.

BRASIL. **Resolução CONAMA nº 357, de 17 de março de 2005.** Brasília, 2005. Disponível em: http://conama.mma.gov.br/?option=com_sisconama&task=arquivo.download&id=450. > Acesso em: 10 dez 2022.

BRASIL. **Lei nº 12.651, de 25 de maio de 2012.** Brasília, 2012. Disponível em: https://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_ato2011-2014/2012/lei/112651.htm > Acesso em: 10 dez 2022.

BRASIL. **Portaria GM/MS nº 888, de 4 de maio de 2021.** 2021. Disponível em: https://bvms.saude.gov.br/bvs/saudelegis/gm/2021/prt0888_24_05_2021_rep.html > Acesso em: 10 dez 2022.

BRASIL. **Portaria SDA nº 516, de 1º de fevereiro de 2022.** 2022. Disponível em: <https://www.in.gov.br/en/web/dou/-/portaria-sda-n-516-de-1-de-fevereiro-de-2022-377895004>. > Acesso em: 01 Mar 2023.

BROETTO T et al. Relationships between Agriculture, Riparian Vegetation, and Surface

Water Quality in Watersheds. **Rev Bras Cienc Solo** 41:e0160286 1–13, 2017.

CAMARA M et al. (2020) Variations of water quality in the monitoring network of a tropical river. **Global Journal of Environmental Science and Management**. 6(1): 85-96, Winter, 2020.

BRASIL. **Guia nacional de coleta e preservação de amostras: água, sedimento, comunidades aquáticas e efluentes líquidos**. Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. São Paulo: CETESB; Brasília: ANA. 2011.

DEPETRIS P.J. The Importance of Monitoring River Water Discharge. **Frontiers in Water** 3: 1–7, 2021.

DOVIDAUSKAS S et al. Parâmetros físico-químicos incomuns em água de abastecimento público de um município da região nordeste do Estado de São Paulo (Brasil). **Vigil Sanit Debate** 5: 106-115, 2017.

ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **Stream flow. In: Environmental Protection Agency**. Volunteer stream monitoring: a methods manual. Washington: EPA Cap. 1, p. 134-138. 1997.

GHOSH M, GOPE D. Hydro-morphometric characterization and prioritization of sub-watersheds for land and water resource management using fuzzy analytical hierarchical process (FAHP): a case study of upper Rihand watershed of Chhattisgarh State, India. **Applied Water Science** 11: 1–20, 2021.

HORTON R.E. Erosional development of streams and their drainage basins; hydro physical approach to quantitative morphology. **Geological society of America bulletin** 56: 275-370, 1945.

INMETRO - Instituto Nacional de Metrologia. **Orientação sobre validação de métodos analíticos**. Revisão 09, Validação dos métodos otimizados segundo orientações sobre validação de métodos Analíticos, 2020. Disponível em: <http://www.inmetro.gov.br/credenciamento/organismos/doc_organismos.asp?torganismo=ca libensaios> .>

KARABULUT M.S. et al. Comparison of basin morphometry analyses derived from different DEMs on two drainage basins in Turkey. **Environmental Earth Sciences** 78:574 1–14, 2019.

LAX S.M. et al. Stream chloride concentrations as a function of land use: a comparison of an agricultural watershed to an urban agricultural watershed. **Environmental Earth Sciences** 76: 1–12, 2017.

LUNELLI K. et al. Water quality of rio dos Índios under the influence of agro-industrial activities and urbanization. **Revista Virtual de Química** 11: 1190–1202, 2019.

MENDONÇA C.F.R. et al. Glyphosate and AMPA occurrence in agricultural watershed: the case of Paraná Basin 3, Brazil. **Journal of Environmental Science and Health - Part B Pesticides, Food Contaminants, and Agricultural Wastes** 55: 909–920, 2020.

Mendonça C.F.R. **Determinação de glifosato e AMPA nas águas superficiais da Bacia do Paraná 3**. Dissertação Universidade Estadual Paulista. 2018.

Moraes GF et al. Caracterização Fisiográfica e do uso e Ocupação do Solo das Microbacias Urbanas da Cidade de Cuiabá-MT. **E&S Engineering and Science** 7: 42–53, 2018.

NASCIMENTO, L.D.C; NAVAL, L.P. Toxicidade Determinada Pelo Uso Dos Agrotóxicos Em Organismos Indicadores De Qualidade Da Água. **Revista Brasileira de Ciências Ambientais (Online)** 53: 69–80, 2020.

PALHARES J.C.P. et al. **Medição da Vazão em Rios pelo Método do Flutuador**. Comunicado Técnico 455, EMBRAPA,2007.

PEREIRA A.R. et al. Avaliação da qualidade da água superficial na área de influência de um lixão. **Revista Ambiente e Água** 8: 911-920, 2013.

POTT C.A et al. Temporal variability of nitrogen and phosphorus concentrations in a German catchment: Water sampling implication. **R. Bras. Eng. Agríc. Ambiental**, 18:8, p.811–818, 2014.

Raja D.L. et al. Morphometric and land use analysis to estimate flood hazard – a case study o upper cimanuk watershed in Garut Regency, Indonesia. **International Journal of GEOMATE** 19: 126–133, 2020.

REY-ROMERO et al. Effect of agricultural activities on surface water quality from páramo ecosystems. **Environmental Science and Pollution Research** 29: 83169–83190, 2022.

RIBEIRO F.A.L. et al. Planilha de Validação: Uma nova Ferramenta para estimar figuras de mérito na validação de métodos analíticos univariados. **Quimica Nova** 31: 164–171, 2008.

RIBEIRO T.G. et al. Estudo Da Qualidade Das Águas Por Meio Da Correlação De Bacia Hidrográfica Do Ribeirão Anicuns. **Geochimica Brasiliensi** 30: 84–94, 2016.

ROLIM M. **La Niña pode continuar até a primavera com intensidade entre fraca e moderada**. 2022. Disponível em: <http://www.cntp.embrapa.br/agromet/el_nino <https://portal.inmet.gov.br/noticias/la-ni%C3%B1a-pode-continuar-at%C3%A9-a-primavera-com-intensidade-entre-fraca-e-moderada2>. > Acesso em: 25 Ago. 2022

SABINO C.V.S. et al. Uso de estatística robusta métodos de análise de dados ambientais. **Engenharia Sanitária e Ambiental** 19: 87-94, 2014.

SANTOS C.O., FERREIRA J.A. Método do flutuador como ferramenta para monitoramento de comportamento hidrológico de córrego urbano. **Holos Environment** 19: 614-639, 2019.

SILVA LA et al. Caracterização hidrológica de nascentes de sub-bacias hidrográficas na região do Alto Rio Grande, MG. **Revista Agrogeoambiental** 10: 105-119, 2018.

SILVA SS et al. Estudo da contaminação da água superficial e subterrânea de um lixão desativado: Arroio Dourado–Foz do Iguaçu-PR. **Revista Tecnologia e Sociedade** 19: 345-

365, 2023.

NOUDJA T.M.M. et al. Updating morphometric features and their accuracy: a case study of the Sanaga watershed in Cameroon. **Arabian Journal of Geosciences** 274: 1–15, 2022.

SOUZA M.M. et al. Nonpoint pollution load in river catchments with different anthropic impacts: a case study in Southern Brazil. **Environmental Earth Sciences** 76: 1–17, 2017.

STRAHLER A.N. Quantitative geomorphology of drainage basins and channel networks. In: **Chow VT (ed) Handbook of applied hydrology**. McGraw Hill Book Company, New York, pp 4–11, 1964.

TESSEME A.T. et al. Pollution potential of dumping sites on surface water quality in Ethiopia using leachate and comprehensive pollution indices. **Environmental Monitoring and Assessment** 194: 545, 2022.

TOPODATA. **Banco de Dados Geomorfométricos do Brasil**. Disponível em: <<http://www.dsr.inpe.br/topodata/>> Acesso em 28 jul. 2012.

USEP. **Method 300.1. Determination of Inorganic Anions in Drinking Water by ion chromatography**. 1997. Disponível em: <<https://www.epa.gov/sites/default/files/2015-06/documents/epa-300.1.pdf>> Acesso em: 01 Mar. 2023.

ZHANG et al. Temporal–spatial distribution characteristics and combinatorial risk probabilities of water pollutants in the Guo River Basin, China. **Environmental Earth Sciences** 78:476 1–16. 2019.

WHO. **Guidelines for drinking-water quality, incorporating the first addendum (4th ed.)**. Geneva: World Health Organization.2017.

WARD M.H. et al. Drinking water nitrate and human health: An updated review. **International Journal of Environmental Research and Public Health** 15: 1–31, 2018.

3 ARTIGO II – ESTRATÉGIA MÓVEL PARA MONITORAMENTO PARTICIPATIVO DE RIOS.

RESUMO

A urbanização e a industrialização têm afetado diretamente a qualidade dos recursos hídricos globais, o que tem causado prejuízos à saúde pública e reduzido a disponibilidade de água potável. Foram criadas diversas estratégias para monitorar e gerenciar os recursos hídricos com maior eficácia. Uma dessas estratégias é o monitoramento participativo, que depende da colaboração dos cidadãos e tecnologias para monitorar, supervisionar e inspecionar a qualidade da água. Assim sendo, este estudo apresenta uma estratégia móvel que inclui ensaios miniaturizados e um aplicativo para celulares. O aplicativo combina diferentes tecnologias, como processamento digital de imagens e técnicas de geoprocessamento. Para validar o método proposto, foram realizadas análises in loco da qualidade da água de nove rios urbanos da cidade de Foz do Iguaçu-PR considerando quatro compostos: amônia, ortofosfato, ferro e nitrito. Como ferramenta de monitoramento ambiental este foi capaz de apontar valores de adequação de qualidade de água destinada ao abastecimento, segundo a legislação brasileira em rios urbanos. Também teve êxito ao apresentar uma visão preliminar de descargas de esgoto não tratado em rios urbanos. O mapa georreferenciado criado é um alerta de poluição que pode ser usado para criar um sistema de controle de qualidade da água para as comunidades. Ademais, os resultados alcançados pela ferramenta desenvolvida foram satisfatórios em comparação ao equipamento espectrofotômetro. Dessa forma, a estratégia apresentada demonstrou ser viável para monitorar a qualidade da água de uma maneira mais simples, versátil e de baixo custo, contribuindo significativamente para a gestão ambiental e para o crescimento de sociedades engajadas no desenvolvimento de um futuro sustentável.

Palavras-chave: monitoramento participativo; aplicativo móvel; monitoramento ambiental; detecção em campo; geoprocessamento

3.1 INTRODUÇÃO

Os rios urbanos são frequentemente poluídos por diversas atividades antrópicas, tais como esgoto doméstico e industrial e escoamento superficial de áreas agrícolas, o que resulta em uma grande variedade de compostos químicos. (RODRIGUES et al, 2021). Nesses ambientes, o controle da qualidade da água é crucial para avaliar a possibilidade de contaminação potencialmente prejudicial à saúde humana e à biodiversidade.

Há registros em todo o mundo de compostos orgânicos e inorgânicos em rios urbanos, incluindo aqueles pertencentes a classe dos contaminantes emergentes, tais como produtos farmacêuticos e seus produtos de degradação, cosméticos, produtos de higiene pessoal, resíduos de produtos e efluentes industriais clandestinos, apresentando uma variedade de composições (ZHENG et al. (2022); PIVETTA & GASTALDINI (2019); ASCHALE et al. (2021)).

A análise dos compostos individualmente é de extrema relevância. Por exemplo, análises da composição físico-química de nutrientes como amônia (NH_3), nitrato (NO_3^-), nitrito (NO_2^-), ferro (Fe^{3+}) e ortofosfato (PO_4^{3-}) fornecem informações preliminares sobre a condição de corpos hídricos, e quando presentes em alta concentração demandam ações ambientais imediatas NGUYEN et al. (2019); ZHENG et al. (2022); BELL et al. (2017); RICHARDSON & TERNES (2018). A elevada concentração destes nutrientes pode levar à eutrofização, especialmente em ambientes lênticos (NYGREN et al. ,2017). Em geral, essas análises são conduzidas por equipamentos de alto custo, especialistas capacitados e uma grande quantidade de insumos e reagentes são empregados. Como alternativa, essas análises podem ser feitas através de técnicas colorimétricas de baixo custo de análise.

Recentemente, diversas tecnologias foram desenvolvidas utilizando aplicativos móveis para monitoramento de reações colorimétricas. A acessibilidade e o baixo custo tornam essas ferramentas adequadas e indicadas para compor estratégias de monitoramento ambiental de baixo custo (Zheng et al.,2022). A utilização de smartphones permite a captura de imagens com processamento simultâneo de dados tornando-se fonte de informações sobre condições ambientais. A colorimetria digital de imagens foi realizada utilizando um smartphone com miniprograma WeChat customizado e um kit analítico simples e de baixo custo para quantificação de nitrito e amônio (Zheng et al., 2022). O aplicativo PhotoMetrix PRO® foi desenvolvido para ser uma alternativa acessível para captura de imagens digitais e processamento de análises que demonstrem resultados satisfatórios (Helfer

et al., 2017); (Bock et al., 2020), sendo aplicado para análise de etanol em aguardente (Bock et al., 2018), ferro em águas potáveis e naturais (Lourenço, et al., 2020) e demanda química de oxigênio (DQO) em águas (von Mühlen et al., 2022). As quantificações de íons fluoreto na água potável foram avaliadas com o aplicativo Color Picker Android pré-instalado para ler os valores RGB de saída (Yadav et al., 2022). O método de reprodução de espectros de absorção baseado em RGB foi aplicado à análise colorimétrica com imagens digitais coloridas capturadas por smartphone e utilizadas em testes de qualidade da água, que determinaram com sucesso valores de demanda química de oxigênio, valores de pH e concentração de surfactante catiônico (Inagawa e Uehara, 2020). Um Sistema de Espectrofotometria Portátil para Smartphone (HSSS) foi desenvolvido para estimar amostras de água com concentração de cobre e ferro. Os resultados em amostras com concentrações desconhecidas utilizando HSSS foram próximos aos do Espectrofômetro de Bancada (BS) (Silva, et al., 2022). Tais estratégias apresentam vantagens como mobilidade, baixo custo e não necessitam de formação técnica dos analistas.

Devido à possibilidade de utilização do GPS (Sistema de Posicionamento Global) a partir de smartphones, torna-se possível construir um mapa associado aos diferentes níveis de contaminação em áreas urbanas. Um dispositivo que associa GPS, dispositivo automatizado de medição de condutividade elétrica e temperatura de baixo custo (EC + T Track) associado à plataforma Android foi desenvolvido para campanhas de monitoramento da qualidade da água (Blanco-Gómez et al., 2023).

Diferentes aplicações de smartphones para monitoramento da qualidade da água e ciência cidadã, incluindo: EyeOnWater; HidroColor; SecchiApp; florescerAssistir; iQwtr; Lake Observer foram testados, analisados e avaliados para o desenvolvimento de uma nova aplicação o SIMILE (projeto Interreg Itália-Suíça) que serve para monitorar a qualidade da água do lagos. Essa ferramenta é gratuita e de código aberto, dirigida não apenas aos usuários, mas também aos desenvolvedores que lhes dão a possibilidade de customização e beleza (Jovanovic et al., 2019). O Sistema de Posicionamento Global (GPS) associado a celulares torna possível a obtenção de coordenadas geográficas e conseqüentemente a criação de mapas que descrevam diferentes cenários, entre eles os níveis de contaminação em áreas urbanas.

Diante disso, foi desenvolvido uma metodologia para monitoramento de rios urbanos utilizando testes químicos para avaliar nitrito, amônia, ortofosfato e ferro com base em reações colorimétricas monitoradas por um aplicativo móvel denominado: AQUA. Além de análises, o aplicativo AQUA pode armazenar dados georreferenciados sobre níveis dessas

substâncias em uma determinada área. Dessa forma, pode-se explorar a mobilidade dos celulares e oferecer a sociedade uma ferramenta que pode tornar o monitoramento participativo mais eficiente e abrangente.

3.2 MATERIAIS E MÉTODOS

A estratégia proposta consiste em um aplicativo móvel instalado em celular e uma caixa para aquisição imagens de análises colorimétricas miniaturizadas para detecção dos compostos de interesse. Os ensaios foram meticulosamente preparados para evitar o manuseio de reagentes tóxicos, colocando em risco o analista ou participante do monitoramento. A Figura 3-1 ilustra a ideia geral da ferramenta. Inicialmente, as soluções são preparadas em laboratório e enviadas para o campo junto com a caixa e o celular. Depois, os colaboradores coletam a água do rio, bem como realizam a análise em campo, obtendo os resultados e as coordenadas geográficas. Finalmente, os dados podem ser transmitidos e compartilhados entre grupos de interesse de pesquisa.

Figura 3-1- Concepção geral da ferramenta de monitoramento proposta

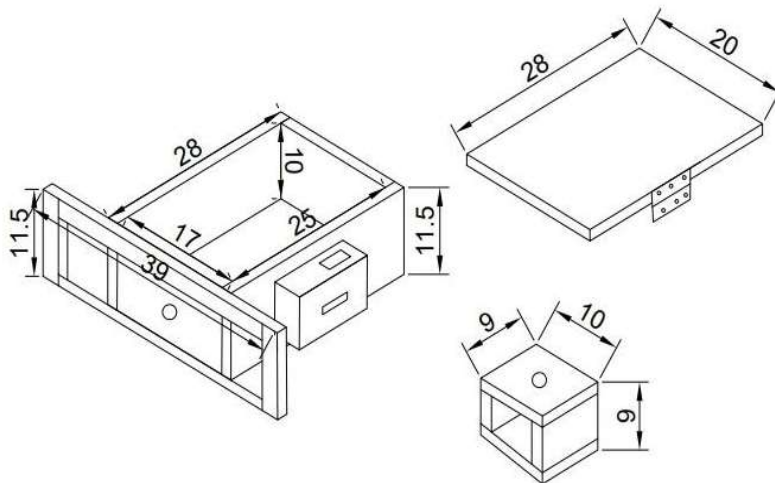


Fonte: AUTORA, 2023

3.2.1 Sistema De Captura De Imagens

Para a captura das imagens no aplicativo AQUA foi desenvolvido uma caixa para posicionamento das amostras e captação da imagem. Esta caixa melhora a aquisição das imagens, evitando a variação da luz externa e mantendo celular numa posição fixa afim de criar um padrão para captura de imagens. A caixa foi construída com maderite de 15 mm, com as medidas internas de 17 cm x 25 cm x 10 cm (Figura 3-2). Internamente a caixa foi pintada de preto e no fundo foi posicionado EVA branco. O corpo principal da caixa recebeu uma tampa, internamente pintada de preto fixada por uma dobradiça metálica. No interior da caixa foi posicionado o suporte para encaixe dos tubos de ensaio, de 2 cm de diâmetro. Na parte interna superior deste suporte foi posicionada a fita de Led 12 V. Foram utilizados 40 cm de fita led divididas em 8 partes de 5,0 cm, posicionadas no perímetro interno superior de maneira a ter uniformidade na iluminação. Uma bateria recarregável de 9 V foi instalada.

Figura 3-2 - Caixa para uso conjunto com o aplicativo AQUA



Fonte: AUTORA, 2023

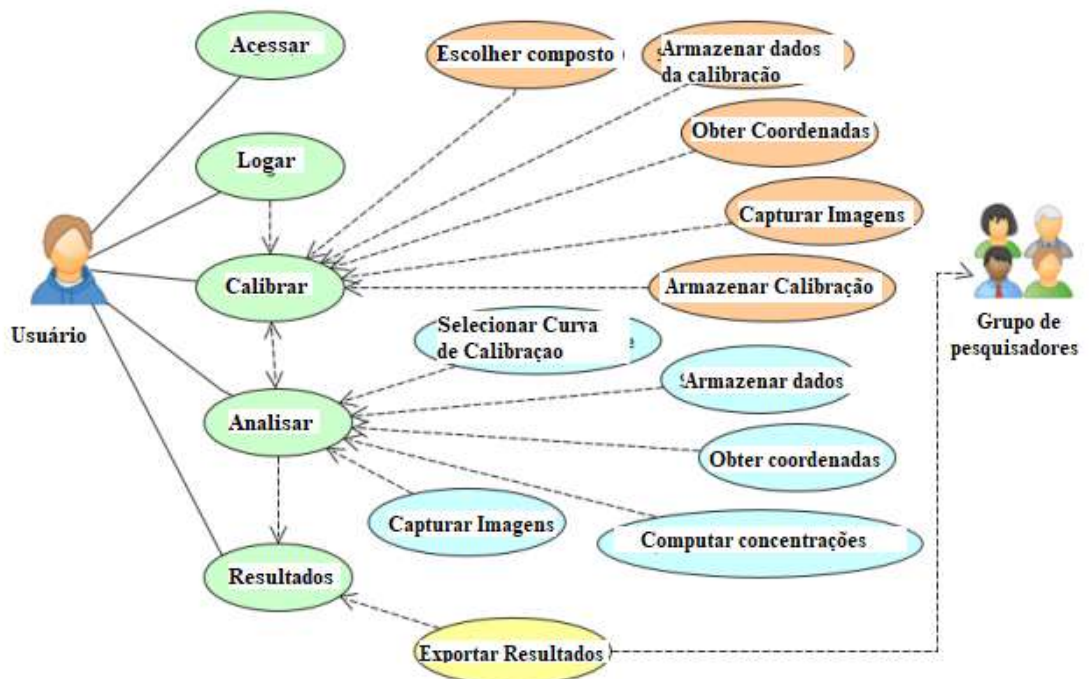
3.2.2 Aplicativo AQUA

A metodologia utilizada para desenvolvimento do aplicativo AQUA foi o modelo de Processo Unificado (UP), que é uma infraestrutura genérica criada para suportar o

desenvolvimento de projetos de software. Este processo foi adotado para permitir uma efetiva gerenciamento de projetos, tendo as seguintes fases (BOOCH et al. 1998): 1) Concepção: nesta fase, o escopo do projeto, seus requisitos, e os objetivos são estabelecidos; 2) Elaboração: cria um plano de projeto para o sistema e elimina as partes de maior risco do projeto; 3) Construção: nesta etapa é desenvolvido o aplicativo; 4) Transição: o software é utilizado pela comunidade de usuários, portanto o aplicativo pode necessitar de ajustes, correção de problemas, entre outros. A Linguagem de Modelagem Unificada (UML) foi sistematicamente usada para executar essas etapas de planejamento da aplicação. Há vários diagramas estruturais UML, como caso de uso, classe, pacote, componente, sequência e diagramas de interação, entre outros. O diagrama de caso de uso é necessário para organizar e modelar os comportamentos de um sistema.

A Figura 3-3 mostra o diagrama de casos de uso desenvolvido com base nos requisitos funcionais previamente identificados, onde é possível visualizar a funcionalidade desejada para o aplicativo da perspectiva do usuário e do sistema de monitoramento como um todo.

Figura 3-3- Diagrama de casos do aplicativo de celular desenvolvido



Fonte: AUTORA, 2023

A linguagem de programação utilizada para implementar a aplicação foi Java

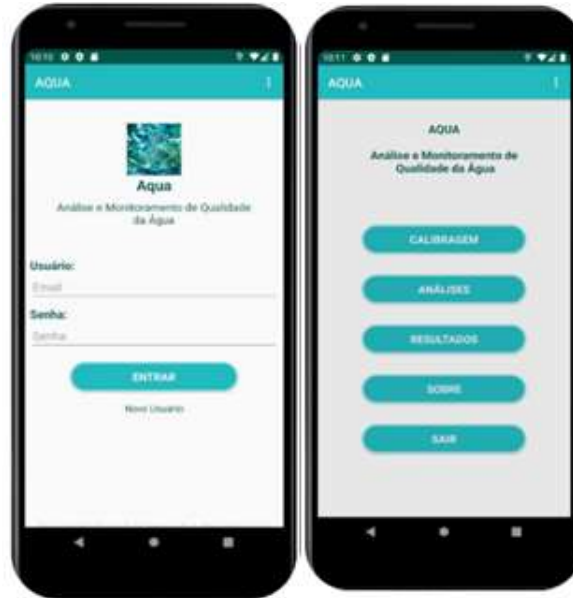
na plataforma Android Studio, que é a plataforma oficial do Google para Aplicativos Android. A biblioteca SQLite foi utilizada como Sistema de Gerenciamento de Banco de Dados (SGBD) e biblioteca OpenCv para fins de processamento de imagens. Além disso, o aplicativo é desenvolvido no Android versão 11 e requer smartphones com câmera de pelo menos 5 MP (megapixels) para seu melhor uso.

3.2.3 Funcionamento Do Aplicativo AQUA

Uma das principais preocupações de desenvolvimento do aplicativo foi tornar a utilização do aplicativo simples, amigável e intuitiva para o usuário. A Figura 3-4 apresenta algumas telas e interface do aplicativo, que foram construídas utilizando a plataforma Android Studio para o celular Pixel 3A. A Figura 3-4(a) mostra a tela inicial do aplicativo onde o usuário efetua login. Ao clicar em Novo Usuário, outra tela se abre onde informações básicas sobre o usuário podem ser preenchidas. Quando um usuário faz login, a tela principal fica disponível com as opções: calibração, análises, resultados, sobre e sair, conforme mostrado na Figura 3-4 (b).

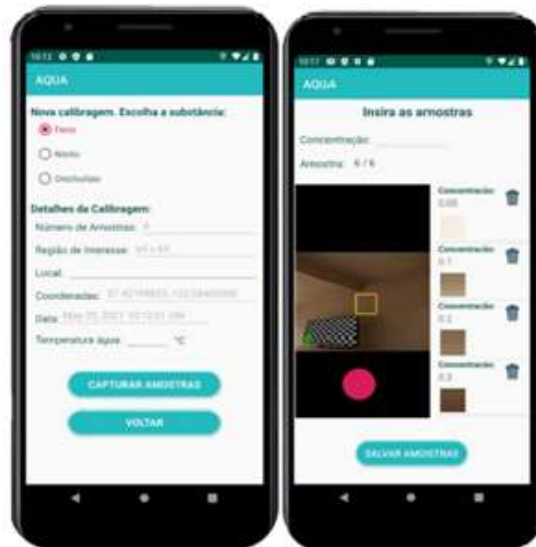
Ao pressionar o botão de calibração, o aplicativo é levado para a tela mostrada na Figura 3-4(c), em que o usuário escolhe um composto, insere a análise, localização e a temperatura da água, se desejar. O número de amostras é fixo em 6 amostras e a região de interesse em 48x48. As coordenadas e a data de calibração são obtidas automaticamente, considerando a relevância dos dados para monitoramento participativo. Após inserir os dados, o usuário pode pressionar o botão de captura de amostra. O aplicativo exibe a tela de calibração da captura.

Figura 3-4 - Algumas telas do aplicativo para celulares AQUA.



a) Login

b) Menu



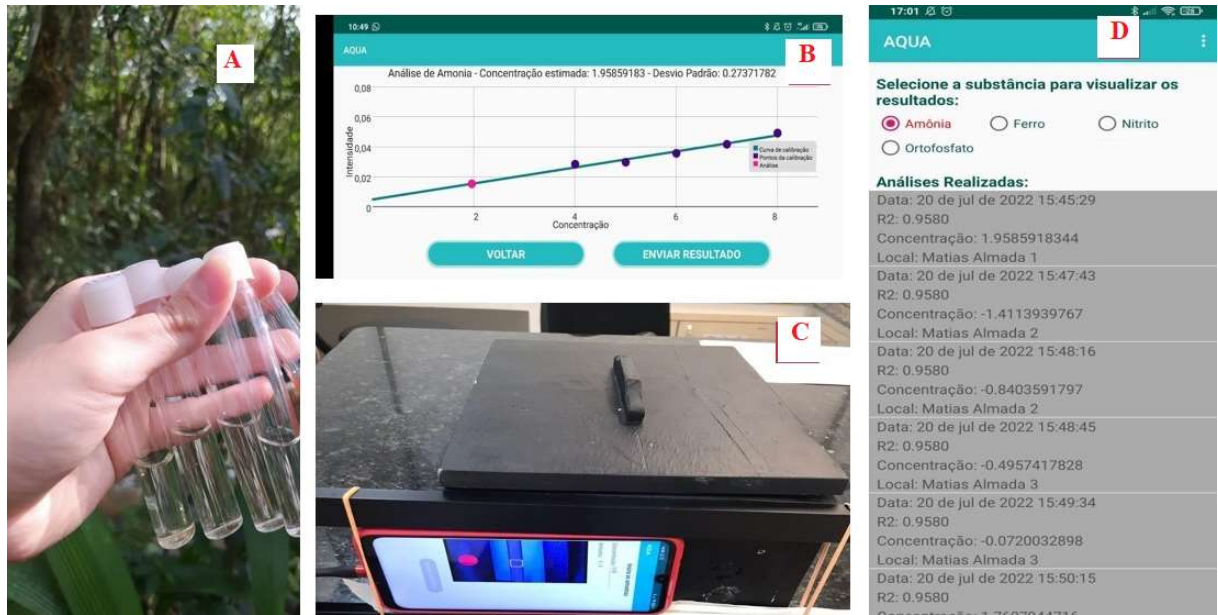
c) Calibração

d) Captura de Imagens

Fonte: AUTORA, 2023

A Figura 3-5 mostra uma visão geral sobre a proposta de da ferramenta móvel para monitoramento participativo. Na primeira imagem (a) amostras nos tubos de ensaio, um gráfico com o resultado da análise e a análise correspondente curva usada para calibração (b), a caixa embutida com um smartphone e o Tela de captura de imagem AQUA (c) e finalmente, tela de calibração AQUA mostrando uma lista ou calibrações realizadas anteriormente.

Figura 3-5- Visão gráfica geral da estratégia desenvolvida



Fonte: AUTORA, 2023

3.2.4 Análises

3.2.4.1 Materiais e reagentes

Para os experimentos, utilizou-se água destilada obtida do ultra purificador (Reservoir 25L, Elga), balança analítica (ATY224, Marte Científica) e espectrofotômetro UV-Vis (Evolution 201, Thermo Scientific).

3.2.4.2 Amônia

Para análise da amônia foi empregado o método Nessler (LINDNER, 1944) com as seguintes modificações. O Reagente Nessler foi produzido a partir de 20,0 g de iodeto de mercúrio (CAS n. 77474-29-0, Dynamic, P.A.), 14,0 g de iodeto de potássio (CAS n.7681-11-0, Neon, P.A.) diluídos em 20,0 mL de água destilada. A mistura foi adicionada lentamente a um béquer contendo 32,0 g de hidróxido de sódio (CAS n. 1310-73-2, Neon, >= 97,0%) diluído em 100 mL de água destilada. O conteúdo do béquer foi transferido para um balão volumétrico de 250 mL e seu volume completado com água destilada. Para a solução estoque de amônia foi preparada uma solução de 500 mg L⁻¹ de cloreto de amônio (CAS n. 12125-02-09, Neon, P.A.).

Esta solução foi diluída para 50 mg L^{-1} que equivale a uma solução intermediária de concentração igual a $13,09 \text{ mg L}^{-1}$ de amônia na forma de nitrogênio ($\text{NH}_3\text{-N}$). A partir disso, foram elaborados os pontos da curva analítica nas concentrações de $0,45 \text{ mg L}^{-1}$ a $2,24 \text{ mg L}^{-1}$. Para o cálculo da precisão e repetibilidade intermediárias, foram preparadas soluções nas concentrações de $0,45 \text{ mg L}^{-1}$; $1,35 \text{ mg L}^{-1}$ e $2,24 \text{ mg L}^{-1}$. Após a transferência para os tubos, foram adicionados $0,250 \text{ mL}$ de reagente de Nessler e a leitura foi realizada em espectrofotômetro a 425 nm . Para realizar a análise das amostras, foram pipetados 5 mL das amostras em triplicata e adicionados $0,250 \text{ mL}$ de reagente de Nessler. Após 10 minutos a leitura foi realizada a 425 nm .

3.2.4.3 Ferro

A análise de ferro foi realizada de acordo com a metodologia da complexação com tiocianato, publicada recentemente pelo grupo de pesquisa (DE LOURENÇO et al., 2020). Uma solução de ácido clorídrico (CAS n. 7647-01-0, Sigma, P.A.) foi preparada na concentração de $0,10 \text{ mol L}^{-1}$. A solução de ferro foi preparada a partir de cloreto de ferro hexahidratado (CAS n. 10025-77-1, Neon, P.A.) e foi utilizado como solvente, ácido clorídrico $0,10 \text{ mol L}^{-1}$. Dessa solução, foi feita uma diluição para 10 mg L^{-1} e utilizada para construir os pontos da curva analítica de $0,33$ a $2,33 \text{ mg L}^{-1}$, em tubos de ensaio. O tiocianato de potássio foi preparado em uma concentração de $0,10 \text{ mg L}^{-1}$. Para a precisão intermediária e repetibilidade, foram preparadas soluções de ferro de $0,33 \text{ mg L}^{-1}$; $1,00 \text{ mg L}^{-1}$ e $2,33 \text{ mg L}^{-1}$. Em cada tubo, foram acrescentados $2,00 \text{ mL}$ da solução de tiocianato de potássio e aguardados 10 min para leitura em 475 nm . Para as análises, foram utilizados 5 mL de amostra em triplicata em um tubo de ensaio e adicionados $2,00 \text{ mL}$ da solução de tiocianato. A leitura procedeu da mesma maneira que nos tubos anteriores.

3.2.4.4 Nitrito

Foi preparada uma solução estoque de nitrito de sódio (CAS n. 7632-00-0, Neon, P.A.) a $61,49 \text{ mg L}^{-1}$. Esta solução de nitrito de sódio ($61,49 \text{ mg L}^{-1}$) equivale a uma concentração de $12,48 \text{ mg L}^{-1}$ de nitrito na forma de nitrito ($\text{NO}_2\text{-N}$). Para a construção da curva analítica foram preparadas soluções a partir da diluição da solução estoque, em concentrações de $0,048$ a $0,240 \text{ mg L}^{-1}$ ($\text{NO}_2\text{-N}$). Para repetibilidade e precisão intermediária, foram preparadas

soluções nas concentrações de 0,096 mg L⁻¹; 0,144 mg L⁻¹; 0,192 mg L⁻¹ (NO₂-N). As soluções foram preparadas em frascos de 5 mL e transferidas para um tubo de ensaio, sendo adicionado 0,200 mL de reagente colorido em cada tubo. Após 10 min, as soluções foram monitoradas em um comprimento de onda de 543 nm em triplicata, 5 mL da amostra foram pipetados diretamente no tubo de ensaio e adicionados 0,20 mL do reagente colorido. Após 10 min, a amostra foi lida a 543 nm.

3.2.4.5 Ortofosfato

A análise do ortofosfato foi realizada conforme Método A - NBR 12772 (ABNT, 1992) com algumas modificações. A solução padrão de ortofosfato foi preparada na concentração de 50 mg L⁻¹ de fosfato de potássio monobásico (CAS n.7778-77-0, Neon, P.A.). Esta solução foi diluída até a concentração de 1,25 mg L⁻¹. Essa solução intermediária equivale a uma concentração de 0,28 mg L⁻¹ de ortofosfato na forma de fósforo total (PO₄³⁻-P). A partir dessas diluições foram elaborados os pontos da curva analítica nas concentrações de 0,021 mg L⁻¹ a 0,15 mg L⁻¹.

O reagente que coloriu o analito foi preparado a partir de 0,0130 g de tartarato de antimônio e potássio (CAS n. 7732-18-5, Alphatec, P.A.) e 0,559 g de molibdato de amônio (CAS n. 12027-67-7, P.A.) dissolvidos em 70,0 mL de água destilada. Foram adicionados 7,00 mL de ácido sulfúrico concentrado e após resfriamento a solução foi transferida e medida em um balão de 100 mL. Essa solução foi denominada Solução A. Para completar a preparação do reagente colorido foram dissolvidos 0,0500 g de ácido ascórbico (CAS n. 50- 81-7, Neon, P.A.) em 10,0 mL de Solução A.

Os pontos da curva analítica foram preparados a partir da solução padrão de ortofosfato em balões volumétricos de 5,00 mL nas concentrações de 0,021 a 0,15 mg L⁻¹ de PO₄³⁻-P. Para determinar a precisão intermediária e a repetibilidade, foram utilizadas as concentrações de 0,021 mg L⁻¹; 0,084 mg L⁻¹; 0,146 mg L⁻¹ (PO₄³⁻-P). A cada solução, transferida para um tubo de ensaio, foram adicionados 1,00 mL do reagente colorido. Cada tubo teve sua cor analisada em 880 nm. Para as amostras foram pipetados 5 mL em triplicata e adicionado 1,00 mL do reagente colorido em cada tubo. Os tubos foram analisados no mesmo comprimento de onda dos tubos de validação contendo o mesmo analito. Todos os registros foram realizados após esperar 10 min.

3.2.5 Validação De Metodologias

Após adaptação das metodologias aplicadas, foi realizada a etapa de validação, com foco nos parâmetros de linearidade da curva analítica, limite de detecção (LD) e limite de quantificação (LQ), repetibilidade e precisão intermediária. Dentro de cada parâmetro, os testes foram monitorados através do aplicativo AQUA e do espectrofotômetro UV-VIS, para fins comparativos. Para construção da curva analítica foram preparadas seis concentrações em triplicata. Para avaliar o LD e o LQ no espectrofotômetro UV-VIS, sete réplicas do primeiro ponto da curva analítica foram preparadas nas mesmas condições, sendo determinados 3 e 10 vezes o sinal/ruído, para LD e LQ, respectivamente. No aplicativo AQUA o desvio padrão foi fornecido por sete réplicas do branco monitorado analiticamente após a geração da curva, sendo determinado 3 e 10 vezes o sinal/ruído, para LD e LQ, respectivamente. Para avaliar a repetibilidade e precisão intermediária, a análise foi realizada em 3 pontos em triplicata e estimada com base no desvio padrão relativo (DPR%) INMETRO (2020).

3.2.6 Georreferenciamento Dos Dados

Nove rios urbanos foram testados em Foz do Iguaçu, Paraná. A coleta das amostras aconteceu em julho e agosto de 2022. Os rios escolhidos foram: Rio Mathias Almada, Rio Tamanduazinho, Córrego Rio Claro, Arroio Dourado, Rio Tamanduá, Rio M'Boicy, Arroio Jupira, Arroio Monjolo, Arroio Pé Feio. Os rios estudados - com exceção do Arroio Dourado classe 1 - são classificados como Classe 3 e são destinados ao abastecimento para consumo humano (após tratamento), à irrigação de cultura arbóreas, cerealíferas e forrageiras, à pesca amadora, à recreação de contato secundário, e à dessedentação de animais (BRASIL, 2005). Os pontos onde foram coletadas as amostras e realizadas as análises no aplicativo AQUA foram localizados geograficamente pelo aplicativo e com o auxílio destas coordenadas foi possível construir no software QGIS o mapa destas localizações.

As análises foram realizadas em triplicata e antes e depois dos testes foi feita análise de branco (água deionizada) a fim de detectar e corrigir algum possível erro experimental. As mesmas amostras foram lidas utilizando-se o espectrofotômetro.

Adicionalmente foram coletados parâmetros pH (Potencial Hidrogeniônico), OD (Oxigênio Dissolvido), STD (Sólidos Totais Dissolvidos), ORP (Potencial de Oxidação / Redução) e Turbidez através de sonda multiparamétrica (Série U-50, Horiba).

3.3 DISCUSSÃO E RESULTADOS

3.3.1 Validação Das Metodologias

Ao alterar, adaptar ou otimizar uma metodologia cientificamente credenciada, é necessário passar pelo processo de validação da metodologia modificada. A Tabela 3-1 apresenta os dados de validação das metodologias avaliadas neste estudo e os limites estabelecidos pela legislação brasileira para corpos hídricos (classe 3) (BRASIL, 2005) e segundo a Diretiva 2020/2184/EU (EU, 2020) trata de toda a água, no seu estado original ou após tratamento, destinada a ser bebida, incluindo águas de nascente. Os LD e LQ das metodologias quando monitoradas com o aplicativo AQUA foram superiores aos valores obtidos pelo espectrofotômetro, para todas as metodologias, exceto para o ferro. O LQ ficou abaixo dos limites da legislação para todos os parâmetros tornando-se uma análise satisfatória para avaliar a qualidade da água.

O coeficiente de determinação (R^2) apresentou valores superiores para curvas analíticas no espectrofotômetro UV-VIS do que no app AQUA. O equipamento possui um sistema óptico próprio com dispositivo de dispersão que separa a radiação de banda larga em comprimentos de onda específicos, sendo também construído para evitar o espalhamento da radiação. Embora uma caixa para aquisição de imagens (Figura 3-2) tenha sido desenvolvida como uma melhoria para a captura de imagens, o espectrofotômetro UV-VIS apresentou melhores resultados. Todas as curvas analíticas obtidas pelo app AQUA apresentaram R^2 superior a 0,970, exceto para o ortofosfato, que foi de 0,942, provavelmente pelo motivo da cor da solução que dificulta a diferenciação do app AQUA entre os níveis da curva analítica, em concentrações mais baixas.

Tabela 3-1– Dados de validação das metodologias avaliadas neste estudo

Análises	Parâmetros	App AQUA	UV-VIS	Faixa	CONAMA nº 357	VMP DIR. 2020/ 2184/EU
Amônia [NH ₃ ⁻ - N]	LD (mg L ⁻¹)	0,11	0,082	0,45 – 2,24 mg L ⁻¹	13,3 mg L ⁻¹ pH ≤ 7,5;	0,41 mg L ⁻¹
	LQ (mg L ⁻¹)	0,35	0,25		5,6 mg L ⁻¹ 7,5 < pH ≤ 8,0;	
	R ²	0,97	0,998		2,2 mg L ⁻¹ 8,0 < pH ≤ 8,5;	
	Precisão Intermediária (DPR%)	9,89	5,23		1,0 mg L ⁻¹ pH > 8,5	
	Repetibilidade (DPR %)	11,3	2,15			
Ferro	LD (mg L ⁻¹)	0,04	0,15	0,33 – 2,33 mg L ⁻¹	5,0 mg L ⁻¹	0,2 mg L ⁻¹
	LQ (mg L ⁻¹)	0,14	0,5			
	R ²	0,987	0,995			
	Precisão Intermediária (DPR%)	2,17	3,48			
	Repetibilidade (DPR %)	15,08	3,72			
Nitrito [NO ₂ ⁻ -N]	LD (mg L ⁻¹)	1,11 x 10 ⁻³	1,148 x 10 ⁻⁴	0,048 – 0,24 mg L ⁻¹	1,0 mg L ⁻¹	0,152 mg L ⁻¹
	LQ (mg L ⁻¹)	3,35 x 10 ⁻³	4,48 x 10 ⁻⁴			
	R ²	0,973	0,999			
	Precisão Intermediária (DPR%)	12,82	6,08			
	Repetibilidade (DPR %)	12,5	6,74			
Ortofosfato [PO ₄ ³⁻ -P]	LD (mg L ⁻¹)	6,80 x 10 ⁻³	2,93 x 10 ⁻³	0,021 – 0,15 mg L ⁻¹	0,15 mg L ⁻¹	-
	LQ (mg L ⁻¹)	0,0206	8,88 x 10 ⁻³			
	R ²	0,942	0,997			
	Precisão Intermediária (DPR%)	13,88	7,09			
	Repetibilidade (DPR %)	12,78	6,1			

Legenda: [NH₃-N]= concentração de amônia como N; [NO₂-N]= concentração de nitrito como nitrogênio; [PO₄³⁻ -P] = concentração de ortofosfato como fósforo; LD: limite de detecção; LQ: limite de quantificação; DPR: Desvio Padrão Relativo .

Fonte: AUTORA, 2023

Os limites de precisão (repetibilidade e precisão intermediária) apresentaram valores de DPR inferiores a 10% para a estimativa de repetibilidade para todas as metodologias monitoradas pelo espectrofotômetro UV-VIS, e foi inferior a 14% quando monitorado pelo aplicativo AQUA. Para a estimativa da precisão intermediária, os valores foram superiores, mostrando que uma mesma análise, quando realizada em momentos diferentes, pode ser influenciada por características que diferem na metodologia da aplicação. Por exemplo, o tubo de ensaio utilizado para facilitar a aplicação do método pode ser feito de um material com pequenas variações de espessura, afetando o registro da cor da solução no tubo, enquanto no UV-VIS as cubetas são feitas de quartzo sob estrita padronização. Outra característica da metodologia aplicada que pode afetar a precisão intermediária é a alimentação por baterias de 12 V, pois podem reduzir a intensidade da iluminação ao longo do tempo. Por outro lado, a alimentação por rede elétrica garante a intensidade contínua do equipamento no UV-VIS.

3.3.2 Sistema De Monitoramento De Rios Urbanos

O aplicativo AQUA mostrou-se intuitivo e fácil de usar bem como o manuseio dos ensaios colorimétricos miniaturizados foi fácil de realizar. Eles exigiram pipetagem de uma quantidade pré-estabelecida de amostra de água em tubos de ensaio previamente preparados, que continham os reagentes necessários para cada metodologia.

A caixa de aquisição de imagens mostrou-se de fácil manuseio e, portanto, apropriada para utilização às margens dos rios. Em alguns casos foi possível realizar a análise mesmo dentro de um veículo estacionado às margens do rio.

A Figura 3-6 mostra o uso da caixa e aplicativo em dois rios de Foz do Iguaçu em épocas diferentes. Em 3-6 (a) aquisição de dados sendo realizada nas margens do rio M'Boicy. A seta mostra um ponto de descarte de esgoto clandestino em 3-6 (b) a utilização da mesma as margens do córrego Rio Claro dentro de um carro estacionado.

Figura 3-6- Análises realizadas às margens do Rio M'Boicy (a) e no interior de um veículo às margens do Córrego Rio Claro (b)



Fonte: AUTORA, 2023.

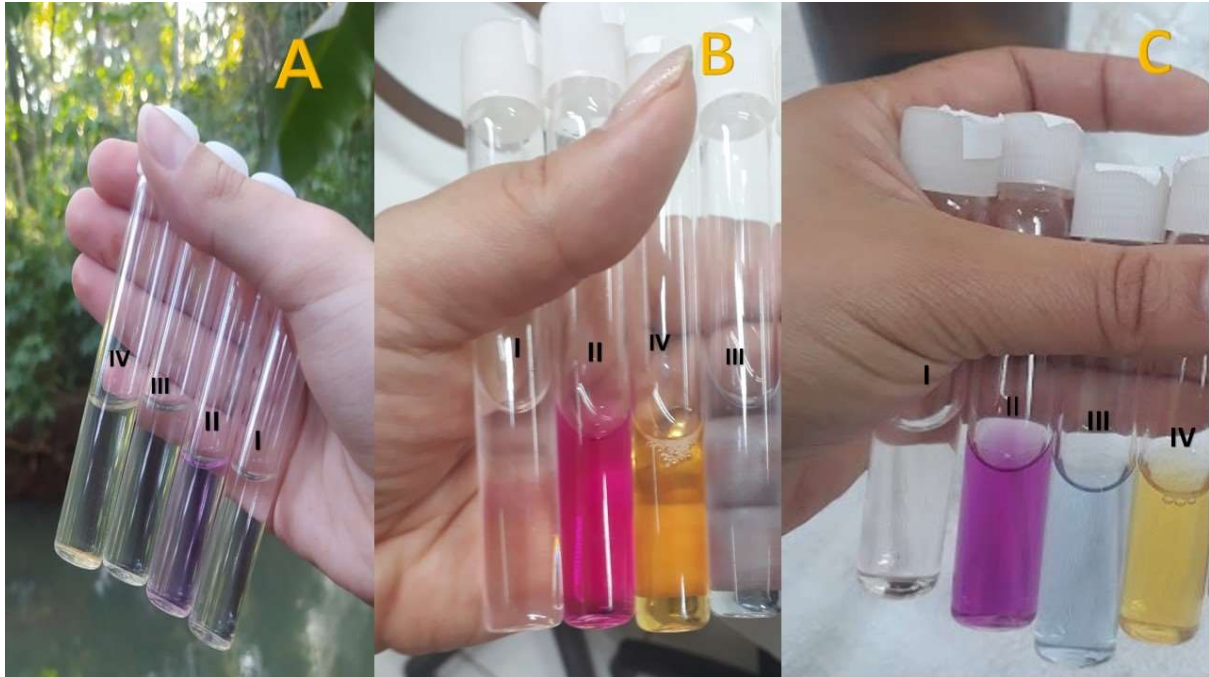
A Figura 3-7 mostra as imagens dos testes miniaturizados após reações nos rios Tamanduazinho e Monjolo. Pelas cores obtidas pode-se perceber que o rio Tamanduazinho está em melhores condições ambientais que rio Monjolo.

A Tabela 3-2 apresenta os resultados físico-químicos obtidos com a sonda multiparamétrica, AQUA e espectrofotômetro UV-VIS de análises realizadas em rios urbanos.

No rio Monjolo, a aplicação AQUA permitiu detectar a presença de amônia, assim como quando se usou o espectrofotômetro UV-VIS, estando próximo do valor máximo obtido na legislação ($13,3 \text{ mg L}^{-1} \text{ NH}_3\text{-N}$ para $\text{pH} \leq 7,5$). Altos valores de amônia foram observados em rios urbanos poluídos, com concentrações variando de $0,025$ a $11,28 \text{ mg L}^{-1}$ (NGUYEN et al., 2019).

Os íons de amônio podem tornar-se tóxicos em águas alcalinas, que são inadequadas para as comunidades de peixes (NGUYEN et al., 2019). Os íons nitrito e amônia são facilmente oxidados a nitrato em ambientes aeróbios, como os observados nos rios urbanos analisados, considerando os elevados valores alcançados para o oxigênio dissolvido (Tabela 3-2). Os íons nitrato são difíceis de remover nas redes de tratamento de água para consumo humano e, por outro lado, níveis elevados de nitrato (superiores a 10 mg L^{-1}) podem prejudicar o gado ou as crianças (NGUYEN et al., 2019).

Figura 3-7 - Testes colorimétricos no rios: Tamanduazinho (A), M'Boicy (B) e Arroio Monjolo (C), para os compostos ferro (I), nitrito (II), ortofosfato (III) e amônia (IV).



Fonte: AUTORA, 2023

Em relação ao íon nitrito, valores de $0,030 - 0,36 \text{ mg L}^{-1}$ de nitrito como nitrogênio ($\text{NO}_2\text{-N}$) foram determinados utilizando o aplicativo AQUA, com valores superiores obtidos para M'Boicy e Rio Monjolo, embora inferiores aos permitidos por lei (acima de $1,0 \text{ mg L}^{-1} \text{ NO}_2\text{-N}$). Outros trabalhos mostraram a presença de íons nitrito em rios urbanos, variando de $0,003$ a $0,33 \text{ mg L}^{-1}$ (NGUYEN et al., 2019).

Os níveis de ferro variaram de $0,51$ a $0,99 \text{ mg L}^{-1}$ monitorados pelo aplicativo AQUA, enquanto, para as mesmas amostras, foram detectados valores de ferro no espectrofotômetro, muito embora inferiores ao LQ. Os valores de LQ utilizando espectrofotômetro UV foram de $0,50 \text{ mg L}^{-1}$, o que pode explicar a diferença. Todos os valores obtidos estão abaixo dos limites da legislação ($5,0 \text{ mg L}^{-1}$) (BRASIL, 2005). Na análise do ortofosfato, os valores superiores foram obtidos para M'Boicy e Rio Monjolo, mas todos os valores ficaram dentro do máximo permitido por lei ($0,15 \text{ mg L}^{-1}$) (BRASIL, 2005).

Tabela 3-2- Resultados de qualidade de água medidos em rios urbanos de Foz do Iguaçu/PR

Parâmetros	M'Boicy	Mathias Almada	Arroio Dourado	Tamanduazinho	Tamanduá	Arroio Pé Feio	Arroio Monjolo	Arroio Jupira	Córrego Rio Claro
Sonda Multiparamétrica									
pH	7,59	7,98	7,00	6,25	6,82	7,31	7,28	7,31	7,10
OD (mg L ⁻¹)	9,83	9,81	12,42	9,46	13,17	17,51	10,56	17,51	9,47
STD (g L)	0,23	0,10	0,04	0,05	0,04	0,06	0,25	0,06	0,02
ORP (mV)	191,00	248,00	245,00	165,00	152,00	114,00	180,00	114,00	158,00
Turbidez (NTU)	8,00	9,30	12,40	12,60	11,20	7,30	12,40	7,30	15,30
Aplicativo AQUA									
Amônia (NH ₃ -N)	1,66	1,83	3,39	2,98	0,93	1,81	10,53	ND	ND
Ferro	ND	0,87	0,51	0,99	D	ND	ND	ND	ND
Nitrito (NO ₂ -N)	0,36	0,030	0,040	0,11	ND	ND	0,25	ND	ND
Ortofosfato (PO ₄ ³⁻ -P)	0,040	0,020	0,040	0,11	ND	0,020	0,090	ND	ND
UV-VIS Espectrofotômetro									
Amônia (NH ₃ -N)	4,33	0,68	0,66	0,58	0,84	3,08	19,12	0,63	0,55
Ferro	ND	D	D	D	D	ND	ND	ND	ND
Nitrito (NO ₂ -N)	0,14	0,020	ND	ND	ND	ND	0,24	ND	ND
Ortofosfato (PO ₄ ³⁻ -P)	0,050	0,020	ND	ND	ND	0,020	0,070	ND	ND

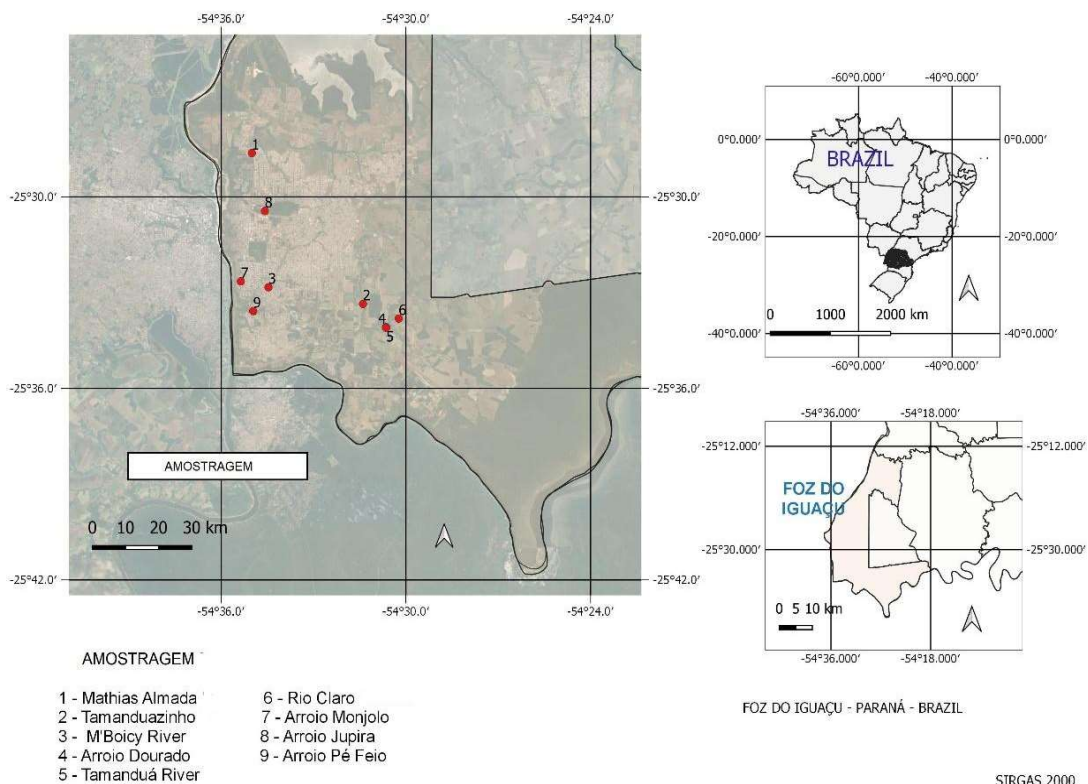
Legenda:(NH₃-N) = amônia como nitrogênio; (NO₂-N) = nitrito como nitrogênio; (PO₄³⁻-P) = Ortofosfato como fósforo; ND = Não detectado, D: Detectado abaixo do limite de quantificação.

Fonte: AUTORA, 2023

A partir dos pontos mapeados foi produzido um mapa de localização das coletas, conforme Figura 3-8. Foi observada correspondência entre os pontos onde foram realizadas as coletas e as coordenadas geográficas obtidas pelo aplicativo, o que comprova a eficiência de localização espacial do aplicativo. Ficou comprovado que a estratégia móvel proposta funciona in loco nas margens dos rios analisados. Além disso, a localização espacial foi bem-sucedida sendo possível a utilização do sistema de monitoramento desenvolvido em outros rios urbanos. Com a utilização do aplicativo AQUA foi possível delimitar as áreas de maior poluição entre os rios urbanos relacionados, possibilitando investigar in loco os lançamentos de esgoto não tratado e reportar em tempo real a presença de contaminantes.

Considerando os dados obtidos pela sonda multiparamétrica, o Arroio Monjolo e o rio M'Boicy apresentaram elevado teor de sólidos totais. Esses dois rios apresentam intensa ocupação urbana em seu entorno (Figura 3-8). Por outro lado, os rios Tamanduazinho, Rio Claro, Arroio Dourado e Tamanduá apresentam baixo impacto da área urbana.

Figura 3-8 - Mapa produzido com coordenadas geográficas obtidas pelo AQUA



Fonte: AUTORA, 2023

3.4 CONCLUSÃO

Todas as faixas de trabalho utilizadas para as validações foram ajustadas para permanecerem dentro da variação proposta pela metodologia, com valores de acordo com o limite estabelecido pela Resolução nº. 357 do CONAMA. A utilização do aplicativo AQUA acoplado a caixa empregada para captação de imagens, trouxe uma nova possibilidade de monitoramento ambiental, especialmente monitoramento participativo que inclui escolas, comunidades ribeirinhas e entusiastas em geral de forma barata e fácil de operar.

Dos dados obtidos no processo de validação, percebe-se que é incoerente comparar diretamente os valores de concentração obtidos por ambas as metodologias. Fica claro que o aplicativo AQUA traz uma ideia de detecção de compostos e classificação da ordem de poluição dentro de um grupo de rios ou amostras avaliadas enquanto o espectrofotômetro é um equipamento robusto e altamente eficaz no processo de quantificação analítica. Entretanto a comparação foi necessária para ter uma ideia de quão precisa poderia ser nossa estratégia móvel em relação àquele equipamento. É possível, por meio do aplicativo, detectar quais amostras estão acima do limite estabelecido pelo CONAMA e quais são próprias para consumo humano nas suas mais diversas formas, de acordo com a classe estabelecida perante os parâmetros analisados.

A estratégia apresentada demonstrou ser viável para monitorar a qualidade da água de uma maneira mais simples, versátil e de baixo custo, podendo contribuir para a gestão ambiental e para o crescimento de sociedades engajadas no desenvolvimento de um futuro sustentável.

Destaca-se que como aprimoramento podem ser inseridos outros compostos possíveis de detecção com técnicas colorimétricas no aplicativo, o que o tornaria ainda mais eficiente na classificação de uma área potencialmente poluída.

3.5 REFERÊNCIAS

- ASCHALE, M., et al.. Multivariate analysis of potentially toxic elements in surface waters in Ethiopia. **Applied Water Science**, 11(5), 1–13, 2121.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 12772: Água - Determinação de fósforo - Método de ensaio. Rio de Janeiro: ABNT/CEE Comissão de Estudo Especial, 1992. 9p.
- BELL, C. D., et al. Characterizing the Effects of Stormwater Mitigation on Nutrient Export and Stream Concentrations. **Environmental Management**. V. 59(4), 604–618, 2017.
- BLANCO-GÓMEZ, P; JIMÉNEZ-GARCÍA, J.L; CECÍLIA, J.M. . Low-cost automated GPS, electrical conductivity and temperature sensing device (EC + T Track) and Android platform for water quality monitoring campaigns. **HardwareX**. v.13 (381) - 1-12, 2023.
- BOCK, F. C. et al. PhotoMetrix and Colorimetric Image Analysis Using Smartphones. **Journal of Chemometrics** (ONLINE) , v. e3251, p. 1-19, 2020.
- BOCK, F. C. et al. Rapid Determination of Ethanol in Sugarcane Spirit Using Partial Least Squares Regression Embedded in Smartphone. **Food Analytical Methods**, [s. 1], p. 1951-1957, 24 jan., 2022.
- BRASIL, Ministério do Meio Ambiente. **Resolução CONAMA nº357, de 17 de março de 2005**. Classificação de águas, doces, salobras e salinas do Território Nacional. Publicado no D.O.U. no 053, de 18/03/2005, págs. 58-63.
- BOOCH, G., et.al. (1998). O Guia do Usuário da Linguagem de Modelagem Unificada. *J. Gerenciamento de banco de dados*. **Journal of Database Management**
- HELPER, G. A. et al. PhotoMetrix: an application for univariate calibration and principal components analysis using colorimetry on mobile devices. **Journal Of The Brazilian Chemical Society**, [S.L.], v. 28, n. 8, p. 328-335, maio, 2017.
- INAGAWA, A. & UEHARA, N. Development of Colorimetric Analysis with Smartphones-captured Images Based on RGB-spectrum Conversion Methods. **Bunseki Kagaku**.v. 69. 693-706, 2020.
- INMETRO, Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial. DOQ-CGCRE-008 Rev.09 – **Orientação sobre validação de métodos analíticos** - junho, 2020.
- JOVANIC, S.; CARRION, D., BROVELLI, M. A. Citizen Science for water Quality Monitoring Applying foss. **The International Archives of the Photogrammetry, Remote Sensing and Spatial Information Sciences** v. XLII-4/W14 - 119-126, 2019.
- LOURENÇO, E. C. et al. Determinação do Teor de Ferro Utilizando o Aplicativo PhotoMetrix PRO®: a Tecnologia a favor do Ensino de Química. **Revista Virtual de Química**, [s. 1], v. 13, n. 1, p. 192-206, 24 nov., 2020.
- LINDNER, R.C. Rapid analytical method for some of the more common inorganic constituents of plants tissues. **Phint Phy.**, 19:76-89, 1944.

NGUYEN, K. T. et al. Chemical and microbiological risk assessment of urban river water quality in Vietnam. **Environmental Geochemistry and Health**, 41(6), 2559–2575, 2019.

NYGRÉN, N. A., TAPIO, P., & HORPPILA, J. Will the Oxygen-Phosphorus Paradigm Persist? – Expert Views of the Future of Management and Restoration of Eutrophic Lakes. **Environmental Management**, 60(5), 947–960, 2017.

PIVETTA, G. & GASTALDINI, M. Presence of emerging contaminants in urban water bodies in southern Brazil. **Journal of Water and Health**. 17 (2): 329-337, 2019.

RICHARDSON, S. D., & TERNES, T. A. Water Analysis: Emerging Contaminants and Current Issues. **Analytical Chemistry**, 90(1), 398–428, 2018.

RODRIGUES, J. A., et al. Screening and Seasonal Behavior of Analgesics, Non-steroidal Anti-inflammatory Drugs, and Antibiotics in Two Urban Wastewater Treatment Plants. **Environmental Management**, 411–425, 2021.

SÃO PAULO. CETESB. **Matéria Orgânica e Nutrientes**. Disponível em: <<https://cetesb.sp.gov.br/>> Acesso em: 19 ago. 2021.

SILVA, G. M.; GARCIA, J. A.; GARRITA, J. A.; Cunha, D. G. F.; FINKLER, N. R.; MENDIONDO, E. M.; GHIGLIENO, F. Smartphone-based spectrometry system as a prescreening assessment of copper and iron for real time control of water pollution. **Journal of Environmental Management**. v. 323., 2023.

UE, **Diretiva da União Europeia 2020/2184**. Diretiva 2020/2184 do Parlamento Europeu e do Conselho de 16 de dezembro de 2020 relativa à qualidade da água destinada ao consumo humano (reformulação). Jornal Oficial da União Europeia L 435/1 a L 435/62. 2020.

USEP. Method 300.1. **Determination of Inorganic Anions in Drinking Water by ion chromatography.1997**. Disponível em: <<https://www.epa.gov/sites/default/files/2015-06/documents/epa-300.1.pdf>> Acesso em: 01 Mar. 2023.

VON MÜHLEN, L.; PRESTES, O.D.; FERRÃO, M.F.; SIRTORI, C., 2022. Miniaturized Method for Chemical Oxygen Demand Determination Using the PhotoMetrix PRO. **Application. Molecules**, v. 27, 4721, 2022.

YADAV P. et al. Fun with Smartphones: Handy Solution for Quantification of Debilitating Fluoride Ions in Drinking Water. **Journal of Chemical Education** 815 1-8, 2022.

ZHENG et al. Towards citizen science. On-site detection of nitrite and ammonium using a smartphone and social media software. **Science of Total Environment** 815, 1-8, 2022.

3.6 MATERIAL SUPLEMENTAR

Caixa de aquisição de imagens e aplicativo de celular utilizado para análise colorimétrica pode ser vista na Figura 3-9S.

Figura 3-9S – Caixa de aquisição de imagens e aplicativo de celular utilizado para análise colorimétrica



Fonte: AUTORA, 2023

4 ARTIGO III - IMPACTO DA AGRICULTURA E DE UM LIXÃO NA OCORRÊNCIA DE POLUENTES E COMPOSTOS EMERGENTES NO ARROIO DOURADO – FOZ DO IGUAÇU-BRASIL.

RESUMO

O Arroio Dourado é um riacho afluente do rio Tamanduá, manancial de Foz do Iguaçu-Brasil. Sua bacia é marcada por um lixão desativado, aeroporto, agricultura e piscicultura, sendo predominantes as culturas de soja e milho. Neste estudo foram avaliados 492 parâmetros de qualidade de água, entre eles contaminantes emergentes durante um ano, bimestralmente. A caracterização do risco foi estimada pelo Quociente de Perigo (HQ), calculado pela exposição de cada elemento e a dose de referência (RFD). O índice de perigo (HI) foi determinado pela somatória dos contaminantes estudados. O risco excessivo de incidência de câncer (ELCR) foi avaliado pela exposição aos elementos cancerígenos. Foi realizado monitoramento hidrológico e cálculo do tempo de concentração da bacia. Observou-se a ocorrência de alumínio, ferro, níquel, manganês e selênio além de coliformes termotolerantes em desconformidade com normativas européias e brasileira. O resultado de HI foi maior que 1 devido a maior concentração de selênio. Os resultados de ELCR foram inferiores ao risco de câncer para atrazina e chumbo e superiores para o arsênio. Com relação a compostos emergentes não foram detectados medicamentos nas amostras e detectados atrazina, simazina e ciproconazol, todos de origem agrícola além hidrocarbonetos policíclicos aromáticos em baixas concentrações provavelmente de origem natural ou de agrotóxicos. Os diversos poluentes encontrados não tiveram sua distribuição associada a presença do lixão, mas aos diversos usos e ocupação que a bacia hidrográfica apresenta.

Palavras-chave: qualidade da água; compostos emergentes; exposição e avaliação de risco.

4.1 INTRODUÇÃO

A qualidade da água destinada ao consumo humano em regiões agrícolas localizadas cada vez mais próximas a rios, tem se tornado um problema em todo o mundo devido ao uso de agrotóxicos e adubação química. É problemática também a contaminação da água de rios nas proximidades de lixões (BORJAC et al. 2019; TESSEME et al., 2022).

Muitos compostos oriundos destas fontes e denominados compostos emergentes não possuem sequer regulamentação de limites máximos permitidos e não eram anteriormente monitorados e hoje despertam preocupação devido a seus potenciais impactos na saúde humana e no meio ambiente (MONTAGNER et al., 2017; RICHARDSON & KIMURA, 2020; SANTOS et al., 2022). Os compostos emergentes compreendem uma ampla classe de substâncias de origem tanto antropogênica como natural, compostas por: produtos de higiene pessoal e farmacêuticos, agrotóxicos, drogas ilícitas, subprodutos de processos de desinfecção de águas, produtos industriais (ex.: retardantes de chama e plastificantes, dentre estes) e micro plásticos (FARTO et al., 2022);

Estudos recentes identificaram uma ampla gama de compostos emergentes, incluindo produtos farmacêuticos, produtos químicos industriais e produtos de cuidados pessoais, em rios de todo o mundo (RICHARDSON & KIMURA, 2020; RICHARDSON & TERNES, 2018; ZANG, 2022, PESQUEIRA et al., 2020). Destaca-se que na maioria das vezes os compostos emergentes são encontrados em baixas concentrações (ng L^{-1}) o que dificulta sua detecção e conseqüentemente seu monitoramento em águas superficiais, entretanto seu efeito cumulativo nos organismos não é bem determinado (PRAJAPATI et al., 2023).

Os interferentes endócrinos podem pertencer a diferentes classes como os hormônios naturais e sintéticos, os fitoestrogênios, os alquilfenóis, os retardantes de chama bromados, o bisfenol A, ftalatos, os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA), as bifenilas policloradas, e alguns agrotóxicos (MONTAGNER et al., 2017). A atividade agrícola é considerada uma das principais fontes de disruptores endócrinos juntamente com lançamentos de esgoto ou água após tratamento convencional de esgoto (PRAJAPATI et al., 2023).

Diversos agrotóxicos têm sido encontrados por pesquisadores ao investigarem estes poluentes em diferentes rios do planeta. Foram detectados em pesquisa realizada no Rio Nilo, dieldrin; endrina; p, p'-DDE; p, p'-DDD; e p, p'-DDT e os agrotóxicos organofosforados: triazofos, etoprofos, quinalfos, cloropirifós, fenitrotião, etião, fenamifos e pirimifosmetilo. (DAHSHAN, 2016).

A contaminação de rios por medicamentos é crescente em rios que recebem descargas de ocupações urbanas. Branchet et al., (2019) pesquisaram subbacias hidrográficas urbanas e 50% do principais locais usados para água potável foram contaminados por diclofenaco (476–518 ng L⁻¹), carbamazepina (263–335 ng L⁻¹), ibuprofeno (141–276 ng L⁻¹), sulfametoxazol (<2–1285 ng L⁻¹) e paracetamol (110–111 ng L⁻¹). Veras et al., (2019) estudaram a ocorrência de diclofenaco e paracetamol no rio Beberibe no Brasil e encontraram concentrações para o paracetamol, sendo 0,193 e 0,042 mg L⁻¹, respectivamente. As maiores concentrações foram detectadas durante os períodos de seca.

As maiores preocupações são com os fármacos de origem hormonal, dado seu potencial de interferência endócrina; os fármacos psicoterápicos, que agem no sistema nervoso central; e os antimicrobianos por promoverem aumento na quantidade de bactérias resistentes (MONTAGNER et al., 2017). A sazonalidade das coletas é determinante na detecção dos compostos (PRAJAPATI et al., 2023).

Face as dificuldades de monitoramento de compostos emergentes e valores máximo permitidos (VMP) estabelecidos por legislações a necessidade de realizar análises de risco torna-se ainda mais premente pois permite a quantificação e avaliação dos riscos à saúde humana e ao meio ambiente decorrentes da exposição a diferentes contaminantes presentes na água. A análise de risco é essencial para identificar os contaminantes de maior preocupação e orientar estratégias de gerenciamento eficazes (MONTAGNER et al., 2017). Branco et al., (2021) estudaram contaminantes emergentes em bacias hidrográficas brasileiras e seus potenciais efeitos a espécies ameaçadas de extinção através de análise de risco. Dentre estes compostos o grupo de agrotóxicos foi o predominante (41) seguido por fármacos (15) e compostos de uso industrial (11), compostos de uso pessoal (7) e hormônios (5). Os hormônios foram o grupo com maiores valores de quociente de perigo (HQ) seguido por agrotóxicos.

Este trabalho investigou a presença agrotóxicos, metais, metais pesados, disruptores e compostos emergentes como medicamentos e HPAs no Arroio Dourado, rio que margeia a ocupação Arroio Dourado (Antigo Lixão Arroio Dourado) e deságua no rio Tamanduá, manancial de abastecimento de Foz do Iguaçu, face a desconfiança de que a presença do lixão e atividades agrícolas pudessem estar causando contaminação no Arroio Dourado. Foi avaliada a análise de riscos associados aos compostos quantificados.

4.2 METODOLOGIA

4.2.1 Área De Estudo

Estudou-se o Arroio Dourado, rio que margeia a ocupação Arroio Dourado (Antigo Lixão Arroio Dourado) e deságua no rio Tamanduá, manancial de abastecimento de Foz do Iguaçu. A Figura 4-1 mostra a área de estudo e os pontos amostrados. Os pontos de amostragem foram escolhidos em virtude da presença do lixão localizado as margens do rio, optou-se por coletar junto a uma das nascentes (P1), à montante do antigo lixão (P2), à jusante do lixão (P3) e no exutório do Arroio Dourado junto ao rio Tamanduá (P4).

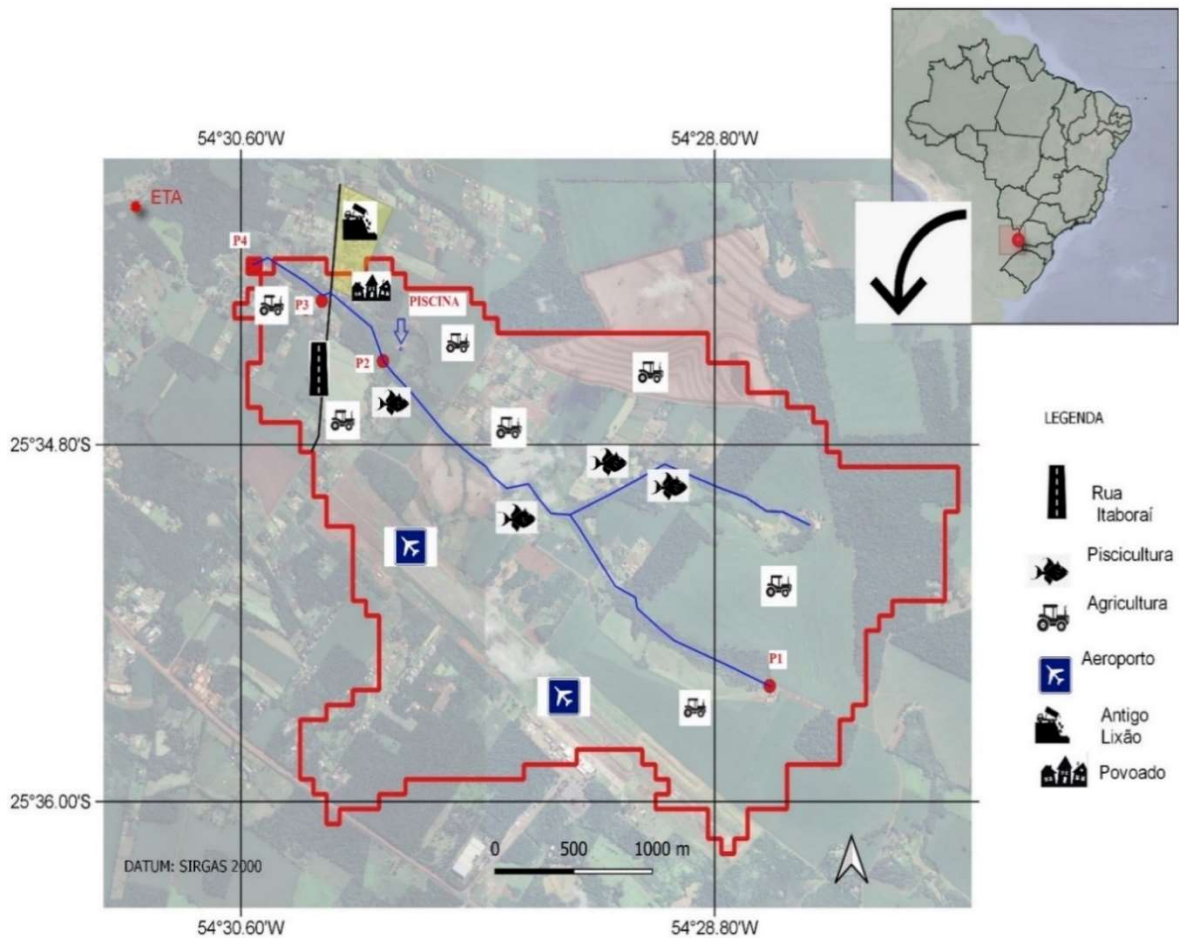
Quanto ao uso e ocupação da bacia hidrográfica, esta é predominantemente agrícola, com a presença de um lixão desativado, um aeroporto, piscicultura, resquícios de vegetação nativa e ocupação urbana na região de P3.

4.2.2 Amostragem

Foram realizadas amostragens bimestrais entre os meses de abril de 2022 e fevereiro de 2023. As coletas seguiram as normas de amostragem (BRASIL, 2011) e foram efetuadas sempre do exutório do rio em direção à nascente- afim de evitar revolvimento do leito e alteração dos resultados a jusante-utilizando luvas, no contrafluxo da água. Os frascos eram recebidos devidamente higienizados e com identificação do composto a ser analisado e após a coleta foram imediatamente fechados e colocados em caixa térmica com gelo, para metais dissolvidos foi feita a filtração da amostra. O horário da coleta foi anotado e enviado ao laboratório junto com as amostras. Na chegada ao laboratório foi aferida a temperatura do frasco controle. Durante o monitoramento, todas as amostras chegaram em tempo hábil e em temperatura correta aos laboratórios (inferior a 4 °C).

As análises foram realizadas em dois laboratórios: Agrosafety e Mériex NutriSciences. O Agrosafety é acreditado pela Cgcre de acordo com a ABNT NBR ISO/IEC 17025 (Brasil, 2017), sob o número CRL 0286. Os ensaios da Mériex NutriSciences foram realizados na unidade da Bioagri Laboratórios Ltda. - Filial São Paulo, sob responsabilidade técnica do profissional Arnaldo Ribeiro, CRBio: 40960/01-D.

Figura 4-1 - Região de estudo e pontos de amostragem



Fonte: AUTORA, 2023

4.2.3 Parâmetros Pesquisados

Foram avaliados 492 parâmetros entre eles: parâmetros físico químicos, agrotóxicos e seus subprodutos e resíduos, metais, metais pesados, disruptores e compostos emergentes como medicamentos e HPAs. Os parâmetros monitorados, bem como a metodologias adotadas, identificação do laboratório onde foram realizadas as análises os limites de quantificação (LQ) encontram-se descritos no material suplementar nas Tabelas 4-10S e 4-11S.

4.2.4 Exposição e Avaliação De Risco

A avaliação de risco dos contaminantes detectados no Arroio Dourado foi

avaliada de acordo com USEPA (1996). Para tanto, foi calculada a avaliação de exposição para um adulto submetido a níveis de ingestão de substâncias que podem ocasionar riscos a saúde. O cálculo de ingresso das substâncias de interesse é expresso na Equação 2 e os dados para esse estão descritos na Tabela 4-1.

$$I = C \cdot \frac{IR \cdot EF \cdot ED}{BW} \cdot \frac{1}{AT} \quad (2)$$

Tabela 4-1- Parâmetro de distribuição do Arroio Dourado para exposição e risco dos contaminantes em estudo

Variável	Descrição	Valores*
I	Ingresso por ingestão de água contaminada	mg kg ⁻¹ dia ⁻¹
C	Concentração do composto químico de interesse na água	mg L ⁻¹
IR	Taxa de ingestão de água	2,0 L dia ⁻¹
EF	Frequência da exposição	350 dias ano ⁻¹
ED	Duração média da exposição	30 anos
BW	Peso corpóreo médio do indivíduo durante a exposição	70,0 kg
AT	Período de exposição médio durante a exposição não carcinogênica	10950 dias
ATc	Período de exposição médio durante a exposição não carcinogênica	25550 dias

Legenda: *Valores de acordo com USEPA (1996)

Fonte: AUTORA, 2023

A caracterização do risco foi estimada por meio do Quociente de Perigo (HQ), o qual foi calculado por meio da exposição de cada elemento e a dose de referência (RFD) (EPA, 2004). Já o índice de perigo (HI) foi determinado pela somatória dos contaminantes em estudo.

O risco excessivo de incidência de câncer (ELCR) também foi avaliada por meio da exposição dos elementos, desta vez cancerígenos, considerando a mesma via de exposição. O ELCR foi calculado multiplicando a exposição diária e a exposição oral/fator de

inclinação (SF) (USEPA, 2008). Os riscos de câncer foram considerados para: As, atrazina e Pb, SFs: 1,50; 0,23 e 0,0085 mg.kg^{-dia}, respectivamente (RAIS 2016). Finalmente, o excesso total de incidência dos produtos cancerígenos foi calculado como a soma de todos os ELCRs (ABNT 16209/2013).

4.2.5 Monitoramento Hidrológico

Foram utilizados dados pluviométricos da estação Meteorológica CACIC (Código 2554030) do Águas Paraná em Foz do Iguaçu, entre as latitudes 25° 18' 22" e Longitude 54° 24' 46".

A delimitação da bacia e os dados para o cálculo do tempo de concentração foram obtidos através do Software QGIS. O tempo de concentração da bacia foi calculado de acordo com a Equação (1) de Kirpich sendo relevante na análise do comportamento do escoamento superficial em bacias hidrográficas (Veras *et al*, 2019).

$$T_c = 3,898. L^{0,77} .S^{-0,385} \quad (1)$$

Onde:

Tc= Tempo de Concentração (min)

L – Comprimento do talvegue (Km)

S- Declividade do talvegue (m m⁻¹)

4.2.6 Tratamento Estatístico Dos Dados

O tratamento estatístico dos dados foi feito a partir do pacote estatístico gratuito (PAST3) e Excel.

Foi realizada Análise de Componentes Principais (PCA) através de Variância- Covariância para verificar individualmente cada ponto de coleta e compreender quais coletas e compostos tiveram maior influência nos pontos coletados. Optou-se por excluir as variáveis que apresentaram mais de 85% de dados censurados (com valores menores que o LQ da metodologia) conforme Sabino (2014). Foram utilizadas variáveis que tinham a mesma unidade de medida (µg L⁻¹) e os dados foram normalizados.

4.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.3.1 Ocorrência De Contaminantes Em Águas Superficiais

Dos parâmetros pesquisados muitos não apresentaram valores superiores ao LQ. Nas Tabelas 4-2 a 4-7 são mostrados os parâmetros que apresentaram valores superiores ao limite de quantificação em pelo menos um dos pontos amostrados. Os valores marcados em negrito são os parâmetros que excederam os Valores Máximos Permitidos (VMP) nas legislações analisadas.

No Brasil a qualidade das águas superficiais é medida pela Resolução CONAMA nº 357 (BRASIL, 2005) que dispõe sobre a classificação dos corpos d'água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento. A Arroio Dourado de acordo com a Portaria SUREHMA nº 20/1992 (Brasil, 1992) é classificado como classe 1 ou seja rio que pode ser destinado ao abastecimento para consumo humano, após tratamento simplificado, devendo, portanto, ter VMPs de acordo com essa classe na CONAMA nº 357 (BRASIL, 2005).

Na Europa a Diretiva 2013/39/UE (UE, 2013) estabelece os parâmetros de qualidade ambiental no domínio da política da água no que diz respeito a águas superficiais e foram elencadas as substâncias que são prioridade nos monitoramentos, enquanto a Diretiva 2020/2184/EU (EU, 2020) trata de toda a água, no seu estado original ou após tratamento, destinada a ser bebida, incluindo águas de nascente.

A Tabela 4-2 mostra os resultados dos parâmetros físico químico pesquisados. Destes apenas o pH VMP menor que o permitido, entretanto destaca-se que esses valores foram encontrados no ponto de coleta junto a nascente, onde naturalmente a água apresenta pH mais baixo.

Dos parâmetros microbiológicos e de comunidades aquáticas pesquisados e apresentados na Tabela 4-3 observou-se em P3 a presença de coliformes termotolerantes em quantidade superior à permitida para rios classe 1 segundo a legislação brasileira, CONAMA nº 357 (BRASIL, 2005). Destaca-se que P3 é um ponto com presença de ocupação urbana e de animais domésticos. Durante o monitoramento não se observou pontos de lançamento clandestino de esgoto.

Tabela 4-2- Parâmetros Físico Químicos no Arroio Dourado

GRUPO	ANALITO	UNID.	LQ	MÍN.	MÁX.	> VMP	VMP CONAMA n° 357 RIO CLASSE 1	VMP DIRETIV A 2013/39/UE	VMP DIRETIV A 2020/2184/EU
Físico-Químico	pH (a 25°C)	-	2 a 13	5,67	7,38	P2	6 a 9	-	≥ 6,5 e ≤ 9,5
	pH (a 25°C) em Laboratório	-	2 a 13	5,54	7,93	P2	6 a 9	-	≥ 6,5 e ≤ 9,5
	Sólidos Dissolvidos Totais	mg L ⁻¹	10	8	88	P2	500	-	-
	Turbidez	NTU	0,1	0,78	25,8	P2	40	-	-
	Cor Aparente	CU	25	5	75	P2	-	-	-

Legenda: VMP: Valor Máximo Permitido; Mín.: Valor Mínimo; Máx.:Valor Máximo; Unid.: Unidade, LQ: Limite de Quantificação; Valores destacados superaram o limite do VMP em pelo menos uma das legislações. Fonte: AUTORA, 2023

Tabela 4-3 - Microbiologia e de comunidades aquáticas no Arroio Dourado

GRUPO	ANALITO	UNID.	LQ	MÍN.	MÁX.	> VMP	VMP CONAMA n° 357 RIO CLASSE 1	VMP DIRETIVA 2013/39/UE	VMP DIRETIVA 2020/2184/EU
Comunidades Aquáticas	Contagem de Cianobactérias	cel/m L	3	<LQ	186	P4	20000	-	-
Microbiologia	Coliformes Totais	P/A 100m L	1	850	32600	P1	-	-	-
	Contagem Padrão de Bactérias Heterotróficas	UFC mL ⁻¹	10	92	7600	P2	-	-	-
	Coliformes Termotolerantes (E. coli)	P/A em 100m L	1	6	17300	P3	200	-	-

Legenda: VMP: Valor Máximo Permitido; Mín.: Valor Mínimo; Máx.:Valor Máximo; Unid.: Unidade, LQ: Limite de Quantificação; Valores destacados superaram o limite do VMP em pelo menos uma das legislações. Fonte: AUTORA, 2023

Os resultados mostrados na Tabela 4-4 acusaram presenças em excesso e pontuais de cloro livre, cloro residual livre e cloro residual total tanto em P2, quanto em P4. Observa-se que na região a presença de chácaras de recreação com piscinas e provavelmente a

presença destes compostos nestas coletas deve-se ao descarte de água destas piscinas no rio, conforme Figura 4-1.

Tabela 4-4- Parâmetros inorgânicos e ácidos haloacéticos (HAA) no Arroio Dourado

GRUPO	ANALITO	UNID.	LQ	MÍN.	MÁX.	> VMP	VMP CONAMA n° 357 CLASSE 1	VMP DIR. 2013/39/ UE	VMP DIR. 2020/ 2184/EU
HAA	Ácido 2,3-Dibromopropiônico	%	1	<LQ	144	P2	-	-	60 µg L ⁻¹
Inorgânicos	Nitrato (como N)	mg L ⁻¹	0,1	0,26	1,09	P1	10	-	11,3 *
	Nitrito (como N)	mg L ⁻¹	0,01	<LQ	0,01	P4	1	-	0,152 **
	Amônia (como N)	mg L ⁻¹	0,1	<LQ	50	P2	3,7 mg L ⁻¹ pH <7,5 2,0 mg L ⁻¹ pH 7,5 <pH≤8,0	0,413	0,413
	Sulfato	mg L ⁻¹	0,5	<LQ	2,55	P4	250	-	-
	Cianeto	mg L ⁻¹	0,001	<LQ	0,004	P4	0,005	-	-
	DQO	mg L ⁻¹	5	<LQ	6,5	P4	-	-	-
	Fluoreto	mg L ⁻¹	0,05	<LQ	0,45	P2	1,4	-	1,5
	Cloreto	mg L ⁻¹	0,5	0,64	4,51	P4	250	-	250
	Clorofila A	µg .L ⁻¹	1	1,1	2,2	P3	10	-	-
	Cloro Livre	mg L ⁻¹	0,01	<LQ	0,04	P4	0,01 (Combinado + Livre)	-	-
	Cloro Residual Livre	mg L ⁻¹	0,01	<LQ	0,04	P4	0,01 (Combinado + Livre)	-	-
	Cloro Residual Total	mg L ⁻¹	0,01	<LQ	0,07	P4	0,01 (Combinado + Livre)	-	-
	Cloraminas Totais	mg L ⁻¹	0,01	<LQ	0,05	P4	-	-	-
	Microcistinas	µg L ⁻¹	0,1	<LQ	0,1	P2	-	-	-
Fosfato (como P)	mg L ⁻¹	0,01	<LQ	0,03	P2	0,1	-	-	

Legenda: VMP: Valor Máximo Permitido; Mín.: Valor Mínimo; Máx.: Valor Máximo; Unid.: Unidade, LQ: Limite de Quantificação; Valores destacados superaram o limite do VMP em pelo menos uma das legislações; Fatores de conversão: * 1 mg L⁻¹ como nitrato = 0,226 mg L⁻¹ nitrato (como N); **1 mg L⁻¹ como nitrito = 0,304 mg L⁻¹ como nitrito (como N).

Foram analisados a ocorrência de 291 compostos orgânicos classificados como agrotóxicos. A Tabela 4-5 mostra os agrotóxicos e compostos orgânicos detectados no Arroio Dourado. Com relação a poluentes de origem agrícola detectou-se os herbicidas simazina e atrazina bem como o ciproconazol que é um fungicida agrícola em VMPs superiores aos permitidos nas legislações europeias. Destaca-se que estes compostos não são removidos pelos tratamentos convencionais de água.

Tabela 4-5 - Agrotóxicos e compostos orgânicos no Arroio Dourado

GRUPO	ANALITO	UNID.	LQ	MÍN.	MÁX.	> VMP	VMP CONAMA nº 357 RIO CLASSE 1	VMP DIRETIVA 2013/39/UE	VMP DIRETI VA 2020/218 4/EU
Herbicida	Atrazina	µg L ⁻¹	0,005	<LQ	0,032	P4	2	0,6	0,1
	Simazina	µg L ⁻¹	0,005	<LQ	0,0075	P2	2	1	0,1
Fungicida	Ciproconazol	µg L ⁻¹	0,05	<LQ	0,113	P1	-	-	0,1
Orgânicos	Fenóis Totais	mg L ⁻¹	0,001	<LQ	0,003	P2	0,003	-	-

Legenda: VMP: Valor Máximo Permitido; Mín.: Valor Mínimo; Máx.: Valor Máximo; Unid.: Unidade, LQ: Limite de Quantificação; Valores destacados superaram o limite do VMP em pelo menos uma das legislações. Fonte: AUTORA, 2023

Com relação aos metais avaliados foram ultrapassados os VMPs para ferro, selênio, manganês, níquel e alumínio (Tabela 4-6). ASCHALE *et al.*, (2021) estudaram elementos potencialmente tóxicos (PTEs) em águas superficiais na Etiópia e encontraram concentrações de Fe de 175 a 4800 µg L⁻¹ com valor médio de 1075,92 µg L⁻¹ em rios com influência de oficinas metalúrgicas. A concentração máxima obtida de ferro para o Arroio Dourado foi de 2190 µg L⁻¹ em ponto localizado em P1.

Tabela 4-6 - Metais no Arroio Dourado

ANALITO	UNID.	LQ	MÍN.	MÁX.	> VMP	VMP CONAM A n° 357 CLASSE 1	VMP DIR.2013/39/UE	VMP DIR. 2020/2184/EU
Cobre Dissolvido	mg L ⁻¹	0,00025	<LQ	0,00457	P4	0,009	-	-
Cromo Total	µg L ⁻¹	0,5	<LQ	1,17	P4	50	-	-
Ferro Dissolvido	mg L ⁻¹	0,001	<LQ	0,575	P3	0,3	-	-
Arsênio	mg L ⁻¹	0,0005	<LQ	0,00136	P2	0,01	-	0,01
Bário	mg L ⁻¹	0,001	0,0225	0,0392	P4	0,7	-	-
Boro	mg L ⁻¹	0,001	<LQ	0,0352	P4	0,5	-	1,5
Chumbo	mg L ⁻¹	0,0005	<LQ	0,00078	P4	0,01	0,0012	0,01
Cobre	mg L ⁻¹	0,00025	<LQ	0,0069	P4	0,009	-	2
Ferro	mg L ⁻¹	1	0,189	2,19	P1	0,3	-	0,2
Manganês	mg L ⁻¹	1	0,00829	0,171	P1	0,1	-	0,05
Níquel	mg L ⁻¹	0,001	<LQ	0,0041	P1	0,025	0,004	0,02
Selênio	mg L ⁻¹	0,0005	<LQ	2,01	P4	0,01	-	0,02
Vanádio	mg L ⁻¹	0,0005	<LQ	0,00572	P4	0,1	-	-
Zinco	mg L ⁻¹	0,001	<LQ	0,00799	P2	0,18	-	-
Cromo	mg L ⁻¹	0,0005	<LQ	0,00119	P4	0,05	-	-
Cobalto	mg L ⁻¹	0,0005	<LQ	0,00227	P1	0,05	-	-
Alumínio Dissolvido	µg L ⁻¹	1	0,00187	0,218	P4	100	-	-
Fósforo Total	µg L ⁻¹	10	<LQ	81,9	P2	100	-	-
Lítio	mg L ⁻¹	0,001	<LQ	0,00149	P3	2,5	-	-
Alumínio	µg L ⁻¹	1	1,87	218	P4	100	-	-
Sódio	mg L ⁻¹	100	0,0385	14,3	P2	-	-	200
Dureza Total	mg L ⁻¹	5	5,61	13,5	P3	-	-	-
Fósforo	mg L ⁻¹	0,01	<LQ	0,0819	P2	0,1	-	-

Legenda: VMP: Valor Máximo Permitido; Mín.: Valor Mínimo; Máx.: Valor Máximo; Unid.: Unidade, LQ: Limite de Quantificação; Valores destacados superaram o limite do VMP em pelo menos uma das legislações.
Fonte: AUTORA, 2023

A Tabela 4-7 mostra os HPAs e halometanos encontrados no Arroio Dourado.

Tabela 4-7 - HPAs e Halometano no Arroio Dourado

GRUPO	ANALITO	UNID.	LQ	MÍN.	MÁX.	> VMP	VMP CONAMA 357 RIO CLASSE 1	VMP DIRETIVA 2013/39/UE	VMP DIRETIVA 2020/2184/EU
HPA	Fenantreno	µg/L	0,01	<LQ	0,0194	P1	-	-	0,10 µg/L Soma das concentrações : benzo(b)fluoranteno, benzo(k)fluoranteno, benzo(ghi)perileno e indeno(1,2,3-cd)pireno.
	Naftaleno	µg/L	0,01	<LQ	0,208	P4	-	2	
	p-Bromofluorbenzeno	%		71,4	95,3	P4	-	-	
Halometano	Dibromofluorometano	%	1	<LQ	129	P3	-	-	-

Legenda: VMP: Valor Máximo Permitido; Mín.: Valor Mínimo; Máx.: Valor Máximo; Unid.: Unidade, LQ: Limite de Quantificação; Valores destacados superaram o limite do VMP em pelo menos uma das legislações; Nas concentrações de HPA (Hidrocarbonetos Aromáticos Policíclicos) o VMP refere-se à concentração de benzo(a)pireno, em cuja toxicidade se baseiam. O benzo(a)pireno pode considerar-se um marcador dos outros hidrocarbonetos aromáticos policíclicos, pelo que basta monitorizar o benzo(a)pireno nos VMPs indicados na tabela.

Fonte: AUTORA, 2023

Foram detectados os HPAs: fenantreno, naftaleno e p-Bromofluorbenzeno. Destaca-se que esses poluentes foram encontrados em todos os pontos monitorados sejam eles localizados a montante ou jusante do lixão, o que demonstra que a presença do lixão não parece ter sido decisiva na distribuição dos poluentes. Os HPAs são importantes compostos a serem monitorados pois são considerados interferentes endócrinos e por sua maioria não possuem uma regulação específica para cada composto (MONTAGNER et al., 2017). A CONAMA nº 357 (BRASIL, 2005) não menciona estes compostos e as legislações Europeias Diretiva 2013/39/UE (UE, 2013 e diretiva 2020/2184/EU (EU, 2020) trazem regulações para HPAs mas nenhum dos compostos encontrados apresentam valores regulatórios nestas legislações.

Os HPAs são um tipo de poluente orgânico persistente típico amplamente distribuído em vários meios ambientais. Devido à sua carcinogenicidade, mutagenicidade e toxicidade, os HPAs são uma grande preocupação ambiental (LAN et al., 2020).

As fontes naturais de HPAs são consequência da síntese por bactérias, plantas e fungos, além das combustões (incêndios florestais ou emissões vulcânicas). As fontes antrópicas podem ser tanto pirolíticas (queima de combustíveis fósseis e incineração de lixo, por ex.) como petrogênicas (óleos crus contêm 0,2 a 7% de PAH, por ex.) (ALMEIDA et al.,

2007). A ausência de fontes pirolíticas e petrogências na bacia indicam que os mesmos podem ter origem natural em sua formação ou mesmo serem oriundos de agrotóxicos utilizados na agricultura.

4.3.2 Análise De Risco e Exposição

Na Tabela 4-8 é possível verificar a caracterização de riscos para os elementos monitorados no estudo e que podem apresentar toxicidade quanto a sua exposição (EPA, 2014 e RAIS, 2022).

Tabela 4-8 - Resultados da ingestão da exposição e quociente de perigo (HQ) de elementos que apresentam toxicidade a saúde humana detectados no Arroio Dourado

SQI	Resultados da Exposição pela Ingestão (mg kg⁻¹ dia⁻¹)	HQ
Alumínio	6,53 10 ⁻⁰⁶	6,53 10 ⁻⁰⁶
Arsênio, inorgânico	4,08 10 ⁻⁰⁵	1,36 10 ⁻⁰¹
Atrazina	9,59 10 ⁻⁰⁷	3,20 10 ⁻⁰⁴
Bário	1,17 10 ⁻⁰³	5,87 10 ⁻⁰³
Boro e Boratos apenas	1,05 10 ⁻⁰³	5,27 10 ⁻⁰³
Bromo-3-fluorobenzeno, 1-	2,34 10 ⁻⁰⁵	7,79 10 ⁻⁰²
Cloreto	1,20 10 ⁻⁰³	1,20 10 ⁻⁰²
Cobalto	6,80 10 ⁻⁰⁵	2,27 10 ⁻⁰¹
Cobre	2,07 10 ⁻⁰⁴	5,17 10 ⁻⁰³
Cyproconazol	3,39 10 ⁻⁰⁶	3,39 10 ⁻⁰⁴
Dibromomethano	3,00 10 ⁻¹¹	3,00 10 ⁻⁰⁹
Fluoreto	1,35 10 ⁻⁰²	3,37 10 ⁻⁰¹
Ferro	6,56 10 ⁻⁰²	9,38 10 ⁻⁰²
Lítio	4,46 10 ⁻⁰⁵	2,23 10 ⁻⁰²
Manganês (Não dietético)	5,12 10 ⁻⁰³	2,14 10 ⁻⁰¹
Naftaleno	6,23 10 ⁻⁰⁶	3,12 10 ⁻⁰⁴
Nitrato do Níquel	1,24 10 ⁻⁰⁴	1,13 10 ⁻⁰²
Nitrato (como N)	3,27 10 ⁻⁰²	2,04 10 ⁻⁰²
Fenol	8,99 10 ⁻⁰⁵	3,00 10 ⁻⁰⁴
Selênio	6,02 10 ⁻⁰²	1,20 10 ⁺⁰¹
Simazina	2,25 10 ⁻⁰⁷	4,10 10 ⁻⁵
Vanádio	1,71 10 ⁻⁰⁴	3,40 10 ⁻⁰²
Zinco e Compostos	2,39 10 ⁻⁰⁴	7,98 10 ⁻⁰⁴
*Risco Total /HI	-	1,32 10⁺⁰¹

Legenda: HQ: quociente de perigo; HI: índice de perigo

Fonte: AUTORA, 2023

O quociente de perigo (HQ) deve ser menor que 1, pois quando o HQ ultrapassa a unidade indica uma possibilidade maior de ocorrência de um efeito adverso à saúde

(NBR 16209/2013). Dos poluentes detectados no Arroio Dourado e com indícios de riscos à saúde, somente o Selênio apresentou HQ maior que 1 (Tabela 4-8). De acordo com Seixas e Kehrig (2007), o selênio entra no meio ambiente por meio de processos naturais (processos geofísicos e biológicos) mas também por meio de fontes antropogênicas como: processos industriais e também pelo uso de fertilizantes na agricultura, sendo essa última a possível fonte de contaminação do Arroio Dourado, dado o uso e ocupação da região de estudo que é predominantemente agrícola (SILVA et al., 2021).

Apesar de apresentar benefícios ao metabolismo, o excesso de Se pode ocasionar: a selenose (dor de cabeça, perda de cabelo, deformação e perda de unhas, erupção cutânea; odor de alho no hálito; descoloração e cárie excessiva dos dentes; e também dormência, paralisia e hemiplegia); além disso estudos revelam que a demasia ingestão de Se, pode ocasionar doenças cardíacas, comprometimento do sistema imunológico, carcinomas; tonturas, fadiga, irritação das mucosas, erupção cutânea, vermelhidão, calor, inchaço (exposição da pele), vômitos, náuseas, diarreia e irritação do trato respiratório (BODNAR et al., 2012).

O índice de perigo (HI) também apresentou valor maior que 1 (NBR 16209/2013), justamente devido a maior concentração de Se.

Diferentemente do que para as substâncias não carcinogênicas, para as substâncias carcinogênicas não há, teoricamente, um nível de exposição que seja isento de risco. Cerbaro et al., (2021) e USEPA (2016) indicam que no caso de efeitos carcinogênicos, o risco deve ser menor que $1 \cdot 10^{-6}$.

Os riscos cancerígenos foram calculados apenas para: As, atrazina e Pb (Tabela 4-9), sendo esses que apresentam SFs estabelecidas (EPA, 2004).

Tabela 4-9- Resultados da ingestão da exposição e risco excessivo de incidência de câncer (ELCR) de elementos que apresentam carcinogenicidade a saúde humana detectados no Arroio Dourado

SQI	Resultados da Exposição por Ingestão (mg kg⁻¹ dia⁻¹)	ELCR
Arsenio, inorgânico	$1,75 \cdot 10^{-05}$	$2,65 \cdot 10^{-05}$
Atrazina	$4,11 \cdot 10^{-07}$	$9,45 \cdot 10^{-08}$
Chumbo	$1,00 \cdot 10^{-05}$	$8,5 \cdot 10^{-07}$
	Somatório ELCRs	$2,74 \cdot 10^{-05}$

Fonte: AUTORA, 2023

Os níveis de arsênio detectados na água do Arroio Dourado foram inferiores a Diretriz da OMS para água potável: $10 \mu\text{g L}^{-1}$ (OMS 2011), a Benchmarks da USEPA para água doce: $5 \mu\text{g L}^{-1}$ (2006) e CONAMA nº (BRASIL, 2005): $10 \mu\text{g L}^{-1}$. No entanto, levando em consideração os parâmetros para determinação da ELCR, verificou-se o risco de carcinogenicidade para esse elemento (USEPA 1996). Os resultados obtidos para de ELCR foram inferiores os riscos de câncer respectivamente para atrazina e Pb, e superior para o Arsênio (RAIS, 2016).

De acordo com a Agência Internacional de Pesquisa em Câncer (IARC), o arsênio é cancerígeno e seu uso prolongado e a exposição crônica a esse elemento por ingestão de água está relacionada com aumento do risco para câncer de pele, pulmão, bexiga e rins, bem como outras alterações dérmicas. O aumento do risco para câncer de pulmão e bexiga e lesões de pele está associado com ingestão de água potável contendo concentrações $\leq 50 \mu\text{g L}^{-1}$ de arsênio por litro (IARC, 2012).

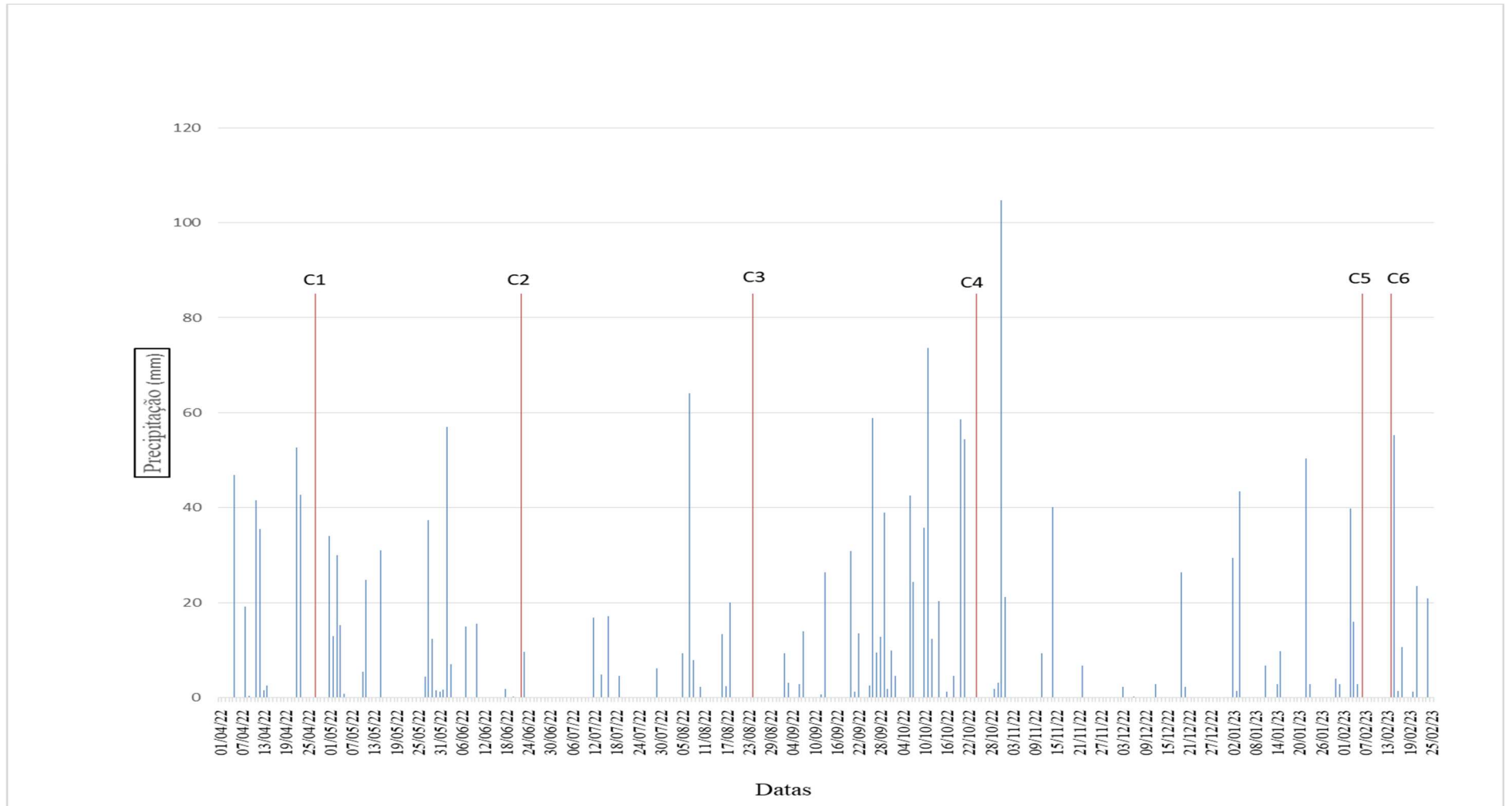
Cabe lembrar que Arroio Dourado é um afluente do Rio Tamanduá, que abastece grande parte da população de Foz do Iguaçu.

4.3.3 Monitoramento Hidrológico

A Figura 4-2 mostra as precipitações ocorridas no período bem como as seis amostragens realizadas neste período.

A coleta 5 foi realizada no dia seguinte a uma chuva acumulada em três dias de 58,4 mm. Destaca-se que o tempo de concentração calculado através da Equação de Kirpich para a bacia hidrográfica do Arroio Dourado foi de 51,8 minutos, sendo a coleta 5 provavelmente a que mais sofreu influência do escoamento superficial.

Figura 4-2 - Ocorrência de Precipitações e Amostragens.



Fonte: AUTORA, 2023.

4.3.4 Influência Dos Compostos Nos Pontos De Monitoramento.

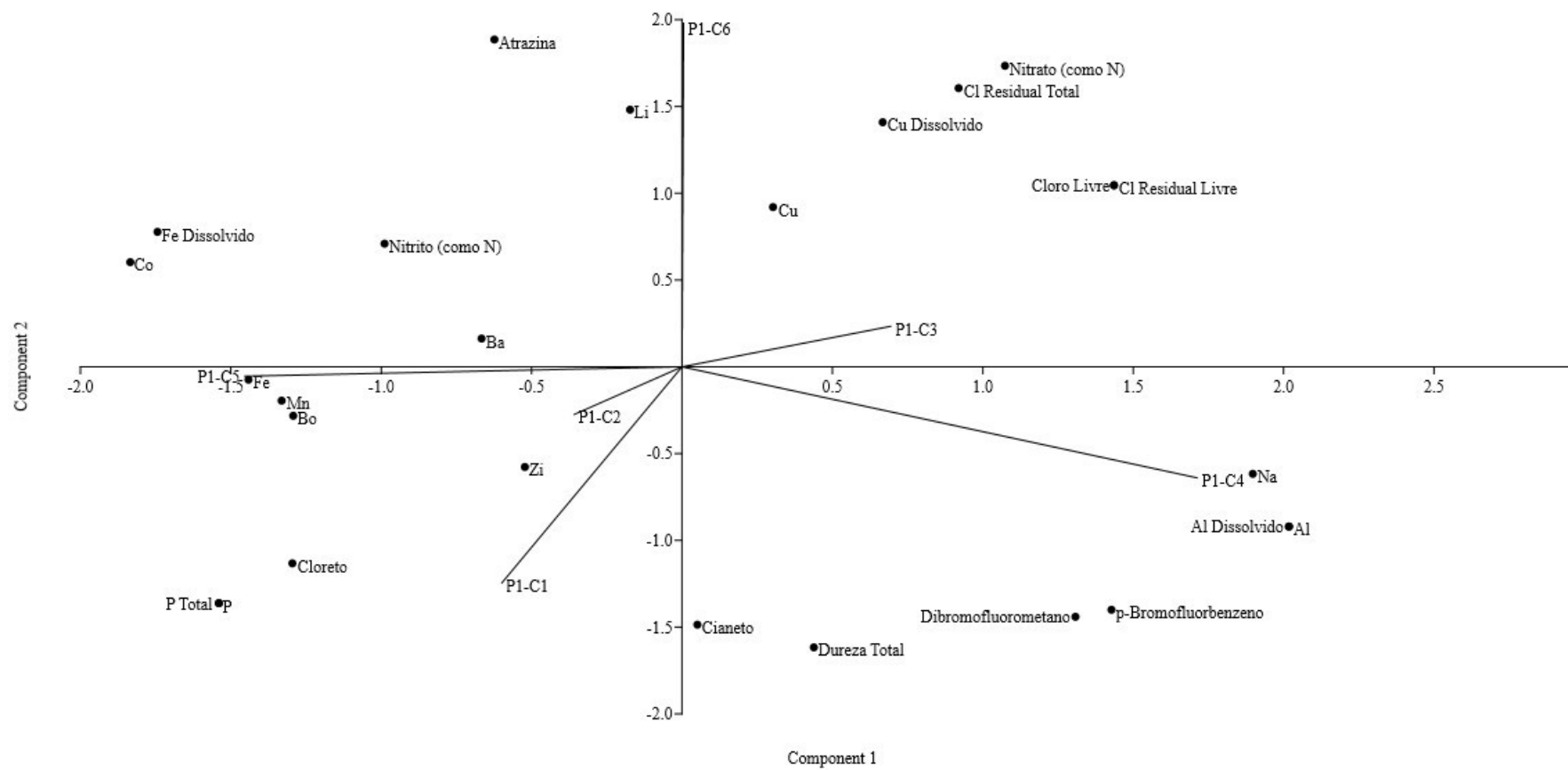
Todas as variáveis com menos de 85% de dados censurados foram utilizadas na mesma unidade de medida ($\mu\text{g L}^{-1}$) com dados normalizados na análise estatística. As Tabelas 4-12S a 4-15S do material suplementar mostram as cargas fatoriais nos pontos estudados.

Em P1 a componente principal 1 (CP1) explicou 33,01% da variabilidade dos dados, seguida da componente principal 2 (CP2) com 26,40% (Figura 4-3, material suplementar Tabela 4-12S). Em P1 a CP1 mostrou contribuição positiva no agrupamento para os compostos: nitrato (como N), alumínio, alumínio dissolvido e sódio. A CP2 recebeu contribuição positiva principalmente dos compostos nitrato (N), cloro (residual, livre e total); cobre dissolvido e atrazina. Destaca-se em P1 a contribuição positiva do agrotóxico atrazina por tratar-se de água coletada muito próximo a nascente. A região é predominantemente agrícola conforme demonstrado na Figura 4-1. A região de coleta de água em P1 era marcada por um empocamento de água oriundo da nascente.

Em P2 a CP1 explicou 34,15 % da variabilidade dos dados, seguida da CP2 com 27,08 % (Figura 4-4, material suplementar Tabela 4-13S).

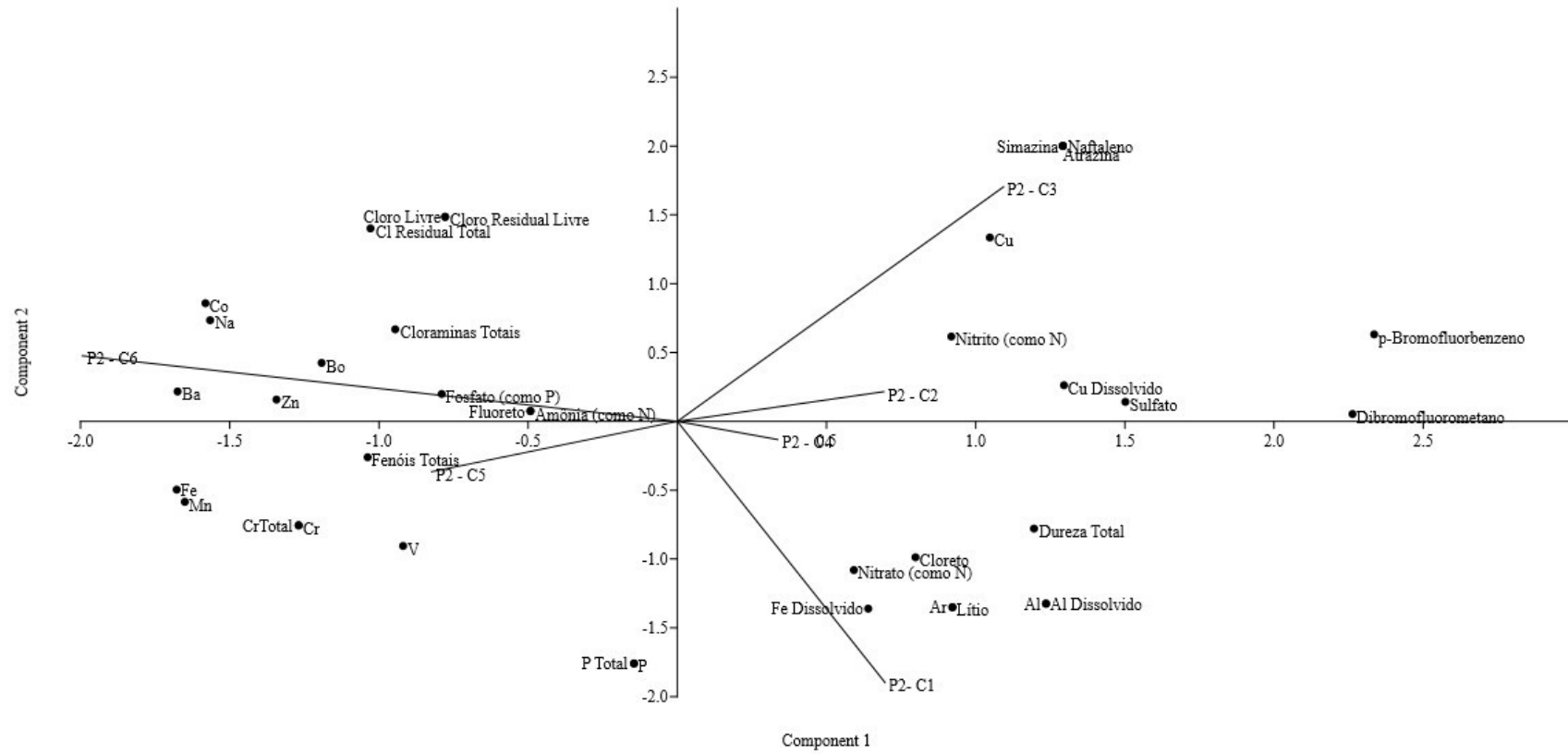
Houve contribuição positiva para PC1 para os compostos: sulfato, cobre dissolvido, cobre, alumínio e alumínio dissolvido, naftaleno, atrazina, simazina dibromofluorometano e p-bromofluorbenzeno enquanto que em PC2 a contribuição positiva esteve relacionada a Cloro (Livre, Residual Livre), simazina e atrazina. Destaca-se que neste ponto de amostragem foi instalada uma piscina com ponto de descarga próximo ao local da coleta (Figura 4-1) e suspeita-se que tenha havido descarte de água próximo ao dia da coleta. Foi relevante para os agrupamentos a presença de compostos derivados de atividades agrícolas.

Figura 4-3 - Gráfico Biplot de CP1 e CP2 para P1



Fonte: AUTORA 2023

Figura 4-4 - Gráfico Biplot de CP1 e CP2 para P2



Fonte: AUTORA 2023

Em P3 a CP1 explicou 32,44 % da variabilidade dos dados, seguida da CP2 com 29,88 % (Figura 4-5, material suplementar Tabela 4-14S). Os componentes que mais influenciaram o agrupamento PC1 foram: Cianeto, Zn, Dibromofluorometado, p-Bromofluorbenzeno enquanto em PC2 os elementos foram: Cianeto, Boro e P. Os agrupamentos foram formados predominantemente por compostos presentes em agrotóxicos e adubos.

Em P4 a CP1 explicou 36,53 % da variabilidade dos dados, seguida da Componente Principal 2 (CP2) com 29,36 % (Figura 4-6, material suplementar Tabela 4-15S). Os compostos que contribuíram positivamente para os agrupamentos CP1 e CP2 e P4 foram predominantemente metais dissolvidos (Cobre e Ferro), Ni, Na, o HPA, p-Bromofluorbenzeno em PC1 e fosfato. Destaca-se que na região de coleta de P4 acontecia no desague do Arroio Dourado no Rio Tamanduá o que provocava uma região com águas com menor velocidade e consequentemente maior sedimentação de poluentes.

Concentrações crescentes de HPAs na saída da bacia hidrográfica durante eventos de alta descarga (como derretimento de neve ou chuvas) e também que HPAs de alto peso molecular tendem a enriquecer e permanecer nos sedimentos subterrâneos do rio por um longo tempo (LAN et al., 2020).

Figura 4-5 - Gráfico Biplot de CP1 e CP2 para P3

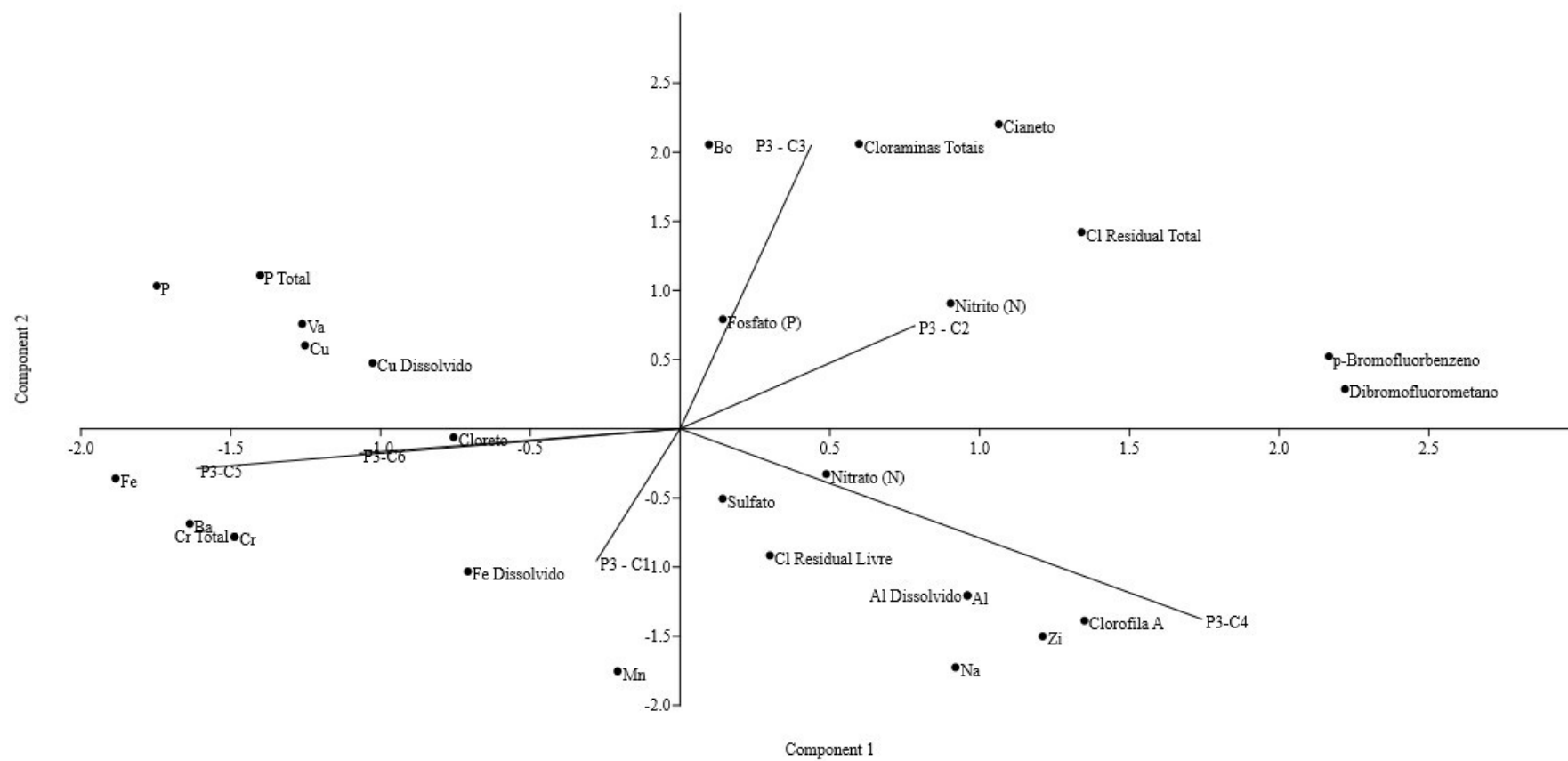
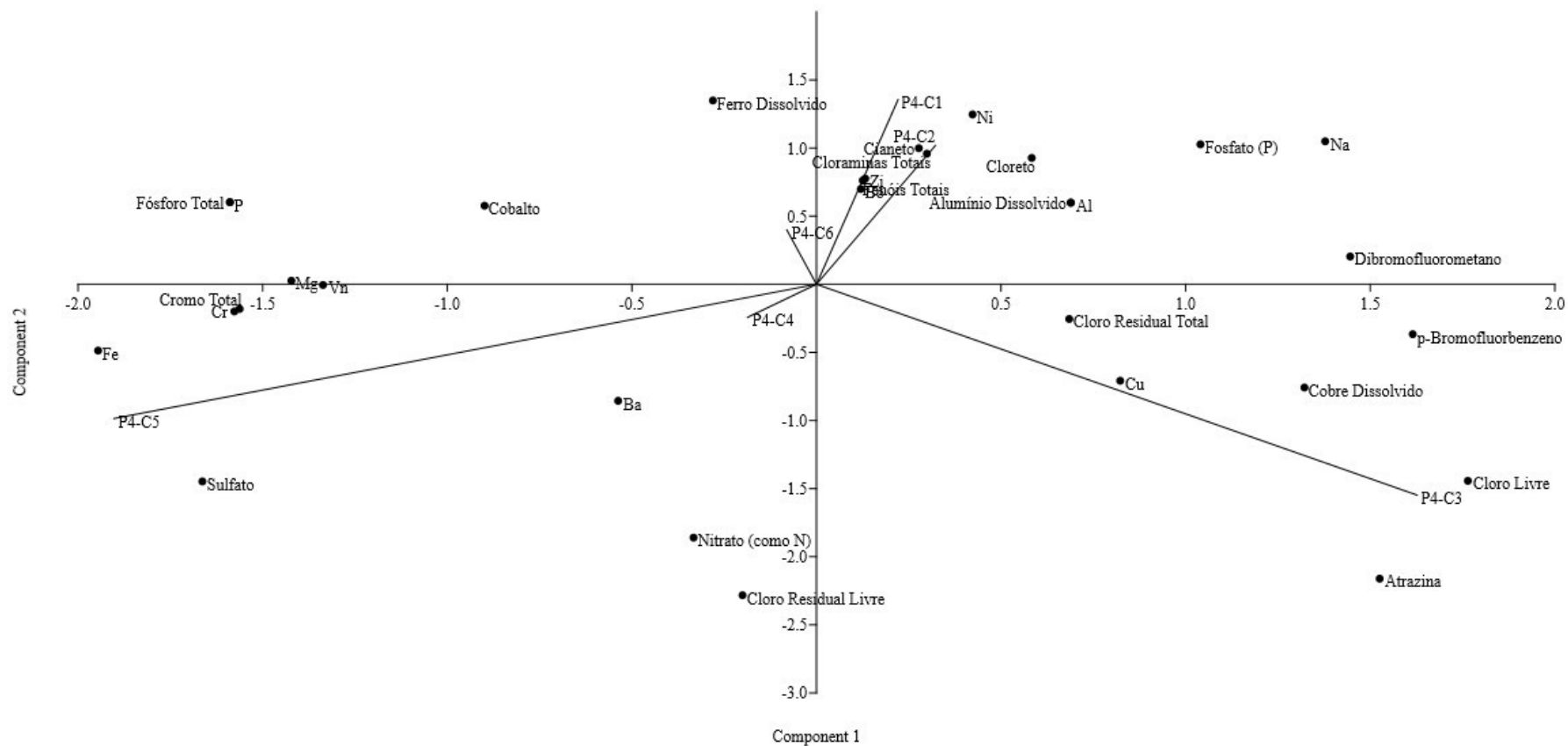


Figura 4-6 - Gráfico Biplot de CP1 e CP2 para P4



Fonte: AUTORA 2023

Os compostos que mais influenciaram positivamente os principais agrupamentos foram os destacados em negrito nas Tabelas 4-12S, 4-13S, 4-14S e 4-15S (material suplementar).

4.4 CONCLUSÃO

Dos poluentes detectados no Arroio Dourado e com indícios de riscos à saúde, somente o Selênio apresentou HQ maior que 1. O índice de perigo (HI) também apresentou valor maior que 1 devido a maior concentração de selênio. Os riscos cancerígenos foram calculados para: As, atrazina e Pb. Os resultados obtidos de ELCR foram inferiores aos riscos de câncer respectivamente para atrazina e Pb e superiores ao Arsênio.

No monitoramento realizado foi detectado a presença de arsênio na água em concentração abaixo do VMP pela legislação. Entretanto, de acordo com a Agência Internacional de Pesquisa em Câncer (IARC), o arsênio é cancerígeno e seu uso prolongado e a exposição crônica a esse elemento por ingestão de água está relacionada com aumento do risco para câncer de pele, pulmão, bexiga e rins, bem como outras alterações dérmicas. O aumento do risco para câncer de pulmão e bexiga e lesões de pele está associado com ingestão de água potável contendo concentrações $\leq 50 \mu\text{g L}^{-1}$.

Com relação a compostos emergentes não foram detectados medicamentos nas amostras e detectados atrazina, simazina e ciproconazol, todos de origem agrícola além hidrocarbonetos policíclicos aromáticos. Os diversos poluentes encontrados não tiveram sua distribuição associada a presença do lixão, mas aos diversos usos e ocupação que a bacia hidrográfica apresenta especialmente a agricultura.

Podem ser encontrados poluentes desde a nascente da microbacia o que evidencia que outras fontes antrópicas principalmente a agricultura tem mais influência na contaminação da água da bacia. O alumínio e ferro encontrados em maiores concentrações tem potencial de remoção pelo tratamento convencional de água a que será submetida a água antes de sua utilização pela população.

4.5 REFERÊNCIAS

Águas e Efluentes: Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 23rd. Edition 2017. 3500 Cr - B (Colorimetric Method)

ALMEIDA, F. V. et al. Substâncias tóxicas persistentes (STP) no Brasil. **Química Nova**, 30(8), 1976–1985, 2007.

ARSÊNIO. **Ficha de Informação Toxicológica**. CETESB 2017. Disponível em <<https://cetesb.sp.gov.br/laboratorios/wp-content/uploads/sites/24/2013/11/Arsenio.pdf>. > Acesso em: 29 out. 2023

ASCHALE, M., et al. Multivariate analysis of potentially toxic elements in surface waters in Ethiopia. **Applied Water Science**, 11(5), 1–13, 2021.

BODNAR, M., KONIECZKA P. & NAMIESNIK J. **The Properties, Functions, and Use of Selenium Compounds in Living Organisms**, **Journal of Environmental Science and Health**. Part C: Environmental Carcinogenesis and Ecotoxicology Reviews, 30:3, 225-252. 2012. DOI: 10.1080/10590501.2012.705164

BORJAC J et al. Heavy metals and organic compounds contamination in leachates collected from Deir Kanoun Ras El Ain dump and its adjacent canal in South Lebanon. **Heliyon 5**: e02212, 2019.

BRANCHET, P., et al. Anthropic impacts on Sub-Saharan urban water resources through their pharmaceutical contamination (Yaoundé, Center Region, Cameroon). **Science of the Total Environment**, 660, 886–898, 2019.

BRANCO, F.O. L, et al. Contaminantes Emergentes nas Bacias Hidrográficas Brasileiras e seus potenciais efeitos a espécies ameaçadas de extinção. **Revista Brasileira de Meio Ambiente**.v.9, n.2 – 2021.

BRASIL. **Guia nacional de coleta e preservação de amostras: água, sedimento, comunidades aquáticas e efluentes líquidas**. Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. São Paulo: CETESB; Brasília: ANA. 2005.

BRASIL. ABNT NBR ISO/IEC 17025. **Requisitos gerais para a competência de laboratórios de ensaio e calibração**. Terceira Edição. 19.07.2017

BRASIL. - ABNT 16209/2013 - ISBN 978-85-07- **Avaliação de risco a saúde humana para fins de gerenciamento de áreas contaminadas**. 2013.

CERBARO, D., et al. Volatile compounds associated with carcinogenic and non-carcinogenic risk. **Engenharia Sanitaria e Ambiental**, 26(1), 133–142. 2021.

DAHSHAN, H., MEGAHED, A. M., & ABD-ELALL, A. M. M. Monitoring of pesticides water pollution- The Egyptian River Nile. **Journal of Environmental Health Science and Engineering**, 1–9, 2016.

EPA – Method 8270D – **Semivolatile Organic Compounds by Gas Chromatography Mass Spectrometry (GC/MS)** – Revision 4 – February 2007.

EPA - United States Environmental Protection Agency (2023). Disponível em: <https://iris.epa.gov/AtoZ/?list_type=alpha. > Acesso em: 29 out.2023.

FARTO, C.D., ATHAYDE JÚNIOR, G.B, SENA, R.F., & Rosenhaim, R. Contaminantes de preocupação emergente no Brasil na década de 2010-2019 – Parte I: ocorrência em diversos ambientes aquáticos. **Revista de Gestão da Água da América Latina**, v. 18, e6. 1-19, 2021.

Guidelines for Design and Sampling for Cyanobacterial Toxin and Taste-and-Odor Studies in Lakes and Reservoirs. U.S. Geological Survey, Reston, Virginia: USGS, 2008.

Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 23nd. Edition 2017. Método 5540 C.

ISO 11732(2005) Water quality — **Determination of ammonium nitrogen** — Method by flow analysis (CFA and FIA) and spectrometric detection.

ISO 14403-2 (2012) Water quality — **Determination of total cyanide and free cyanide using flow analysis (FIA and CFA)** — Part 2: Method using continuous flow analysis (CFA).

ISO 14402:1999. Water quality — **Determination of phenol index by flow analysis (FIA and CFA)**.

IARC – Disponível em: <<https://publications.iarc.fr/Book-And-Report-Series/Iarc-Monographs-On-The-Identification-Of-Carcinogenic-Hazards-To-Humans/Arsenic-Metals-Fibres-And-Dusts-2012>> 2012.

LAN, J., SUN, Y., & XIANG, X. Ecological risk assessment of PAHs in a Karst underground river system. **Polish Journal of Environmental Studies**, 29(1), 677–687, 2020.

MONTAGNER, C.C., VIDAL, C., ACAYABA, R. D. Contaminantes Emergentes em matrizes aquáticas do Brasil: Cenário Atual e Aspectos Analíticos, Ecotoxicológicos e Regulatórios. **Quim. Nova**, Vol. 40, No. 9, 1094-1110, 2017.

PRAJAPATI, D., et al. A critical review on emerging contaminants: origem, discernment and remedies. **Sustainable Water Resources Management**, 9:69, 1-11, 2023.

RAIS. **Risk Assessment Information System**. Disponível em: < https://rais.ornl.gov/cgi-bin/prg/RISK_search. > Acesso em 29 out. 2023.

RICHARDSON, S. D., & TERNES, T. A. Water Analysis: Emerging Contaminants and Current Issues. **Analytical Chemistry**, 90(1), 398–428, 2018.

SABINO, A. Y. et al. Uso de Métodos Estatísticos Robustos em Análise Ambiental. **Eng. Sanit.Ambient**. Edição Especial, p. 87–94, 2014.

SANTOS, V. S., et al. (2022). Impact of agricultural runoff and domestic sewage discharge on the spatial–temporal occurrence of emerging contaminants in an urban stream in São Paulo, Brazil. **Environmental Monitoring and Assessment**, 194(9), 2022.

SILVA SS et al. Estudo da contaminação da água superficial e subterrânea de um lixão desativado: Arroio Dourado–Foz do Iguaçu-PR. **Revista Tecnologia e Sociedade** 19:345-365, 2023.

TESSEME A.T. et al. Pollution potential of dumping sites on surface water quality in Ethiopia using leachate and comprehensive pollution indices. **Environmental Monitoring and Assessment** 194: 545, 2022.

SMWW. **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**, 23rd Edition. American Water Works Association: 2017.

UE, **Diretiva da União Europeia 2013/39/EU**. Diretiva 2013/39/UE do Parlamento Europeu e do Conselho 12 de agosto de 2013 que altera as Diretivas 2000/60/CE e 2008/105/CE no que respeita às substâncias prioritárias no domínio da política da água. *Jornal Oficial da União Europeia* L 226/1 a L 226/17.2013.

UE, **Diretiva da União Europeia 2020/2184**. Diretiva 2020/2184 do Parlamento Europeu e do Conselho de 16 de dezembro de 2020 relativa à qualidade da água destinada ao consumo humano (reformulação). *Jornal Oficial da União Europeia* L 435/1 a L 435/62. 2020.

U.S. EPA. **Method 300.0 Determination of Inorganic Anions by Ion Chromatography**. Washington, DC.1993.

U.S. EPA. “**Method 300.1: Determination of Inorganic Anions in Drinking Water by Ion Chromatography**,” Revision 1.0. Cincinnati, OH. 1997.

U.S. EPA. **Method 552.3 Determination of Haloacetic Acids and Dalapon in Drinking Water by liquid-liquid microextraction, derivatization, and gas chromatography with electron capture detection EPA 815-B-03-002**. Washington, DC.2003.

U.S. EPA. Method 8321B Solvent – **Extractable Nonvolatile Compounds by high-performance Liquid Chromatography/Thermospray/Mass Spectrometry (HPLC/TS/MS) or ultravioleta (UV) detection**. Washington, DC. 2007.

U.S. EPA. **Method 8270E (SW-846): Semivolatile Organic Compounds by Gas Chromatography/ Mass Spectrometry (GC/MS)**. Washington, DC. 2018.

USEPA United States Environmental Protection Agency. **Human Health Risk Assessment AMCO Chemical Superfund Site**. Draft Report, Washington, DC, USA. 2008.

USEPA United States Environmental Protection Agency. **Quantitative uncertainty analysis of Superfund residential risk pathway models for soil and groundwater: white paper**. Office of Health and Environmental, Washington, DC. 1996.

VERAS, T. B., et al. Analysis of the presence of anti-inflammatories drugs in surface water: A case study in Beberibe river - PE, Brazil. **Chemosphere**, 222, 961–969, 2019.

ZHANG, Y., et al. Spatial autocorrelation and temporal variation of contaminants of emerging concern in a typical urbanizing river. **Water Research**, 212(January), 118120, 2022.

4.6 MATERIAL SUPLEMENTAR

A Tabela 4-10S mostra a lista de parâmetros pesquisados, os limites de quantificação (LQ) das metodologias e a identificação do laboratório de realização das análises.

Tabela 4-10S– Lista de Parâmetros Avaliados, LQ e identificação do laboratório de realização do ensaio

Composto	Unidade	LQ	LAB.
3-hidroxicarbofurano ; Abamectina; acetamipride; acibenzolar-S-metílico; Aminocarbe ; amitraz; Benalaxil; bendiocarbe; benfuracarbe; Bitertanol ; boscalida; Bromuconazol; bupirimate; buprofezina; Carboxina; carfentrazone-etílica; cianazina; ciazofamida; cimoxanil; Ciprodinil; ciromazina; cletodim; clofentezina; clorantilanilprol; Bromacila; bromofós-etílico; bromofós-metílico ; cianofenós; Clorfluazurom; clorimurum etílico; Clormefós; clorobenzilato; Clortiofós; clotianidina; coumafós; cresoxim-metílico; Diclofluanida; diflubenzurom; Diniconazole; dinotefuran; epoxiconazol; Espirodiclofeno; espiromesifeno; etiofencarbe;Etiprole; Etoxazol; expiroxamina; Fenazaquin; fenbuconazol; fenehexamida; Fenobucarbe; fenpiroximate; Flonicamide; fluasifope-P-butílico; Flufenoxurom; fluquinconazol; formetanato-HCL; Imidacloprido; indoxacarbe; iprodiona; Isazofós; isazofós; isoxaflutol; mepronil; metamitrona; metconazol; monocrotofós; monuron; nitempiran; novaluron; oxadixil; oxamil; sulfometurom metílico; sulfotepe; sulprofós; tebufenozida; tebufenpirate; tebupirinfós; teflubenzurom; temefós; Fenoxicarbe; fenpropimorfe; Flusilazol; fosalona; Imazapir; neburon; nuarimol; penconazol; hexazinona; Fostiazato; furatiocarbe; heptenofós; hexaconazol; hexitiazoxi;iprovalicarbe;Linurom; lufenurom; malaoxona; metoxifenozida;metsulfurom; Pencicurom; paclobutrazol;Picoxistrobina; piraclostrobina;piridabem; Pirifenox; procloraz; pirimetanil; Piriproximifem; profam; promecarbe; propoxur; propamocarbe; prometrina; Quinalfós; quinoxifem; rotenona; Tetraclorvinfós; tetraconazol; tiabendazol; tiacloprido; tiobencarbe; trifloxistrobina; triflumizol; triflumurom; triticonazol; triazofós; triciclazol; Tionazim; tolclorfós-metílico; Tralkoxidim; triadimefom;Tolifluanida; vamidotona; triadimenol; zoxamida	$\mu\text{g L}^{-1}$	0,1	Agrosafety
aletrina; azinfós-etílico ; azinfós-metílico; cipermetrinas totais; Clorfenapir; clortalonil; deltametrina; Ciproconazol; Clomazona; clorfenvinfós; Cadusafós; carbofenotiona; carbossulfano; bentazona;dimetoato; Etiona; etofenproxi; Etoprofós; fenitrotiona; fenamifós; fenpropatrina; Flutriafol; Fosmete; fosfamidona; lambda-cialotrina; metalaxil-M; metidationa; metiocarbe; malationa; metribuzim; mevinfós; miclobutanil; oxifluorfem; pirazofós; piridafentiona; Pirimicarbe; pirimifós-etílico ; pirimifos-metílico; Propanil; propiconazol totais; protiofós;terbufós;tetradifona; vinclozolina	$\mu\text{g L}^{-1}$	0,05	Agrosafety
azoxistrobina; dialate totais;Diazinona; dimetomorfe; dissulfotom; Famoxadona; fenarimol; fentiona;Fludioxonil; forato;paraoxona-etílica	$\mu\text{g L}^{-1}$	0,5	Agrosafety
Bifentrina; bromopropilato; imazalil; tiofanato-metílico; triclorfom	$\mu\text{g L}^{-1}$	0,01	Agrosafety
butóxido de piperonila; cloroxuron;diflufenicam;Dodemorfe; espinetoram;fluazinam;fosfolam;metaflumizone; metoprene;paraoxona-metílica; mexacarbate;siduron;	$\mu\text{g L}^{-1}$	0,2	Agrosafety
demetom (O + S); demetom-S-metil sulfona; molinato; simazina	$\mu\text{g L}^{-1}$	0,02	Agrosafety

Clordano (isômeros); DDD (isômeros); DDE (isômeros); DDT (isômeros); Aldrin + Dieldrin; Clordano (cis e trans); Heptacloro e Heptacloro Epóxido	$\mu\text{g L}^{-1}$	0,002	Mérieux NutriSciences
Tebutiuron; 1,1,2,2-Tetracloroetano; Clorofila A; Bisfenol-A; Cafeína; Colesterol; Colestanol; Coprostanol; Diclofenaco de Sódio; Estrona; Ibuprofeno; Paracetamol; 2-Clorofenol; 2,4-Diclorofenol; 2,4,5-Triclorofenol; Difenconazol; Ametrina; Dietil Ftalato; 4-nonil fenol; 5-Alfa androstane; Acefato; Ometoato; Propargito; Tiametoxam; Alumínio; Clorofórmio; 1,2-Diclorobenzeno; Diclorometano; Etilbenzeno; Tetracloroetano; Tolueno; o-Xileno; 1,2,4-Triclorobenzeno; 1,3,5-Triclorobenzeno; 1,3-Diclorobenzeno; Aldicarb; Aldicarb Sulfona; Aldicarb Sulfóxido; Di(2-etilhexil)ftalato; Dibutilftalato; Diuron; Tebuconazol; Metamidofós; Parationa Metílica; Bromodiclorometano; Bromofórmio; Cis-1,3-Dicloropropeno; Dibromoclorometano; Trans-1,3-Dicloropropeno	$\mu\text{g L}^{-1}$	1	Mérieux NutriSciences
Fipronil; Terbufós	$\mu\text{g L}^{-1}$	0,05	Mérieux NutriSciences
AMPA; Fosfato (como P); Fósforo; Cloro Residual Total; Cloro Livre; Cromo Trivalente; Cromo Hexavalente; Cloraminas Totais; Cloro Residual Livre; Nitrito (como N)	mg L^{-1}	0,01	Mérieux NutriSciences
Clorotoluron; Isoproturon	$\mu\text{g L}^{-1}$	0,025	Mérieux NutriSciences
Sulfetos (como H ₂ S não dissociado)	mg L^{-1}	0,002	Mérieux NutriSciences
Fenóis Totais; Cianeto Livre; Bário; Berílio; Boro; Cianeto; Ferro; Lítio; Manganês, Níquel; Zinco; Alumínio Dissolvido; Ferro Dissolvido	mg L^{-1}	0,001	Mérieux NutriSciences
1,1,2-Tricloroetano; 1,2-Dicloropropano; Clorobenzeno; 1,2-Dicloroetano; 1,1-Dicloroetano; Trans-1,2-Dicloroetano; Tricloroetano; 1,1,1-Tricloroetano; 1,1-Dicloroetano; 1,4-Diclorobenzeno	$\mu\text{g L}^{-1}$	0,3	Mérieux NutriSciences
2,4,5-TP; HCH Alfa; HCH Beta; HCH Delta; Endrin Aldeído; Endrin Ketone; 2,4,5-T; Isodrin; Carbaril; Clorpirifós; Parationa Etílica; Alaclor; Atrazina; 2,4-D; Malationa; Metolacloro; Pentaclorofenol; Simazina; Trifluralina; Hexaclorobenzeno; Bentazona; Carbofuran; Molinato; Pendimetalina; Propanil; Bromato; Clorotalonil	$\mu\text{g L}^{-1}$	0,005	Mérieux NutriSciences
Acenafteno; Acenaftileno; Demeton (Demeton-O e Demeton-S); 2,4-D + 2,4,5-T; Fluoranteno; Fluoreno; Pireno; Antraceno; Benzo(g,h,i)perileno; Fenantreno; Naftaleno	$\mu\text{g L}^{-1}$	0,01	Mérieux NutriSciences
Gution (Azinfós Metil)	$\mu\text{g L}^{-1}$	0,004	Mérieux NutriSciences
DBO	mg L^{-1}	2,2	Mérieux NutriSciences
DQO; Dureza Total	mg L^{-1}	5	Mérieux NutriSciences
Contagem de Cianobactérias	cel/mL	3	Mérieux NutriSciences
Fósforo Total	$\mu\text{g L}^{-1}$	10	Mérieux NutriSciences
Estigmasterol; Estradiol; Norgestrel; Progesterona; Tiram	$\mu\text{g L}^{-1}$	5	Mérieux NutriSciences
3-Clorofenol; 2,3-Diclorofenol; 2,5-Diclorofenol; 2,6-Diclorofenol; 2,3,4-Triclorofenol; 2,3,5-Triclorofenol; 2,3,6-Triclorofenol; Cromo Total; Benzeno; Cloreto de Vinila; Tetracloro de Carbono;	$\mu\text{g L}^{-1}$	0,5	Mérieux NutriSciences

Tetraclorobenzenos	$\mu\text{g L}^{-1}$	0,015	Mérieux NutriSciences
Coliformes Termotolerantes (E. coli)	P/A 100m L	1	Mérieux NutriSciences
Coliformes Totais	P/A 100m L	100	Mérieux NutriSciences
Protioconazol ; m,p-Xilenos; Carbendazim + Benomil	$\mu\text{g L}^{-1}$	2	Mérieux NutriSciences
Antimônio; Arsênio, Chumbo, Cobalto; Cromo; Molibdênio, Prata, Selênio, Urânio e Vanádio	mg L^{-1}	0,0005	Mérieux NutriSciences
Cloreto; Sulfato	mg L^{-1}	0,5	Mérieux NutriSciences
Cobre e Cobre Dissolvido	mg L^{-1}	0,0002 5	Mérieux NutriSciences
Fluoreto	mg L^{-1}	0,05	Mérieux NutriSciences
Mercúrio	mg L^{-1}	0,0001	Mérieux NutriSciences
Sódio; Amônia (como N); Nitrato (como N)	mg L^{-1}	0,1	Mérieux NutriSciences
Sólidos Dissolvidos Totais	mg L^{-1}	10	Mérieux NutriSciences
Acrilamida; Profenofós (P888); Microcistinas	$\mu\text{g L}^{-1}$	0,1	Mérieux NutriSciences
PCB 44; PCB 66; PCB 87; PCB 105 ; PCB 28; PCB 52; PCB 101; PCB 118; PCB 153; PCB 180 ; PCB 114 e PCB 170; PCB's - Bifenilas Policloradas; Dodecacloropentacilodecano; Benzo(a)antraceno; Benzo(a)pireno; Benzo(b)fluoranteno; Benzo(k)fluoranteno; Criseno; Dibenzo(a,h)antraceno; Endrin; Aldrin; Dieldrin; Indeno(1,2,3,cd)pireno; Cis Clordano (Alfa Clordano); Trans Clordano (Gama Clordano); Lindano (g-HCH); Metoxicloro; Heptacloro Epóxido; Heptacloro; Endossulfan - ALFA; Endossulfan - BETA; Endossulfan Sulfato; p,p'-DDT ; p,p'-DDE; p,p'-DDD; p,p'-DDT + p,p'-DDD + p,p'-DDE	$\mu\text{g L}^{-1}$	0,001	Mérieux NutriSciences
PCB 138 + PCB 158	$\mu\text{g L}^{-1}$	0,002	Mérieux NutriSciences
1,2-Dicloroeteno (cis+trans)	$\mu\text{g L}^{-1}$	1,2	Mérieux NutriSciences
Triclorobenzenos; Aldicarb + Aldicarb Sulfona + Aldicarb Sulfóxido	$\mu\text{g L}^{-1}$	3	Mérieux NutriSciences
Glifosato + AMPA	mg L^{-1}	0,015	Mérieux NutriSciences
PCB's (soma 7/lista holandesa)	$\mu\text{g L}^{-1}$	0,007	Mérieux NutriSciences
Ácidos Haloacéticos Totais (9 compostos)	mg L^{-1}	0,036	Mérieux NutriSciences
Trihalometanos Totais	mg L^{-1}	0,004	Mérieux NutriSciences
Cor Aparente	CU	25	Mérieux NutriSciences
Turbidez	NTU	0,1	Mérieux NutriSciences
Contagem Padrão de Bactérias Heterotróficas	UFC/m L	1,00 x 1002	Mérieux NutriSciences

Surfactantes (como LAS)	mg L ⁻¹	0,2	Mérieux NutriSciences
pH (a 25°C) em Laboratório	---	2 a 13	Mérieux NutriSciences

Fonte: AUTORA 2023

A Tabela 4-11S mostra as metodologias adotadas pelos laboratórios onde foram realizadas as análises.

Tabela 4-11S– Metodologias Analíticas adotadas para detecção e quantificação dos compostos.

COMPOSTO	LAB.	METODOLOGIA
3-hidroxicarbofurano ; Abamectina; acetamipride; acibenzolar-S-metílico; Aminocarbe ; amitraz;azinfós-etílico ; azinfós-metílico;azoxistrobina;Benalaxil; bendiocarbe; benfuracarbe; Bitertanol ; boscalida; Bromuconazol; bupirimate; buprofezina; Carboxina; carfentrazona-etílica; cianazina; ciazofamida; cimoxanil; Ciprodinil; ciromazina; cletodim; clofentezina; clorantraniliprol;Ciproconazol; Clomazona; clorfenvinfós; Cadusafós; carbofenotiona; carbossulfano; bentazona;Clorfluazurom; clorimurum etílico;cloroxuron;Clortiofós; clotianidina; coumafós; cresoxim-metílico; Diclofluanida; diflubenzurom;demetom (O + S); demetom-S-metil sulfona;Diazinona; dimetomorfe;dimetoato;Diniconazole; dinotefuran;dissulfotom;Dodemorfe; espinetoram;epoxiconazol;Espirodiclofeno; espiromesifeno; etiofencarbe;Etiona; etofenproxi;Etiprole; Etoxazol; expiroxamina;Etoprofós; fenitrotiona;Famoxadona; fenarimol;Fenazaquin; fenbuconazol; fenehexamida; Fenobucarbe; fenpiroximate; Flonicamide; fluasifope-P-butílico; Flufenoxurom; fluquinconazol; formetanato-HCL; Imidacloprido; indoxacarbe; iprodiona; Isazofós; isazofós; isoxaflutol; mepronil; metamitrona; metconazol; monocrotofós; monuron; nitempiran; novaluron; oxadixil; oxamil; sulfometurom metílico; sulfotepe; sulprofós; tebufenozida; tebufenpirade; tebupirinfós; teflubenzurom; temefos;fenpropatrina;fentiona;fluazinam;Fludioxonil; forato;Flutriafol; Fosmete;Fostiazato; furatiocarbe; heptenofós; hexaconazol; hexitiazoxi;imazalil;lambda-cialotrina;Linurom; lufenurom; malaoxona; metoxifenozida;metaflumizone;metalaxil-M; metidationa; metiocarbe; malationa;metoprene;metribuzim;mevinfós;miclobutanil;molinat o;oxifluorfem;paraoxona-etílica;paraoxona-metílica; mexacarbate;Pencicurorom; paclobutrazol;Picoxistrobina; piraclostrobina;pirazofós;pirimetanil;Pirimicarbe; pirimifós-etílico ; pirimifos-metílico;Piriproximifem; profam; promecarbe; propoxur; propamocarbe;Propanil; propiconazol totais; protiofós;Quinalfós; quinoxifem; rotenona;siduron;simazina;terbufós; Tetraclorvinfós; tetraconazol; tiabendazol; tiacloprido; tiobencarbe; trifloxistrobina; triflumizol; triflumurorom; triticonazol; triazofós; triciclazol;tiofanato-metílico;Tionazim; tolclófós-metílico; Tralkoxidim; triadimefom;triclorfom;vinclozolina;zoxamida;	Agrosafety	EPA 8321B Rev2:2007

aletrina;Bifentrina; bromopropilato;Bromacila; bromofós-etílico; bromofós-metílico ; cianofenós;butóxido de piperonila;cipermetrinas totais; Clorfenapir; clorotalonil; deltametrina;Clormefós; clorobenzilato;dialate totais;diflufenicam;fenamifós;Fenoxicarbe; fenpropimorfe; Flusilazol; fosalona; Imazapir; neburon; nuarimol; penconazol; hexazinona;fosfamidona;fosfolam;iprovalicarbe;metsulfurom;pir idabem;piridafentiona;Pirifenox; procloraz;prometrina;tetradifona;Tolifluanida; vamidotona;triadimenol;	Agrosafety	EPA 8270E Rev5:2018
Surfactantes:	Mérieux NutriSciences	SMWW, 23ª Edição, 2017, Método 5540 C.
Cor Aparente:	Mérieux NutriSciences	SMWW, 23ª Edição, 2017 - Método 2120 B
Série de Sólidos Dissolvidos:	Mérieux NutriSciences	SMWW, 23ª Edição, 2017 - Métodos 2540 C e E
Turbidez:	Mérieux NutriSciences	SMWW, 23ª Edição, 2017 - Método 2130 B
DQO:	Mérieux NutriSciences	SMWW, 23ª Edição, 2017 - Método 5220 D
DBO:	Mérieux NutriSciences	SMWW, 23ª Edição, 2017 - Método 5210 B
pH:	Mérieux NutriSciences	SMWW, 23ª Edição, 2017 - Método 4500H+ B
Coliformes:	Mérieux NutriSciences	SMWW, 23ª Edição, 2017 - Método 9223 B
Contagem de Bactérias Heterotróficas:	Mérieux NutriSciences	SMWW, 23ª Edição, 2017 - Método 9215 A e B
Fosfato:	Mérieux NutriSciences	SMWW, 23ª Edição, 2017 - Método 4500 P E
Nitrito:	Mérieux NutriSciences	SMWW, 23ª Edição, 2017 - Método 4500 NO ₂ - B
Contagem de Cianobactérias:	Mérieux NutriSciences	SMWW, 23ª Edição, 2017 - Método 10200
Cianeto Livre:	Mérieux NutriSciences	ASTM D 7237-15a
Cromo Trivalente:	Mérieux NutriSciences	SMWW, 23ª Edição, 2017, Método 3500 Cr - B
Microcistina:	Mérieux NutriSciences	U.S. Geological Survey, 2008
Interferentes Endócrinos:	Mérieux NutriSciences	EPA, 2007 - Method 8270D
Clorotoluron, Isoproturon e Terbutilazina:	Mérieux NutriSciences	Extraction of Triazines and Urones from Water using C18 Polar Plus, J T Baker, Application EN 509
Clorofila:	Mérieux NutriSciences	SMWW, 23ª Edição, 2017, Método 10200 H

Fluoreto:	Mérieux NutriSciences	SMWW, 23ª Edição, 2017 - Método 4500 F - C
Índice de Fenóis:	Mérieux NutriSciences	ISO 14402: 1999
Sulfeto:	Mérieux NutriSciences	SMWW, 23ª Edição, 2017, Método 4500 S- 2 H
Cianeto Total:	Mérieux NutriSciences	ISO 14403-2: 2012
Ânions:	Mérieux NutriSciences	EPA 300.0: 1993, 300.1: 1999, POP PA 032
Nitrogênio Amoniacal:	Mérieux NutriSciences	ISO 11732: 2005
VOC:	Mérieux NutriSciences	Determinação: EPA 8260 D: 2018 / Preparo: EPA 5021A: 2014
Cromo Hexavalente:	Mérieux NutriSciences	SMWW, 23ª Edição, 2017 - Método 3500Cr B SVOC por LC/MSMS: EPA 538: 2009 / POP PA 188
Nitrato:	Mérieux NutriSciences	SMWW, 23ª Edição, 2017 - Método 4500
NO3 F SVOC:	Mérieux NutriSciences	Determinação: EPA 8270 E:2018 / Preparo: EPA 3510 C:1996, 3535 A:2007
SVOC:	Mérieux NutriSciences	Determinação: EPA 8270 E:2018, / Preparo: EPA 3510 C:1996, 3535 A:2007
HAAs:	Mérieux NutriSciences	EPA 552.3:2003
Metais Dissolvidos (ICP-MS):	Mérieux NutriSciences	Det.: SMWW, 23ª Edição, 2017, Método 3125 B / ; Preparo: SMWW, 23ª Edição, 2017, Método 3030 E, EPA 3010 A: 1992 e EPA 3005: 1992
Metais Totais (ICP-MS):	Mérieux NutriSciences	Det.: SMWW, 23ª Edição, 2017, Método 3125 B / Preparo: SMWW, 23ª Edição, 2017, Método 3030 E, EPA 3010 A: 1992 e EPA 3005: 1992 /
Dureza Total:	Mérieux NutriSciences	SMWW, 23ª Edição, 2017, Método 2340B

Fonte: AUTORA 2023

As Tabelas 4-12S, 4-13S, 4-14S e 4-15S mostram as cargas fatoriais das variáveis nos pontos amostrados.

Tabela 4-12S- Cargas fatoriais das Variáveis em P1

	PC 1	PC 2	PC 3	PC 4	PC 5	PC 6
Nitrato (como N)	10,74	17,35	-0,99	0,14	0,19	-1,41E-06
Nitrito (como N)	-0,99	0,71	0,27	-0,21	-18,03	-3,72E-06
Cianeto	0,05	-15	1	-12	-0,59484	-4,94E-06
Cloreto	-12,96	-11,32	11,70	0,42	-0,40	-5,19E-06
Cloro Livre	1,44	10,46	12,74	-0,06	0,54	6,27E-06
Cl Residual Livre	1,44	10,46	12,74	-0,06	0,54	6,27E-06
Cl Residual Total	0,92	1,61	11,39	-0,40	0,38	-5,82E-07
Cu Dissolvido	0,67	14,09	-0,89	0,11	-13,90	-5,82E-06
Fe Dissolvido	-17,44	0,78	-0,24	-0,98	0,39	8,38E-06
Ba	-0,67	0,16	-19,86	-0,61	0,57	4,02E-06
Bo	-12,93	-0,28	-0,85	0,75	13,12	-5,26E-06
Cu	0,30	0,92	-1,67	0,44	-11,06	2,33E-06
Fe	-14,41	-0,07	0,37	15,28	-0,09	1,51E-06
Mn	-13,31	-0,20	0,43	16,05	-0,07	5,59E-06
Zn	-0,52	-0,58	0,96	-17,17	-0,75	7,21E-06
Co	-18,35	0,60	-0,27	0,89	-0,14	1,36E-06
Al Dissolvido	20,18	-0,92	-0,15	0,48	-0,36	1,35E-06
P Total	-15,40	-13,62	-0,02	-0,72	0,33	-2,17E-06
Li	-0,17	14,82	-0,34	-1,02	1,29	-7,00E-06
Al	20,18	-0,92	-0,15	0,48	-0,36	1,35E-06
Na	18,98	-0,62	0,63	0,67	0,57	-4,94E-06
Dureza Total	0,44	-16,17	0,19	13,85	0,41	8,99E-08
P	-15,40	-13,62	-0,02	-0,72	0,33	-2,17E-06
Atrazina	-0,62	18,86	0,90	0,06	0,04	-5,85E-07
Dibromofluorometano	1,31	-14,40	-10,19	-0,64	0,39	6,52E-07
p-Bromofluorbenzeno	1,43	-14,00	-10,12	-0,59	-0,21	1,83E-06
Autovalores	171,23	136,96	0,84	0,73	0,53	2,05E-15
Variância (%)	33,01	26,40	16,22	14,13	10,25	3,95E-14

Legenda: Os dados em negritos foram os que apresentaram cargas fatoriais mais significativas.

Fonte: AUTORA, 2023

Tabela 4-13S - Cargas fatoriais das Variáveis em P2

	PC 1	PC 2	PC 3	PC 4	PC 5	PC 6
Nitrato (como N)	0,59	-1,08	-0,94	12,59	-0,02	-4,49E-09
Nitrito (como N)	0,92	0,62	-0,69	20,18	0,62	4,74E-06
Sulfato	15,02	0,14	-0,40	18,21	0,66	-3,63E-06
Fluoreto	-0,49	0,07	22,87	11,33	0,42	2,90E-06
Cloreto	0,80	-0,99	-0,48	0,08	11,54	6,82E-06
Cloro Livre	-0,78	14,86	-10,90	0,50	0,43	-2,03E-06
Fenóis Totais	-10,38	-0,26	-0,65	-0,84	0,06	4,54E-07
Cloro Residual Livre	-0,78	14,86	-10,90	0,50	0,43	-2,03E-06
Cloraminas Totais	-0,95	0,67	-0,25	0,26	-19,06	7,87E-06
Fosfato (como P)	-0,79	0,20	-0,93	-0,05	11,28	-9,49E-07
Cl Residual Total	-10,29	14,02	-10,82	0,43	-0,25	-1,24E-06
Amônia (como N)	-0,49	0,07	22,87	11,33	0,42	2,90E-06
Cu Dissolvido	12,96	0,26	-0,42	-13,23	0,25	-2,19E-06
CrTotal	-12,69	-0,76	0,62	-0,44	0,52	-9,10E-06
Fe Dissolvido	0,64	-13,60	0,23	-0,37	-12,18	-3,98E-06
Ar	0,92	-13,50	0,13	-0,68	0,23	7,27E-06
Ba	-16,75	0,22	-0,41	-0,24	-0,21	-4,07E-06
Bo	-11,92	0,43	0,89	0,77	-17,77	-1,62E-07
Cu	10,47	13,35	0,48	-14,01	0,34	-5,03E-07
Fe	-1,68	-0,50	0,69	0,03	0,20	3,09E-06
Mn	-16,51	-0,58	0,24	-0,09	-0,22	-4,03E-06
V	-0,92	-0,90	0,15	-0,67	0,58	-8,51E-06
Zn	-13,44	0,16	-0,68	-0,61	-0,32	4,48E-06
Cr	-12,69	-0,76	0,62	-0,44	0,52	-9,10E-06
Co	-15,82	0,86	-0,54	-0,22	-0,20	7,47E-07
Al Dissolvido	12,36	-13,24	-0,40	-0,07	-0,52	3,95E-06
P Total	-0,15	-17,59	0,35	0,23	0,05	-8,99E-08
Lítio	0,92	-13,50	0,13	-0,68	0,23	7,27E-06
Al	12,36	-13,24	-0,40	-0,07	-0,52	3,95E-06
Na	-1,57	0,73	-0,56	-0,29	-0,04	-6,17E-07
Dureza Total	11,95	-0,78	-0,86	-0,59	0,02	-3,51E-07
P	-0,15	-17,59	0,35	0,23	0,05	-8,99E-08
Naftaleno	12,92	20,01	0,92	-0,65	0,14	1,86E-07
Atrazina	12,92	20,01	0,92	-0,65	0,14	1,86E-07
Simazina	12,92	20,01	0,92	-0,65	0,14	1,86E-07
Dibromofluorometano	2,26	0,05	-0,36	0,50	-0,70	-1,09E-05
p-Bromofluorbenzeno	23,36	0,63	-0,02	0,14	-0,83	-7,80E-06
Autovalores	152,84	121,20	0,69	0,60	0,44	2,50E-14
Variância (%)	34,15	27,08	15,49	13,52	9,76	5,58E-14

Legenda: Os dados em negritos foram os que apresentaram cargas fatoriais mais significativas.

Fonte: AUTORA, 2023

Tabela 4-14S - Cargas fatoriais das Variáveis em P3

	PC 1	PC 2	PC 3	PC 4	PC 5	PC 6
Nitrato (N)	0,49	-0,33	0,98	0,53	14,88	-6,57E-10
Nitrito (N)	0,90	0,91	-0,56	20,87	-0,34	1,95E-06
Sulfato	0,14	-0,51	-1,42	-0,62	0,46	2,21E-07
Cianeto	10,64	22,02	-0,09	0,77	-0,25	3,48E-07
Cloreto	-0,76	-0,06	-15,04	0,35	-14,48	5,09E-08
Clorofila A	1,35	-13,88	-0,50	0,21	-11,86	1,72E-07
Cl Residual Livre	0,30	-0,92	20,14	0,48	0,17	5,81E-06
Cloraminas Totais	0,60	2,06	0,63	-0,94	-0,35	7,30E-06
Fosfato (P)	0,14	0,79	-12,53	0,77	0,97	-2,38E-06
Cl Residual Total	1,34	1,42	11,16	-10,19	-0,46	-4,76E-07
Cu Dissolvido	-10,26	0,48	-0,88	-0,83	0,50	1,84E-06
Cr Total	-14,88	-0,78	-0,51	-0,28	-0,05	-2,43E-06
Fe Dissolvido	-0,71	-10,32	11,97	-0,22	0,68	4,34E-06
Ba	-16,37	-0,69	-0,24	0,88	-0,24	-1,26E-06
Bo	0,10	20,55	0,94	-0,86	-0,36	-5,17E-06
Cu	-12,52	0,60	-0,94	-0,72	0,13	1,62E-06
Fe	-18,84	-0,36	0,68	0,04	-0,65	-1,14E-07
Mn	-0,21	-17,53	11,33	0,06	-0,50	2,24E-07
Va	-12,62	0,76	-0,65	-0,75	0,39	1,32E-06
Zn	12,10	-15,01	0,30	-0,50	-11,22	-2,64E-06
Cr	-14,88	-0,78	-0,51	-0,28	-0,05	-2,43E-06
Al Dissolvido	0,96	-12,06	-0,53	-0,23	0,73	1,03E-06
P Total	-14,02	11,10	0,88	0,71	0,52	6,57E-07
Al	0,96	-12,06	-0,53	-0,23	0,73	1,03E-06
Na	0,92	-1,73	0,41	-0,13	0,16	6,91E-07
P	-17,47	10,33	0,80	0,69	-0,29	-3,08E-06
Dibromofluorometano	22,20	0,29	-0,43	-0,01	0,16	-1,32E-06
p-Bromofluorbenzeno	21,66	0,52	-0,51	0,04	0,19	-1,57E-06
Autovalores	152,12	140,13	0,83	0,49	0,44	9,99E-15
Variância (%)	32,44	29,88	17,74	10,55	9,40	2,13E-14

Legenda: Os dados em negritos foram os que apresentaram cargas fatoriais mais significativas.

Fonte: AUTORA, 2023

Tabela 4-15S- Cargas fatoriais das Variáveis em P4

	PC 1	PC 2	PC 3	PC 4	PC 5	PC 6
Nitrato (como N)	-0,33	-18,60	16,91	0,39	-0,34	6,03E-07
Sulfato	-16,63	-14,47	0,75	0,03	-0,08	5,14E-06
Cianeto	0,28	1,00	-0,07	-0,55	-0,01	3,71E-06
Cloreto	0,58	0,93	-0,14	0,53	-0,80	-1,39E-07
Cl Livre	17,64	-14,43	-0,57	0,25	0,26	-3,45E-07
Fenóis Totais	0,13	0,76	-15,10	1,00	0,65	5,35E-06
Cl Residual Livre	-0,20	-22,82	-0,40	0,42	-0,52	-2,98E-06
Cloraminas Totais	0,30	0,96	-0,28	-0,22	-0,41	-5,19E-07
Fosfato (P)	10,40	1,03	-0,20	17,78	0,18	4,05E-06
Cl Residual Total	0,68	-0,25	-0,40	-0,50	-0,83	9,76E-07
Cu Dissolvido	13,22	-0,76	-0,43	-0,42	-0,44	7,69E-07
Cr Total	-15,62	-0,18	-0,82	-0,08	0,07	-7,90E-06
Fe Dissolvido	-0,28	13,49	0,80	-0,11	0,40	-1,49E-06
Ba	-0,54	-0,86	-14,56	-0,46	0,77	-3,53E-06
Bo	0,12	0,70	-0,53	-0,69	0,00	-3,98E-06
Cu	0,82	-0,71	-0,68	-0,27	-0,83	9,41E-07
Fe	-19,46	-0,49	-0,56	0,37	0,17	-1,60E-07
Mg	-14,22	0,03	0,71	-0,72	0,64	4,97E-07
Ni	0,42	12,47	0,75	0,43	-0,39	-9,96E-10
Vn	-13,37	0,00	-0,54	-0,21	-0,38	5,91E-07
Zn	0,13	0,78	-0,80	-0,61	0,71	-5,80E-07
Cr	-15,77	-0,20	-0,81	-0,07	0,07	4,36E-06
Co	-0,90	0,58	12,74	-0,46	0,25	3,92E-06
Al Dissolvido	0,69	0,60	-0,03	-0,60	-0,37	4,21E-06
P Total	-15,89	0,60	0,75	0,61	-0,19	-1,20E-07
Al	0,69	0,60	-0,03	-0,60	-0,37	4,21E-06
Na	13,78	10,50	-0,14	0,41	0,25	-2,29E-06
P	-15,89	0,60	0,75	0,61	-0,19	-1,20E-07
Atrazina	15,26	-2,16	0,35	0,37	0,77	-3,74E-07
Dibromofluorometano	14,46	0,20	13,45	-0,23	0,34	3,15E-06
p-Bromofluorbenzeno	16,15	-0,37	12,14	-0,41	0,62	-4,58E-06
Autovalores	131,19	105,43	0,67	0,33	0,23	1,34E-14
Variância (%)	36,53	29,36	18,56	9,18	6,37	3,72E-14

Legenda: Os dados em negritos foram os que apresentaram cargas fatoriais mais significativas.

Fonte: AUTORA, 2023

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

O trabalho traz como sua principal conclusão que a presença do lixão desativado na paisagem não foi determinante na distribuição dos poluentes na água no Arroio Dourado ao contrário da atividade agrícola que é predominante em sua bacia hidrográfica. Destaca-se que o tempo transcorrido entre a inativação do lixão e o estudo realizado - aproximadamente 30 anos - pode ter contribuído para esse fato.

Com relação ao monitoramento do Arroio Dourado os meses sugeridos para amostragem foram: fevereiro, maio, julho, setembro e novembro ($p=0,8971$). Os íons nitrato e fosfato superaram os valores permitidos pelas legislações brasileira e estrangeira para águas superficiais, e o glifosato e AMPA o da legislação europeia. As correlações mostram relações entre poluentes originados por agrotóxicos e fertilizantes.

O aplicativo desenvolvido – AQUA -, os ensaios colorimétricos miniaturizados e a caixa para aquisição de imagens permitiram a determinação de amônia, nitrito, ferro e ortofosfato em rios urbanos. O uso do aplicativo AQUA com os ensaios miniaturizados permitiu uma diferenciação espacial, quanto aos maiores valores de amônia, ortofosfato e nitrito em rios urbanos incluindo o Arroio Dourado. Destaca-se a limitação nos limites de detecção e quantificação que para alguns compostos inviabilizou a análise segundo a classificação rios Classe 3 da Resolução CONAMA nº 357. Entretanto, a ferramenta desenvolvida foi capaz de demonstrar quais rios estavam mais poluídos perante os compostos monitorados. O mapa georreferenciado obtido é um indicativo de poluição que pode ser utilizado para construir um cenário comunitário e monitorar rios urbanos em tempo real.

Com relação ao monitoramento realizado com 492 parâmetros foram encontrados alumínio, ferro, níquel, manganês e selênio além de coliformes termotolerantes em desconformidade com as legislações analisadas - brasileira e europeia. Somente o selênio apresentou HQ maior que 1. O HI também apresentou valor maior que 1 devido a maior concentração de selênio. Os resultados de ELCR foram inferiores os riscos de câncer para atrazina e chumbo e superior para o Arsênio. Não foram detectados compostos emergentes como fármacos nas amostras e detectados atrazina, simazina e ciproconazol, todos de origem agrícola além hidrocarbonetos policíclicos aromáticos em baixas concentrações.

Considerando os Objetivos de Desenvolvimento Sustentável (ODS), em especial o ODS 6 – Água potável e Saneamento - este trabalho prestou importante contribuição ao monitorar o Arroio Dourado, trazendo uma resposta a sociedade quanto a qualidade de sua

água. É relevante também a ferramenta para monitoramento participativo de qualidade de água desenvolvida. A mesma pode ser utilizada por escolas, comunidades ribeirinhas e entusiastas em geral, de forma barata, de fácil manuseio, despertando um tato científico e levando maior conhecimento quanto à qualidade d'água local em conformidade com a ODS 6 que instrui a apoiar e fortalecer a participação das comunidades locais, para melhorar a gestão da água e do saneamento.

O trabalho abre espaço para melhorias futuras na ferramenta móvel para monitoramento participativo desenvolvida com incorporação de outros compostos de interesse detectáveis por técnicas colorimétricas no aplicativo AQUA, aprimoramento da caixa de aquisição de imagens, desenvolvimento de local para armazenamento de base de dados entre outras melhorias possíveis.