



**INSTITUTO
FEDERAL**

Ceará

**INSTITUTO FEDERAL DE EDUCAÇÃO, CIÊNCIA E TECNOLOGIA DO
CEARÁ
IFCE *CAMPUS* FORTALEZA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM TECNOLOGIA E GESTÃO
AMBIENTAL
MESTRADO ACADÊMICO EM TECNOLOGIA E GESTÃO AMBIENTAL**

SÂMARA KERSIA MELO SALES

**AVALIAÇÃO DO USO DE CONTAMINANTES EMERGENTES COMO
INDICADORES ESPECÍFICOS DA ATIVIDADE ANTRÓPICA NA REDE DE
DRENAGEM DO MUNICÍPIO DE FORTALEZA-CE.**

FORTALEZA

2020

SÂMARA KERSIA MELO SALES

AVALIAÇÃO DO USO DE CONTAMINANTES EMERGENTES COMO
INDICADORES ESPECÍFICOS DA ATIVIDADE ANTRÓPICA NA REDE DE
DRENAGEM DO MUNICÍPIO DE FORTALEZA-CE.

Dissertação apresentada à coordenação do Programa de Pós-Graduação em Tecnologia e Gestão Ambiental do Departamento da Área de Química e Meio Ambiente do Instituto Federal do Ceará – *Campus* Fortaleza como requisito parcial para obtenção do título de Mestra em Tecnologia e Gestão Ambiental.

Orientador: Prof. Dr. Hugo Leonardo de Brito Buarque

Co-orientadora: Prof. Dra. Patricia Marques Carneiro Buarque.

FORTALEZA

2020

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
Instituto Federal do Ceará - IFCE
Sistema de Bibliotecas - SIBI

Ficha catalográfica elaborada pelo SIBI/IFCE, com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

SALES, SÂMARA KERSIA MELO.

AVALIAÇÃO DO USO DE CONTAMINANTES EMERGENTES COMO INDICADORES
ESPECÍFICOS DA ATIVIDADE ANTRÓPICA NA REDE DE DRENAGEM DO MUNICÍPIO DE
FORTALEZA-CE. / SÂMARA KERSIA MELO SALES. - 2020.

98 f. : il. color.

Dissertação (Mestrado) - Instituto Federal do Ceará, Mestrado em Tecnologia e Gestão Ambiental,
Campus Fortaleza, 2020.

Orientação: Prof. Dr. Hugo Leonardo de Brito Buarque.

Coorientação: Prof. Dr. Patricia Marques Carneiro Buarque .

1. Contaminantes emergentes . 2. Sistema de drenagem. 3. Esgotos domésticos. I. Título.

CDD 628

SÂMARA KERSIA MELO SALES

AVALIAÇÃO DO USO DE CONTAMINANTES EMERGENTES COMO
INDICADORES ESPECÍFICOS DA ATIVIDADE ANTRÓPICA NA REDE DE
DRENAGEM DO MUNICÍPIO DE FORTALEZA-CE.

Dissertação apresentada à coordenação
do Programa de Pós-Graduação em
Tecnologia e Gestão Ambiental do
Departamento de Química e Meio
Ambiente do Instituto Federal do Ceará
– *Campus* Fortaleza, como requisito
parcial para obtenção do título de mestre
em Tecnologia e Gestão Ambiental.

Aprovada em: ____/____/____

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Hugo Leonardo de Brito Buarque (Orientador)
Instituto Federal de educação, ciência e tecnologia do Ceará (IFCE)

Prof. Dra. Patricia Marques Carneiro Buarque (Co-orientadora)
Instituto Federal de educação, ciência e tecnologia do Ceará (IFCE)

Prof. Dra. Rita Mickaela Barros Andrade
Instituto Federal de educação, ciência e tecnologia do Ceará (IFCE)

Prof. Dra. Carla Bastos Vidal
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Aos meus avós Zuleide e Manoel (*in
memoriam*) por acreditarem no poder
transformador da educação.

RESUMO

O modelo de desenvolvimento urbano adotado em grande parte das metrópoles brasileiras tem agravado os impactos relativos aos recursos hídricos criando condições ambientais impróprias para seus usos. O sistema de drenagem pluvial, utilizado de forma inadequada, atua como um potencializador da carga poluidora afluyente à esses ecossistemas contribuindo para degradação da sua qualidade e aumentando os riscos para saúde pública. Considerando esse cenário, o objetivo deste estudo foi avaliar o uso de contaminantes emergentes (CEs) como indicadores da atividade antrópica na rede de drenagem do município de Fortaleza. As amostragens foram realizadas nas áreas de drenagem dos riachos Jacarecanga e Seis Companheiros, ambos pertencentes a Bacia da Vertente Marítima. Parâmetros convencionais (DBO, DQO, fósforo total, amônia, nitrato e coliformes termotolerantes) utilizados no monitoramento da qualidade de ecossistemas aquáticos foram quantificados para serem correlacionados com os CEs selecionados (cafeína, etinilestradiol e diclofenaco). As amostras apresentaram características de águas residuárias, se distanciando do padrão para águas superficiais, sugerindo que há aporte de esgotos domésticos na rede de drenagem. As concentrações de DBO e fósforo total ultrapassaram em todas as amostragens os valores máximos estabelecidos pela resolução 357/05 do CONAMA. A amônia e o nitrato apresentaram resultados acima dos estipulados em 80% das campanhas. Já coliformes termotolerantes permaneceram com resultados insatisfatórios para recreação de contato primário durante todo período de amostragem. Dentre os CEs avaliados, a cafeína foi o que demonstrou maiores correlações com os parâmetros analisados, além de estar fortemente associada a amônia e, em determinadas condições aos coliformes termotolerante e fósforo total. Estes resultados sugerem que a cafeína pode ser utilizada como indicador da contaminação recente por esgotos domésticos.

Palavras-chave: Contaminantes emergentes. Sistema de drenagem. Esgotos domésticos.

ABSTRACT

The urban development model adopted in most Brazilian metropolises has aggravated the impacts related to water resources, creating unfavorable environmental conditions for their uses. The rainwater drainage system, used inappropriately, acts as an enhancer of the polluting load affluent to these ecosystems, contributing to the degradation of its quality and increasing the risks to public health. Considering this scenario, the objective of this study was to evaluate the use of emerging contaminants (ECs) as indicators of anthropic activity in the drainage network in the municipality of Fortaleza. Sampling was carried out in the drainage areas of the Jacarecanga and Seis Companheiros streams, both belonging to the Vertente Marítima Basin. Conventional parameters (BOD, COD, total phosphorus, ammonia, nitrate and thermotolerant coliforms) used to monitor the quality of aquatic ecosystems were quantified to be correlated with the selected ECs (caffeine, ethinyl estradiol and diclofenac). The samples showed characteristics of wastewater, moving away from the standard for surface water, suggesting that there is supply of domestic sewage in the drainage network. The concentrations of BOD and total phosphorus exceeded in all samples the maximum values established by CONAMA resolution 357/05. Ammonia and nitrate showed results above those stipulated in 80% of the campaigns. Thermotolerant coliforms, on the other hand, remained with unsatisfactory results for primary contact recreation throughout the sampling period. Among the evaluated FBs, caffeine was the one that showed the highest correlations with the analyzed parameters, in addition to being strongly associated with ammonia and, under certain conditions to thermotolerant coliforms and total phosphorus. These results suggest that caffeine can be used as an indicator of recent contamination by domestic sewage.

keywords: Emerging contaminants. drainage system. Domestic sewage.

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 – Macro e microdrenagem – os subsistemas característicos da drenagem urbana.....	20
Figura 2.2 – Principais Fontes de Poluição no Meio Urbano.....	25
Figura 2.3 – Principais tipos de poluentes urbanos, suas fontes e impactos produzidos.	28
Figura 3.1 – Localização da Bacia da Vertente Marítima.	39
Figura 3.2 – Registros dos locais de amostragem nas áreas de drenagem do Riacho Jacarecanga (RJ-01 a RJ-04) e Seis Companheiros (R6C-01 a R6C-03).	40
Figura 3.3 – Variação da concentração de DBO nas áreas de drenagem dos Riachos Jacarecanga e Seis Companheiros durante o período seco e chuvoso.....	44
Figura 3.4 – Variação da DBO em função da pluviometria.	45
Figura 3.5 – Variação da concentração de DQO nas áreas de drenagem dos Riachos Jacarecanga e Seis Companheiros durante o período seco e chuvoso.....	47
Figura 3.6 – Variação da DBO em função da pluviometria.	48
Figura 3.7 – Variação da concentração de PT nas áreas de drenagem dos Riachos Jacarecanga e Seis Companheiros durante o período seco e chuvoso.....	50
Figura 3.8 – Variação do Fósforo Total em função da pluviometria.	51
Figura 3.9 – Variação da concentração de Amônia nas áreas de drenagem dos Riachos Jacarecanga e Seis Companheiros durante o período seco e chuvoso.....	53
Figura 3.10 – Variação da concentração de Amônia nas áreas de drenagem dos Riachos Jacarecanga e Seis Companheiros durante o período seco e chuvoso.....	54
Figura 3.11 – Variação da concentração de Nitrato nas áreas de drenagem dos Riachos Jacarecanga e Seis Companheiros durante o período seco e chuvoso. ...	55
Figura 3.12 – Variação da concentração de Nitrato nas áreas de drenagem dos Riachos Jacarecanga e Seis Companheiros durante o período seco e chuvoso. ...	56
Figura 3.13 – Variação da concentração de CTT nas áreas de drenagem dos Riachos Jacarecanga e Seis Companheiros durante o período seco e chuvoso. ...	57
Figura 3.14 – Variação da concentração de CTT nas áreas de drenagem dos Riachos Jacarecanga e Seis Companheiros durante o período seco e chuvoso. ...	58
Figura 4.1 – Etapas de preparação das amostras para determinação dos CEs.....	63
Figura 4.2 – Cromatógrafo líquido utilizado na detecção dos compostos.....	65

Figura 4.3 – Conjuntos de dados avaliados estatisticamente neste estudo.....	66
Figura 4.4 – Variação da concentração de Cafeína nas áreas de drenagem dos Riachos Jacarecanga e Seis Companheiros durante os períodos seco e chuvoso. 70	
Figura 4.5 – Variação da concentração de Etinilestradiol nas áreas de drenagem dos Riachos Jacarecanga e Seis Companheiros durante os períodos seco e chuvoso.	71
Figura 4.6 – Variação da concentração de Diclofenaco nas áreas de drenagem dos Riachos Jacarecanga e Seis Companheiros durante os períodos seco e chuvoso.	72
Figura 4.7 – Diagrama de declividade para a ACP aplicada aos subconjuntos de dados JC, R6C e CC, considerando as variáveis CAF, PT, DBO, DQO, NH ₃ , NO ₃ e LCTT.	80
Figura 4.8 – Comunalidades das variáveis CAF, PT, DBO, DQO, NH ₃ , NO ₃ e LCTT, estimadas a partir das ACP realizadas nos conjuntos de dados JC, R6C e CC.	80
Figura 4.9 – Gráfico com os percentuais de variância total explicada pelos modelos fatoriais obtidos e com os percentuais de resíduos acima de 0,05 calculados entre as correlações experimentais e as estimadas pelos modelos fatoriais para as variáveis CAF, PT, DBO, DQO, NH ₃ , NO ₃ e LCTT nos conjuntos de dados JC, R6C e CC.....	81
Figura 4.10 – Diagramas de dispersão das cargas das variáveis CAF, PT, DBO, DQO, NH ₃ , NO ₃ e LCTT determinadas nas análises de componentes principais executadas nos conjuntos de dados JC, R6C e CC, após rotação oblíqua (oblimin com $\Delta = 0$) da matriz de componentes.	84

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.2 – Classificação dos eventos de precipitação do município de Fortaleza de acordo com sua intensidade.....	26
Tabela 2.2 – PPCPs frequentemente associados à contaminação por esgotos domésticos em águas superficiais.....	33
Tabela 2.3 – Contaminantes emergentes e suas características químicas.	36
Tabela 3.1 – Parâmetros convencionais utilizados nos programas de monitoramento da qualidade de águas.....	42
Tabela 4.1 – Parâmetros convencionais utilizados nos programas de monitoramento da qualidade de águas.....	63
Tabela 4.2 – Gradiente de eluição do método empregado para análise dos compostos.	65
Tabela 4.3 – Valores de significância (p-valor) obtidos no teste de Shapiro-Wilk aplicado aos subconjuntos de dados avaliados neste estudo.	73
Tabela 4.4 – Valores de correlação entre as variáveis avaliadas para os subconjuntos de dados obtidos nos pontos de coleta do riacho Jacarecanga.	75
Tabela 4.5 – Valores de correlação entre as variáveis avaliadas para os subconjuntos de dados obtidos nos pontos de coleta do riacho Seis Companheiros.	76
Tabela 4.6 – Valores de correlação entre as variáveis avaliadas para os subconjuntos de dados obtidos nos trechos dos riachos Jacarecnga e Seis Companheiros.	77
Tabela 4.7 – Valores de correlação entre as variáveis avaliadas para todo conjunto de dados.....	78
Tabela 4.8– Significâncias (p-valores) do teste de esfericidade de Bartlett e valores KMO para os subconjuntos de dados JC e R6C e para o conjunto CC.....	78
Tabela 4.9 – Valores de MSA para todas as variáveis monitoradas nos subconjuntos de dados obtidos nos trechos de riacho (JC e R6C) e no conjunto completo de dados.....	79
Tabela 4.10– Matrizes de correlação entre os componentes principais obtidos nas ACP para os conjuntos de dados JC, R6C e CC, em relação às variáveis CAF, PT, DBO, DQO, NH3, NO3 e LCTT.	82

Tabela 4.11– Valores de MSA para todas as variáveis monitoradas nos subconjuntos de dados obtidos nos trechos de riacho (JC e R6C) e no conjunto completo de dados.....	83
---	----

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AINEs	Antinflamatórios não esteroidais
EPA	Agência de Proteção Ambiental dos EUA
APHA	<i>American Public Health Association</i>
CAF	Caféina
CCL-4	Lista de contaminantes candidatos a regulamentação
CEs	Contaminantes emergentes
DAD	Detector de arranjo diodos
DCL	Diclofenaco
EE2	17 α – Etinilestradiol
HPLC	Cromatografia líquida de alta eficiência
SEMACE	Secretaria do Meio Ambiente do Estado do Ceará
PNEC	Máximas concentrações sem efeitos
PPCPs	Produtos farmacêuticos e de cuidado pessoal
ppm	Parte por milhão
ppb	Parte por bilhão
VM	Vertente Marítima

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	15
1.1	Objetivos.....	17
1.1.1	<i>Objetivo Geral</i>	17
1.1.2	<i>Objetivos específicos</i>	17
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	18
2.1	Sistemas de drenagem urbana.....	18
2.2	Características do sistema de drenagem do município de Fortaleza....	20
2.3	Aspectos qualitativos das águas pluviais	22
2.4	Contribuição da drenagem pluvial na degradação dos corpos hídricos urbanos	26
2.5	Contaminantes emergentes.....	29
2.6	Contaminantes emergentes como indicadores de contaminação por efluentes domésticos	32
3	SISTEMA DE DRENAGEM: O VILÃO EMERGENTE NA CONTAMINAÇÃO DAS PRAIAS DO MUNICÍPIO DE FORTALEZA-CE.....	37
3.1	Introdução	37
3.2	Material e Métodos.....	38
3.2.1	<i>Área de Estudo</i>	38
3.2.2	<i>Amostragem</i>	39
3.2.3	<i>Parâmetros analíticos</i>	41
3.3	Resultados e Discussão	42
3.3.1	<i>Demanda Bioquímica de Oxigênio</i>	42
3.3.2	<i>Demanda Química de Oxigênio</i>	45
3.3.3	<i>Fósforo Total</i>	48
3.3.4	<i>Amônia</i>	51
3.3.5	<i>Nitrato</i>	54
3.3.6	<i>Coliformes Termotolerantes</i>.....	56
3.4	Conclusões.....	59
4	AVALIAÇÃO DO USO DE CONTAMINANTES EMERGENTES COMO INDICADORES DO APORTE DE ESGOTO DOMÉSTICO EM SISTEMAS DE DRENAGEM	61

4.1	Introdução	61
4.2	Material e Métodos.....	62
4.2.1	<i>Parâmetros Químicos e Microbiológico</i>	62
4.2.2	<i>Contaminantes Emergentes.....</i>	63
4.2.3	<i>Análise Estatística.....</i>	65
4.3	Resultados e Discussão	69
4.3.1	<i>Contaminantes Emergentes.....</i>	69
4.3.1.1	<i>Cafeína.....</i>	69
4.3.1.2	<i>Etinilestradiol – EE2</i>	70
4.3.1.3	<i>Diclofenaco.....</i>	72
4.3.2	<i>O uso dos contaminantes emergentes como indicadores do aporte de esgotos domésticos</i>	73
4.4	Conclusões	85
5	CONCLUSÕES FINAIS	87

1 INTRODUÇÃO

A qualidade dos corpos hídricos urbanos vem sendo fortemente influenciada por descargas de águas residuais não tratadas ou parcialmente tratadas que atingem, de forma irregular, a rede de drenagem acarretando no transporte e concentração de poluentes e, culminando na degradação dos corpos receptores.

O escoamento de águas pluviais urbanas, usualmente qualificado como poluição não pontual, apesar de muitas vezes ser transportado através de canais ou galerias para as águas receptoras, tem sido apontado como uma fonte significativa de contaminação de águas superficiais em diversos países (Brownell et al., 2007) (Parker; McIntyre; Noble, 2010) (Vieira et al., 2011) (Bueno *et al.*, 2012) (Sidhu et al., 2013) (Ferreira; Andrade; Costa, 2013) (Panasiuk *et al.*, 2015) (Paíga; Delerue-Matos, 2017). Estes sistemas recebem o aporte de esgoto, principalmente, devido à conexões cruzadas ou ilícitas que carregam elevadas cargas de poluentes químicos e microbianos, contribuindo para inadequação de praias e lagoas e, aumentando os riscos à saúde dos indivíduos expostos a estes contaminantes (Converse; Piehler; Noble, 2011) (Sauvé *et al.*, 2012) (Rusinöl *et al.*, 2014) (Kabiri *et al.*, 2016) (Rodrigues *et al.*, 2016).

No Brasil a legislação estabelece a utilização do tipo separador absoluto para o sistema de esgotamento sanitário, ou seja, o esgoto doméstico é transportado por uma rede de condutos completamente separada daquelas destinadas as águas pluviais (MINISTÉRIO DAS CIDADES, 2017). No entanto, na prática isso não ocorre, estando cada vez mais evidente o aporte de efluentes domésticos na rede de drenagem, principalmente devido às conexões clandestinas (COSTA; MARINS; SOUSA, 2011; FERREIRA; ANDRADE; COSTA, 2013; SILVA; SILVA; VIEIRA, 2014; VIEIRA et al., 2011).

A cidade de Fortaleza, localizada na região Nordeste do País, ocupa atualmente o 5 lugar no ranking das capitais mais visitadas por turistas estrangeiros. De forma paradoxal aos índices que apontam a plena ascensão turística, encontram-se as condições de saneamento básico do município. O percentual de cobertura da rede de esgoto no município de Fortaleza está em torno de 50% e, além desse baixo índice de cobertura ainda há um número relevante de imóveis que, apesar da disponibilidade de acesso à rede, não realizou a interligação, o que tem gerado um aumento significativo da degradação dos corpos hídricos da área (CAGECE, 2016). Esses efluentes são lançados ilegalmente na rede de drenagem, diretamente nos corpos receptores ou passam através de sistemas obsoletos de tratamento antes de serem dispostos no meio ambiente (FORTALEZA, 2015a). Dados dos boletins de balneabilidade disponibilizados

pela Secretaria do Meio Ambiente do Estado do Ceará - SEMACE, sinalizam essa prática através das concentrações dos indicadores de contaminação fecal encontrados nas análises realizadas nas praias do município. Muitos trechos monitorados permanecem impróprios para atividades de recreação de contato primário durante boa parte do ano.

Inúmeros poluentes, sem qualquer tipo de controle, são lançados nos ecossistemas marinhos a partir da descarga ilícita desse material no sistema de drenagem e, entre esses compostos estão os contaminantes emergentes, cuja toxicidade e persistência pode ser capaz de alterar o metabolismo de um ser vivo. Dentre os contaminantes emergentes, os fármacos se destacam por serem uma das classes mais investigadas em todo o mundo devido ao seu potencial de interferência nos sistema endócrino e sistema nervoso central, além de estarem relacionados ao aumento da resistência dos microrganismos (MONTAGNER; VIDAL; ACAYABA, 2017).

Apesar do impacto significativo desses poluentes nos ecossistemas marinhos, ainda existem poucos estudos publicados neste tipo de matriz ambiental, principalmente em países do continente Africano e América do Sul. Isto pode ser demonstrado no trabalho de revisão realizado por Arpin-pont et al. (2016), em que foram considerados dados de 50 ecossistemas marinhos somente de países da América do Norte, Norte e Sul da Europa e Ásia. De acordo com esta pesquisa, a cafeína é o composto mais frequentemente investigado e detectado e o diclofenaco está entre as dez substâncias com maiores concentrações.

A globalização dos CEs, assim como os riscos associados a sua presença em diversas matrizes ambientais justificam o desenvolvimento de estudos que abranjam todos os continentes permitindo uma maior compreensão da distribuição desses poluentes em todo o mundo, viabilizando a adoção de critérios que busquem adequar os programas de monitoramento de forma a incluir a identificação e priorização daqueles cujos ensaios (eco)toxicológicos tem apresentado efeitos adversos em concentrações semelhantes as encontradas no ambiente.

1.1 Objetivos

1.1.1 Objetivo Geral

Avaliar o uso de contaminantes emergentes como indicadores da atividade antrópica na rede de drenagem do município de Fortaleza, estabelecendo uma nova base para subsidiar a gestão de recursos hídricos.

1.1.2 Objetivos específicos

- Estimar a qualidade da água através da análise de parâmetros químicos e microbiológicos
- Determinar a ocorrência e a concentração dos CEs (cafeína, diclofenaco e etinilestradiol) ao longo da área de drenagem dos Riachos Jacarecanga e Seis Companheiros, localizados na Bacia da Vertente Marítima, em Fortaleza, CE;
- Correlacionar os parâmetros convencionais e os CEs analisados para definir o mais específico para a área de estudo.
- Avaliar o potencial uso dos CEs (cafeína, diclofenaco e etinilestradiol) como indicadores de contaminação por esgotos domésticos;

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Sistemas de drenagem urbana

O conceito de drenagem urbana, no princípio, limitava-se apenas à infraestrutura necessária para coletar e conduzir o escoamento superficial, oriundo da precipitação pluviométrica, até seu destino final. No entanto, considerando que essas águas podem trazer diversos prejuízos em razão da sua quantidade e/ou qualidade, o conceito de drenagem urbana, ganhou um sentido mais amplo, podendo ser definido como o conjunto de ações e medidas que tem o objetivo de minimizar os riscos para as comunidades, diminuir os prejuízos das inundações e participar, de forma articulada, de um plano integrado para o desenvolvimento urbano, de forma harmônica e sustentável (MIGUEZ, REZENDE E VERÓL, 2015).

Os sistemas de drenagem urbana podem ser divididos em clássicos e alternativos. No sistema de drenagem clássico, as águas pluviais são transportadas em condutos artificiais, preferencialmente subterrâneos, sendo este escoamento realizado por gravidade. Essa concepção, baseada no conceito higienista do século XIX, preconizava a evacuação rápida das águas pluviais no meio urbano aumentando a velocidade de escoamento e, conseqüentemente, amplificando os efeitos da urbanização sobre os processos hidrológicos (CASTRO, 2002). Esses sistemas, até hoje utilizados no Brasil, demonstram cada vez mais suas limitações em decorrência da intensificação dos processos de urbanização. Baptista e Nascimento (2001) Diversos autores apontam as principais deficiências desses sistemas (BAPTISTA E NASCIMENTO, 2001; MOTA, 2011; SILVA E PORTO, 2015):

- Novas áreas urbanizadas tendem a transferir o problema de inundação para jusante;
- Aumento da seção transversal de canais naturais ou substituição dos condutos antigos, devido ao incremento da vazão;
- Maior ocupação das áreas ribeirinhas devido a canalização dos cursos de água;
- Geralmente, os sistemas clássicos, não consideram os aspectos qualitativos das águas que adentram nestes dispositivos.

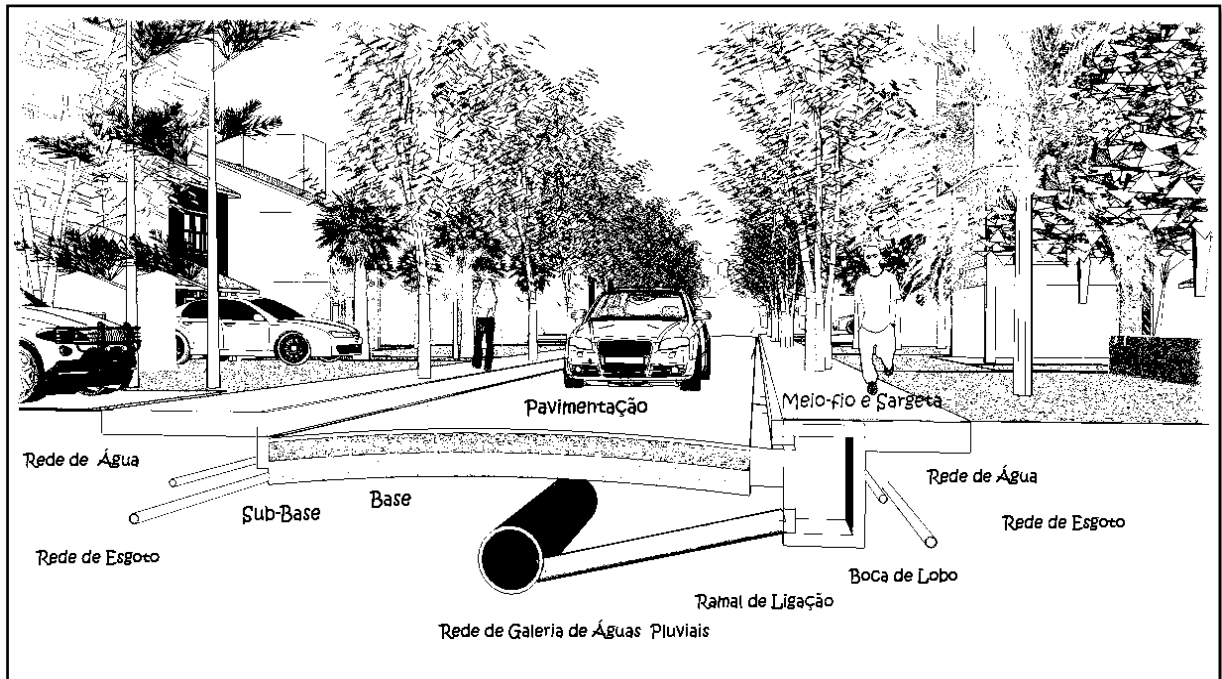
As limitações associadas a natureza não sustentável do sistema clássico sinalizaram a necessidade de desenvolver tecnologias alternativas que buscassem neutralizar os efeitos da urbanização sobre os processos hidrológicos, beneficiando a qualidade de vida e a

preservação ambiental. Essas tecnologias, chamadas de sistemas alternativos, fundamentam-se, essencialmente, na retenção e na infiltração das águas pluviais, com o objetivo de diminuir o volume escoado e promover o rearranjo temporal das vazões reduzindo, conseqüentemente, as probabilidades de inundações (CASTRO, 2002). Os sistemas alternativos consideram os impactos da urbanização de forma integral, permitindo a continuidade do desenvolvimento urbano, sem produzir custos excessivos, equacionando as questões de drenagem pluvial com outras urbanísticas. Essas técnicas podem ser classificadas em três tipos distintos, segundo a forma de controle de vazões (TUCCI, 2016):

- Técnicas para controle na fonte: poços de infiltração ou telhados armazenadores;
- Técnicas para controle nos sistemas viário e de drenagem: pavimentos porosos, valas, valetas ou áreas de armazenamento em pátios ou estacionamentos;
- Técnicas para controle centralizado: Bacias de retenção ou infiltração.

Os sistemas de drenagem urbana abrangem dois tipos específicos de subsistemas: a microdrenagem e a macrodrenagem. O primeiro compreende um sistema de condutos em nível de loteamento ou de rede primária urbana, sendo essencialmente definido pelos traçados das ruas e, composto pelos pavimentos, sarjetas, bocas de lobo, galerias de águas pluviais e canais de pequenas dimensões. Já a macrodrenagem constitui uma rede de maior porte em que chegam águas já concentradas oriundas do sistema de microdrenagem. É constituída por componentes naturais como rios e córregos e, artificiais como canais, galerias de maior dimensão, barragens, diques que conduzem a vazão de uma bacia, lançando-a no corpo receptor final (figura 2.1) (MIGUEZ, REZENDE E VERÓL, 2015).

Figura 2.1: Macro e microdrenagem – os subsistemas característicos da drenagem urbana.



Fonte: aquafluxus, 2013.

2.2 Características do sistema de drenagem do município de Fortaleza

O crescimento desordenado da população urbana brasileira tem provocado um aumento significativo na deterioração da qualidade da água dos recursos hídricos. Esse crescimento tem sido caracterizado pela expansão aleatória da periferia sem consonância com o Plano Diretor ou quaisquer instrumentos de regulamentação urbana, além da ocupação irregular de áreas públicas. Consequências como o aumento da impermeabilização superficial, formação de processos erosivos, supressão da cobertura vegetal e o lançamento inadequado de resíduos sólidos e líquidos são exemplos de problemas socioambientais comuns nas grandes metrópoles brasileiras (CANHOLI, 2014; TUCCI, 2016)

Em Fortaleza, o escoamento das águas pluviais e dos corpos hídricos continentais, que anteriormente ocorria de forma natural, passou a ser definido por ruas e redes de condutos, constituídos por galerias e canais, que direcionam o curso das águas. Essa rede atua sem qualquer vínculo com o sistema de esgotamento sanitário, que é do tipo separador absoluto, sendo composto por um conjunto de estruturas destinadas a coletar, transportar, condicionar e encaminhar somente esgoto sanitário a uma disposição final. Ou seja, no sistema do tipo separador absoluto o esgoto doméstico fica numa rede de condutos completamente separada

daquelas destinadas as águas pluviais. No entanto, inúmeros trabalhos mostram que o sistema de drenagem pluvial do município de Fortaleza vem recebendo constantemente o aporte de esgotos domésticos provenientes de ligações clandestinas, além de outros impactos.

De acordo com o Plano de drenagem do município, publicado em 2015, os principais fatores que afetam a rede de drenagem são: impermeabilização do solo, obstrução da rede por detritos, lixo e sedimentos, ocupação desordenada, inclusive nas áreas de proteção permanente dos corpos hídricos, modificação antrópica, sem planejamento, do curso natural do caminho das águas, ampliação das redes de abastecimento de água, esgoto e telefonia de forma independente, sem ordenamento e articulação com a prefeitura, disposição inadequada dos resíduos sólidos e as ligações clandestinas de esgotos. Nesse panorama, dentre as Bacias Hidrográficas do Município de Fortaleza, a da Vertente Marítima tem apresentado constantemente elementos que apontam a rede de drenagem como uma fonte potencial da transferência e acúmulo desses impactos, implicando no aumento da degradação da qualidade da água dos corpos receptores.

A área que compreende a Bacia da Vertente Marítima caracteriza-se por ser uma região urbanizada e densamente povoada, composta por 18 bairros onde vivem mais de 400.000 pessoas com ampla disparidade econômica e limitado acesso aos serviços básicos. Vítima do processo de crescimento urbano desordenado padece com o assoreamento e ocupação irregular das margens dos seus corpos hídricos apresentando episódios frequentes de alagamentos e riscos potenciais de inundação, deslizamento e soterramento. Sua cobertura vegetal é praticamente inexistente, com predomínio de paisagens antropizadas; faixa de praia estreita e vulnerável ao processo de erosão em eventos de ressacas e marés de tempestade (FORTALEZA, 2015a, 2016).

Dados atuais indicam elevado percentual (próximo a 100%) de cobertura da rede de esgoto na Bacia da Vertente Marítima, no entanto, um número relevante de imóveis não está interligado à rede o que tem gerado um aumento significativo da degradação dos corpos hídricos que compõem a Bacia. Esses efluentes são lançados ilegalmente na rede de drenagem, diretamente nos corpos receptores ou passam através de sistemas obsoletos de tratamento, como é o caso das fossas sépticas, antes de serem dispostos no meio ambiente (FORTALEZA, 2015a). A parte Oeste da Bacia da VM, segundo dados dos boletins de balneabilidade disponibilizados pela Secretaria do Meio Ambiente do Estado do Ceará - SEMACE, é a que apresenta maiores níveis de contaminação fecal, tornando as praias dessa região frequentemente impróprias para recreação de contato primário. De acordo com dados

do Projeto Fortaleza Sustentável, existe cerca de 13 mil imóveis, na Bacia da VM, não interligados à rede de esgoto, embora exista obrigatoriedade prevista em legislação municipal.

Conforme estudo de modelagem da qualidade bacteriológica das águas costeiras de Fortaleza, realizado por Pereira (2012), as galerias pluviais, especialmente todas as do setor Oeste, e o riacho Maceió são as fontes de contaminação mais relevantes no processo de redução da qualidade das águas. Dentre os corpos hídricos mais impactados e, consequentemente aqueles que mais contribuem para o aumento da contaminação das Praias do Setor Oeste, destacam-se os Riachos Jacarecanga e Seis Companheiros.

O Riacho Jacarecanga nasce nas proximidades do cruzamento da Av. Bezerra de Menezes com a Rua 14 de Abril, desagando no mar, próximo a Areninha. Possui 2,02 Km de extensão correndo em canal a céu aberto na maior parte do percurso e tem, como único afluente, um pequeno riacho que a ele se interliga nas proximidades da Avenida Sargento Hermínio (FORTALEZA, 2016). Já o Riacho Seis Companheiros localiza-se nas proximidades do cruzamento da Av. Castelo Branco com a Rua Seis Companheiros, seguindo canalizado por cerca de 1,0 km até desaguar no mar.

2.3 Aspectos qualitativos das águas pluviais

Os aspectos qualitativos das águas pluviais variam de acordo com a localização geográfica, condições meteorológicas, presença ou não de vegetação e, também, com a presença de carga poluidora (ANA; FIESP; SINDUSCON-SP, 2005). Ao adentrar nos sistemas de drenagem, essas águas, podem transportar sedimentos, nutrientes, matéria orgânica, compostos químicos tóxicos, metais e uma variedade de microrganismos.

De acordo com Silva (2004), a qualidade das águas conduzidas pelas redes de drenagem urbana depende da frequência de limpeza urbana, da intensidade, distribuição temporal e espacial das precipitações, uso do solo, entre outros fatores. Tucci (2016) faz uma analogia das águas dos sistemas de drenagem e o esgoto, afirmando que as águas pluviais apresentam qualidade equivalente ou inferior a um efluente de tratamento secundário, uma vez que a quantidade de sólidos suspensos é superior à encontrada no esgoto *in natura*, sobretudo nos primeiros volumes das precipitações. Segundo Porto (1995), a carga poluente das águas de drenagem urbanas, durante uma cheia urbana, pode chegar até a 80% da carga do esgoto doméstico.

As cargas poluidoras que adentram ao sistema de drenagem podem ser classificadas como pontuais e difusas. As cargas pontuais são caracterizadas por apresentarem elevadas

concentrações, como por exemplo o lançamento de esgoto, sendo portanto, mais fáceis de serem identificadas, o que torna o monitoramento e controle mais eficiente e rápido. Já as cargas difusas ocorrem através do escoamento superficial distribuído ao longo das bacias hidrográficas e, caracterizam-se por apresentar alta variabilidade na concentração dos poluentes com variações de magnitudes durante os eventos de precipitação, ao longo de um mesmo evento e ainda quanto ao tipo de área urbana (residencial, industrial ou comercial) (ARAÚJO, 2005) (PORTO, 1995).

Novotny (1991) constitui cinco condições para tipificar as fontes difusas de poluição:

- A carga poluidora é lançada de forma intermitente e está relacionada à precipitação;
- Os poluentes são transportados a partir de extensas áreas;
- A origem exata das cargas poluidoras é difícil de ser identificada, impedindo seu monitoramento;
- O controle da poluição de origem difusa obrigatoriamente deve incluir ações sobre a área geradora da poluição, ao invés de incluir apenas o controle no lançamento de efluente;
- O estabelecimento de padrões de qualidade para o lançamento do efluente torna-se difícil, tendo em vista que a carga poluidora lançada varia com a intensidade e a duração do evento meteorológico, a extensão da área de produção naquele específico evento, e outros fatores que tornam a correlação vazão x carga poluidora praticamente impossível de ser estabelecida.

É importante salientar que apesar da infraestrutura urbana direcionar as cargas poluidoras e, lançá-las nos corpos hídricos de modo pontual pelas redes de drenagem urbana pluvial, em função da origem da carga, o lançamento pontual não descaracteriza o tipo de poluição difusa (COSTA, 2013).

De acordo com Sartor e Boyd (1972), as principais fontes poluidoras das águas do escoamento superficial são: (Figura 2.2)

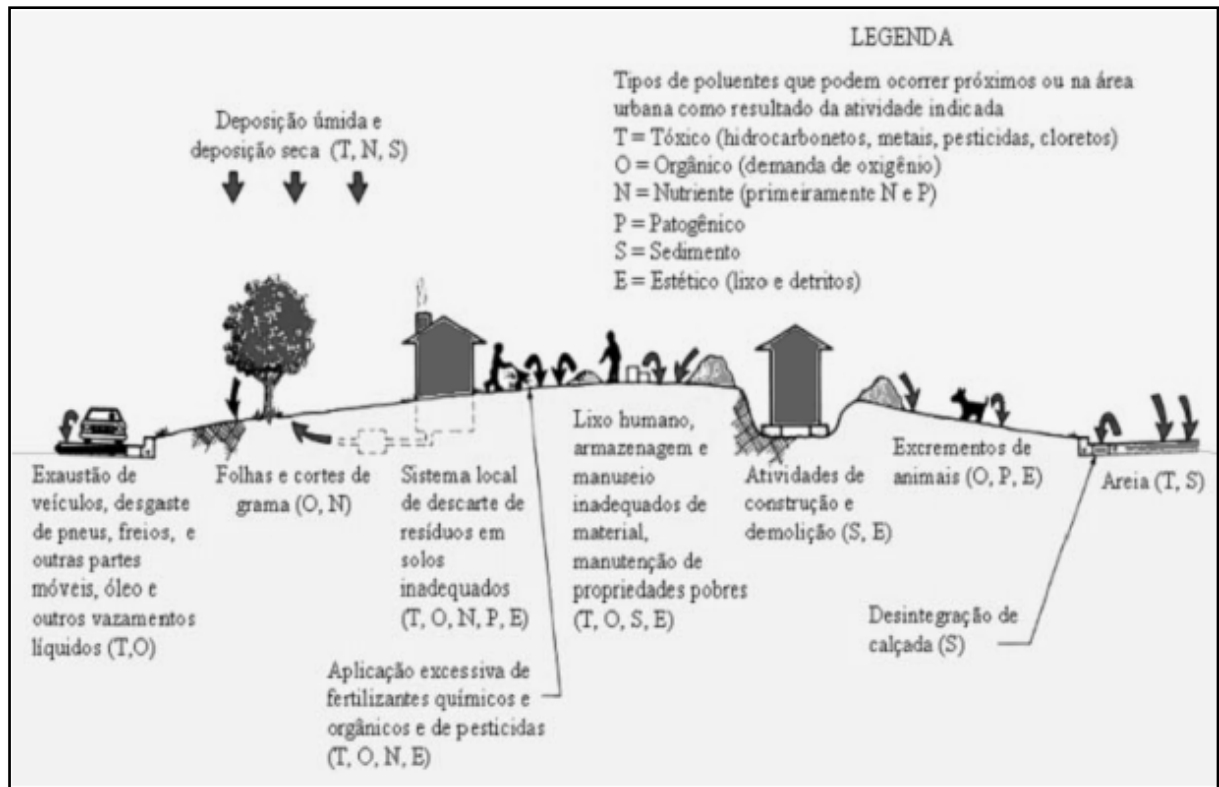
- Pavimentação das ruas. Os componentes provenientes da degradação da superfície de rolamento podem fazer parte da carga do escoamento superficial, estando esta concentração dependente da idade e tipo de superfície, do clima e da quantidade e tipo de tráfego.
- Motores dos Veículos. Os veículos podem contribuir com uma grande diversidade de materiais no escoamento superficial urbano, como por exemplo:

o lançamento ou derramamento de combustíveis e lubrificantes, partículas advindas dos pneus ou fluidos de freio, emissões de exaustão capturadas, produtos da corrosão e partes quebradas que despenham da lataria, etc. Apesar de não estar tão evidente, o potencial poluidor dos veículos é significativo, tornando-os as principais fontes não pontuais de asbestos e de alguns metais pesados.

- Deposição atmosférica. As fontes de poluição atmosférica são definidas como qualquer processo natural ou antropogênico que possa liberar ou emitir matéria ou energia para a atmosfera, tornando-a contaminada ou poluída.
- Vegetação. Materiais como: folhas, grama, galhos e outros tipos de plantas que caem ou são depositados na área urbana, estando essas quantidades dependentes da localização geográfica, estação, práticas paisagísticas e de disposição.
- Superfície do solo. O tipo de cobertura encontrada na bacia de drenagem bem como os volumes de tráfego, de pedestres e o uso e manejo do solo.
- Lixo. O lixo domiciliar, especialmente aqueles não biodegradáveis, apresentam formas e volumes variáveis em sua composição. Os resíduos podem colidir e aglutinar-se, formando blocos maiores e mais pesados, que tendem a se depositar no leito, favorecendo o assoreamento.
- Derramamentos. Este inclui diversas substâncias lançadas nas ruas das cidades, com destaque para aqueles de origem industrial por serem potencialmente mais graves.
- Agroquímicos. Uma enorme variedade de substâncias químicas que são frequentemente utilizadas como fertilizantes, pesticidas e herbicidas.
- Locais de construção. Os danos causados pela erosão do terreno e sedimentação na rede de drenagem, atingem seu pico durante a construção, quando a exposição do solo é máxima.
- Sistemas coletores. Sistemas de drenagem pluvial que usam canais naturais ou de terra trabalhados estarão sujeitos a erosão de suas margens, tendendo também a acumular material depositado que será posteriormente desprendido e transportado durante as enxurradas.
- Redes de esgotos deficientes. Podem causar vazamentos e contaminações indesejadas sobre os demais sistemas e serviços urbanos, além da possibilidade

de proliferação de doenças de veiculação hídrica durante o transbordamento sobre as margens.

Figura 2.2: Principais Fontes de Poluição no Meio Urbano.



Fonte: WALESH (1989) *apud* PRODANOFF (2005).

De acordo com Prodanoff (2005), pesquisas conduzidas na década de 1970 concluíram que a carga poluidora tende a ser muito mais alta no início da tempestade quando comparada com o meio ou o final. Estes estudos mostraram que os poluentes acumulados nas superfícies pavimentadas eram rapidamente lavados durante a primeira parte da tempestade, e conforme a tempestade continuava os poluentes disponíveis para lavagem eram esgotados e as concentrações diminuía. Esse fenômeno, chamado de carga de lavagem ou *first flush* ocorre quando, em um evento chuvoso, a maior carga de poluentes é transportada na parte inicial do volume escoado (BERTRAND-KRAJEWSKI; et al, 1998; DELETIC, 1998; LEE et al., 2002; LI et al., 2014).

Segundo Ferreira (2008), não há um consenso quanto a proporção entre a carga de poluentes que o evento transporta nos primeiros volumes de escoamento. Bertrand-Krajewski *et al.* (1998) indicam que 80% da carga de poluentes é transportada nos primeiros 30% do volume escoado, ou seja, uma proporção de 30/80. Essa mesma proporção também foi exposta no estudo de Bernardo e Soares (2004). Já Deletic (1998), considera a ocorrência do

first flush quando a carga poluidora carregada nos primeiros 20% de tempestade for superior à 20%. Lee e Bang (2000), defendem que o fenômeno acontece quando a curva de fração da carga poluidora acumulada estiver acima da curva de fração do volume acumulado. Um dos fatores que influenciam episódios de *first flush* é a intensidade dos eventos de precipitação, portanto, como forma de avaliar possíveis repercussões desse fenômeno nos resultados desse estudo, foi considerada a classificação dos eventos pluviométricos para o município de Fortaleza descrita por Monteiro e Zanella (2013), expressa na tabela 2.1:

Tabela 2.2 – Classificação dos eventos de precipitação do município de Fortaleza de acordo com sua intensidade.

Classificação	Intensidade (mm)
Muito Fraco	$< 10 \text{ mm}$
Fraco	$10,0 \text{ mm } Xi \leq 10,5 \text{ mm}$
Moderado	$10,5 \text{ mm } Xi \leq 21,0 \text{ mm}$
Forte	$21,0 \text{ mm } Xi \leq 74,2 \text{ mm}$
Muito Forte	$74,2 \text{ mm } Xi > 116,6 \text{ mm}$
Evento Extremo	$Xi \geq 116,6 \text{ mm}$

Fonte: Monteiro & Zanella (2013).

Deletic (1998), afirma que o *first flush* ocorre em cerca de 60 a 80% dos eventos chuvos, entretanto, é difícil de ser previsto, mesmo com conhecimento prévio das características climáticas, de precipitação pluviométrica e escoamento. No estudo de Pit (2004 apud THOMAZ, 2006), de forma abrangente, 55 % dos parâmetros avaliados apresentaram o *first flush*. A DBO, DQO, Sólidos Totais, Nitrogênio Total e Zinco exibiram first flush em todas as bacias de ocupação pesquisadas (comercial, industrial, institucional, espaços abertos e residencial). Apesar da dificuldade em prever o *first flush*, um entendimento comum é sobre a importância de identificar e caracterizar esse fenômeno, uma vez que estas informações são fundamentais nas tentativas de tratamento da poluição difusa carregada pelas águas pluviais e, protegendo assim os corpos receptores.

2.4 Contribuição da drenagem pluvial na degradação dos corpos hídricos urbanos

Os escoamentos superficiais, constituído pelas águas pluviais, pelos fluxos de áreas em construção e pela vazão de base (contaminada), têm sido apontados como causadores de impactos significativos nos corpos de água receptores dessa carga. Dentre os inúmeros efeitos dessa contribuição, pode-se citar: o aumento das vazões que gera problemas significativos nos ecossistemas aquáticos pela variação na geometria do canal, causando significativa erosão na

calha fluvial e condições instáveis do leito, as ocupações marginais que afetam drasticamente o habitat pela remoção das matas ciliares e vegetações ribeirinhas e pelo lançamento de matéria orgânica diretamente sobre os rios e córregos, o aumento do transporte de sedimentos associados à falta de controle do material erodido em áreas em construção ou com movimentação de terras. Esses sedimentos finos em sua maioria cobrem os sedimentos fluviais, que normalmente são mais grosseiros e, que são necessários à desova dos peixes e acabam assoreando pequenas lagoas marginais. Outro fator estressante é o material flutuante e os resíduos que são carregados pelo escoamento durante as tempestades e se acumulam ao longo dos cursos d'água (PRODANOFF, 2005) (CAMPOS, 2000).

Esses efeitos tendem a ser mais severos para pequenos corpos receptores que recebem fluxos de bacias de drenagem com altas taxas de urbanização. Entretanto, alguns estudos têm demonstrado a existência de impactos significativos sobre a vida aquática de rios com grau de urbanização menor que 10%. (PRODANOFF, 2005). Segundo Righetto (2017), a água escoada superficialmente ao entrar em contato com diversos tipos de poluentes, compromete sua qualidade e, quando lançada no corpo d'água receptor, pode contaminar rios, lagos ou aquíferos subterrâneos, trazendo consequências como:

- mortandade de peixes e da vida aquática;
- problemas relacionados com a proliferação de doenças de veiculação hídrica;
- degradação da qualidade da água, tornando-a imprópria para consumo;
- degradação do ecossistema e do habitat;
- custos financeiros relacionados com ações de limpeza e remoção de poluentes;
- prejuízos sociais relacionados com a inadequação de áreas de lazer.

De acordo com Chocat (1997), de 15 a 25% da carga poluidora da água proveniente do escoamento superficial é atribuída a chuva e, o restante é derivada do acúmulo de diferentes elementos durante o período de estiagem pelo tráfego de veículos, lançamentos de rejeitos, disposição inadequada de resíduos sólidos, erosão da superfície do solo e carga produzida pela degradação de vegetais. A figura 2.3 apresenta os principais tipos de poluentes associados ao escoamento superficial, suas fontes e os impactos produzidos.

Figura 2.3: principais tipos de poluentes urbanos, suas fontes e impactos produzidos.

POLUENTES	ORIGEM	IMPACTOS
Nitrogênio e fósforo	Sistemas sépticos inadequados; desmatamento; fertilizantes.	Reduz o OD (oxigênio dissolvido); crescimento de algas; degradação da água de consumo.
Sedimentos	Obras de construção; áreas desmatadas; processos erosivos.	Aumento da turbidez; redução do OD; degradação da vida aquática.
Organismos patogênicos	Lançamentos de efluentes domésticos; sistemas sépticos inadequados.	Riscos à saúde humana pelo consumo; inviabilidade do uso recreacional.
Metais pesados: chumbo, cádmio, zinco, mercúrio, alumínio, entre outros.	Processos industriais; resíduos de óleo do motor; mineração; queima de combustíveis.	Toxicidade da água e do sedimento; acumulação na atividade biológica e na cadeia alimentar.
Pesticidas; produtos sintéticos.	Herbicidas, fungicidas, inseticidas; processos industriais; lavagem de solos contaminados.	Toxicidade da água e do sedimento; acumulação na atividade biológica e na cadeia alimentar.

Fonte: Righetto (2009).

Conforme descreve Tucci (2016), os sistemas de drenagem urbana são os principais responsáveis pelo transporte de cargas poluidoras, constituindo-se em um significativo fator de degradação de rios, lagos, estuários e oceanos. Inúmeros estudos tem demonstrado esse potencial poluidor das redes de drenagem para os corpos receptores dessas cargas. Luca *et al.* (1991), ao analisarem a qualidade do escoamento pluvial urbano na região metropolitana de Porto Alegre – RS constataram que a carga anual transportada pela rede de drenagem apresentou valores superiores a do efluente da estação de tratamento secundário. Line *et al.* (2002), realizaram um estudo na bacia do Rio Neuse, em Carolina do Norte (EUA) e encontraram que os valores das cargas poluentes em áreas de construção eram dez vezes maiores que em áreas residenciais, industriais e arborizadas.

Na Austrália, as águas pluviais urbanas foram analisadas porque estavam adentrando nas águas da costa do Pacífico, prejudicando os recifes e, influenciando negativamente o turismo da região com efeitos na economia local (POUSTIE *et al.*, 2011). Em Singapura, Wong (2011), utilizou técnicas conhecidas como WSUD (Water Sensitive Urban Design – Projetos Urbanos Hidricamente Sensíveis) para auxiliar na manutenção da qualidade do sistema de drenagem urbana que estava dificultando a seleção de uma baía como um possível manancial de abastecimento. Brites (2005), avaliou a qualidade das águas de escoamento superficial em duas bacias hidrográficas, localizadas no município de Santa Maria – RS e, conclui que ambas apresentam processo de degradação de suas águas devido às atividades antrópicas, como crescimento populacional e aumento da urbanização, despejo de esgotos e

lançamento de resíduos sólidos nos corpos receptores. Fátima (2013), ao avaliar os impactos da drenagem urbana na saúde pública em municípios de pequeno porte no estado do Rio Grande do Norte, confirmou a hipótese de que há forte relação entre as doenças de veiculação hídrica, em especial a leptospirose, com a drenagem das águas urbanas, principalmente com a ocorrência de precipitações extremas. Vieira et al. (2003), avaliaram a influência das águas das galerias pluviais como fator da poluição costeira em Fortaleza- CE e, concluíram que as águas coletadas pelas galerias pluviais se constituem num dos principais veículos de poluição da zona costeira cearense, local povoado por hotéis e umas das áreas mais frequentadas para a recreação.

2.5 Contaminantes emergentes

Os “contaminantes emergentes” (CEs), também conhecidos como “micropoluentes” ou, ultimamente definidos como “contaminantes de preocupação emergente” (CECs) consistem em um amplo e crescente conjunto de substâncias químicas ou outros materiais, de origem natural ou antrópica, suspeitos de estarem presente no ambiente ou recentemente descobertos nos compartimentos ambientais, cuja toxicidade e persistência potencialmente seja capaz de alterar o metabolismo de um ser vivo (SAUVÉ; DESROSIERS, 2014). São considerados micropoluentes devido as baixas concentrações (geralmente ng/L e µg/L) encontradas em matrizes ambientais e, emergentes por serem substâncias, não necessariamente novas, mas recém descobertas nesses ambientes, principalmente, pela sofisticação e aumento da sensibilidade nos métodos analíticos. Muitos desses poluentes não possuem padrão regulatório, portanto, ainda não estão incluídos nos programas de monitoramento de rotina, o que aumenta a necessidade de estudos que forneçam informações sobre a frequência, transporte, persistência e riscos dessas substâncias.

Os CEs incluem vários tipos de substâncias químicas como hormônios, adoçantes artificiais, fármacos, produtos de higiene pessoal, antibacterianos, toxinas produzidas por microrganismos, substâncias Per e Polifluoroalquílicas (PFAS), subprodutos de desinfecção (DBPs), filtros UV, dioxanos, ácidos naftênicos, benzotriazóis/benzotiazóis, microplásticos, líquidos iônicos, retardadores de chama bromados e outros (RICHARDSON; TERNES, 2018). Esses contaminantes chegam às águas superficiais, principalmente, através da descarga de efluentes urbanos, isso é um reflexo da presença dessas substâncias em diversos produtos que usamos em nossas residências, como por exemplo: produtos farmacêuticos, detergentes, espuma de almofadas, loções, protetores solares, cosméticos, produtos de cabelo,

alimentos/bebidas e embalagens, associado à realidade de que muitas dessas substâncias são removidas de forma incompleta no tratamento de águas residuárias (RICHARDSON; KIMURA, 2017).

Dentre os CEs, os fármacos se destacam por serem uma das classes mais investigadas em todo o mundo. Frequentemente lançados no meio ambiente, pois trata-se de um mercado em crescente expansão quantitativa e qualitativa (aproximadamente 3000 compostos distintos utilizados como princípios ativos), essa classe inclui todas as drogas consumidas com ou sem prescrição médica, de uso humano ou veterinário, e suplementos alimentares. Aqueles que tem despertado maior interesse de estudo são os fármacos de origem hormonal, devido seu potencial de interferência endócrina; os fármacos psicoterápicos, que agem diretamente no sistema nervoso central; e os antimicrobianos por estarem relacionados ao aumento da resistência dos microrganismos (MONTAGNER; VIDAL; ACAYABA, 2017).

Aus der beek *et al.* (2016), concluíram que os produtos farmacêuticos estão presentes em amostras ambientais em todo mundo e, não apenas em países industrializados, sendo detectados em 71 países, abrangendo todos os 5 grupos regionais da ONU. Dos 713 fármacos e metabólitos avaliados, 631 foram detectados positivamente em matrizes ambientais, considerando um banco de dados de mais de 1000 publicações. O anti-inflamatório diclofenaco foi detectado em matrizes ambientais em 50 países, e as concentrações encontradas em vários locais excederam as concentrações previstas sem efeito, derivadas de estudos ecotoxicológicos. Outra substância frequentemente encontrada foi o etinilestradiol (EE2), sendo as maiores concentrações descritas em estudos realizados em águas superficiais localizados na América do Sul.

Os ecossistemas marinhos também são impactados por CEs, embora ainda existam poucos estudos publicados neste tipo de matriz ambiental. Esses contaminantes atingem a água do mar através de emissários submarinos ou via rede de drenagem como demonstrado nos estudos de Fenet *et al.* (2014) e Cantwell *et al.* (2016). Em um trabalho de revisão realizado por Arpin-pont *et al.* (2016), em que foram considerados dados de 50 ecossistemas marinhos, a cafeína aparece como o composto mais frequentemente investigado e detectado e o diclofenaco entre as dez substâncias com maiores concentrações.

No Brasil, de acordo com Montagner; Vidal; Acayaba (2017), as pesquisas relacionadas a estes compostos tiveram início em 1995 com a avaliação da presença de pesticidas, subprodutos de desinfecção, fármacos e hormônios, em águas superficiais, água potável e efluentes de ETARs, respectivamente. Nesta revisão, dos 58 trabalhos avaliados, os autores concluíram que a matriz aquática mais investigada foi água superficial (44), seguida

da água tratada (16) e do esgoto (10). Quanto as classes de CEs, os hormônios, seguidos pelos fármacos e produtos de higiene pessoal (PPCP), compostos industriais e os pesticidas foram as mais estudadas.

Embora os PPCPs estejam presentes nos ecossistemas aquáticos geralmente em concentrações relativamente baixas, muitas dessas substâncias ou seus metabólitos são biologicamente ativos, podendo causar impacto na biota aquática (EBELE; ABOU-ELWAFI ABDALLAH; HARRAD, 2017). Ensaio de toxicidade realizados por Du *et al.* (2016), indicaram que os organismos podem ser adversamente afetados por concentrações de AINEs (Diclofenaco, Ibuprofeno e Acetaminofeno) de baixa intensidade após exposições prolongadas. Em outro estudo de toxicidade Islas-flores *et al.*, (2013), concluíram que o Diclofenaco induz o estresse oxidativo na carpa comum *C. carpio*, com a maior incidência de danos, principalmente, no fígado e na guelra.

Outra grande preocupação relacionada a presença de PPCPs no ambiente aquático é a sua capacidade de interferir no sistema endócrino e provocar efeitos indesejáveis. Muitos PPCPs são classificados como desreguladores endócrinos (DE) que, de acordo com a Organização Mundial da Saúde (OMS), são substâncias ou uma mistura exógena capaz de alterar uma ou várias funções do sistema endócrino, gerando efeitos adversos para a saúde do organismo, da sua descendência ou em uma subpopulação. Hoeger *et al.* (2005), demonstraram que o diclofenaco têm o potencial de afetar adversamente vários tecidos da truta marrom em concentrações próximas àsquelas encontradas regularmente em águas superficiais.

Um estudo de revisão realizado por aris; Shamsuddin; Praveena (2014), reuniu inúmeros artigos os quais apresentavam evidências abundantes sobre os efeitos da exposição ao EE2, relacionados ao aumento da vitelogenina plasmática em peixes masculinos e femininos, diminuição da produção de óvulos e espermatozoides, redução da qualidade dos gametas, feminização completa de peixes machos, redução da fertilidade e fecundidade e também alterações comportamentais. O monitoramento da presença do Diclofenaco em águas de abastecimento público e efluentes em uma cidade da região da grande São Paulo – BR, seguida de um estudo de análise de riscos demonstrou que as condições dos corpos hídricos avaliados possuem elevada probabilidade para ocorrência de bactérias resistentes, morte de espécies aquáticas, eclosão antecipada de ovos de animais, mutação celular e inflamação de fígado em animais e, nos seres humanos retardo no crescimento e diminuição da reprodução devido a redução do esperma (PRAZERES, 2017).

A globalização dos CEs, assim como os riscos associados a sua presença em diversas matrizes ambientais exige uma adequação dos programas de monitoramento de forma a incluir a identificação e priorização daqueles cujos ensaios (eco)toxicológicos tem apresentado efeitos adversos em concentrações semelhantes as encontradas no ambiente. Nesse contexto a Agência de Proteção Ambiental dos EUA (EPA) atualizou em 2016 a lista de contaminantes candidatos a regulamentação (CCL-4). Trata-se de uma lista de contaminantes prioritários para água potável que tem o objetivo de agrupar informações para auxiliar no processo de decisão regulatório. A CCL-4 contém 97 produtos químicos ou grupos químicos, dentre eles o $e17\alpha$ -etinilestradiol (EE2), e 12 contaminantes microbianos.

2.6 Contaminantes emergentes como indicadores de contaminação por efluentes domésticos

A identificação das fontes de poluição fecal que impactam a qualidade das águas pluviais urbanas é de extrema importância, principalmente quando neste escoamento são agregados águas de rios, lagos e lagoas, que acabam funcionando como corpos receptores desses contaminantes, comprometendo sua função ecológica e social. Distinguir contaminantes de águas residuárias domésticas de outras fontes de contaminação de águas superficiais é uma tarefa desafiadora que vem despertando o interesse de grupos de pesquisa e gestores ambientais.

Uma ampla gama de produtos químicos vem sendo utilizada para detectar a contaminação fecal em águas superficiais. No entanto, ainda não existe um único marcador químico que atue, com precisão, como indicador de contaminação fecal para todos os lugares. Portanto, para a seleção de marcadores químicos adequados, é necessário o conhecimento do padrão de uso da terra, tipos e concentrações de contaminantes em águas residuais, assim como seu comportamento, destino e transporte (LIM; ONG; HU, 2017). As principais vantagens da utilização de marcadores químicos é a velocidade e confiabilidade na detecção, especificidade da fonte e estabilidade em comparação com marcadores microbianos. Contudo, há de se considerar a influência de fatores ambientais que podem provocar a degradação e sorção dessas substâncias.

Nos últimos anos, diversos estudos têm correlacionado com êxito os Produtos Farmacêuticos e de Cuidado Pessoal – PPCPs e a contaminação fecal em uma ampla gama de matrizes ambientais (POOIPATTANA *et al.*, 2018; DANESHVAR *et al.*, 2012; NÖDLER *et al.*, 2016; SIDHU *et al.*, 2013; SPENCE, 2015; TRAN; GIN; NGO, 2015; XU *et al.*, 2013).

Os PPCPs são frequentemente encontrados devido ao seu uso habitual nas atividades humanas. Suas concentrações variam de ng/L a ug/L, sendo excretados principalmente pela urina ou pelas fezes, de forma inalterada ou como metabólitos, muitas vezes não removidos nas estações de tratamento de águas residuárias. A tabela 2.2 apresenta os PPCPs utilizados frequentemente na detecção de contaminação de águas residuais em águas superficiais.

Tabela 2.2 – PPCPs frequentemente associados à contaminação por esgotos domésticos em águas superficiais

Composto	Variação da concentração (ug/L)	Local do Estudo	Referência
Paracetamol	0,045 a 0,339	China	(YANG <i>et al.</i> , 2013)
	> 1	Inglaterra	(KASPRZYK-HORDERN; DINSDALE; GUWY, 2009)
	ND a 0,012	China	(SUN <i>et al.</i> , 2016)
Diclofenaco	< 1 a >1	Inglaterra	(KASPRZYK-HORDERN; DINSDALE; GUWY, 2009)
	0,0008 a 0,01	China	(SUN <i>et al.</i> , 2016)
	0,009 a 0,030	Brasil	(DE SOUSA <i>et al.</i> , 2014)
	< 0,01	Brasil	(DOVAL <i>et al.</i> , 2017)
Cafeína	134 a 357	Brasil	(FERREIRA, 2005)
	0,015 a 20	EUA	(CANTWELL <i>et al.</i> , 2016b)
	0,015 a 0,865	China	(YANG <i>et al.</i> , 2013)
	1,41 a 753,5	Brasil	(FROEHNER <i>et al.</i> , 2010)
	0,28 a 2,2	EUA	(PHILLIPS; CHALMERS, 2009)
	0,06 a 22,46	Brasil	(GONÇALVES <i>et al.</i> , 2004)
	0,008 a 3,06	China	(SUN <i>et al.</i> , 2016)
	0,01 a 0,21	Brasil	(DE SOUSA <i>et al.</i> , 2014)
	ND a 0,16	EUA	(PEELER; OPSAHL; CHANTON, 2006)
	0,1 a 0,7	Canadá	(DANESHVAR <i>et al.</i> , 2012a)
	NI a 7,1	EUA	(YOUNG <i>et al.</i> , 2008)
	NI a 0,5	Grécia	(NÖDLER <i>et al.</i> , 2016)
	0,002 a 53,0	Canadá	(SAUVÉ <i>et al.</i> , 2012a)
	0,04 a 19	Brasil	(MACHADO <i>et al.</i> , 2016)
	0,02 a 4,7	Brasil	(DOVAL <i>et al.</i> , 2017)
	Máx. 5,3	Brasil	(REICHERT, 2019)
Ciprofloxacino	0,15 a 0,304	China	(YANG <i>et al.</i> , 2013)
Bisfenol A	0,045 a 2,4	Inglaterra	(WILKINSON <i>et al.</i> , 2016)
	ND a 0,92	China	(SUN <i>et al.</i> , 2016)s
	< 0,01 a 0,34	Brasil	(DOVAL <i>et al.</i> , 2017)
Ibuprofeno	> 1	Inglaterra	(KASPRZYK-HORDERN; DINSDALE; GUWY, 2009)
	ND a 0,02		(SUN <i>et al.</i> , 2016)
	0,006*	Brasil	(DE SOUSA <i>et al.</i> , 2014)
	Máx. 2,7	Brasil	(REICHERT, 2019)
Carbamazepina	0,0002 a 0,010	China	(YANG <i>et al.</i> , 2013)
	> 1	Inglaterra	(KASPRZYK-HORDERN; DINSDALE; GUWY, 2009)
	ND a 0,003	China	(SUN <i>et al.</i> , 2016)
	0,005 a 0,01	Brasil	(DE SOUSA <i>et al.</i> , 2014)
	0,005 a 0,02	Canadá	(DANESHVAR <i>et al.</i> , 2012a)
	0,0001 a 0,16	Canadá	(SAUVÉ <i>et al.</i> , 2012a)

Fonte: adaptado de LIM; ONG; HU, (2017)

Nota: ND: não detectado; NI: não informado; * valor médio

A cafeína, presente em alguns fármacos do tipo analgésico, antigripais e inibidores do apetite é um dos produtos mais consumidos em todo o mundo. Integrante do grupo das xantinas que são substâncias capazes de produzir estímulo no sistema nervoso, é encontrada também em cerca de 60 espécies de plantas e em diferentes produtos alimentícios como chás, cola, café, chocolate. Está presente em elevadas concentrações nas águas residuárias domésticas e, devido a sua moderada estabilidade e alta solubilidade em água, é uma substância indicadora da presença de CEs em matrizes ambientais (GARDINALI; ZHAO, 2002; MONTAGNER *et al.*, 2014).

A cafeína tem sido recomendada como indicador de contaminação por esgotos domésticos em águas urbanas porque é regularmente consumida e excretada por seres humanos (SAUVÉ *et al.*, 2012b) (SPENCE, 2015a). Yang *et. al.* (2012), demonstraram alta correlação entre a cafeína, nitrogênio total e amoniacal em amostras de um Rio no Sul da China. A cafeína, o diclofenaco e a carbamazepina foram indicados como marcadores químicos úteis na descarga de águas residuais em rios na Ucrânia e França de acordo com estudos realizados por Vystavna *et al.* (2012).

As concentrações de cafeína encontradas nos corpos hídricos podem indicar as condições de saneamento de uma região. No Brasil e em outros países em que o saneamento básico ainda é precário, a contaminação de corpos d'água por esgoto sem tratamento é preocupante. Esta condição se reflete nos níveis de cafeína detectados que, chegam até duas ordens de magnitude maior que aquelas determinadas em Países Europeus e nos EUA (MONTAGNER *et al.*, 2014). Ferreira *et al.* (2005), encontraram concentrações de cafeína que variaram de 134 a 357 µg/L ao analisar amostras da Bacia Leopoldina e Baía de Guanabara, ambas localizadas no Estado do Rio de Janeiro. Concentrações elevadas de cafeína (até 753,5 µg/L) também foram encontradas em amostras do Rio Barigui, localizado na região metropolitana de Curitiba – PR, apresentando correlação positiva com os resultados de DBO e Nitrato (FROEHNER *et al.*, 2010). Em uma pesquisa realizada por Montagner; Jardim (2011), na Bacia do Rio Atibaia – SP, dentre os quinze contaminantes emergentes analisados, a cafeína foi o único detectado em todos os locais de amostragem e o que apresentou maior concentração (127 µg/L).

Segundo Nödler *et al.* (2016), a cafeína indica a presença de águas residuais domésticas não tratadas, pois está presente em elevadas concentrações no esgoto bruto, podendo também ser utilizada para refletir a população não conectada ao tratamento de esgotos. No entanto, devido suas características de biodegradabilidade tem sido proposto seu

uso como indicador de contaminação recente. É considerada um indicador sensível e seletivo, desde que se comprove a ausência de influências naturais.

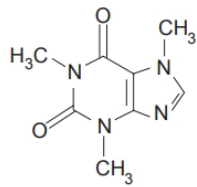
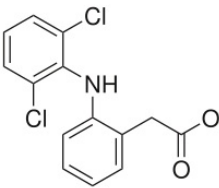
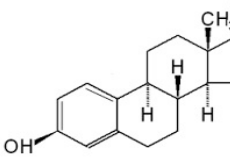
O diclofenaco, fármaco da classe dos anti-inflamatórios não esteroidais (AINEs), possui propriedades anti-inflamatórias, analgésicas e antipiréticas e é considerado um dos agentes terapêuticos mais utilizados em todo o mundo. De acordo com Zhang; Geissen; Gal. (2008), ao avaliar dados do Intercontinental Marketing Services health (IMS), estima-se que cerca de 940 toneladas de diclofenaco são consumidas por ano em todo o mundo. No entanto, ainda segundo os autores, estes dados devem estar subdimensionados, uma vez que os fármacos que contêm diclofenaco são classificados como medicamentos de venda livre, na maioria dos países, e ainda são comercializados sob diferentes nomes. Resíduos do diclofenaco são encontrados em águas superficiais, subterrâneas e em água potável no mundo todo e, embora o diclofenaco seja removido por processos naturais, como a fotodegradação, seus metabólitos potencialmente tóxicos ainda permanecem no meio ambiente (LONAPPAN *et al.*, 2016).

Sun *et al.* (2016), investigaram 50 PPCPs nas águas superficiais do estuário do rio Jiulong, no sudeste da China e, dentre todos os monitorados, apenas 5 PPCPs, incluindo cafeína e diclofenaco, foram detectados em todas as amostras, sendo o diclofenaco considerado um marcador conservativo pela sua persistência nos efluentes das ETARs. Esta característica do diclofenaco também é descrita nos estudos de (Jelic *et al.*, 2011; Kasprzyk-Hordern; Dinsdale; Guwy, 2009; Sponberg; Witter, 2008; Yu; Bouwer; Coelhan, 2006)

O 17 α -Ethinlestradiol (EE2) é um estrogênio de origem sintética, presente nos contraceptivos orais, classificado entre os 15 principais ingredientes farmacêuticos ativos (APIs) dos EUA em relação à frequência de uso (KOSTICH; LAZORCHAK, 2008; LAURENSEN *et al.*, 2014). Segundo Wise; O'Brien; Woodruff. (2011), após revisar estudos sobre fonte e excreção de EE2, descreveram que a dose média diária presente nos contraceptivos varia entre 30 a 35 $\mu\text{g/comprimido}$ e que apenas 20-48% é metabolizado, sendo o restante excretado em sua forma original ou como metabólitos. Considerado um interferente endócrino pelo seu potencial de alterar as funções do sistema endócrino e, consequentemente, causar efeitos adversos em um organismo saudável ou em seus descendentes é uma dos CEs mais investigado em matrizes ambientais (MONTAGNER; VIDAL; ACAYABA, 2017).

Abaixo é apresentado um quadro resumo dos CEs abordados neste estudo, com informações sobre sua estrutura química e alguns dados relevantes, como fórmula molecular e massa molar (Tabela 2.3).

Tabela 2.3 – Contaminantes emergentes e suas características químicas.

Micropoluente	Tipo	Fórmula Molecular	Massa Molar ($g.mol^{-1}$)	Estrutura
Cafeína (CAF)	Estimulante	$C_8H_{10}N_4O_2$	194,2	
Diclofenaco (DCF)	Anti-inflamatório não-esteróide	$C_{14}H_{11}Cl_2NO_2$	296,14	
Etinilestradiol (EE2)	Estrogênio bioativo	$C_{20}H_{24}O_2$	296,40	

Fonte: Adaptado de Vidal (2015).

3 SISTEMA DE DRENAGEM: O VILÃO EMERGENTE NA CONTAMINAÇÃO DAS PRAIAS DO MUNICÍPIO DE FORTALEZA-CE

3.1 Introdução

O processo de urbanização, de uma forma geral, ocorrido em diferentes partes do planeta, foi alvo de pontos de vista conflituosos durante muito tempo. Atualmente, mais da metade da população mundial vive em cidades e, diante desse aspecto factual as divergências foram abrindo espaço para discussões mais pragmáticas a fim de contemplar, de forma mais efetiva, os desafios envolvidos nesse processo. No Brasil, onde a população urbana já ultrapassa 84% (IBGE, 2010) podemos perceber sérios impactos sociais e ambientais associados à ocupação sem planejamento do solo urbano e as diversas atividades antrópicas.

O desmatamento, a substituição da cobertura vegetal natural, a instalação de redes de drenagem artificial, a ocupação das áreas de inundação, a impermeabilização das superfícies, a redução dos tempos de concentração e o aumento dos deflúvios superficiais são consequências de padrões inadequados da apropriação do espaço urbano (PROSAB, 2009).

Esses efeitos, combinados ao delineamento clássico dos sistemas de drenagem urbana, induziram ao aumento da magnitude dos picos de cheia e as recorrentes crises de funcionamento, resultando em inundações e, gerando impactos sociais, econômicos e ambientais (CASTRO, 2002). Além das inundações, a má utilização e ocupação nas cidades, sem planejamento, gera uma infraestrutura urbana inadequada, com deficiências nos serviços de saneamento básico, o que influencia a qualidade dos corpos hídricos que se tornam receptores de efluentes domésticos e industriais sem tratamento. Somando-se a este fato, também há a questão dos resíduos sólidos e dos sedimentos que, quando associados às águas pluviais, são carregados nas vias públicas, transferindo-se para as galerias de drenagem, gerando obstruções e/ou alcançando os recursos hídricos (COSTA, 2013).

De acordo com Porto (2001, apud RIGHETTO; GOMES; FREITAS, 2017), a carga poluente das águas de drenagem urbanas, durante o período chuvoso, pode chegar até a 80% da carga do esgoto doméstico. Esses fenômenos climáticos combinados através de mecanismos diretos ou indiretos podem causar diversos impactos na saúde humana, como o aumento na incidência de diversas doenças infecciosas, principalmente aquelas de transmissão vetorial e por veiculação hídrica. Desta forma, cenários que associam precipitações pluviométricas à deficiências nas atividades de saneamento básico podem gerar

consequências catastróficas relativos à saúde pública e a qualidade ambiental dos corpos receptores destas cargas.

Tais impactos repercutem sobre os usos da água, impondo restrições, prejudicando atividades como o turismo e o lazer e a diversidade da vida nos corpos d'água. Diversos trechos de praias na região urbana tem apresentado uma maior frequência de proibição quanto ao seu uso devido as elevadas concentrações de bactérias indicadoras de contaminação fecal. No município de Fortaleza, vários estudos apontam a rede de drenagem como fonte deste tipo de contaminante (COSTA; MARINS; SOUSA, 2011; FERREIRA; ANDRADE; COSTA, 2013; SILVA; SILVA; VIEIRA, 2014; VIEIRA et al., 2011).

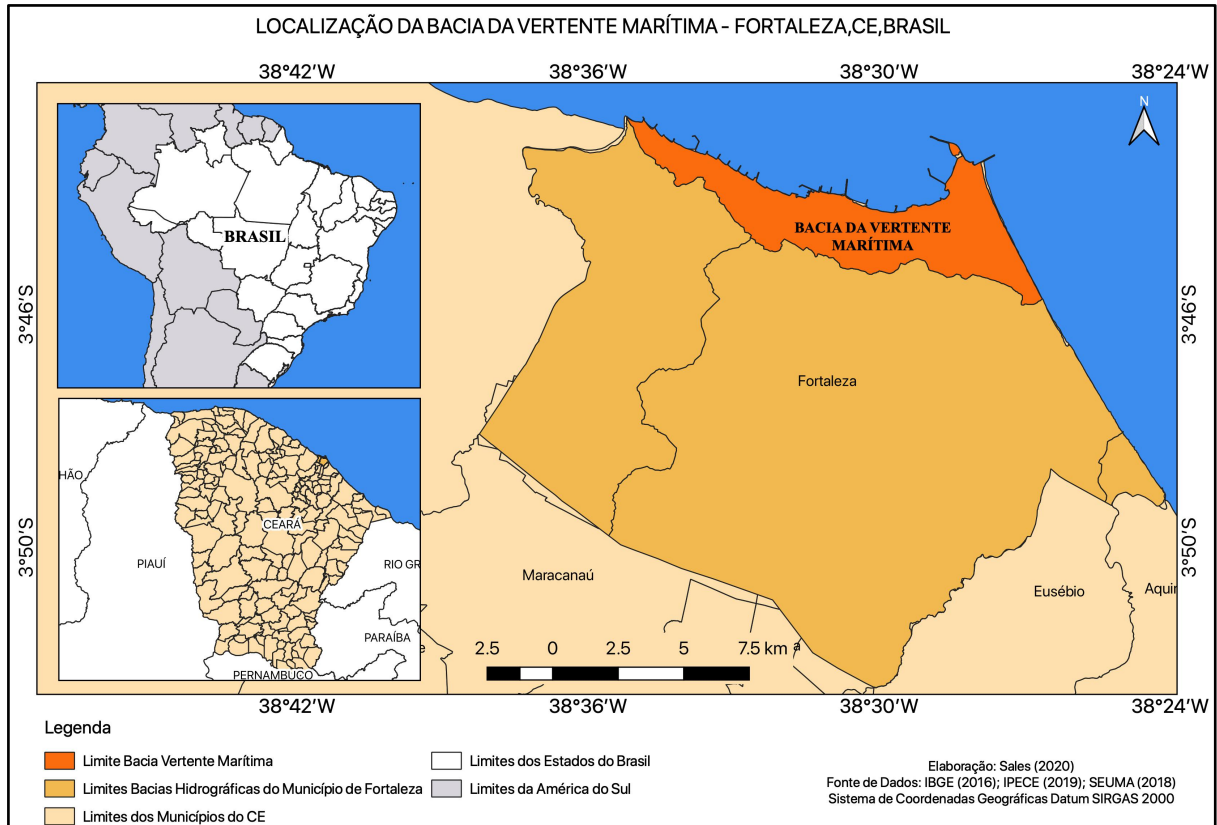
O monitoramento da qualidade das águas dos sistemas de drenagem é um instrumento de gestão essencial para subsidiar as decisões do órgão gestor. Conforme Prosab (2009), monitoramento constitui mais do que o conhecimento de um determinado sistema, pois inclui também o seu acompanhamento temporal e espacial produzindo informação para basear a tomada de decisão. Ainda segundo Prosab (2009), é importante definir no programa de monitoramento os parâmetros que serão analisados de acordo com os objetivos a serem atingidos. Nesse contexto, para redes de drenagem alvo do lançamento clandestino de esgotos domésticos brutos é primordial que a seleção dos parâmetros possa indicar a presença de matéria orgânica, nutrientes e organismos patogênicos.

3.2 Material e Métodos

3.2.1 Área de Estudo

O estudo foi executado dentro da Bacia da Vertente Martima, cuja área está totalmente inserida no espaço territorial do município de Fortaleza (Figura 3.1). Essa bacia situa-se entre as desembocaduras dos Rios Ceará e Cocó e, apresenta área de 3.749,14 ha, dividida em sete sub-bacias com topografia favorável ao escoamento das águas para o mar (FORTALEZA, 2015b). Seus principais recursos hídricos são: Lagoa do Mel, Riacho Pajeú, Riacho Maceió, Riacho Jacarecanga e Riacho Seis Companheiros, sendo estes dois últimos, objeto desse estudo.

Figura 3.1 – Localização da Bacia da Vertente Marítima.



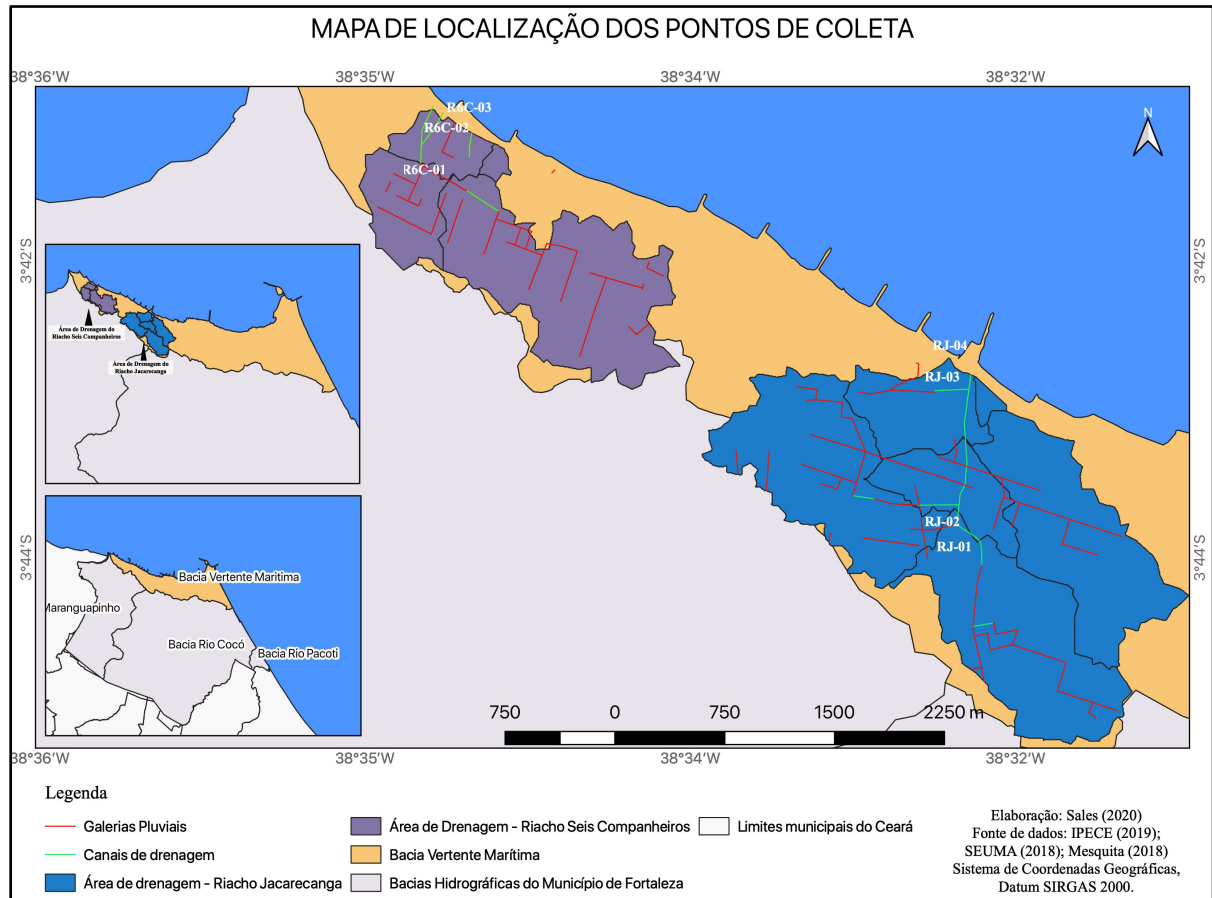
Fonte: autora (2020).

Ambos caracterizam-se por apresentar elevada concentração de matéria orgânica e resíduos sólidos que, adentram a estes corpos hídricos, principalmente, através da canalização clandestina de esgotos e utilização dos canais e galerias, que compõem a rede de drenagem, como depósito de lixo. Estudos de modelagem indicam que esse aporte, além do impacto negativo no próprio corpo receptor, tem contribuído significativamente para a contaminação das praias de Fortaleza, tornando-as frequentemente impróprias para banho (FORTALEZA, 2016; MESQUITA, 2018; PEREIRA, 2012).

3.2.2 Amostragem

As amostras foram coletadas nas áreas de drenagem dos Riachos Jacarecanga e Seis Companheiros (figura 3.2 e 3.3) no período de outubro de 2018 à abril de 2019.

Figura 3.2: localização dos pontos de amostragem nas áreas de drenagem dos Riachos Jacarecanga (RJ-01 a RJ-04) e Seis Companheiros (R6C-01 a R6C-03).



Fonte: autora (2020).

Figura 3.3: registros dos locais de amostragem nas áreas de drenagem do Riacho Jacarecanga (RJ-01 a RJ-04) e Seis Companheiros (R6C-01 a R6C-03).





Fonte: autora (2020).

3.2.3 Parâmetros analíticos

Os parâmetros selecionados estão descritos na tabela abaixo, assim como as metodologias utilizadas para as determinações. A escolha foi realizada considerando as legislações que estabelecem os padrões de qualidade da água associadas aos locais de amostragem.

Tabela 3.1 – Parâmetros convencionais utilizados nos programas de monitoramento da qualidade de águas.

Fonte: autora (2018).

Parâmetros	Metodologia	Referência
pH	Pontenciométrico	APHA (2005)
Nitrogênio Amoniacal	Fotométrico – Nesslerização direta	APHA (2005)
Nitrato	Salicilato de Sódio	APHA (2005)
Fósforo Total	Ácido Ascórbico após digestão com Persulfato	APHA (2005)
Ortofosfato	Ácido ascórbico	APHA (2005)
DQO	Colorimétrico – Refluxo fechado	APHA (2005)
DBO	Método de Winkler	APHA (2005)
Coliformes Termotolerantes	Fermentação em tubos múltiplos	APHA (2005)

3.3 Resultados e Discussão

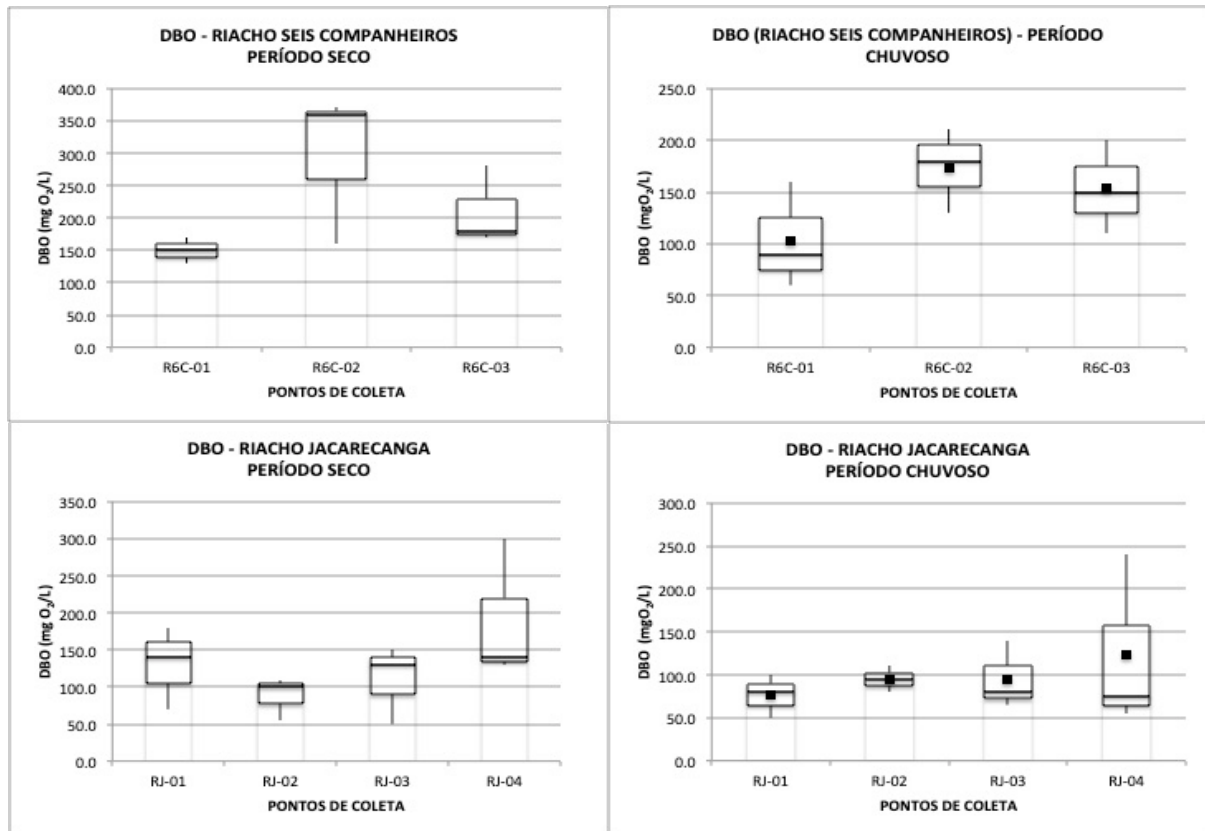
3.3.1 Demanda Bioquímica de Oxigênio

A DBO, parâmetro de inferência da matéria orgânica que adentra ao sistema de drenagem, apresentou as concentrações mais elevadas durante o período seco, com destaque para os meses de outubro e novembro, em que foram evidenciadas os maiores valores do período amostral (Figura 3.4). As concentrações variaram de 150 a 370 mg/L para o Riacho Seis Companheiros e 100 a 300 mg/L para o Riacho Jacarecanga. Os pontos que apresentaram as maiores concentrações nesse período, para o Riacho Seis Companheiros, foram os pontos R6C-02 e R6C-03 (370 e 280 mg/L), provavelmente porque o ponto R6C-02 está localizado em uma área do canal bastante vulnerável ao lançamento de esgoto direto, uma vez que existem diversas residências instaladas nas margens do canal que, neste parte da rede é aberto. As elevadas concentrações do ponto R6C-03, podem estar relacionada à pouca distância entre este ponto e o R6C-02 o que permite que a matéria orgânica aportada na rede de drenagem chegue até o mar ainda em concentrações elevadas. Para o Riacho Jacarecanga, o ponto que apresentou a maior concentração nesse período foi o RJ-04 (300 mg/L), destoando significativamente dos demais pontos a montante. Essa condição, em que os valores duplicam quando comparados aos pontos antecedentes, ocorre nos meses de outubro (300 mg/L) e dezembro (140 mg/L), indicando que, provavelmente, essa área recebe a contribuição de outras fontes.

Em janeiro, início da estação chuvosa, as concentrações, comparadas com o mês de dezembro, aumentaram em todos os pontos. Em seguida sofreram um decaimento que perdurou até a última coleta (abril). Nesse período, as concentrações variaram de 50 a 240 mg/L para o Riacho Jacarecanga e, de 60 a 210 mg/L para o Riacho Seis Companheiros. Provavelmente, esses valores estão associados ao efeito diluidor causado pelas frequentes precipitações ocorridas no período. É importante ressaltar que este parâmetro é apontado, por alguns estudos (BERTRAND-KRAJEWSKI; CHEBBO; SAGET, 1998; DELETIC, 1998; J.H. LEE, K.W. BANG, L.H. KETHURN, J.S. CHOE, 2002; ZHANG; LI; DAI, 2015) como uma variável que sofre a influência do fenômeno *first flush* e da quantidade de dias antecedentes de estiagem (DAE) o que, possivelmente, está relacionado com a ausência de um pico de concentração, para o período, dentro dos dados desse estudo.

Todos resultados estiveram, ao longo do período de amostragem, bem acima do que é estabelecido pela Resolução 357/05 do CONAMA para águas doces classe 2 (até 5 mg/L). As concentrações encontradas, em mais de 60% das amostragens, se enquadraram na faixa definida por Metcalf e Eddy (2017), para caracterização de esgotos domésticos (110 – 400 mg/L), o que demonstra o abundante aporte de matéria orgânica nesses ambientes, supostamente vindo de origem clandestina através do lançamento de efluentes brutos. Araújo (2016), em uma pesquisa realizada no sistema integrado canal-reservatório Santo Anastácio, localizado na cidade de Fortaleza, encontrou concentrações médias de DBO iguais a 193,8 mg/L e 213,7 mg/L para dois pontos coletados em canais pertencentes a este sistema e, concentrações acima de 300 mg/L para um ponto localizado em um bueiro. O autor atribui a esses valores expressivos o problema do lançamento de esgotos e resíduos sólidos ao longo do percurso. Vieira *et al.* (2009), ao avaliarem o fluxo de poluentes em uma microbacia urbanizada localizada no município de Belo Horizonte, encontraram valores de DBO, no tempo seco, acima de 300mg/L, sendo a concentração média igual a 186 mg/L. De acordo com os autores a área de estudo apresenta erosões no leito natural, com margens ocupadas por construções irregulares, além do acúmulo de resíduos sólidos e do lançamento de esgoto doméstico via águas pluviais na rede de drenagem e diretamente ao córrego. Brites e Gastaldini (2007), realizaram a avaliação da carga poluente no sistema de drenagem de duas bacias hidrográficas urbanas localizadas no município de Santa Maria — RS, cujas concentrações de DBO foram mais elevadas para a Bacia que possuía uma área urbanizada maior (56%), demonstrando a relação existente entre o percentual de urbanização e o processo de degradação.

Figura 3.4: Variação da concentração de DBO nas áreas de drenagem dos Riachos Jacarecanga e Seis Companheiros durante o período seco e chuvoso.

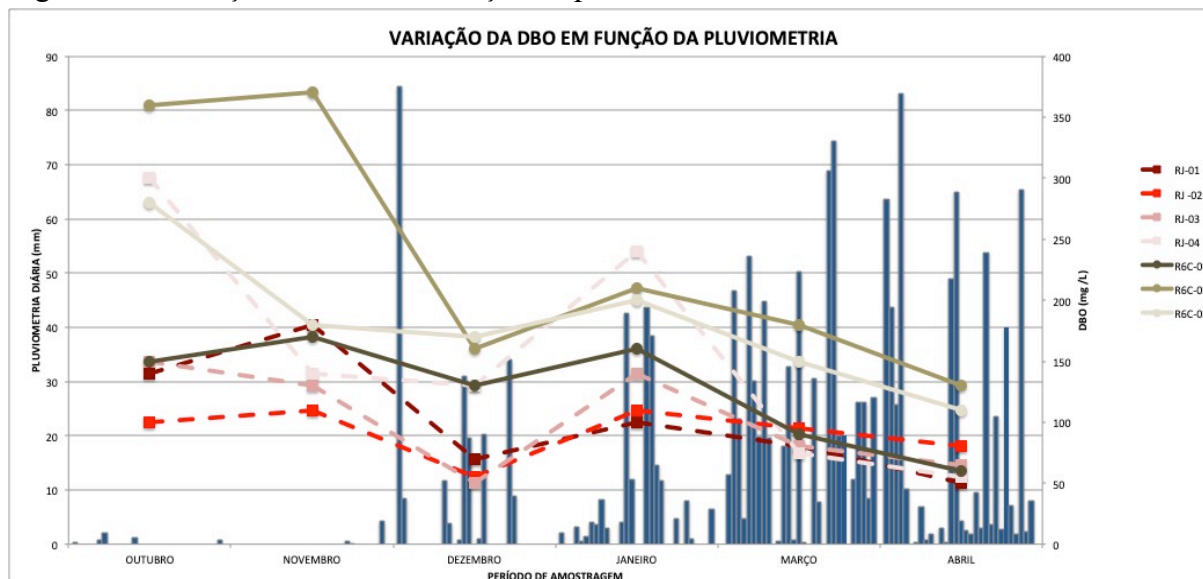


Fonte: autora (2019).

Os eventos de precipitação foram bastante escassos nos meses de outubro e novembro o que, possivelmente, favoreceu as elevadas concentrações de DBO em todos os pontos (figura 3.5). Em dezembro a coleta foi realizada oito dias após a precipitação de maior volume acumulado do período de amostragem, classificada como muito forte, de acordo com Monteiro e Zanella (2013), além de ter ocorrido outro evento chuvoso nos dois dias anteriores à coleta. Esta conjuntura, associada a um possível *first flush* pode ter contribuído para diminuição dos valores de DBO em todos os pontos, uma vez que as concentrações deste parâmetro tem demonstrado maior expressividade em alguns estudos que abordam este fenômeno (BERTRAND-KRAJEWSKI; CHEBBO; SAGET, 1998; HUR *et al.*, 2018).

No princípio do período chuvoso, mês de janeiro, houve um aumento nas concentrações de todos os pontos amostrados, possivelmente proporcionado pela chuva ocorrida no dia da coleta e, pela quantidade de dias antecedentes de estiagem (DAE=4). Nos meses de março e abril percebe-se uma diminuição das concentrações, manifestada, presumivelmente, pelo efeito diluidor das precipitações que, neste período tornaram-se mais frequentes e intensas.

Figura 3.5: Variação da DBO em função da pluviometria.



Fonte: autora (2019).

3.3.2 Demanda Química de Oxigênio

A DQO, parâmetro também relacionado com a matéria orgânica que chega a rede de drenagem, apresentou comportamento semelhante a DBO. As maiores concentrações foram expressas no período seco, especificamente nos meses de outubro e novembro (R6C-02=1145 mg/L e RJ-04=808 mg/L) (figura 3.6). Neste período, os valores oscilaram entre 153 e 808 mg/L para o Riacho Jacarecanga e, 384 e 1145 mg/L para o Riacho Seis Companheiros. Os pontos que apresentaram as maiores concentrações neste período foram R6C-02, R6C-03 e RJ-04, de forma análoga à DBO o que, provavelmente, está relacionado aos mesmos fatores.

No início da estação chuvosa, as concentrações aumentaram, quando comparadas com os resultados do mês de dezembro, havendo, posteriormente, um decaimento gradativo em março e abril. As concentrações, neste período, variaram de 117 a 653 mg/L para o Riacho Jacarecanga e 156 a 645 mg/L para o Riacho Seis Companheiros.

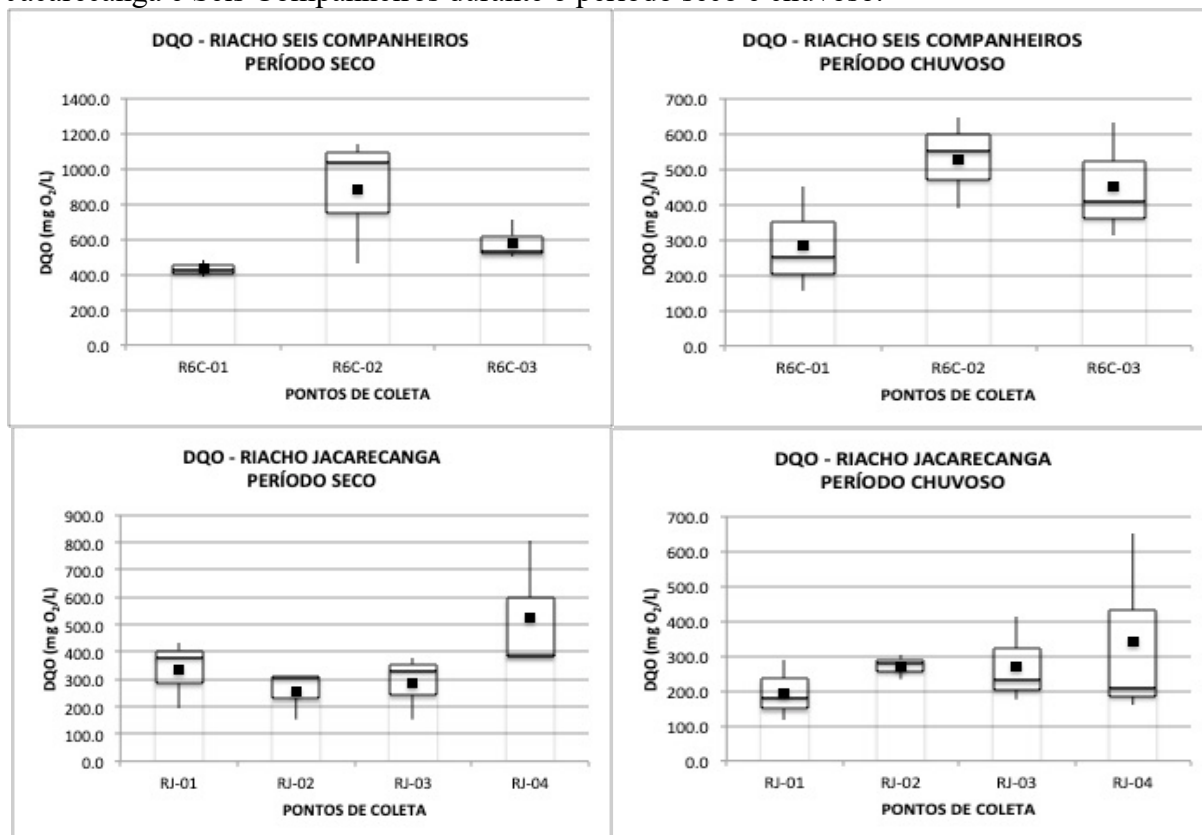
A relação entre os valores de DQO e DBO variou entre 2 e 3, indicando que as águas do sistema de drenagem oscilaram entre alta e baixa biodegradabilidade, de acordo com classificação proposta por Von Sperling (2005). Esse aumento da relação, entre esses parâmetros, possivelmente está associada ao processo natural de biodegradação ao qual esse material é submetido. Segundo Jordão e Pessoa (2014), em esgotos domésticos esse valor tende a aumentar, pois a matéria biodegradável vai sendo degradada enquanto a fração inerte permanece praticamente inalterada. Costa (2013), ao avaliar a variação da relação DQO/DBO

no sistema de drenagem de Brasília – DF, num evento de precipitação pontual, percebeu uma alteração de 3,8, no início da precipitação, para 2,6, indicando que uma pequena parte da matéria orgânica era biodegradável e, associando os altos valores de DQO à presença de óleos e graxas.

Os resultados de DQO apresentaram-se mais elevados que maioria das concentrações reportadas pela literatura. Huang *et al.*(2015), encontraram valor máximo de 72,6 mg/L para águas de escoamento da China. Já Temprano *et al.*(2006), detectaram concentrações que variaram de 20 a 584 mg/L ao analisar um sistema de drenagem do tipo combinado da cidade de Santander, na Espanha. Lee; Bang (2000), ao avaliarem nove bacias nas cidades de Taejon e Chongju, na Coréia, encontraram uma faixa de DQO variando de 10 a 810 mg/L, para sistemas de drenagem separados e, 21,4 a 1455 mg/L para sistemas combinados.

No Brasil, em Brasília, Campana; Bernardes; Cortes, (2008), obtiveram valores que oscilaram de 33,24 e 74,5 mg/L, enquanto Costa (2013), também avaliando o sistema de drenagem de Brasília, chegou a encontrar até 307 mg/L. Righetto; Gomes; Freitas (2017), ao analisarem a poluição difusa em uma bacia urbana no município de Natal-RN, encontraram variação de 42,4 a 172 mg/L. Benso, (2018) ao analisar pontos no sistema de drenagem do município de Frederico Westphalen – RS detectou concentração mínima de 74,77 mg/L e, máxima de 342,73 mg/L. Valores semelhantes aos observados neste estudo foram relatados por Araújo (2016), ao avaliar uma porção da rede de drenagem do município de Fortaleza, onde os valores variaram, aproximadamente, de 280 a 680 mg/L.

Figura 3.6: Variação da concentração de DQO nas áreas de drenagem dos Riachos Jacarecanga e Seis Companheiros durante o período seco e chuvoso.



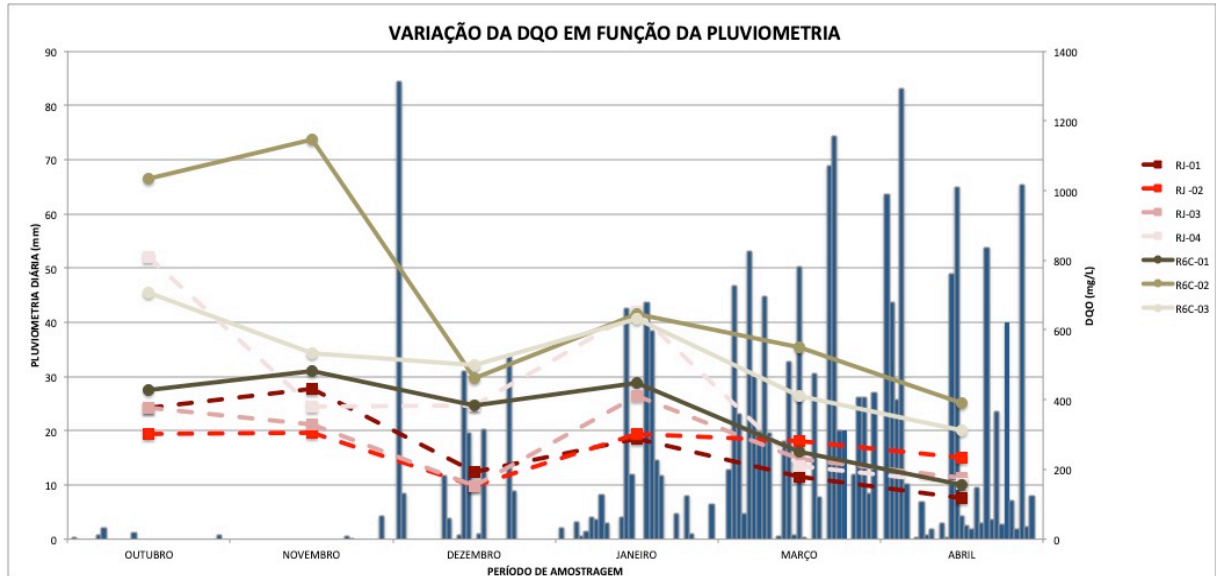
Fonte: autora (2019).

A dinâmica da DQO em relação à pluviometria assemelha-se ao comportamento da DBO, onde os maiores valores, para maioria dos pontos, são observados no período seco, especificamente nos meses de outubro e novembro. O ponto RJ-03, que possui influência da maré, e os pontos RJ-04 e R6C-03, coletados diretamente no mar, diferentemente dos outros pontos, apresentaram seus picos de concentração no mês de Janeiro, provavelmente devido à outras fontes de contribuição associadas a matéria orgânica não biodegradável, hipótese que pode ser fortalecida pelo aumento da relação DQO/DBO que manteve-se, para estes pontos, próxima a 3,0. No mês de dezembro ocorreu uma diminuição nas concentrações, possivelmente associada à uma forte chuva ocorrida oito dias antes da coleta e, a um outro evento de precipitação nos dois dias que antecederam a coleta. A DQO é um parâmetro, frequentemente, correlacionado ao fenômeno de *First flush* por diversos autores (BERTRAND-KRAJEWSKI; CHEBBO; SAGET, 1998; COSTA; TSUJI; KOIDE, 2018; FERREIRA, 2008; HUR et al., 2018; J.H. LEE, K.W. BANG, L.H. KETHURN, J.S. CHOE, 2002; LUO et al., 2009; RIGHETTO; GOMES; FREITAS, 2017).

No início do período chuvoso, considerado a partir de janeiro, houve um aumento em todos os resultados, presumivelmente relacionado a ocorrência de uma chuva no dia da coleta,

associado a um DAE=4. Em março e abril, os eventos de precipitação tornaram-se mais constantes e intensos, contribuindo para a diminuição das concentrações, supostamente, devido ao efeito diluidor.

Figura 3.7: Variação da DQO em função da pluviosimetria.



Fonte: autora (2019).

3.3.3 Fósforo Total

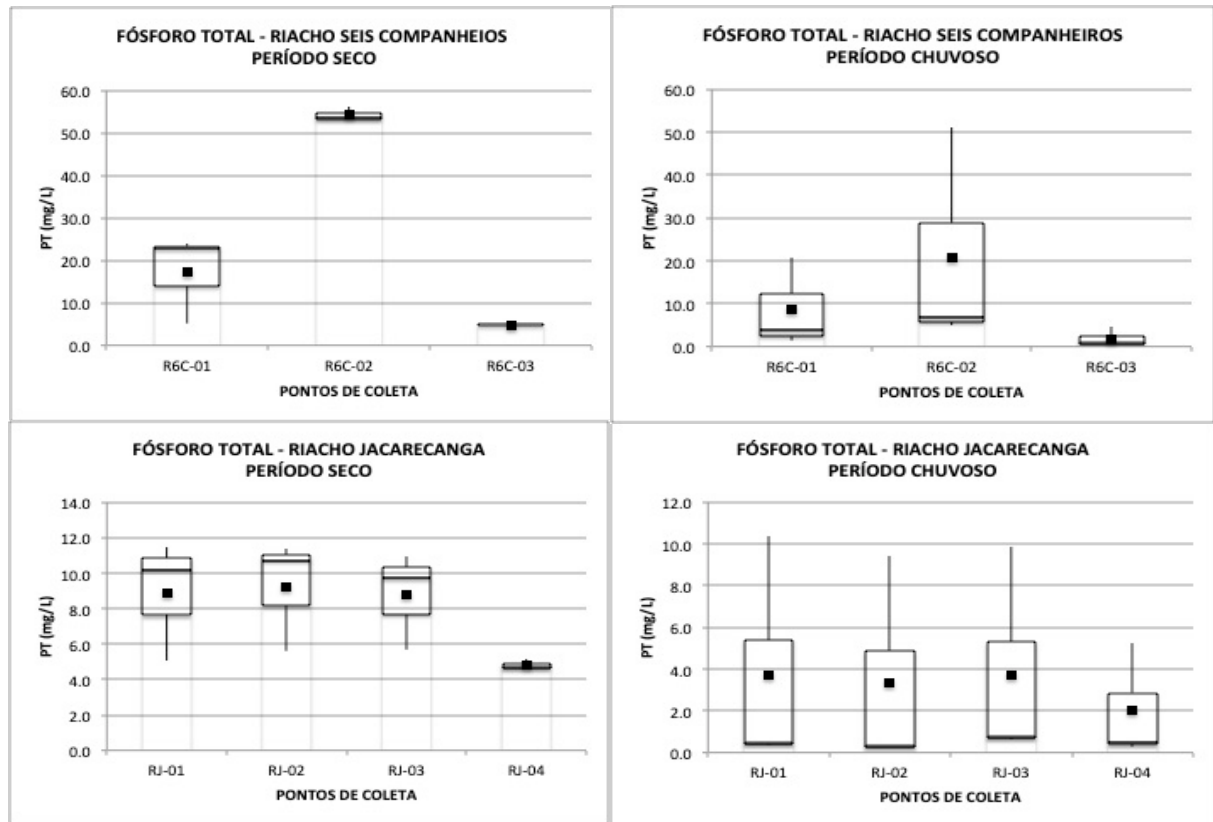
As concentrações de fósforo total mostraram-se mais expressivas no período seco, com valores que variaram de 4,6 a 11,5 mg/L para o Riacho Jacarecanga e, de 4,7 a 56,1 mg/L para o Riacho Seis Companheiros. Os pontos de maior representatividade para os resultados elevados, neste período, foram o R6C – 01 (23,9 mg/L) e R6C – 02 (56,1 mg/L), provavelmente, devido as baixas vazões nesses locais de amostragem, o que acentua o efeito concentrador, característico da época (figura 3.8). De acordo com Quevedo e Paganini (2011), os esgotos domésticos possuem concentração de fósforo da ordem de 4 a 50 mg/L, considerando uma produção diária de 1 a 3 g/per capita, sendo, no Brasil, a faixa de concentração típica de 4 a 15 mg/L. O aumento nos valores de fósforo está intimamente associado ao grau de desenvolvimento da bacia e sua densidade demográfica, pois apesar das fontes naturais, somam-se a esses locais, as fontes antrópicas, consideradas substancialmente mais importantes numa área urbanizada, podendo carrear esse nutriente a partir do escoamento superficial de áreas cultivadas, de efluentes industriais e, principalmente, de esgotos domésticos (BRAGA *et al.* 2002; ESTEVES, 2011).

No início do período chuvoso, os valores de fósforo sofreram um decaimento que se acentuou nos meses de março e abril. Os resultados variaram de 10,4 a 0,3 mg/L para o Riacho Jacarecanga e, de 51,0 a 0,4 mg/L para o Riacho Seis Companheiros.

Em ambos os períodos, as concentrações de fósforo total estiveram bastante discrepantes daquelas estabelecidas pela Resolução 357/05 do CONAMA para águas doces classe 2 (0,1 mg/L) ambiente lótico e para águas salinas classe 1 (0,062 mg/L), não atendendo, em momento algum, aos valores máximos estipulados. Os resultados mostraram valores bastante elevados quando comparados à análises realizadas em águas provenientes de escoamento superficial, no entanto, apresentaram semelhanças com as concentrações encontradas em amostras de esgoto doméstico e em sistemas de drenagem do tipo combinado ou que recebem o aporte de efluentes.

Lee e Bang (2000), encontraram valores máximos de 10 mg/L ao avaliarem amostras em sistemas de drenagem do tipo separador e 22,4 mg/L em sistemas de drenagem do tipo combinado. Huang *et al.* (2015), observaram concentrações semelhantes as deste estudo ao analisarem uma amostra de esgoto doméstico previamente tratado (tanque séptico), em que os valores variaram entre 7,0 a 23,2 mg/L. Os mesmos autores também avaliaram a qualidade da água proveniente do escoamento superficial e, para esta amostra, descreveram resultados bem inferiores (0,05 – 0,31 mg/L). Araújo (2016), ao analisar amostras de um bueiro pertencente ao sistema de drenagem do município de Fortaleza, encontrou valores de fósforo total de até 13,6 mg/L que, segundo o autor está relacionado ao lançamento de esgotos e resíduos sólidos no canal sem o devido tratamento. Todos estes trabalhos, evidenciam a teoria de que os locais de amostragem recebem um aporte significativo de esgotos domésticos, além de outras contribuições.

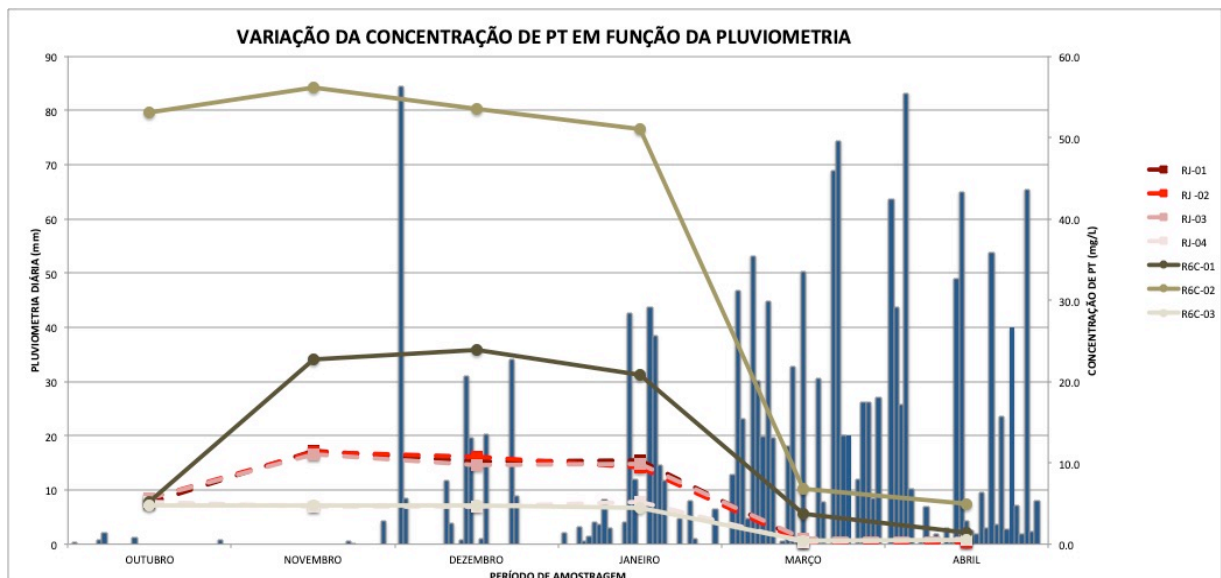
Figura 3.8: Variação da concentração de PT nas áreas de drenagem dos Riachos Jacarecanga e Seis Companheiros durante o período seco e chuvoso.



O comportamento do fósforo em relação aos eventos de precipitação demonstrou que esse nutriente foi mais sensível ao efeito diluidor, provocado pelas chuvas, que a DBO e a DQO. No período seco, assim como nos parâmetros relacionados a matéria orgânica, as concentrações foram bastante elevadas, em oposição à quantidade de chuvas da estação. A partir do mês de janeiro, esses valores caíram, de forma suave, acentuando esse decaimento nos meses de março e abril.

Stefanello e Souza (2018), ao avaliarem a qualidade da água de um córrego urbano do município de Araputanga, Mato Grosso observaram também maiores concentrações de fósforo total no período seco e uma redução intensa, dessa concentração, na estação chuvosa, chegando a uma diminuição de até 97%. No estudo de Araújo (2016), citado anteriormente, os maiores valores de fósforo também foram observados no período de estiagem, havendo uma queda acentuada na estação chuvosa. Saes (2014) ao avaliar a contribuição da drenagem pluvial urbana sobre a poluição marinha na cidade de Fortaleza encontrou concentrações de PT que variaram de 0,08 a 4,91 mg/L, demonstrando a relação deste parâmetro com os aspectos sazonais e espaciais da região.

Figura 3.9: Variação do Fósforo Total em função da pluviometria.



Fonte: autora (2019).

3.3.4 Amônia

A amônia apresentou, de uma forma geral, as maiores concentrações no período seco, com exceção dos pontos RJ-04 e R6C-03 (pontos coletados no mar), que oscilaram bastante durante ambas as estações. Para o Riacho Jacarecanga as variações foram de 4,4 a 17,2 mg/L, no período de estiagem e, de 7,8 a 64,7 mg/L para o Riacho Seis Companheiros, no mesmo período. As concentrações de amônia, em grande parte dos resultados, apresentaram semelhança com o perfil característico de amostras de esgotos domésticos, de acordo com classificação de Metcalf e Eddy (2017), variando entre fraco (12 mg/L) e Forte (50 mg/L). Essa semelhança também pode ser observada ao avaliar os resultados do estudo realizado por Huang *et al.* (2015), ao analisarem amostras de esgotos, provenientes de tanque séptico, e amostras de escoamento superficial. Para as amostras de esgoto, os autores verificaram faixa de concentração oscilando de 1,1 a 62 mg/L, enquanto que para as águas de escoamento, essa flutuação foi 0,5 a 7,6 mg/L.

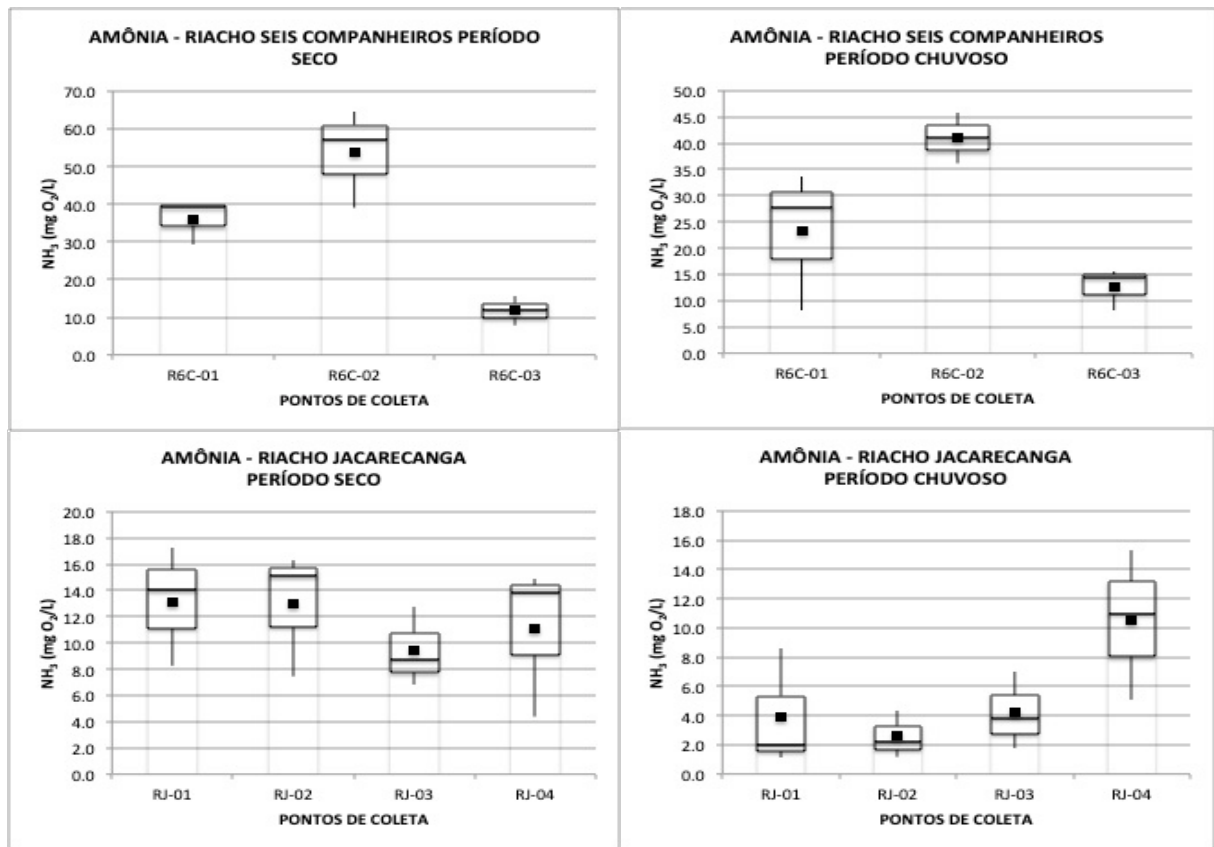
Segundo Von Sperling (2007), em um corpo d'água, as frações nitrogenadas podem ser associadas ao estágio da poluição, sendo a poluição recente relacionada a predominância de nitrogênio orgânico ou amoniacal e, a poluição mais remota ao nitrato. Se o corpo hídrico for um rio, as formas de nitrogênio também podem ser associadas à distância do foco de poluição, estando as formas reduzidas vinculadas a proximidade do foco, enquanto as formas oxidadas indicam um distanciamento da fonte poluidora. Desta forma, nas zonas de

autodepuração natural em rios, o nitrogênio orgânico é a forma predominante na zona de degradação, a amônia na zona de decomposição ativa, nitrito na zona de recuperação e o nitrato na zona de águas limpas (CETESB, 2007). Assim como neste estudo, Stefanello e Souza (2018), também encontraram as maiores concentrações de amônia no ponto de maior impacto antrópico, onde notoriamente, há o lançamento diário de grandes quantidades de esgoto doméstico não tratado e resíduos em geral.

No período chuvoso, as concentrações diminuíram com o aumento da frequência das precipitações, com exceção dos pontos RJ-04 e R6C-03 que mantiveram uma oscilação entre os meses, independente do período. Esse comportamento pode está relacionado a influência da maré nos dias de amostragem, bem como à outras fontes de contribuição (galerias pluviais confluentes) não avaliadas neste estudo. Para este período, os valores variaram de 1,1 a 15,3 mg/L para o Riacho Jacarecanga e de 8,1 a 45,7 mg/L para o Riacho Seis Companheiros. Apesar da diminuição ocorrida com o aumento das precipitações, as concentrações mostraram-se ainda bastante elevadas quando comparadas a outros estudos. Silva; Meireles; Pereira (2011), ao avaliar um sistema hídrico urbano localizado em Fortaleza, encontraram valores de amônia que variaram de 0,03 a 7,65 mg/L. Costa (2013), ao avaliar as águas de drenagem da bacia do lago Paranoá, em Brasília, constatou valores que oscilaram de 0,04 a 2,27 mg/L.

Com relação aos limites estabelecidos pela resolução CONAMA 357/05, os pontos apresentaram concentrações acima do valor máximo permitido (3,7 mg/L) para águas doces classe 2, em todo o período de amostragem, com exceção dos pontos RJ-01 e RJ-02 no mês de março (2,0 e 1,5 mg/L) e RJ-01, RJ-02 e RJ-03 na coleta do mês de abril (1,1; 2,2 e 1,7 mg/L). Os pontos coletados diretamente no mar, ultrapassaram a concentração máxima estipulada (0,4 mg/L – águas salinas classe1), em todas as amostragens.

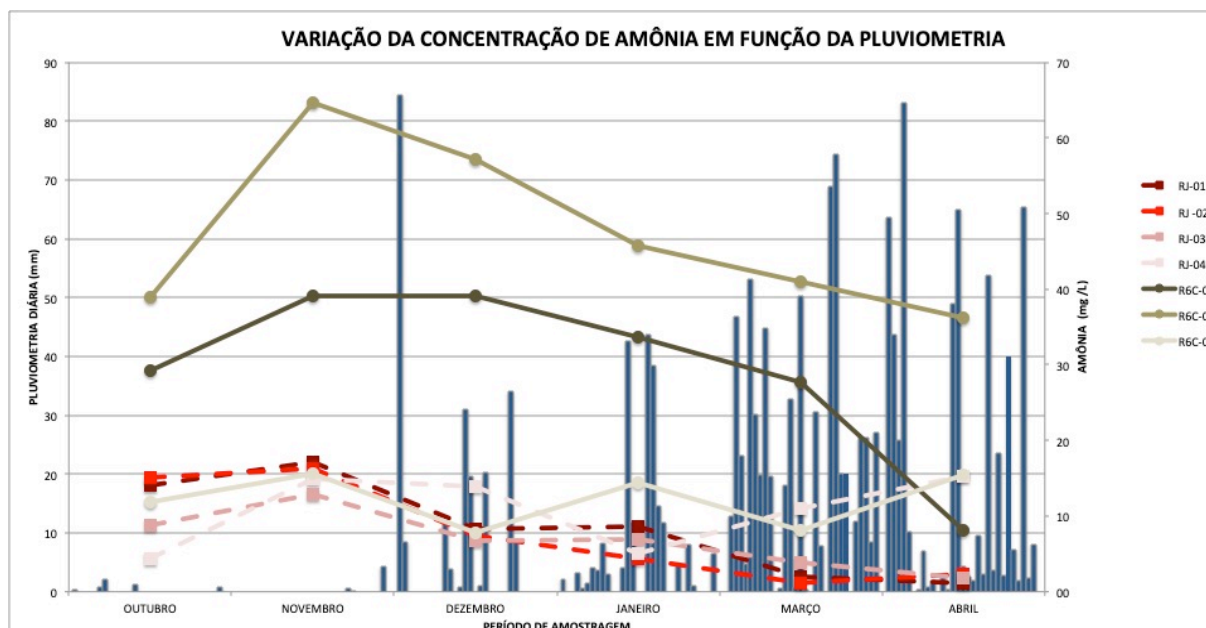
Figura 3.10: Variação da concentração de Amônia nas áreas de drenagem dos Riachos Jacarecanga e Seis Companheiros durante o período seco e chuvoso.



Fonte: autora (2019).

A dinâmica da amônia em relação à pluviometria, demonstrou que essa forma nitrogenada, de uma forma geral, foi influenciada pelo aumento da frequência e intensidade dos eventos de precipitação, diminuindo de forma gradativa sua concentração (figura 3.11). Esse fato também foi observado por Costa (2013), ao monitorar a rede de drenagem do Lago Paranoá, em Brasília.

Figura 3.11: Variação da concentração de Amônia nas áreas de drenagem dos Riachos Jacarecanga e Seis Companheiros durante o período seco e chuvoso.



Fonte autora (2019).

3.3.5 Nitrato

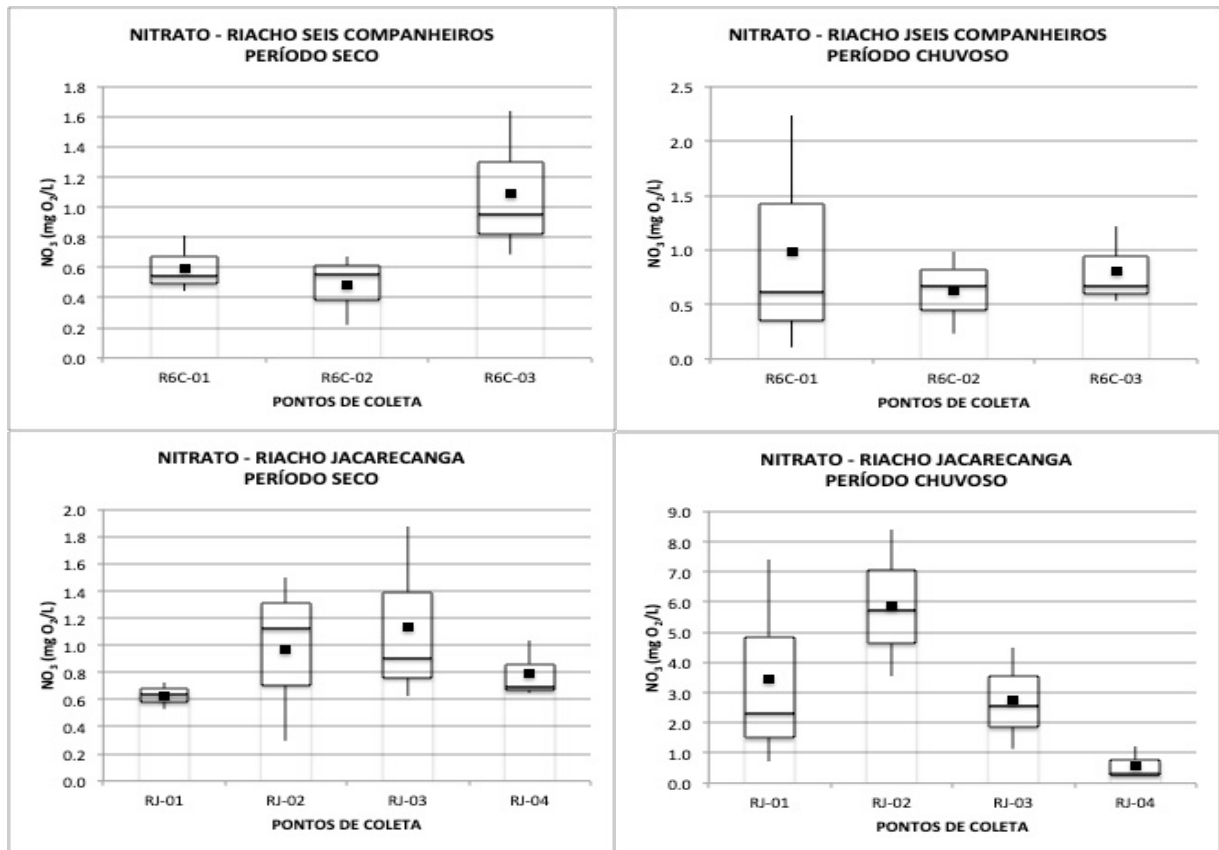
As concentrações de nitrato foram mais elevadas no período chuvoso, com destaque para os meses de março e abril e, diferentemente dos demais parâmetros, o Riacho Jacarecanga expôs os valores mais altos (8,4 e 7,4 mg/L) (figura 3.11). Saes, (2014) ao avaliar amostras do sistema de drenagem de Fortaleza também observou um aumento das concentrações de nitrato no período chuvoso, entretanto, as concentrações foram bem menores (0,69 mg/L – período seco e 1,74 mg/L – período chuvoso). Veronez (2011), encontrou concentração de até 7,1, para esta fração nitrogenada, ao avaliar a qualidade de microbacias no estado do Pará. Prodanoff (2005), ao avaliar a poluição difusa gerada por enxurradas no meio urbano, observou valores máximos de nitrato igual a 4 mg/L. Já Ferreira (2008), ao analisar a qualidade da água do escoamento superficial de duas bacias de drenagem em Natal/RN encontrou valor máximo de 2,63 mg/L.

Na estação seca, a variação dos resultados foi de 0,3 a 1,9 mg/L para o Riacho Jacarecanga e de 0,2 a 1,6 mg/L para o Riacho Seis Companheiros.

Com relação aos limites estabelecidos pela resolução CONAMA 357/05, os pontos apresentaram concentrações abaixo do valor máximo permitido (10,0 mg/L) para águas doces classe 2, em todo o período de amostragem. Já os pontos coletados diretamente no mar,

ultrapassaram a concentração máxima estabelecida (0,4 mg/L – águas salinas classe1), em todas as amostragens.

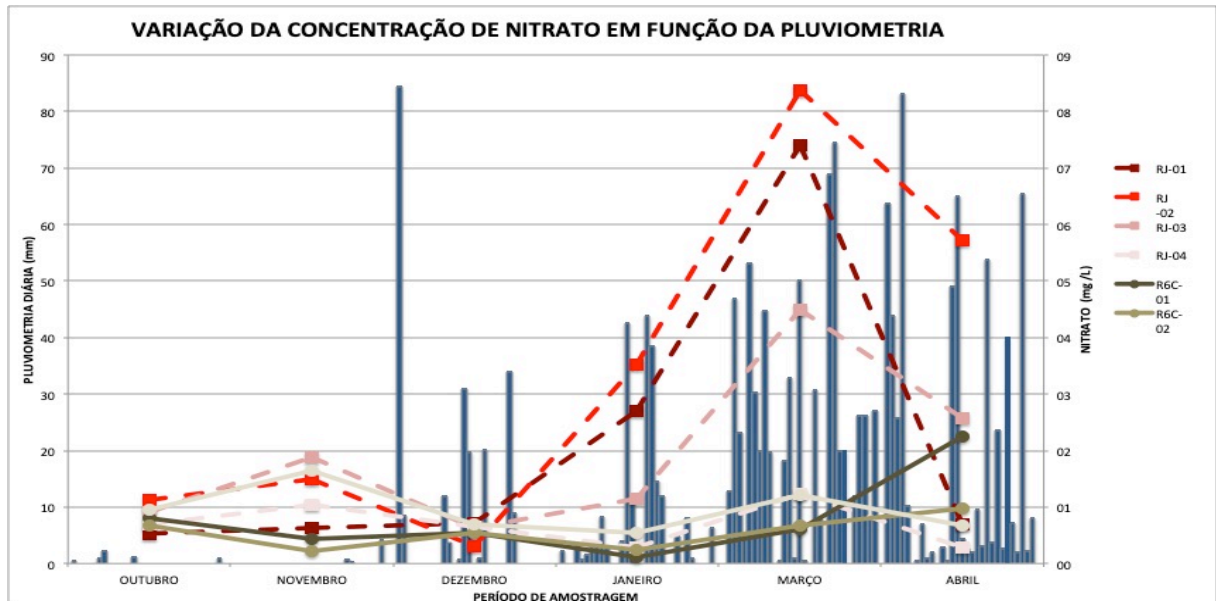
Figura 3.12: Variação da concentração de Nitrato nas áreas de drenagem dos Riachos Jacarecanga e Seis Companheiros durante o período seco e chuvoso.



Fonte: autora (2019).

O comportamento do nitrato em relação à pluviometria, demonstrou que essa forma nitrogenada, de uma forma geral, foi influenciada pelo aumento da frequência e intensidade dos eventos de precipitação, aumentando sua concentração (figura 3.13). Essa condição, repercutiu de forma mais significativa, nos resultados dos pontos coletados no Riacho Jacarecanga, provavelmente devido a maior vazão e extensão deste rio, comparado ao Riacho Seis Companheiros. Veronez (2011), ao analisar a influência da precipitação pluviométrica sobre a qualidade da água em microbacias do Nordeste Paraense, também encontrou os maiores valores de nitrato no período chuvoso. Shigaki (2006), em estudo desenvolvido na região sul do Brasil, atribuiu aumento das concentrações de nitrato à solubilização de sais ou ao deslocamento de íons, retidos ou não às partículas do solo, carregados para o meio aquático, aumentando o aporte destes nutrientes.

Figura 3.13: Variação da concentração de Nitrato nas áreas de drenagem dos Riachos Jacarecanga e Seis Companheiros durante o período seco e chuvoso.



Fonte: autora (2019).

3.3.6 Coliformes Termotolerantes

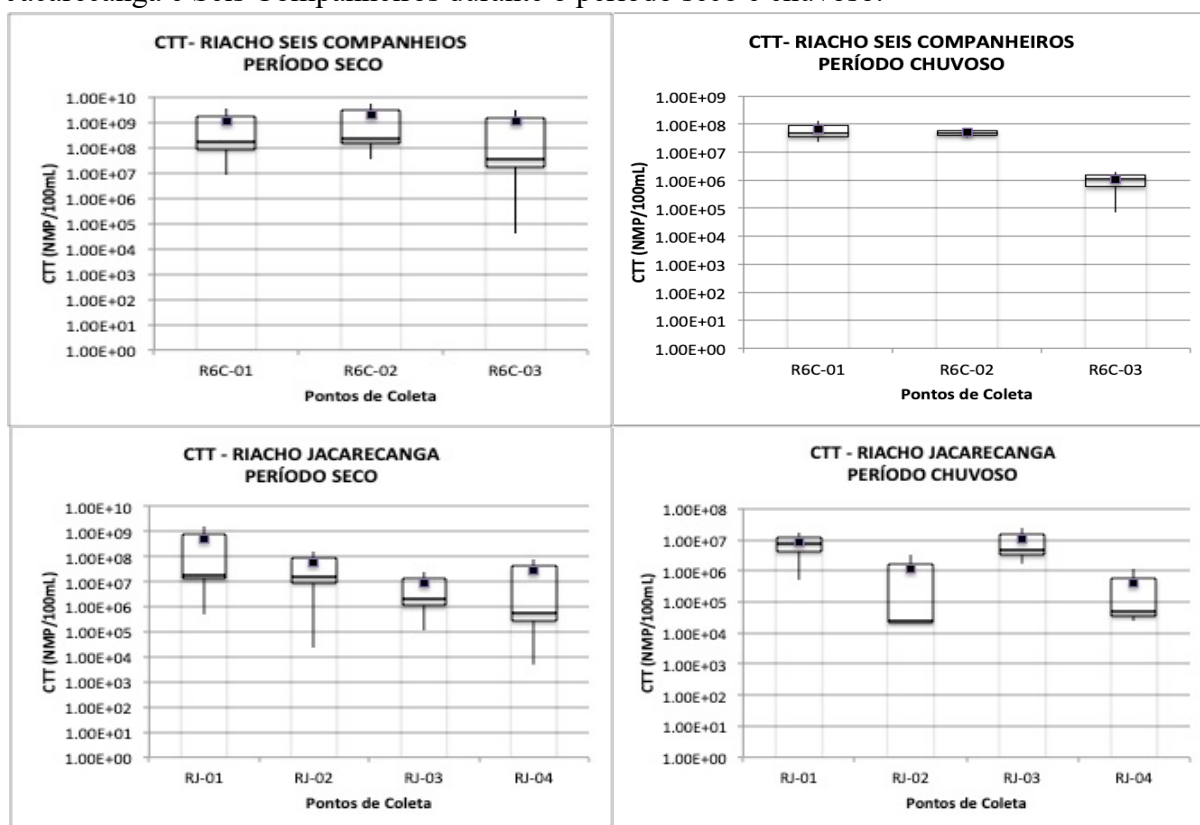
As maiores concentrações de bactérias do grupo coliformes termotolerantes foram encontradas durante o período seco, chegando a atingir a nona ordem de grandeza para ambos os riachos (figura 3.14). Vale ressaltar que os picos de concentração para os riachos ocorreram no mês de dezembro, logo após o início das chuvas de pré estação. O mesmo pôde ser observado por Freire *et al.* (2014), ao analisar o sistema de drenagem pluvial da cidade de Campina Grande, o qual constatou relação entre as concentrações dos indicadores analisados e a precipitação pluviométrica, principalmente nos primeiros eventos de chuva, em que essas concentrações se elevaram pelo arraste de materiais para dentro dos canais, sendo só posteriormente, observado o efeito diluidor proporcionado pelo aumento do volume de água.

Os valores no período seco variaram de $4,9\text{E}+03$ a $1,5\text{E}+09$ para o Riacho Jacarecanga e de $4,0\text{E}+04$ à $5,8\text{E}+09$ para o Riacho Seis Companheiros, ficando todo o período com valores acima do limite estabelecido pela Resolução 274/00 e 357/05 (classe 2) do CONAMA. Brites e Gastaldini (2007), ao avaliar a rede de drenagem urbana de duas bacias hidrográficas localizadas no município de Santa Maria — RS encontraram concentrações que variaram de $4,3\text{E}+04$, no período seco, chegando à $6,0\text{E}+10$ com o aumento da intensidade das precipitações. Resultados semelhantes foram encontrados por Pimenta (2006) ao analisar as galerias pluviais que compõem a rede de drenagem da Bacia da Vertente Marítima durante os anos de 2004 e 2005. No estudo de Pimenta, as concentrações de coliformes

termotolerantes variaram de $1,00\text{E}+04$ à $1,00\text{E}+08$ NMP/100 mL. Vieira *et al.* (2011) também encontraram concentrações de CTT superiores àquelas preconizadas pela Resolução 274/00 do CONAMA em mais de 80% das amostras coletadas.

No período chuvoso as concentrações também ultrapassaram o valor máximo determinado pela Resolução 274/00 e 357/05 (classe 2) do CONAMA, oscilando de $2,2\text{E}+04$ à $2,4\text{E}+07$ para o Riacho Jacarecanga e, de $7,0\text{E}+04$ à $1,3\text{E}+08$ para o Riacho Seis Companheiros. Silva; Meireles e Pereira (2011), ao realizarem um diagnóstico da qualidade da água do sistema hídrico Papicu/Maceió em Fortaleza, encontraram valores que variaram de $1,7\text{E}+03$ à $1,3\text{E}+06$ e, atribuíram a esses resultados, o despejo de efluentes residenciais, deposição de resíduos sólidos domésticos até a impermeabilização do leito dos riachos. Pimenta (2006), ao avaliar a qualidade da água nas galerias pluviais de Fortaleza observou concentrações que oscilaram entre $1,0\text{E}+03$ à $1,6\text{E}+08$.

Figura 3.14: Variação da concentração de CTT nas áreas de drenagem dos Riachos Jacarecanga e Seis Companheiros durante o período seco e chuvoso.

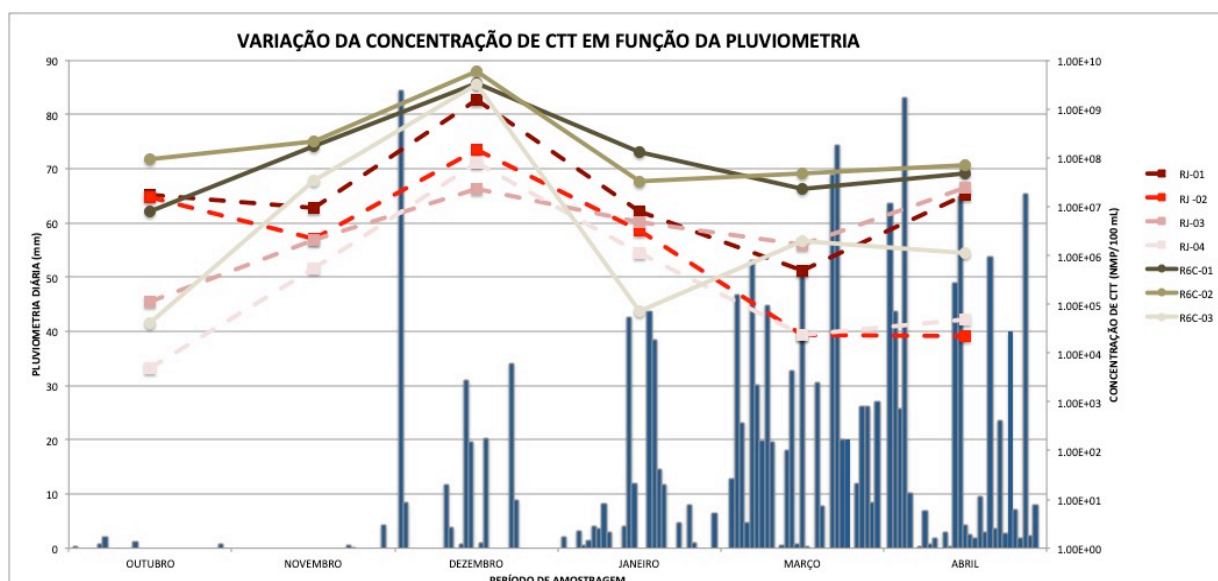


Fonte: autora (2019).

A dinâmica das bactérias do grupo coliformes termotolerantes em relação à pluviometria, demonstrou, de uma forma geral que, os eventos de precipitação, considerando frequência e intensidade, influenciam as concentrações dessas bactérias, primeiramente

aumentando esses valores no início dos eventos chuvosos ou até mesmo quando o período do DAE é extenso e, posteriormente diminuindo de forma gradativa essa concentração, ocasionada pelo efeito diluidor (figura 3.15). Além de Freire *et al.* (2014), como mencionado anteriormente, Brites e Gastaldini (2007), também constataram correlação entre a contagem de coliformes termotolerantes e a precipitação. No estudo de Brites e Gastaldini (2007), foi observado a relação da concentração das bactérias do grupo coliformes termotolerantes com a intensidade de precipitação, demonstrando uma elevação dos resultados a partir do aumento da intensidade da precipitação. Neste trabalho também foi observado um aumento dessa concentração a partir do início das chuvas de pré estação, que ocorre no mês de dezembro. Vale destacar que poucos dias antes da coleta deste mês ocorreram vários eventos de chuva, sendo um deles classificado como muito forte, o que provavelmente foi determinante para o que o pico da concentração deste parâmetro ocorresse nesta coleta. Dentre os pontos coletados, o R6C-03 (coletado no mar) apresentou maior oscilação de valores e, um comportamento diferente em relação a pluviometria comparado aos outros pontos. Este padrão também foi verificado no trabalho de Silva; Silva e Vieira (2014), que avaliaram a qualidade das águas das praias do litoral oeste de Fortaleza, em que um dos pontos situava-se no mesmo trecho. Neste estudo, as concentrações variaram de $2,3E+03$ à $3,5E+06$ e foi observado pouca relação do aumento das concentrações com o período chuvoso.

Figura 3.15: Variação da concentração de CTT nas áreas de drenagem dos Riachos Jacarecanga e Seis Companheiros durante o período seco e chuvoso.
Fonte: autora (2019).



3.4 Conclusões

As concentrações detectadas neste estudo, para todos os parâmetros avaliados, apresentaram semelhança com valores típicos de esgotos sanitários fortalecendo a hipótese de que a rede de drenagem não transporta apenas água proveniente do escoamento superficial.

A matéria orgânica, expressa através das análises de DBO e DQO, apresentaram elevada concentração em ambas áreas de drenagem assemelhando-se a amostras de esgotos domésticos. Todos os resultados de DBO apresentaram-se bem acima do que é estabelecido pela Resolução do Conselho Nacional do Meio Ambiente N° 357/2005 para águas doces classe 2 (até 5 mg/L).

Os resultados de fósforo Total mostraram-se bastante elevados quando comparados à análises realizadas em águas provenientes de escoamento superficial, em contrapartida, apresentaram semelhanças com as concentrações encontradas em amostras de esgoto doméstico e em sistemas de drenagem do tipo combinado ou que recebem o aporte de efluentes. As concentrações estiveram bastante discrepantes daquelas estabelecidas pela Resolução 357/05 do CONAMA para águas doces classe 2 e águas salinas classe 1, não atendendo, em momento algum, aos valores máximos estipulados.

As concentrações de amônia, assim como observado para os parâmetros mencionados anteriormente, também demonstraram semelhanças com amostras de esgoto doméstico. Com relação aos limites estabelecidos pela resolução CONAMA 357/05 águas doces classe 2, mais de 80% dos pontos apresentaram-se acima do valor máximo permitido. Já os pontos coletados diretamente no mar ultrapassaram a concentração máxima estabelecida para águas salinas classe 1 em todas as amostragens.

O nitrato demonstrou comportamento diferente dos demais parâmetros, mantendo-se abaixo do limite para águas doces classe 2, de acordo com a resolução CONAMA 357/05, em todos os pontos do sistema de drenagem. Já os pontos coletados diretamente no mar, ultrapassaram a concentração máxima estabelecida para águas salinas classe 1, em todas as amostragens.

As concentrações das bactérias do grupo coliformes termotolerantes chegaram a atingir a nona ordem de grandeza para ambos os riachos. Em todo o período de amostragem os resultados ultrapassaram os valores máximos estabelecidos para recreação de contato primário e os usos referentes a classe 2 das águas doces e classe 1 das águas salinas. Assim

como para a maioria dos parâmetros avaliados neste estudo, os resultados também apresentaram semelhança com as concentrações típicas de esgotos sanitários.

4 AVALIAÇÃO DO USO DE CONTAMINANTES EMERGENTES COMO INDICADORES DO APORTE DE ESGOTO DOMÉSTICO EM SISTEMAS DE DRENAGEM

4.1 Introdução

O escoamento de águas pluviais urbanas, conduzido através dos sistemas de drenagem, tem sido identificado como uma fonte expressiva de contaminação das águas superficiais em inúmeros países (BROWNELL et al., 2007; BUENO et al., 2012; FERREIRA; ANDRADE; COSTA, 2013; PAÍGA; DELERUE-MATOS, 2017; PANASIUK et al., 2015; PARKER; MCINTYRE; NOBLE, 2010; SIDHU et al., 2013b; VIEIRA et al., 2011). Estes sistemas podem receber o aporte de esgoto, principalmente, devido à conexões cruzadas ou ligações clandestinas entre os sistemas de águas pluviais e esgotamento sanitário.

Essa carga elevada de poluentes químicos e microbianos oriundos da contaminação fecal em sistemas de drenagem tem causado a inadequação de praias e lagoas devido aos riscos à saúde dos indivíduos expostos a estes contaminantes (CONVERSE; PIEHLER; NOBLE, 2011; KABIRI et al., 2016; RODRIGUES et al., 2016; RUSIÑOL et al., 2014; SAUVÉ et al., 2012a). Essa constatação tem implicações ainda mais significativas, se na rede de drenagem estiverem presentes potenciais fontes de água potável (KOSTYLA *et al.*, 2015; POST; COHN; COOPER, 2012). Dessa forma, identificar e quantificar a presença de águas residuais em sistemas de drenagem tem sido uma proposta desafiadora, haja vista que existem grandes diferenças em consistência, regularidade, vazão de entrada, além do fator diluição nesses sistemas (PANASIUK *et al.*, 2015). No entanto, torna-se imprescindível para minimizar os impactos nos corpos receptores, assim como diminuir os potenciais riscos à saúde pública.

A qualidade da água pode ser avaliada através da utilização de indicadores que, cujas as informações são quantificadas, de cunho científico, de fácil compreensão e úteis como ferramentas de avaliação de determinados fenômenos, apresentando suas tendências e progressos que se alteram ao longo do tempo (BRASIL, 2018). Além de permitirem a simplificação do número de informações para traduzir uma dada realidade representando uma medida que ilustra e comunica um conjunto de fenômenos reduzindo investimentos em tempo e recursos financeiros.

Tradicionalmente, um conjunto de parâmetros físicos, químicos e microbiológicos é utilizado para mensurar os impactos nos corpos hídricos, incluindo o despejo de efluentes

domésticos. Entretanto, diversos estudos apontam limitações para utilização destes parâmetros, como a imprecisão na determinação da fonte de contaminação, tempo para execução de todas as análises e recursos financeiros (DANESHVAR et al., 2012a; FERREIRA, 2005; SPENCE, 2015b)

Assim, pesquisas recentes têm destacado uma classe de compostos denominada micropoluentes, como potenciais marcadores químicos na identificação da contaminação de águas residuais demonstrando resultados promissores (GONÇALVES; RODRIGUES; SILVA-FILHO, 2017; LIM; ONG; HU, 2017)

Dentre os principais grupos de micropoluentes utilizados como marcadores químicos estão: produtos farmacêuticos e de cuidado pessoal (PPCPs), adoçantes artificiais (ASs), agentes branqueadores fluorescentes (FWAs), esteróis/estanóis (SSs) e isótopos de nitrato e nitrogênio. A seleção dos marcadores adequados exige a compreensão do padrão de uso da terra, tipos e níveis de contaminantes em águas residuais, o destino e o transporte de produtos químicos (GLASSMEYER *et al.*, 2005). As vantagens da utilização de marcadores químicos é a rapidez e confiabilidade da detecção, associação com a origem da contaminação e estabilidade em comparação com marcadores microbianos.

Considerando a relevância e a complexidade da identificação de águas residuais em sistemas de drenagem, a utilização de micropoluentes como marcadores químicos oferece um grande potencial na implantação de novos indicadores dentro de um modelo de monitoramento aprimorado para uma gestão exitosa. Com intuito de contribuir para o aperfeiçoamento dos programas de monitoramento este estudo avaliou a utilização de três contaminantes emergentes de uso frequente (caféina, diclofenaco e etinilestradiol) como indicadores do aporte de esgotos domésticos no sistema de drenagem do município de Fortaleza.

4.2 Material e Métodos

4.2.1 Parâmetros Químicos e Microbiológico

Os parâmetros selecionados estão descritos na tabela abaixo, assim como as metodologias utilizadas para as determinações. A escolha foi realizada considerando as legislações que estabelecem os padrões de qualidade da água associadas aos locais de amostragem.

Tabela 4.1 – Parâmetros convencionais utilizados nos programas de monitoramento da qualidade de águas.

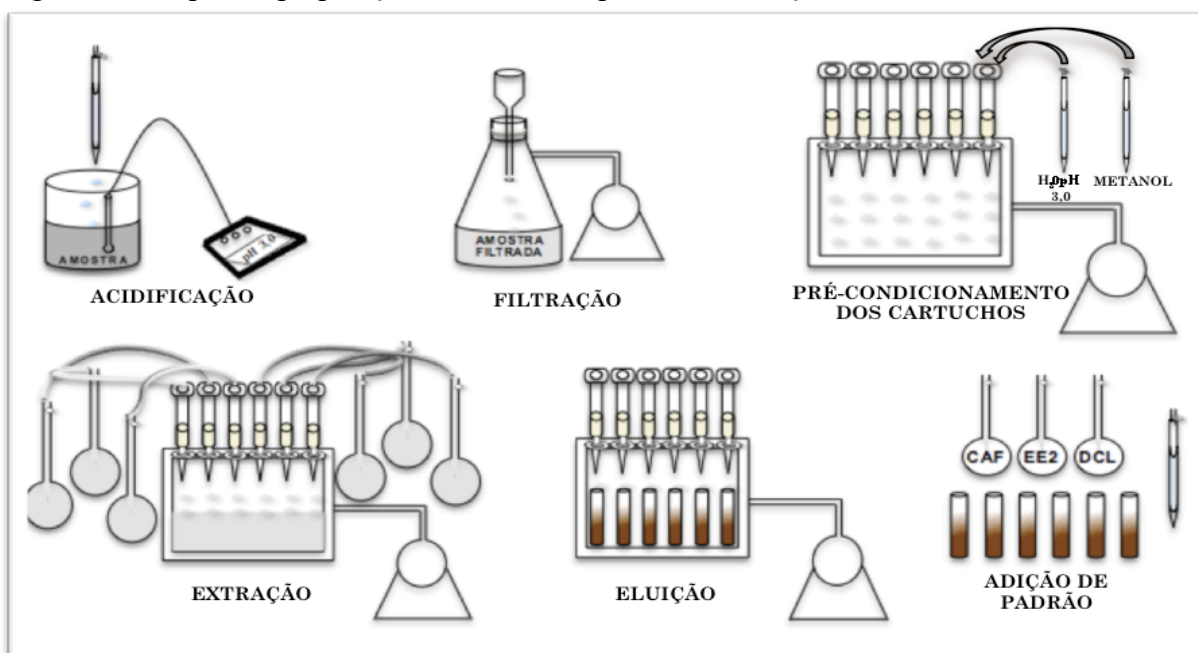
Parâmetros	Metodologia	Referência
pH	Potenciométrico	APHA (2005)
Nitrogênio Amoniacal	Fotométrico – Nesslerização	APHA (2005)
Nitrato	Salicilato de Sódio	APHA (2005)
Fósforo Total	Ácido Ascórbico após digestão com Persulfato	APHA (2005)
DBO	Método de Winkler	APHA (2005)
DQO	Colorimétrico – Refluxo fechado	APHA (2005)
Coliformes Termotolerantes	Fermentação em tubos múltiplos	APHA (2005)

Fonte: autora (2019).

4.2.2 Contaminantes Emergentes

A determinação dos micropoluentes cafeína, diclofenaco e etinilestradiol foi realizada utilizando Cromatografia Líquida de Alta Eficiência com Detecção por Arranjo de Diodos (HPLC-DAD), segundo metodologia descrita por Silva (2016). As etapas de de pré-concentração/extração, identificação e quantificação dos analitos estão esquematizadas na Figura 4.1.

Figura 4.1: etapas de preparação das amostras para determinação dos CEs



Fonte: autora (2019).

Para a pré-concentração dos analitos, um volume de 500 mL de amostra foi acidificado (pH 3,0) com HCl concentrado e posteriormente filtrado utilizando um sistema com bomba à vácuo Tecnal (modelo TE-058) e papel filtro de fibra de vidro com diâmetro 47 mm e porosidade 0,45 μm .

Em seguida, o volume filtrado foi submetido a etapa de extração em fase sólida com o uso de cartuchos C18 (Applied Separations C18 - 500 mg/6 mL), pré-condicionados com 6 mL de água ultra-pura acidificada (pH 3,0) com HCl e 6 mL de metanol. As amostras passaram pelos cartuchos conectados a um processador manual Vacuum Manifold (modelo Speed Mate 12; da marca Applied Separations), acoplado a uma bomba de vácuo (modelo VP-24; marca MFS), para manutenção de um fluxo médio de 1,5 - 2 mL $\cdot$ min⁻¹, contando ainda com o auxílio de reguladores de fluxo.

A eluição foi realizada utilizando o mesmo sistema descrito anteriormente com adição de 4 mL de metanol grau HPLC, em cada cartucho, para alcançar uma concentração de 125x dos analitos. Além da concentração (125x) foram adicionados padrões (Cafeína, Etinilestradiol e Diclofenaco) aos eluatos (extratos obtidos após eluição dos cartuchos de SPE) como forma de garantir as detecções dos compostos de interesse. As concentrações para adição dos padrões variaram em função da análise dos cromatogramas das amostras brutas (apenas concentradas 125x).

A identificação e quantificação dos compostos presentes nos eluatos foram realizadas utilizando um cromatógrafo líquido (HPLC) Agilent 1260 infinity (Figura 4.2) com detector por arranjo de diodo (G1315D – DAD VL) (215 nm), duas bombas (G1311C – Quat. Pump VL), forno (CTO-20A), degaseificador integrado, coluna 778 Hichrom5 C18 (25 cm x 4,6 mm D.I, 0,4 μm), com eluição por gradiente (Acetonitrila/HCl 0,1) (Tabela 3.3). A temperatura do forno foi mantida em 35 °C e o volume de injeção de 20 μL .

Figura 4.2 – Cromatógrafo líquido utilizado na detecção dos compostos.



Fonte: autora (2018)

Tabela 4.2: gradiente de eluição do método empregado para análise dos compostos.

Tempo (min)	Acetonitrila	H ₂ O acidificada (HCl pH 3,0)	Fluxo (mL min ⁻¹)
0,0	10	90	1
10,0	50	50	1
10,5	50	50	2
17,0	80	20	2
19,0	10	90	1
25,0	10	90	1

Fonte: Silva (2016)

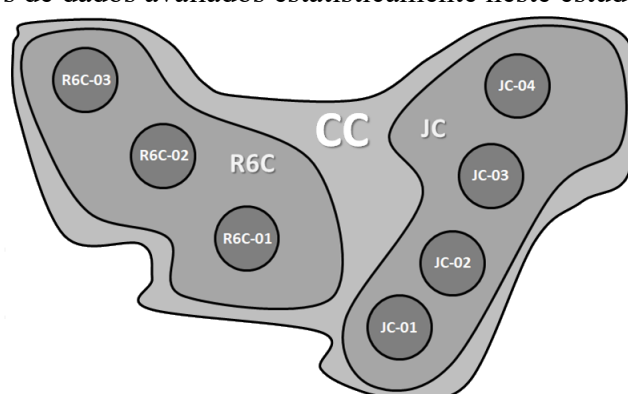
4.2.3 Análise Estatística

Para avaliar o uso potencial dos CEs como indicadores de contaminação por esgotos domésticos, nas áreas de drenagem selecionadas, uma análise estatística dos dados levantados foi realizada, consistindo principalmente de análises de correlação e de componentes principais (ACP) envolvendo os teores de CE e as variáveis químicas e microbiológicas anteriormente citadas e frequentemente utilizadas no monitoramento desses sistemas. Com isto, buscou-se determinar se esses contaminantes podem ser efetivamente relacionados com a poluição das águas avaliadas neste estudo, como também quais alterações nas características de qualidade dessas águas os CE podem indicar.

Neste sentido, os dados de qualidade de água levantados neste estudo foram organizados de três distintas formas para uma avaliação estatística mais criteriosa: um

subconjunto de dados para cada ponto de coleta de água (JC-01, JC-02, JC-03, JC-04, R6C-01, R6C-02 e R6C-03), totalizando sete subconjuntos; um subconjunto de dados para cada trecho de drenagem (JC e R6C), totalizando dois subconjuntos; e o conjunto de dados completo (CC), constituído indistintamente pelos dados de todos os pontos de coleta. Os diagrams de Venn mostrados na Figura 5.2.1 ilustram estes conjuntos de dados. Dessa forma, os resultados obtidos nestes distintos grupos de dados podem ser comparados e avaliados quanto à aplicabilidade dos CE como indicadores de contaminação de águas pluviais.

Figura 4.3 – Conjuntos de dados avaliados estatisticamente neste estudo.



Fonte: autora (2019).

Inicialmente, a normalidade (distribuição) de cada subconjunto de dados foi avaliada pelo teste de Shapiro-Wilk, que compara os escores dos dados a uma distribuição normal padronizada de mesma média e variância encontradas no subconjunto, fornecendo uma estatística (W) consideravelmente precisa quando o tamanho da amostra (N) é relativamente pequeno (FIELD, 2009). Um teste significativo, i.e. p-valor menor que 0,05 ($p < 0,05$), determina uma distribuição dos dados diferente de uma distribuição normal.

A correlação entre pares de variáveis pode ser organizada numa matriz de correlações, que nada mais é que uma tabela de coeficientes de correlação entre variáveis. A existência de vários coeficientes de correlação elevados entre subconjuntos de variáveis sugere que tais variáveis podem estar quantificando aspectos de uma mesma dimensão subjacente ou fator (FIELD, 2009), como uma contaminação de águas pelo aporte de esgotos domésticos.

A análise de correlação vem sendo utilizada em diversos estudos cujos objetivos possuem semelhança com o deste trabalho (BAI et al., 2018; EKKLESIA et al., 2015; MARTINS et al., 2008; PEELER; OPSAHL; CHANTON, 2006; PHILLIPS; CHALMERS, 2009; SAUVÉ et al., 2012b; STALEY et al., 2016; YANG et al., 2013; YOUNG et al., 2008). Além disso, esta análise possibilita a checagem dos padrões dos relacionamentos entre as

variáveis, bem como fornece subsídios para a definição de quais variáveis utilizar na ACP. Ademais, é importante que haja variáveis se correlacionando bem para que a ACP seja viável (FIELD, 2009).

Neste estudo, os coeficientes de correlação bivariada de Pearson ou de Kendall foram determinados, a depender da natureza paramétrica dos subconjuntos de dados avaliados, e utilizados na construção da matriz de correlações. Assim, o coeficiente momento-produto de Pearson foi calculado para pares de variáveis cujos valores apresentaram distribuição normal, enquanto o coeficiente tau de Kendall foi determinado para pares de variáveis em que uma delas tivesse distribuição não normal. A escolha da tau de Kendall na avaliação da correlação de variáveis não normais se baseou no tamanho relativamente pequeno dos conjuntos de dados obtidos neste estudo, como também por ela ser uma estatística mais adequada na estimativa da correlação da população (FIELD, 2009).

A adequação das variáveis e dos conjuntos de dados para aplicação da ACP também foi preliminarmente avaliada, na definição de que conjuntos utilizar na análise, por meio de outros testes estatísticos (FIELD, 2009; HAIR et al., 2005): teste de esfericidade de Bartlett, teste de Kaiser-Meyer-Olkin (KMO), medidas de adequação de amostra.

Então, a ACP foi conduzida determinando-se inicialmente autovalores associados às matrizes de correlação de Pearson para construção de diagramas de declividade (FIELD, 2009). O diagrama de declividade juntamente com o critério de Kaiser (raiz latente) foram utilizados na determinação do número de componentes principais (fatores) a extrair. Um método oblíquo (oblimin direto com constante delta nula) com normalização de Kaiser foi usado na rotação dos fatores obtidos, considerando que possa haver correlação entre os fatores extraídos.

Os percentuais de variância total explicada pelos componentes principais, as comunalidades das variáveis, bem como as matrizes de correlação estimadas pelos modelos fatoriais obtidos e os correspondentes resíduos em relação às matrizes de correlação experimentais foram avaliados no estabelecimento das variáveis a serem utilizadas nas ACP realizadas.

O percentual de variância explicada permite avaliar de maneira prática a significância dos fatores determinados. Quanto maiores os valores do percentual cumulativo de variância mais os componentes principais explicam a variabilidade do conjunto de dados analisado. Valores cumulativos do percentual de variância maiores que 60% para os fatores extraídos podem ser considerados satisfatórios (HAIR et al., 2005).

A comunalidade de uma variável pode ser definida como a quantidade de variância em uma variável que pode ser explicada pelos fatores retidos (componentes principais) na ACP (FIELD, 2009). Assim, quanto maiores as comunalidades das variáveis envolvidas na ACP, melhor a representatividade dos fatores extraídos aos dados. Para conjuntos pequenos de dados (e.g., 30 amostras) valores de comunalidade superiores a 0,7 são satisfatórios (FIELD, 2009) e validam uma extração de menos componentes principais. Normalmente, variáveis com baixos valores de comunalidades devem ser retiradas da ACP, melhorando a representatividade desta.

Adicionalmente, a bondade do modelo fatorial na representação da variabilidade dos dados pode ser avaliada por meio dos resíduos (diferenças) entre os valores de correlação estimada pelo modelo e os valores experimentais. Considera-se o modelo bem ajustado quando a maioria dos resíduos (mais de 50%) tem valores inferiores a 0,05 (FIELD, 2009; HAIR et al., 2005).

A correlação entre os fatores obtidos após rotação também são determinados permitindo avaliar mantém uma dependência entre si e a força entre esta dependência. A existência de dependência entre fatores é muitas vezes esperada e pode indicar se o método de rotação dos fatores foi adequado (FIELD 2009).

Toda análise estatística desenvolvida na avaliação do uso dos CE como indicadores de poluição foi conduzida com o auxílio do programa estatístico IBM SPSS versão 21.0 na realização dos testes estatísticos e do programa Origin 9.1 Professional na elaboração dos gráficos correspondentes.

4.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.3.1 Contaminantes Emergentes

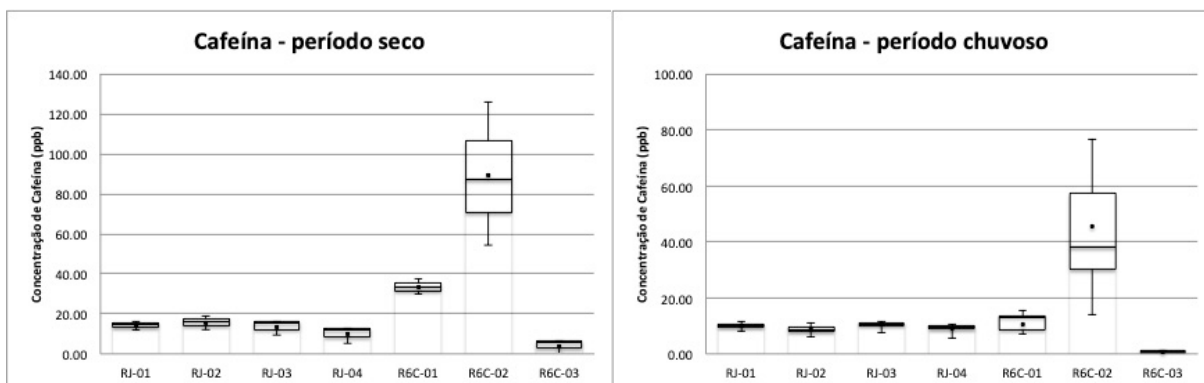
Os CEs foram detectados conjuntamente em 85% do período amostral, em ordem de frequência: diclofenaco (100%), cafeína (97,6%) e etinilestradiol (85%).

4.3.1.1 Cafeína

A cafeína foi o CE que apresentou as maiores concentrações para os locais amostrados, com destaque para o período seco cujos valores variaram de 5,3 a 18,9 ppb para o Riacho Jacarecanga e, de 0,1 a 126 ppb para o Riacho Seis Companheiros (figura 4.4). Vários estudos também constatarem esse padrão de comportamento (BENOTTI; BROWNAWELL, 2007; MONTAGNER; JARDIM, 2011; PHILLIPS; CHALMERS, 2009; SAUVÉ et al., 2012a; SUN et al., 2016). Vale ressaltar que os picos da concentração deste CE ocorreram no mês de novembro, no ponto 02 de ambos os riachos, com ênfase para o valor mais expressivo (126 ppb) encontrado no Riacho Seis Companheiros, superior cerca de seis vezes ao valor máximo detectado no Riacho Jacarecanga. Essa discrepância, provavelmente está relacionada as características distintas entre esses corpos hídricos, como por exemplo, a vazão que é bem menor no Riacho Seis Companheiros e a vasta área de ocupações irregulares, também característica desse riacho, além do explícito lançamento de resíduos *in natura* diretamente na rede de drenagem.

No período chuvoso, de uma forma geral, houve um decaimento nas concentrações de cafeína, com oscilação de 7,5 a 11,8 ppb para o Riacho Jacarecanga e de Não detectado à 1,4 ppb para o Riacho Seis Companheiros. Os menores valores foram verificados na descarga das redes de drenagem (pontos coletados diretamente no mar), provavelmente devido a diluição ocasionada pela diferença de volume entre esses pontos.

Figura 4.4: Variação da concentração de Cafeína nas áreas de drenagem dos Riachos Jacarecanga e Seis Companheiros durante os períodos seco e chuvoso.



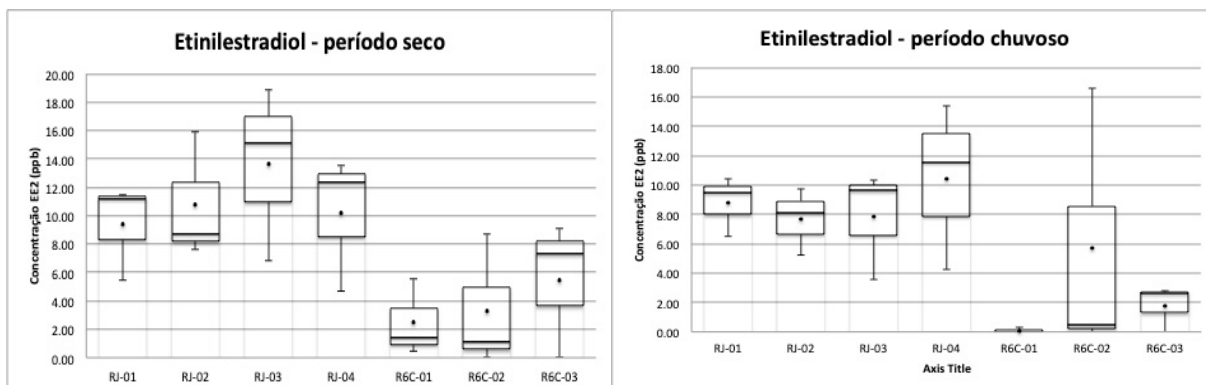
Fonte: autora (2019).

4.3.1.2 Etinilestradiol – EE2

As concentrações de EE2, assim como as da cafeína, também foram maiores no período seco, contudo, para este CE, os maiores valores foram detectados nos pontos do Riacho Jacarecanga. A faixa de variação foi de 4,7 à 18,9 ppb para o Riacho Jacarecanga e, de ND à 8,7 ppb para o Riacho Seis Companheiros.

No início do período chuvoso, ocorreu uma diminuição nas concentrações, seguido, posteriormente, de um aumento significativo no mês de março (em todos os pontos). Este fato, provavelmente está associado o aumento do uso dessa substância após o feriado do carnaval que, de acordo com Motta (2019) e Notícias (2019) varia de 30 a 50% nesse período. Vale ressaltar também que, neste intervalo, as maiores concentrações foram encontradas no Riacho Jacarecanga, possivelmente devido as diferenças sociais existentes entre essas áreas. Para este período as variações foram de 3,6 à 15,4 ppb nos pontos do Riacho Jacarecanga e, de não detectado à 16,6 ppb nos pontos do Riacho Seis Companheiros.

Figura 4.5: Variação da concentração de Etinilestradiol nas áreas de drenagem dos Riachos Jacarecanga e Seis Companheiros durante os períodos seco e chuvoso.



Fonte: autora (2019).

Apesar dessa substância não ser comumente utilizada em pesquisas com esta matriz ambiental, existem inúmeros estudos realizados em ecossistemas aquáticos superficiais e esgotos, devido ao seu amplo consumo, persistência e consequências para biota e saúde pública. O EE2 foi um dos primeiros CE's a compor a lista de vigilância de substâncias prioritárias em águas superficiais (WL) da União Europeia. A WL está prevista na Diretiva - Quadro da Água (DQA) e atua como um mecanismo para obter dados de monitoramento, dos Países que compõem a União Europeia, sobre potenciais poluentes da água, para determinar o risco que representam e, por conseguinte, se os Padrões de Qualidade Ambiental (NQA) devem ser estabelecidos para eles a nível da UE. A lista considera a relação entre as concentrações ambientalmente previstas (PEC) e as máximas concentrações sem efeitos (PNEC) para classificar o risco das substâncias avaliadas e, desta forma, determinar a remoção ou permanência das mesmas.

A PNEC é atualmente 0,000035 µg/L para EE2 o que motiva uma forte preocupação com os ambientes alvo deste estudo, uma vez que todas as concentrações detectáveis estiveram significativamente superiores a este valor, chegando a ser um milhão de vezes maior. O EE2 também compõe, atualmente, a lista de contaminantes candidatos a regulamentação (CCL-4) da Agência de Proteção Ambiental dos EUA (EPA). Neste caso, trata-se de uma lista de contaminantes prioritários (97 produtos químicos ou grupos químicos e 12 contaminantes microbianos) para água potável que tem o objetivo de agrupar informações para auxiliar no processo de decisão regulatório.

Os resultados deste estudo também mostraram-se superior aos encontrados em águas superficiais europeias em que a concentração média, de acordo com Tiedeken et al. (2017), é igual a 0,01 ppb e a máxima 0,8 ppb. No Brasil, apesar dos valores relatados (0,003 a 5,9

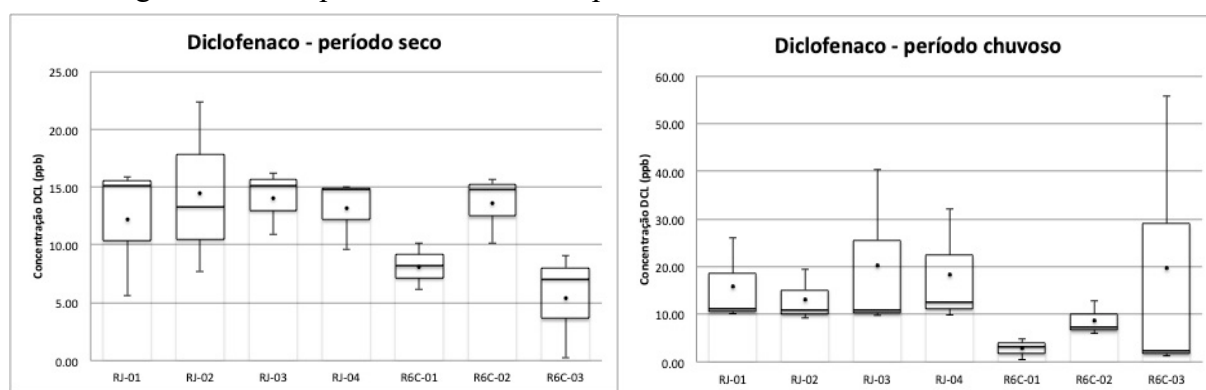
ppb), de acordo com Sodré; Dutra e Dos Santos (2018), estarem bem acima da PNEC e do maior valor reportado na Europa, ainda destoam bastante das máximas detectadas neste trabalho, que chegaram a ultrapassar cerca de 3 vezes esse valor.

4.3.1.3 Diclofenaco

O padrão de comportamento do diclofenaco foi bastante semelhante ao EE2, ou seja, com valores mais elevados, de uma forma geral, durante o período seco e, nos pontos coletados na rede de drenagem do Riacho Jacarecanga. As concentrações, neste intervalo, variaram de 5,6 a 22,4 ppb no Riacho Jacarecanga e de 0,2 a 15,7 ppb no Riacho Seis Companheiros.

O início do período chuvoso apresentou um acréscimo das concentrações nos pontos do Riacho Jacarecanga e no ponto R6C-03 (mar), provavelmente devido ao aumento no uso deste anti-inflamatório no tratamento de lesões relacionadas à prática de exercícios físicos, intensificada neste mês que, corresponde as férias escolares. Contudo, é importante salientar que esse comportamento ficou restrito à rede de drenagem do Riacho Jacarecanga e aos pontos coletados diretamente no mar o que, pode estar relacionado às diferenças sociais entre as áreas e, no caso específico do mar, à outras contribuições que são aportadas neste ambiente. Nos pontos do Riacho Seis Companheiros, o efeito diluidor, ocasionado pelas chuvas do período, é demonstrado na diminuição das concentrações.

Figura 4.6: Variação da concentração de Diclofenaco nas áreas de drenagem dos Riachos Jacarecanga e Seis Companheiros durante os períodos seco e chuvoso.



Fonte: autora (2019).

Assim como para o EE2, também há uma escassez de dados referentes ao diclofenaco nesse tipo de matriz ambiental. No entanto, por ser um dos anti-inflamatórios mais utilizados no mundo, apresentar persistência no ambiente, além de trazer prejuízos para os seres vivos, diversos estudos determinam a presença dessa substância em ecossistemas aquáticos

Fonte: autora (2019).

Notas: subconjuntos JC-01, JC-02, JC-03, JC-04, R6C-01, R6C-02 e R6C-03 com N igual a 6 (seis); subconjuntos JC e R6C com valores de N, respectivamente, iguais a 24 (vinte e quatro) e 18 (dezoito); o conjunto CC tem N igual a 42 (quarenta e dois); valores em negrito (p -valor $< 0,05$) indicam diferenças significativas de uma distribuição normal.

Os parâmetros (variáveis) determinados em diferentes datas nos quatro pontos de coleta do riacho Jacarecanga apresentaram, em sua grande maioria, valores normalmente distribuídos do ponto de vista estatístico, atendendo o requisito básico para aplicação de técnicas estatísticas paramétricas. As únicas exceções ocorreram para os valores de DCL, de DQO e de NO₃ em alguns pontos e para os valores de CTT em todos os pontos desse riacho.

Nos três pontos de coleta do riacho Seis Companheiros, também houve uma predominância de valores distribuindo-se temporalmente de forma normal para os parâmetros monitorados. Contudo, o quantitativo de amostras estatisticamente não normais nestes pontos cresceu comparativamente ao riacho Jacarecanga. Agora, os parâmetros CAF, EE₂, DCL, PT e NO₃ apresentaram testes de Shapiro-Wilk significativos ($p < 0,05$) para alguns pontos de coleta do riacho Seis Companheiros. Vale destacar que, também neste riacho, os valores de CTT apresentaram distribuição não normal em todos os pontos coletados.

Quando se agrupam os dados coletados em cada riacho, definindo-se subconjuntos de dados agrupados, JC para o trecho monitorado (agrupamento dos pontos JC-01, JC-02, JC-03 e JC-04) no riacho Jacarecanga e R6C para o trecho (pontos R6C-01, R6C-02 e R6C-03) no riacho Seis Companheiros, a quase totalidade dos parâmetros tem distribuição não normal ($p < 0,05$) em cada subconjunto, como indicado pelos testes de Shapiro-Wilk aplicados.

Ademais, ao se agruparem os dados obtidos em todos os pontos de amostragem de águas pluviais deste estudo, estes apresentam distribuição não normal para todos os parâmetros monitorados, indicando que técnicas estatísticas que sejam sensíveis à normalidade dos dados não devam ser aplicadas, recomendando-se, assim, o uso de testes não paramétricos.

Adicionalmente, dadas as ordens de grandeza elevadas dos valores de CTT, as distribuições temporais dos logaritmos decimais desta variável nos pontos de coleta, nos trechos de riacho e no conjunto completo foram também avaliados com o teste de Shapiro-Wilk, resultando em valores da estatística W não significativos ($p > 0,05$), revelando que as distribuições dos valores de CTT são log-normais. Assim, técnicas paramétricas podem ser aplicadas aos logaritmos decimais da variável CTT (LCTT). Neste sentido, a variável CTT foi substituída pela variável LCTT nos demais métodos estatísticos realizados, visando melhor

representar este fator não linear e minimizar possíveis problemas relacionados à normalidade dos dados (HAIR et al., 2005).

Os coeficientes de correlação bivariada de Pearson e de Kendall entre as variáveis monitoradas, usando LCTT em vez de CTT, foram determinados e usados na construção das matrizes de correlação para os diferentes subconjuntos de dados avaliados (pontos de coleta, trechos de riacho e conjunto completo). As respectivas significâncias bilaterais também foram obtidas e analisadas. As matrizes de correlação obtidas para os pontos de coleta nos riachos Jacarecanga e Seis Companheiros são mostradas, respectivamente, na Tabela 5.2.1 e Tabela 5.2.2. Para os trechos de riacho (JC e R6C) e para o conjunto CC, as matrizes de correlação estão apresentadas na Tabela 4.4 e na Tabela 4.5, respectivamente.

Os teores de micropoluentes avaliados apresentaram eventuais correlações moderadas com os parâmetros físico-químicos e microbiológicos analisados, com destaque para a CAF, que teve coeficientes elevados e significativos com maior frequência que aqueles observados para EE2 e DCL, particularmente nos subgrupos com maior tamanho amostral (trechos de riacho e dados completos).

Tabela 4.4 – Valores de correlação entre as variáveis avaliadas para os subconjuntos de dados obtidos nos pontos de coleta do riacho Jacarecanga.

SUBCONJUNTO		VARIÁVEIS								
		CAF	EE2	DCL	PT	DBO	DQO	NH3	NO3	LCTT
PONTO JC-01	CAF	1,000 ^a								
	EE2	0,382 ^a	1,000 ^a							
	DCL	0,241 ^a	-0,003 ^a	1,000 ^a						
	PT	0,619 ^a	-0,420 ^a	0,367 ^a	1,000 ^a					
	DBO	0,912^a	0,532 ^a	0,405 ^a	0,533 ^a	1,000 ^a				
	DQO	0,922^a	0,415 ^a	0,500 ^a	0,609 ^a	0,979^a	1,000 ^a			
	NH3	0,975^a	0,251 ^a	0,332 ^a	0,736 ^a	0,921^a	0,954^a	1,000 ^a		
	NO3	-0,690 ^b	-0,414 ^b	-0,138 ^b	-0,214 ^b	-0,276 ^b	-0,414 ^b	-0,414 ^b	1,000 ^a	
	LCTT	0,203 ^a	-0,619 ^a	-0,378 ^a	0,486 ^a	-0,176 ^a	-0,091 ^a	0,204 ^a	-0,500 ^b	1,000 ^a
PONTO JC-02	CAF	1,000 ^a								
	EE2	0,660 ^a	1,000 ^a							
	DCL	0,598 ^a	0,458 ^a	1,000 ^a						
	PT	0,663 ^a	0,198 ^a	0,538 ^a	1,000 ^a					
	DBO	0,368 ^a	0,314 ^a	0,844^a	0,062 ^a	1,000 ^a				
	DQO	0,600 ^b	0,467 ^b	0,867^b	0,276 ^b	0,828^b	1,000 ^a			
	NH3	0,983^a	0,598 ^a	0,508 ^a	0,606 ^a	0,303 ^a	0,467 ^b	1,000 ^a		
	NO3	-0,725 ^a	-0,120 ^a	-0,227 ^a	-0,827^a	0,155 ^a	-0,067 ^b	-0,769 ^a	1,000 ^a	
	LCTT	0,570 ^a	-0,106 ^a	0,094 ^a	0,820^a	-0,248 ^a	0,067 ^b	0,584 ^a	-0,918^a	1,000 ^a
PONTO JC-03	CAF	1,000 ^a								
	EE2	0,858^a	1,000 ^a							
	DCL	0,200 ^b	0,067 ^b	1,000 ^a						
	PT	0,233 ^a	-0,112 ^a	0,467 ^b	1,000 ^a					
	DBO	0,684 ^a	0,414 ^a	0,467 ^b	0,396 ^a	1,000 ^a				
	DQO	0,533 ^a	0,228 ^a	0,600 ^b	0,427 ^a	0,980^a	1,000 ^a			
	NH3	0,680 ^a	0,429 ^a	0,467 ^b	0,810 ^a	0,633 ^a	0,570 ^a	1,000 ^a		
	NO3	-0,211 ^a	-0,015 ^a	-0,467 ^b	-0,737 ^a	-0,303 ^a	-0,305 ^a	-0,478 ^a	1,000 ^a	
	LCTT	-0,634 ^a	-0,727 ^a	-0,200 ^b	0,007 ^a	-0,751 ^a	-0,667 ^a	-0,446 ^a	0,016 ^a	1,000 ^a

PONTO JC-04	CAF	1,000 ^a								
	EE2	0,764 ^a	1,000 ^a							
	DCL	0,333 ^b	-0,200 ^b	1,000 ^a						
	PT	0,000 ^b	-0,276 ^b	0,552 ^b	1,000 ^a					
	DBO	0,175 ^a	-0,328 ^a	0,600 ^b	0,828^b	1,000 ^a				
	DQO	0,137 ^a	-0,358 ^a	0,467 ^b	0,690 ^b	0,999^a	1,000 ^a			
	NH3	-0,103 ^a	0,349 ^a	-0,467 ^b	-0,414 ^b	-0,863^a	-0,856^a	1,000 ^a		
	NO3	0,458 ^a	0,298 ^a	-0,138 ^b	-0,214 ^b	-0,206 ^a	-0,219 ^a	0,167 ^a	1,000 ^a	
	LCTT	-0,749 ^a	-0,719 ^a	0,200 ^b	0,138 ^b	-0,152 ^a	-0,116 ^a	0,354 ^a	-0,231 ^a	1,000 ^a

Fonte: autora (2019).

Notas: o tamanho amostral de cada subconjunto (ponto) tabulados foi igual a 6 (seis); sobrescrito *a* indica um coeficiente de correlação (r) de Pearson (bivariável); sobrescrito *b* indica um coeficiente de correlação (tau) de Kendall (bivariável); valores de coeficientes em negrito são estatisticamente significantes (p-valor < 0,05).

Para os teores de CTT e, consequentemente, os valores de LCTT, variáveis relacionadas diretamente com contaminação das águas pluviais por lixo ou esgoto doméstico, as correlações com as demais variáveis foram predominantemente fracas, embora ainda significativas nos subconjuntos maiores (trechos de riacho e dados completos).

Algo já esperado, considerando o discutido anteriormente (seção 3.3), mas que ficou notório nas matrizes de correlação determinadas em todos os subconjuntos de dados avaliados é que há uma correlação muito forte e significativa entre os parâmetros DQO e DBO.

Tabela 4.5 – Valores de correlação entre as variáveis avaliadas para os subconjuntos de dados obtidos nos pontos de coleta do riacho Seis Companheiros.

SUBCONJUNTO		VARIÁVEIS								
		CAF	EE2	DCL	PT	DBO	DQO	NH3	NO3	LCTT
PONTO R6C-01	CAF	1,000 ^a								
	EE2	0,828^b	1,000 ^a							
	DCL	0,861^a	0,690 ^b	1,000 ^a						
	PT	0,625 ^a	0,552 ^b	0,453 ^a	1,000 ^a					
	DBO	0,742 ^a	0,414 ^b	0,524 ^a	0,724 ^a	1,000 ^a				
	DQO	0,773 ^a	0,414 ^b	0,574 ^a	0,741 ^a	0,998^a	1,000 ^a			
	NH3	0,808 ^a	0,552 ^b	0,750 ^a	0,820^a	0,830^a	0,854^a	1,000 ^a		
	NO3	-0,467 ^a	-0,276 ^b	-0,067 ^b	-0,467 ^b	-0,600 ^b	-0,600 ^b	-0,467 ^b	1,000 ^a	
	LCTT	0,373 ^a	0,138 ^b	0,380 ^a	0,792 ^a	0,190 ^a	0,228 ^a	0,489 ^a	-0,333 ^b	1,000 ^a
PONTO R6C-02	CAF	1,000 ^a								
	EE2	0,414 ^b	1,000 ^a							
	DCL	0,287 ^a	-0,414 ^b	1,000 ^a						
	PT	0,600 ^b	0,276 ^b	0,333 ^b	1,000 ^a					
	DBO	0,439 ^a	0,138 ^b	0,650 ^a	0,600 ^b	1,000 ^a				
	DQO	0,467 ^a	0,138 ^b	0,622 ^a	0,600 ^b	0,996^a	1,000 ^a			
	NH3	0,789 ^a	0,552 ^b	0,161 ^a	0,733^b	0,362 ^a	0,402 ^a	1,000 ^a		
	NO3	-0,299 ^a	-0,296 ^b	0,108 ^a	-0,645 ^b	-0,483 ^a	-0,531 ^a	-0,690 ^a	1,000 ^a	
	LCTT	0,512 ^a	0,000 ^b	0,153 ^a	0,467 ^b	-0,106 ^a	-0,129 ^a	0,607 ^a	0,000 ^a	1,000 ^a
PONTO R6C-03	CAF	1,000 ^a								
	EE2	0,966^b	1,000 ^a							
	DCL	0,333 ^b	0,414 ^b	1,000 ^a						
	PT	0,414 ^b	0,357 ^b	0,276 ^b	1,000 ^a					
	DBO	-0,067 ^b	0,389 ^a	0,333 ^b	0,414 ^b	1,000 ^a				
	DQO	-0,067 ^b	0,261 ^a	0,333 ^b	0,414 ^b	0,951^a	1,000 ^a			
	NH3	0,467 ^b	0,394 ^a	0,600 ^b	0,138 ^b	-0,059 ^a	0,029 ^a	1,000 ^a		

NO3	0,690 ^b	0,816^a	0,000 ^b	0,214 ^b	0,074 ^a	-0,010 ^a	0,062 ^a	1,000 ^a	
LCTT	-0,067 ^b	-0,161 ^a	-0,467 ^b	0,000 ^b	-0,412 ^a	-0,358 ^a	-0,406 ^a	0,174 ^a	1,000 ^a

Fonte: autora (2019).

Notas: o tamanho amostral de cada subconjunto (ponto) tabulados foi igual a 6 (seis); sobrescrito a indica um coeficiente de correlação (r) de Pearson (bivariável); sobrescrito b indica um coeficiente de correlação (tau) de Kendall (bivariável); valores de coeficientes em negrito são estatisticamente significantes (p-valor < 0,05).

Também se observam algumas correlações, de moderadas a fortes, entre os distintos parâmetros físico-químicos nos pontos de coleta. Em geral, estas correlações não são significativas, já que o pequeno tamanho amostral (seis amostras coletadas) nestes pontos exige correlações muito fortes para que haja significância estatística.

Com o agrupamento dos dados em subconjuntos maiores (trechos de riachos e dados completos), as correlações tendem a ser mais significativas. Contudo, tais correlações ficaram geralmente menos intensas, sugerindo que as variações nos valores das variáveis monitoradas sofreram influências distintas ao longo dos diferentes pontos de coleta nos riachos. A despeito disso, pode-se dizer que há correlações suficientes (maiores que 0,30) nestes subconjuntos, como recomendado por Hair et al. (2005) para justificar a aplicação das ACP pretendidas. As significâncias obtidas no teste de esfericidade de Bartlett (menores que 0,05), apresentadas na Tabela 4.8 para os conjuntos JC, R6C e CC, corroboram o fato de haver correlações suficientemente fortes entre as variáveis, o que possibilita a aplicação da ACP.

Tabela 4.6 – Valores de correlação entre as variáveis avaliadas para os subconjuntos de dados obtidos nos trechos dos riachos Jacarecnga e Seis Companheiros.

SUBCONJUNTO		VARIÁVEIS								
		CAF	EE2	DCL	PT	DBO	DQO	NH3	NO3	LCTT
TRECHO JC	CAF	1,000 ^a								
	EE2	0,576^b	1,000 ^a							
	DCL	0,292^a	0,087 ^a	1,000 ^a						
	PT	0,488^a	-0,040 ^a	0,305^a	1,000 ^a					
	DBO	0,204 ^a	0,055 ^a	0,464^a	0,231 ^a	1,000 ^a				
	DQO	0,161 ^a	0,007 ^a	0,416^a	0,187 ^a	0,917^a	1,000 ^a			
	NH3	0,554^b	0,355 ^b	0,128 ^a	0,388^a	0,244 ^a	0,273 ^a	1,000 ^a		
	NO3	-0,104 ^a	0,030 ^a	-0,007 ^a	-0,197 ^a	-0,121 ^a	-0,141 ^a	-0,314^a	1,000 ^a	
	LCTT	0,134 ^b	-0,469^b	-0,153 ^a	0,330	-0,182 ^a	-0,139 ^a	0,091 ^a	-0,375 ^b	1,000 ^a
TRECHO R6C	CAF	1,000 ^a								
	EE2	0,228 ^b	1,000 ^a							
	DCL	0,446^b	0,028 ^b	1,000 ^a						
	PT	0,669^b	0,097 ^b	0,428^b	1,000 ^a					
	DBO	0,159 ^b	0,211 ^b	0,327 ^b	0,367^b	1,000 ^a				
	DQO	0,176 ^b	0,200 ^b	0,328 ^b	0,367^b	0,984^b	1,000 ^a			
	NH3	0,761^b	0,222 ^b	0,428^b	0,717^b	0,233 ^b	0,236 ^b	1,000 ^a		
	NO3	-0,223 ^b	0,029 ^b	-0,176 ^b	-0,434^b	-0,220 ^b	-0,210 ^b	-0,448^b	1,000 ^a	
	LCTT	0,420^b	-0,097 ^b	0,099 ^b	0,493^b	-0,007 ^b	0,013 ^b	0,528^a	-0,244 ^b	1,000 ^a

Fonte: autora (2019).

Notas: o tamanho amostral do subconjunto (trecho) JC foi igual a 24 (vinte e quatro);
o tamanho amostral do subconjunto (trecho) R6C foi igual a 18 (dezoito);
sobrescrito a indica um coeficiente de correlação (r) de Pearson (bivariável);
sobrescrito b indica um coeficiente de correlação (tau) de Kendall (bivariável);
valores de coeficientes em negrito são estatisticamente significantes (p-valor < 0,05).

Tabela 4.7 – Valores de correlação entre as variáveis avaliadas para todo conjunto de dados.

CONJUNTO		VARIÁVEIS								
		CAF	EE2	DCL	PT	DBO	DQO	NH3	NO3	LCTT
CC	CAF	1,000								
	EE2	0,117	1,000							
	DCL	0,162	0,254	1,000						
	PT	0,538	-0,104	0,137	1,000					
	DBO	0,204	-0,143	0,098	0,329	1,000				
	DQO	0,212	-0,184	0,058	0,319	0,937	1,000			
	NH3	0,483	-0,155	-0,083	0,454	0,367	0,396	1,000		
	NO3	-0,217	0,178	0,074	-0,340	-0,280	-0,290	-0,401	1,000	
	LCTT	0,312	-0,318	-0,244	0,423	0,058	0,100	0,354	-0,319	1,000

Fonte: autora (2019).

Notas: o tamanho amostral do conjunto CC foi igual a 42 (quarenta e dois);
todos os valores são coeficientes de correlação (tau) de Kendall (bivariável);
valores de coeficientes em negrito são estatisticamente significantes (p-valor < 0,05).

Na Tabela 4.8 também estão apresentados os valores de KMO para os conjuntos JC, R6C e CC. Os valores obtidos são aceitáveis (maiores que 0,5) e indicam que estes conjuntos de dados podem ser adequados para a aplicação da ACP (HAIR et al., 2005; FIELD, 2009).

Tabela 4.8– Significâncias (p-valores) do teste de esfericidade de Bartlett e valores KMO para os subconjuntos de dados JC e R6C e para o conjunto CC.

TESTE	CONJUNTO DE DADOS		
	JC	R6C	CC
Esfericidade de Bartlett*	< 0,01	< 0,01	< 0,01
Medida de KMO	0,505	0,586	0,612

Fonte: autora (2019).

Nota: (*) somente as significâncias (p-valores) do teste de esfericidade de Bartlett são apresentadas.

Ainda nesta etapa preliminar à aplicação de uma ACP, descartar variáveis fortemente correlacionadas é recomendável, já que elas podem provocar problemas de singularidade ou de multicolinearidade na análise. A existência de tais problemas é normalmente verificada por meio do determinante da matriz de correlação, o qual tem valor menor que 10^{-5} quando há multicolinearidade extrema entre as variáveis analisadas (HAIR et al., 2005; FIELD, 2009).

Nos subconjuntos JC e R6C e no conjunto CC, as matrizes de correlação apresentaram determinantes maiores que 10^{-5} , indicando não haver singularidade ou multicolinearidade muito elevada nestes conjuntos, reforçando a possibilitando do emprego da ACP na busca de dimensões latentes comuns nestes sistemas.

Diferentemente, o emprego da ACP não foi considerado adequado para os dados amostrados nos subconjuntos menores (pontos de coleta), haja vista que os determinantes das matrizes de correlação foram muito inferiores a 10^{-5} , como também tais matrizes não se classificaram como positivas definidas, uma possível consequência do tamanho amostral muito pequeno em relação ao número de variáveis monitoradas nestes subconjuntos de dados.

Adicionalmente, uma avaliação da adequação das amostras em relação às variáveis individuais foi realizada. Os valores de MSA para os parâmetros monitorados obtidos nos conjuntos de dados JC, R6C e CC (considerados adequados para a ACP) estão mostrados na Tabela 5.2.6. Os resultados obtidos indicaram a necessidade, primeiramente, da remoção da variável EE2 da análise, já que seus valores de MSA nos três conjuntos considerados foram inferiores ao valor mínimo aceitável de 0,5 (HAIR et al., 2005; FIELD, 2009). Após nova avaliação de adequação com as variáveis restantes, a DCL também foi removida, haja vista que ela ainda manteve valores inaceitáveis de MSA nos conjuntos R6C e CC. Todos os valores de MSA obtidos para as demais variáveis, após a remoção de EE2 e DCL, foram maiores que 0,5 (limite de aceitação) nos três subconjuntos avaliados.

Tabela 4.9 – Valores de MSA para todas as variáveis monitoradas nos subconjuntos de dados obtidos nos trechos de riacho (JC e R6C) e no conjunto completo de dados.

CONJUNTO	VARIÁVEIS								
	CAF	EE2	DCL	PT	DBO	DQO	NH3	NO3	LCTT
JC	0,481	0,290	0,610	0,729	0,514	0,501	0,689	0,595	0,384
R6C	0,656	0,411	0,269	0,697	0,582	0,603	0,601	0,553	0,521
CC	0,624	0,329	0,258	0,864	0,619	0,641	0,668	0,459	0,562

Fonte: autora (2019).

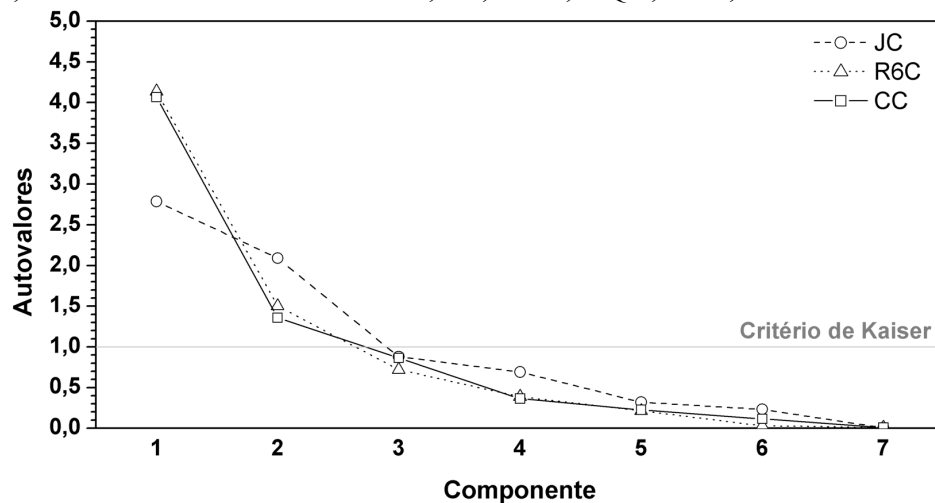
Notas: valores de MSA em negrito são inaceitáveis (menores que 0,5) para a condução de uma ACP.

Ressalte-se que os valores de KMO, de significância no teste de esfericidade de Bartlett e do determinante das matrizes de correlação para os subconjuntos JC e R6C e para o conjunto CC, após a retirada das variáveis EE2 e DCL, mantiveram a indicação do uso da ACP como adequada para estes conjuntos de dados.

A ACP proposta na seção 4.2.3 foi, então, conduzida com as variáveis CAF, PT, DBO, DQO, NH3, NO3 e LCTT para os subconjuntos JC, R6C e conjunto CC, buscando identificar a estrutura latente de relações entre estas variáveis e cujos resultados são comparados e discutidos a seguir.

O diagrama de declividade obtido a partir da extração dos fatores nas ACP realizadas é apresentado na Figura 4.7. O critério da raiz latente ou de Kaiser sugere dois fatores a extrair (componentes principais), enquanto que o critério do ponto de inflexão (teste *scree*) sugere de três a quatro componentes principais para os sistemas estudados.

Figura 4.7 – Diagrama de declividade para a ACP aplicada aos subconjuntos de dados JC, R6C e CC, considerando as variáveis CAF, PT, DBO, DQO, NH₃, NO₃ e LCTT.



Fonte: autora (2019).

A definição do número de componentes principais (CP) a extrair é uma etapa importante da ACP, haja vista que uma retirada insuficiente de fatores pode omitir dimensões relevantes na representação dos dados e a correta estrutura latente associada aos dados não é revelada, resultando num modelo pouco representativo da variabilidade do sistema estudado. Por outro lado, um número excessivo de fatores extraídos pode dificultar a interpretação destas componentes principais e o seu relacionamento com as variáveis avaliadas.

Assim, na escolha do número de CP para a adequada representação dos sistemas estudados, foram avaliadas, em função do número de fatores extraídos, as comunalidades das variáveis envolvidas, os percentuais de variância total explicada pelos CP, o percentual de resíduos entre as correlações experimentais e as estimadas pelo modelo fatorial para as variáveis analisadas acima de 0,05, como também as correlações obtidas entre os CP obtidos após rotação. As comunalidades após extração dos fatores estão mostradas no diagrama de barras da Figura 4.8. Os percentuais de variância total explicada e de resíduos de correlação maiores que 0,05, estão apresentados no gráfico da Figura 4.9. As correlações entre as CP são mostradas na Tabela 4.10.

Figura 4.8 – Comunalidades das variáveis CAF, PT, DBO, DQO, NH₃, NO₃ e LCTT, estimadas a partir das ACP realizadas nos conjuntos de dados JC, R6C e CC.

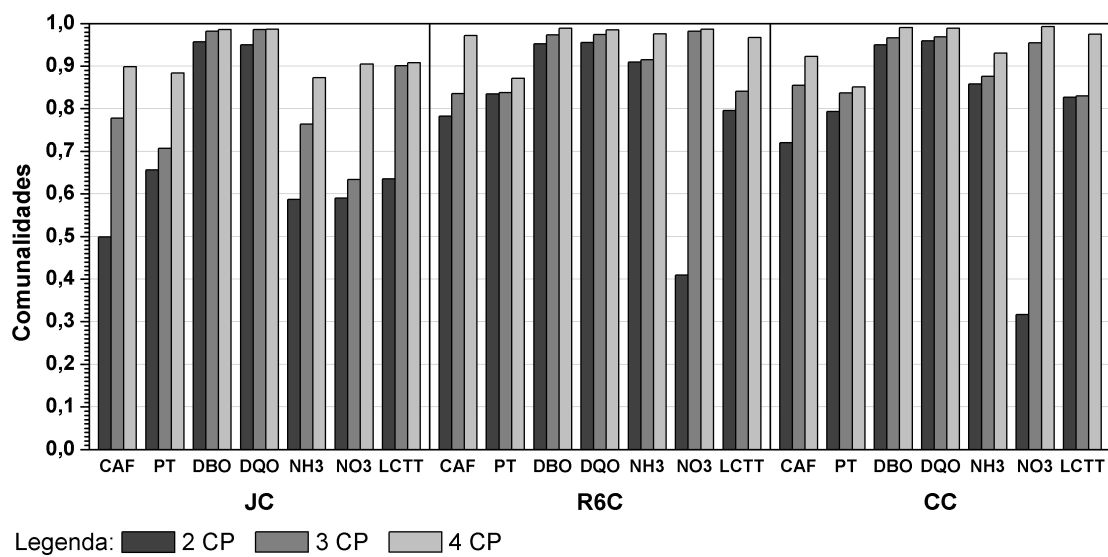
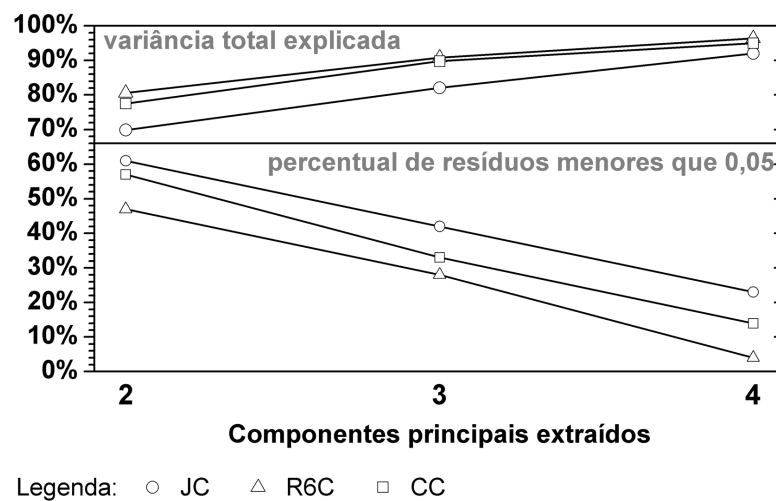


Figura 4.9 – Gráfico com os percentuais de variância total explicada pelos modelos fatoriais obtidos e com os percentuais de resíduos acima de 0,05 calculados entre as correlações experimentais e as estimadas pelos modelos fatoriais para as variáveis CAF, PT, DBO, DQO, NH3, NO3 e LCTT nos conjuntos de dados JC, R6C e CC.



Fonte: autora (2019).

Uma estrutura latente dos dados com apenas dois componentes principais não explica satisfatoriamente a variância das variáveis avaliadas. Ainda que os modelos fatoriais obtidos com esse quantitativo de fatores extraídos expliquem 70% a 80% da variância total dos dados analisados (JC, R6C e CC), as comunalidades observadas após extração para algumas variáveis (e.g., NO3) são consideravelmente baixas. Espera-se comunalidades maiores que 0,7 para conjuntos de dados com pequenos tamanhos amostrais (FIELD, 2009), como aqueles avaliados aqui. A falta de representatividade dos modelos fatoriais com dois CP é corroborada pelos percentuais elevados (maiores que 50%) de ocorrência de resíduos de correlação entre variáveis com valor superior a 0,05 (FIELD, 2009).

Os modelos com três e quatro componentes principais já conseguem explicar mais de 80% da variância total e fornecem valores de comunalidades pós-extração, em sua maioria, superiores a 0,8, indicando que esses quantitativos de fatores extraídos podem representar satisfatoriamente a variância nos dados. Os percentuais de ocorrência de resíduos de correlação obtidos com estes modelos, todos inferiores a 50%, também demonstram o bom ajuste dos modelos aos dados utilizados. Desta forma, os modelos fatoriais resultantes da extração de três e quatro componentes foram avaliados e os resultados obtidos são comparados e discutidos a seguir.

Primeiramente, é relevante mencionar que o ganho no percentual da variância total explicada pelos modelos com a extração do quarto fator é menor que 10% (ver Figura 4.9). Além disso, o modelo gerado com esta dimensão subjacente pouco contribui no entendimento da estrutura latente dos dados e dos constructos que a compõem, haja vista que esse fator adicional não eleva a carga de quaisquer variáveis comparativamente ao modelo não rotacionado com apenas três fatores extraídos e se traduz no desmembramento das variáveis de um componente principal desse modelo quando rotacionado.

Ademais, é possível verificar nas matrizes de correlação apresentadas na Tabela 4.10 que a correlação entre os CP aumenta à medida que o número de fatores retirados aumenta, ou seja, num modelo com quatro extrações, dois ou mais fatores estão relacionados de forma mais intensa que num modelo de três ou de duas extrações.

Tabela 4.10– Matrizes de correlação entre os componentes principais obtidos nas ACP para os conjuntos de dados JC, R6C e CC, em relação às variáveis CAF, PT, DBO, DQO, NH3, NO3 e LCTT.

ECPI.

		NÚMERO DE FATORES EXTRAÍDOS										
CONJUNTO	2		3			4						
		CP1	CP2		CP1	CP2	CP3		CP1	CP2	CP3	CP4
JC	CP1	1,000		CP1	1,000			CP1	1,000			
	CP2	0,052	1,000	CP2	0,000	1,000		CP2	0,161	1,000		
				CP3	0,377	0,258	1,000	CP3	-0,159	0,055	1,000	
								CP4	-0,315	-0,131	0,304	1,000
R6C		CP1	CP2		CP1	CP2	CP3		CP1	CP2	CP3	CP4
	CP1	1,000		CP1	1,000			CP1	1,000			
	CP2	-0,283	1,000	CP2	0,232	1,000		CP2	0,546	1,000		
				CP3	-0,427	-0,347	1,000	CP3	-0,456	-0,261	1,000	
								CP4	0,531	0,048	-0,368	1,000
CC		CP1	CP2		CP1	CP2	CP3		CP1	CP2	CP3	CP4
	CP1	1,000		CP1	1,000			CP1	1,000			
	CP2	0,329	1,000	CP2	0,281	1,000		CP2	-0,524	1,000		
				CP3	-0,373	-0,041	1,000	CP3	-0,232	0,345	1,000	
								CP4	0,570	-0,118	-0,271	1,000

Fonte: autora (2019).

Nota: ACP com rotação oblíqua pelo método Oblimin direto com normalização de Kaiser ($\Delta = 0$).

Então, a avaliação do uso da cafeína como indicador de poluição de águas pluviais foi realizado com o modelo fatorial com três componentes principais. As cargas das variáveis nas matrizes de componentes obtidas antes da rotação, para os conjuntos JC, R6C e CC, estão mostradas na Tabela 4.11. Cargas com valores não substanciais (inferiores a 0,4) foram omitidas, seguindo a sugestão de Stevens para facilitar sua interpretação, conforme explica Field (2009).

Tabela 4.11– Valores de MSA para todas as variáveis monitoradas nos subconjuntos de dados obtidos nos trechos de riacho (JC e R6C) e no conjunto completo de dados.

CONJUNTO	COMPONENTE PRINCIPAL ^(*)	VARIÁVEIS ^(**)						
		CAF	PT	DBO	DQO	NH3	NO3	LCTT
JC	1 (39,8%)	0,679	0,755	0,545	0,531	0,729	-0,747	
	2 (29,8%)			0,813	0,818			-0,741
	3 (12,5%)	0,529				0,420		-0,516
R6C	1 (59,1%)	0,862	0,908	0,751	0,791	0,890	-0,639	0,426
	2 (21,4%)			-0,623	-0,575			0,784
	3 (10,3%)						0,757	
CC	1 (58,1%)	0,840	0,884	0,773	0,813	0,898	-0,514	0,501
	2 (19,4%)			0,593	0,546			-0,759
	3 (12,3%)						0,798	

Fonte: autora (2019).

Notas:^(*) o percentual da variância explicada pela componente principal está mostrado entre parêntesis;

^(**) cargas pequenas (menores que 0,4) foram omitidas na matriz de componentes principais.

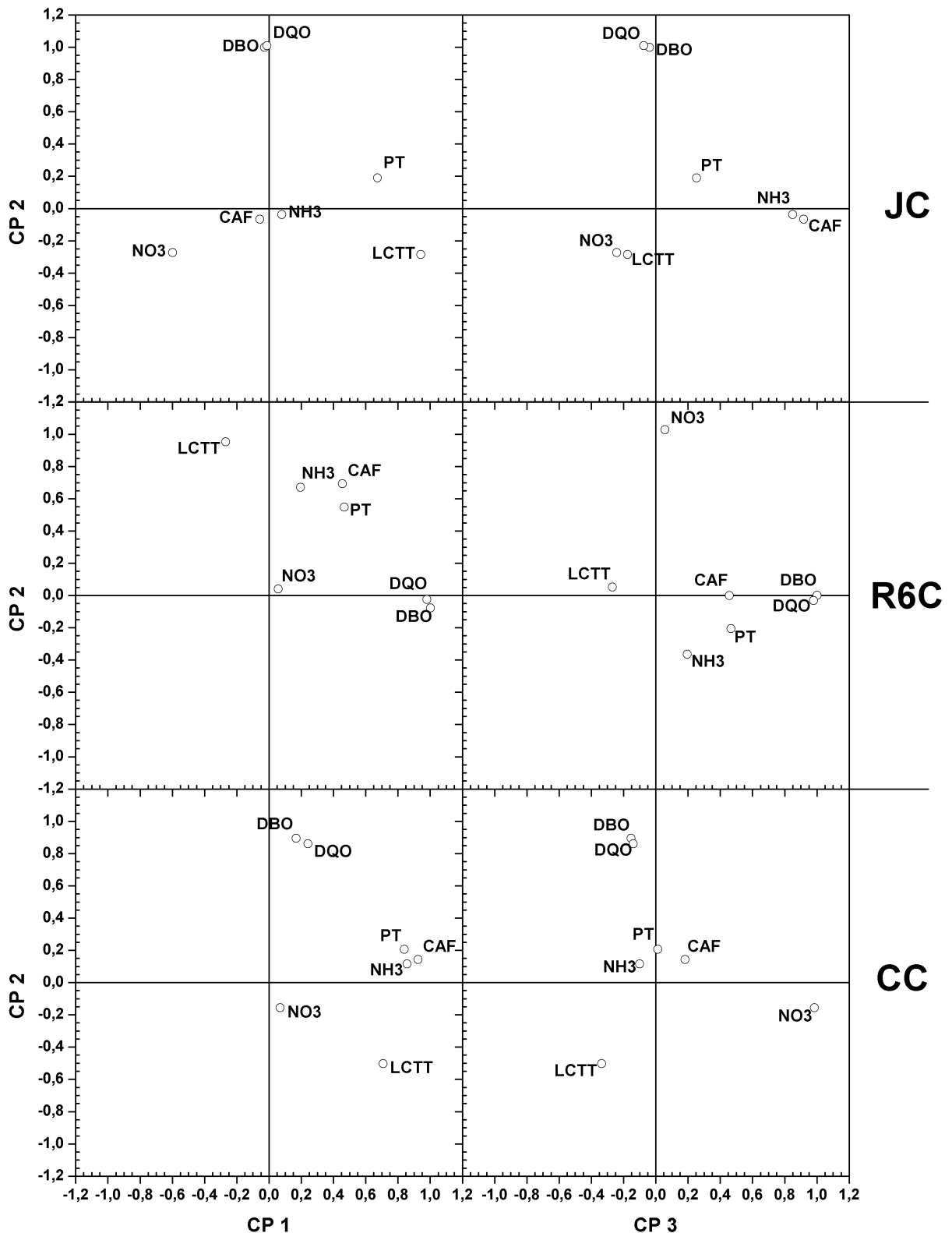
Embora a matriz de componentes pré-extração não ser importante na interpretação dos fatores de uma ACP, em virtude de a maioria das variáveis normalmente apresentar cargas elevadas no primeiro fator, decorrente do maior percentual de variância explicada nesse componente, é interessante observar que o padrão de cargas nessa matriz se repete, nos trechos de riacho estudados, nos dois primeiros componentes principais: a maior e a menor carga do primeiro fator são respectivamente observadas para PT e LCTT; no segundo fator as cargas substanciais são vistas na DBO, DQO e no LCTT, sendo maior nesta última variável.

A rotação oblíqua realizada na matriz de componentes maximiza as cargas das variáveis em fatores diferentes, permitindo distinguir os fatores em relação à associação das variáveis, o que facilita a interpretação dos resultados da ACP. As cargas determinadas na matriz de componentes rotacionada para os três conjuntos de dados analisados estão plotadas em função das componentes principais nos diagramas da Figura 4.10.

É possível verificar que em todos os conjuntos de dados, a cafeína está fortemente associada à amônia, ocorrendo com cargas substanciais num dado componente principal. Nos conjuntos R6C e CC estas variáveis ainda se associam de forma substancial com as variáveis

CTT e PT. Sabendo que as variáveis NH₃ e CTT são características de aporte recente de esgotos, é fácil rotular a componente principal que agrupa tais variáveis como uma dimensão subjacente relacionada ao aporte recente de esgotos no canal de drenagem pluvial.

Figura 4.10 – Diagramas de dispersão das cargas das variáveis CAF, PT, DBO, DQO, NH₃, NO₃ e LCTT determinadas nas análises de componentes principais executadas nos conjuntos de dados JC, R6C e CC, após rotação oblíqua (oblimin com $\Delta = 0$) da matriz de componentes.



Também, considerando não somente a associação do CAF com NH_3 , como também com CTT e PT, é razoável inferir que o teor de cafeína possa ser utilizado como indicador de contaminação recente das águas pluviais por esgotos domésticos. Outros estudos também observaram correlações positivas entre a cafeína e parâmetros químicos e microbiológicos utilizados para avaliar a contaminação por efluentes sanitários, fortalecendo a hipótese de que este CE pode ser utilizado como indicador específico da poluição antrópica (DANESHVAR et al., 2012b; EKKLESIA et al., 2015; PEELER; OPSAHL; CHANTON, 2006; PHILLIPS; CHALMERS, 2009; SAUVÉ et al., 2012a; STALEY et al., 2016; YANG et al., 2013)

Os demais fatores extraídos e rotacionados também agruparam distintamente algumas outras variáveis. O fator que associa fortemente as variáveis DBO e DQO pode ser rotulado como representativo da presença de matéria orgânica nas águas dos trechos de drenagem pluvial, enquanto outro fator, que potencializa a carga do teor de nitrato, pode estar relacionado a um aporte mais antigo de esgoto no canal de drenagem.

4.4 Conclusões

Os CEs foram detectados conjuntamente em 85% do período amostral, em ordem de frequência: diclofenaco (100%), cafeína (97,6%) e etinilestradiol (85%). A cafeína e o diclofenaco foram os que apresentaram as maiores concentrações, estando, de uma forma geral, os valores máximos de cafeína associados ao Riacho Seis Companheiros, enquanto que no Riacho Jacarecanga os maiores resultados foram relativos ao diclofenaco.

As concentrações de cafeína foram similares as encontradas em sistemas de drenagem contaminados por esgoto doméstico. Já os valores de diclofenaco e etinilestradiol, embora não tenha sido localizado estudos desses compostos nessa matriz ambiental, apresentaram-se acima das concentrações máximas descritas na literatura para águas superficiais em mais da metade das amostragens.

Os parâmetros determinados em diferentes datas nos pontos de coleta dos riachos apresentaram, de uma forma geral, valores normalmente distribuídos do ponto de vista estatístico, sendo o quantitativo de amostras estatisticamente não normais maior para o riacho Seis companheiros. Contudo, ao agrupar os dados coletados a quase totalidade dos parâmetros apresentaram distribuição não normal, indicando para este estudo o uso de testes não paramétricos.

Os CEs demonstraram eventuais correlações moderadas com os parâmetros físico-químicos e microbiológicos analisados, com destaque para a CAF, que teve coeficientes

elevados e significativos com maior frequência que aqueles observados para EE2 e DCL, particularmente nos subgrupos com maior tamanho amostral (trechos de riacho e dados completos).

Para a ACP apenas a CAF foi utilizada, pois foi o único CE que apresentou resultados satisfatórios para realização desta análise. Desta forma, foi possível verificar que em todos os conjuntos de dados, a cafeína esteve fortemente associada à amônia, ocorrendo com cargas substanciais num dado componente principal. Nos conjuntos R6C e CC esta variável ainda se associou de forma substancial com os parâmetros CTT e PT.

Dentre os CEs avaliados, a cafeína foi o que demonstrou maiores correlações com os parâmetros analisados, além de estar fortemente associada a amônia e, em determinadas condições ao CTT e PT. Estes resultados sugerem que a cafeína pode ser utilizada como indicador da contaminação recente por esgotos domésticos.

5 CONCLUSÕES FINAIS

As áreas de drenagem avaliadas apresentaram fortes indícios de contaminação por esgotos domésticos fortalecendo o pressuposto de que o sistema de drenagem do município de Fortaleza não conduz, de forma exclusiva, água resultante do escoamento superficial.

As concentrações encontradas neste estudo, para os parâmetros convencionais avaliados, apresentaram semelhança com valores típicos de esgotos sanitários se distanciando, em grande parte dos casos, do perfil geralmente identificado em águas de escoamento superficial.

A presença e as elevadas concentrações dos CEs avaliados nas redes de drenagem indicam que estes sistemas recebem o aporte expressivo de esgotos brutos configurando-se como uma fonte de poluição significativa para a Orla.

A cafeína, entre os CEs avaliados, foi o que apresentou maiores correlações com os parâmetros convencionais, demonstrando grande potencial para ser utilizada como indicador da contaminação recente por esgotos domésticos na rede de drenagem do município de Fortaleza.

REFERÊNCIAS

- ARAÚJO, G. M. **Análise e Modelagem Integrada Da Qualidade Da Água Em Um Sistema Urbano Canal-Reservatório Eutrofizado, Localizado Em Fortaleza/Ce.** Tese (Doutorado em Engenharia Civil/Saneamento Ambiental) - Universidade Federal do Ceará, Fortaleza,CE, 2016.
- ARIS, A. Z.; SHAMSUDDIN, A. S.; PRAVEENA, S. M. **Occurrence of 17 α -ethynylestradiol (EE2) in the environment and effect on exposed biota: a review.** *Environment International*, v. 69, p. 104–119, 1 ago. 2014.
- ARPIN-PONT, L. et al. **Occurrence of PPCPs in the marine environment: a review.** *Environmental Science and Pollution Research*, v. 23, n. 6, p. 4978–4991, 2016.
- AUS DER BEEK, T. et al. **Pharmaceuticals in the environment-Global occurrences and perspectives.** *Environmental Toxicology and Chemistry*, v. 35, n. 4, p. 823–835, 2016.
- BAI, X. et al. **Occurrence, distribution, and seasonality of emerging contaminants in urban watersheds.** *Chemosphere*, v. 200, p. 133–142, 2018.
- BENOTTI, M. J.; BROWNAWELL, B. J. Distributions of pharmaceuticals in an urban estuary during both dry- and wet-weather conditions. **Environmental Science and Technology**, v. 41, n. 16, p. 5795–5802, 2007.
- BENSO, M. R. **Avaliação da qualidade e quantidade de águas pluviais em uma zona comercial no município de Frederico Westphalen – rs.** n. June 2016, 2018.
- BERTRAND-KRAJEWSKI, J. L.; CHEBBO, G.; SAGET, A. **Distribution of pollutant mass vs volume in stormwater discharges and the first flush phenomenon.** *Water Research*, v. 32, n. 8, p. 2341–2356, 1998.
- BRITES, A. P. Z.; GASTALDINI, M. DO C. C. **Avaliação da Carga Poluente no Sistema de Drenagem de Duas Bacias Hidrográficas Urbanas.** RBRH — Revista Brasileira de Recursos Hídricos Volume 12 n.4 Out/Dez 2007,211-221, v. 12, n. 2002, p. 211–221, 2007.
- BROWNELL, M. J. et al. **Confirmation of putative stormwater impact on water quality at a Florida beach by microbial source tracking methods and structure of indicator organism populations.** *Water Research*, v. 41, n. 16, p. 3747–3757, 2007.
- BUENO, M. J. M. et al. **Occurrence and persistence of organic emerging contaminants and priority pollutants in five sewage treatment plants of Spain: Two years pilot survey monitoring.** *Environmental Pollution*, v. 164, p. 267–273, 2012.
- CAMPANA, N. A.; BERNARDES, R. S.; CORTES, J. M. **Controle do escoamento pluvial urbano com bacias de retenção na cidade de Brasília/Brasil.** *Ingeniería del agua*, v. 15, n.

2, p. 73, 2008.

CANTWELL, M. G. et al. **Caffeine in Boston Harbor past and present, assessing its utility as a tracer of wastewater contamination in an urban estuary.** Marine Pollution Bulletin, v. 108, n. 1–2, p. 321–324, 2016a.

CANTWELL, M. G. et al. **Caffeine in Boston Harbor past and present, assessing its utility as a tracer of wastewater contamination in an urban estuary.** Marine Pollution Bulletin, 2016b.

CASTRO, L. M. A. DE. **Proposição de indicadores para a avaliação de sistemas de drenagem urbana.** [s.l.] Universidade Federal de Minas Gerais Belo, 2002.

CHOMPHUNUT POOPIATTANA, MISAKI NAKAJIMA, IKURO KASUGA, FUTOSHI KURISU, HIROYUKI KATAYAMA, H. F. **Spatial Distribution and Temporal Change of PPCPs and Microbial Fecal Indicators as Sewage Markers after Rainfall Events in the Coastal Area of Tokyo.** Journal of Water and Environment Technology, v. 16, n. 3, p. 149–160, 2018.

CONVERSE, R. R.; PIEHLER, M. F.; NOBLE, R. T. **Contrasts in concentrations and loads of conventional and alternative indicators of fecal contamination in coastal stormwater.** Water Research, 2011.

COSTA, M. E. L. **Monitoramento e Modelagem De Águas De Drenagem Urbana Na Bacia Do Lago Paranoá** Maria Elisa Leite Costa. Dissertação (mestrado em Engenharia Civil - Tecnologia AMbiental e Recursos Hídricos) - Universidade de Brasília, Brasília, DF, 2013.

COSTA, M. E. L.; TSUJI, T. M.; KOIDE, S. **Análise Do Fenômeno First Flush Numa Bacia Urbana Do DF.** Anais XII Encontro Nacional de Águas Urbanas, n. December, 2018.

COSTA, R.; MARINS, R. V.; SOUSA, O. **Galerias pluviais como fonte de origem fecal para as praias de Fortaleza-Ceará** Storm drains as a source of fecal-derived pollution. Arq. Ciên. Mar, Fortaleza, 2011, 44(2): 5 - 12 .

DANESHVAR, A. et al. **Evaluating pharmaceuticals and caffeine as indicators of fecal contamination in drinking water sources of the Greater Montreal region.** Chemosphere, v. 88, n. 1, p. 131–139, 2012a.

DANESHVAR, A. et al. **Evaluating pharmaceuticals and caffeine as indicators of fecal contamination in drinking water sources of the Greater Montreal region.** Chemosphere, 2012b.

DE SOUSA, D. N. R. et al. **Electrical conductivity and emerging contaminant as markers of surface freshwater contamination by wastewater.** Science of the Total Environment, v.

484, n. 1, p. 19–26, 2014.

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

DU, J. et al. **Toxicity Thresholds for Diclofenac, Acetaminophen and Ibuprofen in the Water Flea *Daphnia magna***. Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology, v. 97, n. 1, p. 84–90, 2016.

EBELE, A. J.; ABOU-ELWAFI ABDALLAH, M.; HARRAD, S. **Pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in the freshwater aquatic environment**. Emerging Contaminants, v. 3, n. 1, p. 1–16, 1 mar. 2017.

EKKLESIA, E. et al. **Associations of chemical tracers and faecal indicator bacteria in a tropical urban catchment**. Water Research, v. 75, p. 270–281, 2015.

FENET, H. et al. **Reducing PEC uncertainty in coastal zones: A case study on carbamazepine, oxcarbazepine and their metabolites**. Environment International, v. 68, p. 177–184, 2014.

FERREIRA, A. P. **Caffeine as an environmental indicator for assessing urban aquatic ecosystems**. Caderno de Saúde Pública, Rio de Janeiro, v. 21, n. 6, p. 1884–1892, 2005.

FERREIRA, K. C. D.; ANDRADE, M. V.; COSTA, A. G. **A influência do lançamento de efluentes de galerias pluviais na balneabilidade da Praia do Futuro em Fortaleza-CE**. Conexões, Ciência e Tecnologia, v. 7, p. 9–17, 2013.

FERREIRA, L. C. DE A. **Variação da qualidade da água do escoamento superficial de duas bacias de drenagem de Natal/RN - Brasil**. p. 119, 2008.

FORTALEZA. **Carta Consulta**. [s.l.: s.n.]. Disponível em: <https://urbanismoemeioambiente.fortaleza.ce.gov.br/images/urbanismo-e-meio-ambiente/programas/carta_consulta_projeto_fortaleza_cidade_sustentavel.pdf>.

FORTALEZA. **Drenagem e manejo do município de Fortaleza**, 2015b. Disponível em: <https://urbanismoemeioambiente.fortaleza.ce.gov.br/images/urbanismo-e-meio-ambiente/infocidade/plano_municipal_de_drenagem.pdf>

FORTALEZA. **Projeto Fortaleza cidade sustentável**. 2016.

FREIRE, J. R. P. et al. **Análise Do Sistema Separador Absoluto No Âmbito Da Drenagem Pluvial Da Cidade De Campina Grande - Estudo De Caso Do Canal Das Piabas**. Revista Monografias Ambientais, v. 13, n. 5, p. 4034–4043, 2014.

FROEHNER, S. et al. **Tracking anthropogenic inputs in Barigui River, Brazil using biomarkers**. Water, Air, and Soil Pollution, v. 210, n. 1–4, p. 33–41, 2010.

GARDINALI, P. R.; ZHAO, X. **Trace determination of caffeine in surface water samples**

by liquid chromatography–atmospheric pressure chemical ionization–mass spectrometry (LC–APCI–MS). *Environment International*, v. 28, n. 6, p. 521–528, 1 dez. 2002.

GLASSMEYER, S. T. et al. **Transport of Chemical and Microbial Compounds from Known Wastewater Discharges: Potential for Use as Indicators of Human Fecal Contamination.** *Environmental Science & Technology*, v. 39, n. 14, p. 5157–5169, 2005.

GONÇALVES, E. S.; RODRIGUES, S. V.; SILVA-FILHO; ROCHA, A.A; DI PAULA, I.M.B . **O uso da cafeína como indicador de contaminação por esgoto doméstico em águas superficiais.** p. 2–5, 2004.

GONÇALVES, E. S.; RODRIGUES, S. V.; SILVA-FILHO, E. V. DA. **The use of caffeine as a chemical marker of domestic wastewater contamination in surface waters: seasonal and spatial variations in Teresópolis, Brazil.** *Ambiente e Agua - An Interdisciplinary Journal of Applied Science*, 2017.

HOEGGER, B. et al. **Water-borne diclofenac affects kidney and gill integrity and selected immune parameters in brown trout (*Salmo trutta f. fario*).** *Aquatic Toxicology*, v. 75, n. 1, p. 53–64, 5 out. 2005.

HUANG, J. J. et al. **Modelling of vertical subsurface flow constructed wetlands for treatment of domestic sewage and stormwater runoff by subwet 2.0.** *Ecological Engineering*, v. 74, p. 8–12, 2015.

HUR, S. et al. **Development of urban runoff model FFC-QUAL for first-flush water-quality analysis in urban drainage basins.** *Journal of Environmental Management*, v. 205, p. 73–84, 2018.

ISLAS-FLORES, H. et al. **Diclofenac-induced oxidative stress in brain, liver, gill and blood of common carp (*Cyprinus carpio*).** *Ecotoxicology and Environmental Safety*, v. 92, p. 32–38, 1 jun. 2013.

J.H. LEE, K.W. BANG, L.H. KETHURN, J.S. CHOE, M. J. Y. **First flush analysys of urban storm rain.** *The Science og the total Envirment*, v. 293, n. 293, p. 163–175, 2002.

JELIC, A. et al. **Occurrence, partition and removal of pharmaceuticals in sewage water and sludge during wastewater treatment.** *Water Research*, v. 45, n. 3, p. 1165–1176, 1 jan. 2011.

KABIRI, L. et al. **A tool box strategy using *Bacteroides* genetic markers to differentiate human from non-human sources of fecal contamination in natural water.** *Science of the Total Environment*, 2016.

KASPRZYK-HORDERN, B.; DINSDALE, R. M.; GUWY, A. J. **The removal of**

pharmaceuticals, personal care products, endocrine disruptors and illicit drugs during wastewater treatment and its impact on the quality of receiving waters. *Water Research*, v. 43, n. 2, p. 363–380, 1 fev. 2009.

KOSTICH, M. S.; LAZORCHAK, J. M. **Risks to aquatic organisms posed by human pharmaceutical use.** *Science of The Total Environment*, v. 389, n. 2–3, p. 329–339, 25 jan. 2008.

KOSTYLA, C. et al. **Seasonal variation of fecal contamination in drinking water sources in developing countries: A systematic review** *Science of the Total Environment*, v. 514, p. 333–343, 2015.

LAURENSEN, J. P. et al. **Ethinyl Estradiol and Other Human Pharmaceutical Estrogens in the Aquatic Environment: A Review of Recent Risk Assessment Data.** *The AAPS Journal*, v. 16, n. 2, p. 299–310, 2014.

LEE, J. H.; BANG, W. **Characterisation of Urban Storm water Runoff.** *Water Resources*, v. 34, n. 6, p. 1773–1780, 2000.

LIM, F. Y.; ONG, S. L.; HU, J. **Recent advances in the use of chemical markers for tracing wastewater contamination in aquatic environment: A review.** *Water (Switzerland)*, v. 9, n. 2, 2017.

LONAPPAN, L. et al. **Diclofenac and its transformation products: Environmental occurrence and toxicity - A review.** *Environment International*, v. 96, p. 127–138, 1 nov. 2016.

LOOS, R.; MARINOV, D.; SANSEVERINO, I.; NAPIERSKA, D.; LETTIERI, T. **Review of the 1 st Watch List under the Water Framework Directive and recommendations for the 2 nd Watch List.** JRC Technical Reports - European Commission. 2018.

LÓPEZ-DOVAL, J. C.; MONTAGNER, C. C.; ALBURQUERQUE, A. F.; MOSCHINI-CARLOS, V.; UMBUZEIRO, G.; POMPEO, M. **Nutrients, emerging pollutants and pesticides in a tropical urban reservoir: Spatial distributions and risk assessment.** *Science of the Total Environment*, v. 575, p. 1317 – 1324, 2017.

LUO, H. et al. **Total pollution effect of urban surface runoff.** *Journal of Environmental Sciences*, v. 21, n. 9, p. 1186–1193, 2009.

MACHADO, K. C., GRASSI, M. T., VIDAL, C., PESCARA, I. C., JARDIM, W. F., FERNANDES, A. N., SODRÉ, F. F., ALMEIDA, F. V., SANTANA, J. S., CANELA, M. C., NUNES, C. R. O., BICHINHO, K. M., SEVERO, F. J. R., **A preliminary nationwide survey of the presence of emerging contaminants in drinking and source waters in Brazil,** *Sci. Total. Environ.* 572 (2016) 138–146. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.07.210>.

- MARTINS, C. D. C. et al. **Marcadores orgânicos de contaminação por esgotos sanitários em sedimentos superficiais da Baía de Santos, São Paulo. Química Nova**, 2008.
- MESQUITA, J. B. D. F. **Modelagem da drenagem urbana e avaliação das cargas bacteriológicas na vertente marítima de Fortaleza, Ceará**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil/Saneamento Ambiental) - Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, CE 2018.
- METCALF, L.; EDDY, H. P. **Wastewater Engineering—Treatment, Disposal, Reuse**. McGraw Hill Education, Chennai, India, 2017.
- MONTAGNER, C. C. et al. **Caffeine as an indicator of estrogenic activity in source water**. *Environmental Science: Processes & Impacts*, v. 16, n. 8, p. 1866–1869, 2014.
- MONTAGNER, C. C.; JARDIM, W. F. **Spatial and seasonal variations of pharmaceuticals and endocrine disruptors in the Atibaia River, Sao Paulo State (Brazil)**. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, v. 22, n. 8, p. 1452–1462, 2011.
- MONTAGNER, C. C.; VIDAL, C.; ACAYABA, R. D. **Contaminantes emergentes em matrizes aquáticas do Brasil: Cenário atual e aspectos analíticos, ecotoxicológicos e regulatórios**. *Química Nova*, v. 40, n. 9, p. 1094–1110, 2017.
- MOTA, S. **Urbanização e Meio Ambiente**. 4. ed. Atualizada e revisada. Rio de Janeiro; Fortaleza: ABES, 2011
- MOTTA, T. **Abuso da pílula do dia seguinte no Carnaval preocupa especialistas**. Disponível em: <<https://www.otempo.com.br/interessa/saude-e-ciencia/abuso-da-pilula-do-dia-seguinte-no-carnaval-preocupa-especialistas-1.2144543>>.
- NÖDLER, K. et al. **Evaluation of polar organic micropollutants as indicators for wastewater-related coastal water quality impairment**. *Environmental Pollution*, v. 211, p. 282–290, 2016.
- NOTÍCIAS, A. **10 Métodos contraceptivos para evitar a gravidez no carnaval**. jan.2019. Disponível em: <<https://amazonasnoticias.com.br/gravidez-no-carnaval-alem-da-pilula-ginecologista-destaca-quais-sao-as-opcoes-para-nao-engravidar/>>. Acesso em 10 de janeiro de 2020.
- PAÍGA, P.; DELERUE-MATOS, C. **Anthropogenic contamination of Portuguese coastal waters during the bathing season: Assessment using caffeine as a chemical marker**. *Marine Pollution Bulletin*, 2017.
- PANASIUK, O. et al. **Contamination of stormwater by wastewater: A review of detection methods**. *Journal of Environmental Management*, v. 152, p. 241–250, 2015.
- PARKER, J. K.; MCINTYRE, D.; NOBLE, R. T. **Characterizing fecal contamination in**

stormwater runoff in coastal North Carolina, USA. Water Research, v. 44, n. 14, p. 4186–4194, 2010.

PEELER, K. A.; OPSAHL, S. P.; CHANTON, J. P. **Tracking anthropogenic inputs using caffeine, indicator bacteria, and nutrients in rural freshwater and urban marine systems.** Environmental Science and Technology, v. 40, n. 24, p. 7616–7622, 2006.

PEREIRA, S. P. **Modelagem da qualidade bacteriológica das águas costeiras de Fortaleza (Nordeste do Brasil).** Fortaleza. Universidade Federal do Ceará Centro de Tecnologia Departamento de Engenharia Hidráulica e Ambiental Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, , 2012. Disponível em: <file:///Users/samarakms/Downloads/2012_tese_sppereira.pdf>

PHILLIPS, P.; CHALMERS, A. **Wastewater effluent, combined sewer overflows, and other sources of organic compounds to Lake Champlain.** Journal of the American Water Resources Association, v. 45, n. 1, p. 45–57, 2009.

PIMENTA, M. G. R. **Coliformes termotolerantes, fosfato e metais-traço (Cu, Pb e Hg) em água e sedimento das galerias pluviais de Fortaleza (CE).** Dissertação (Mestrado em Ciências Marinhas Tropicais) - Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, CE, 2006.

PORTO, M. F. A. 5. **Water quality aspects of urban runoff.** p. 109–128, 2001.

POST, G. B.; COHN, P. D.; COOPER, K. R. **Perfluorooctanoic acid (PFOA), an emerging drinking water contaminant: A critical review of recent literature.** Environmental Research, v. 116, p. 93–117, 2012.

PRAZERES, K. C. DOS. **Monitoramento e avaliação dos riscos causados por diclofenaco em efluentes e água de abastecimento de um município da região metropolitana de São Paulo.** Dissertação (Mestrado em Engenharia de Produção) - Universidade Nove de Julho, Brasil, 2017.

PRODANOFF, J. H. A. **Avaliação da poluição difusa gerada por enxurradas em meio urbano.** Tese (Doutorado em Ciências em Engenharia Civil) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ, 2005.

PROSAB. **Manejo De Águas Pluviais Urbanas.** Abes, p. 396, 2009.

QUEVEDO, C. M. G. DE; PAGANINI, W. DA S. **Impactos das atividades humanas sobre a dinâmica do fósforo no meio ambiente e seus reflexos na saúde pública.** Ciência & Saúde Coletiva, v. 16, n. 8, p. 3539–3539, 2011.

REICHERT, G. **Avaliação da influência antrópica na concentração de contaminantes emergentes e na matéria orgânica dissolvida na bacia do Alto Tibagi.** Dissertação apresentada no Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Recursos Hídricos e

Ambiental. 2019. Disponível em: <https://www.acervodigital.ufpr.br/handle/1884/54702>. Acesso em: 20 de janeiro de 2020.

RICHARDSON, S. D.; KIMURA, S. Y. **Emerging environmental contaminants: Challenges facing our next generation and potential engineering solutions**. Environmental Technology and Innovation, v. 8, p. 40–56, 2017.

RICHARDSON, S. D.; TERNES, T. A. Water Analysis: **Emerging Contaminants and Current Issues**. Analytical Chemistry, v. 90, n. 1, p. 398–428, 2018.

RIGHETTO, A. M.; GOMES, K. M.; FREITAS, F. R. S. **Poluição difusa nas águas pluviais de uma bacia de drenagem urbana**. Engenharia Sanitaria e Ambiental, v. 22, n. 6, p. 1109–1120, 2017.

RODRIGUES, V. F. V. et al. **Detection and risk assessment of diarrheagenic E. coli in recreational beaches of Brazil**. Marine Pollution Bulletin, 2016.

RUSIÑOL, M. et al. **Application of human and animal viral microbial source tracking tools in fresh and marine waters from five different geographical areas**. Water Research, v. 59, p. 119–129, 2014.

SAES, R. V. **Estudo Da Contribuição Da Drenagem Pluvial Urbana Sobre a Poluição Marinha Na Cidade De Fortaleza, Ce**. Dissertação (Mestrado em Ciências Marinhas Tropicais) - Universidade Federal do Ceará, Fortaleza,CE, 2014.

SAUVÉ, S. et al. **Fecal coliforms, caffeine and carbamazepine in stormwater collection systems in a large urban area**. Chemosphere, 2012a.

SAUVÉ, S. et al. **Fecal coliforms, caffeine and carbamazepine in stormwater collection systems in a large urban area**. Chemosphere, v. 86, n. 2, p. 118–123, 2012b.

SAUVÉ, S.; DESROSIERS, M. **A review of what is an emerging contaminant**. Chemistry Central Journal, v. 8, n. 1, p. 1–7, 2014.

SIDHU, J. P. S. et al. **Sewage pollution in urban stormwater runoff as evident from the widespread presence of multiple microbial and chemical source tracking markers**. Science of the Total Environment, v. 463–464, p. 488–496, 2013a.

SIDHU, J. P. S. et al. **Sewage pollution in urban stormwater runoff as evident from the widespread presence of multiple microbial and chemical source tracking markers**. Science of the Total Environment, 2013b.

SILVA, M. N. DA. **Determinação de desreguladores endócrinos na água e no sedimentos do açude santo anastácio na cidade de Fortaleza / CE**. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal do Ceará, Fortaleza,Ce,2016.

SILVA, P. R. F. G. DA; MEIRELES, A. J. DE A.; PEREIRA, J. S. **Diagnóstico da**

- qualidade da água do sistema hídrico papicu / maceió , Fortaleza , Ceará , Brasil**
 Diagnosis of the water quality in the Papicu / Maceió hydrological system at Fortaleza , Ceará State , Brazil. *Arq. Ciên. Mar, Fortaleza*, v. 44, n. 3, p. 81–86, 2011.
- SILVA, P. R. F. G.; SILVA, G. C.; VIEIRA, R. H. S. DOS F. **Avaliação Da Qualidade Da Água Das Praias Do Litoral Oeste De Fortaleza, Ceará, Brasil.** *Arquivos de Ciências do Mar*, v. 47, n. 1, p. 83–92, 2014.
- SODRÉ, F. F.; DUTRA, P. M.; DOS SANTOS, V. P. **Pharmaceuticals and personal care products as emerging micropollutants in Brazilian surface waters: a preliminary snapshot on environmental contamination and risks.** *Eclética Química Journal*, v. 43, n. 1SI, p. 22, 2018.
- SILVA, J. C. A. DA; PORTO, M. F. A. **Recuperação de córregos urbanos através do controle de cargas pontuais e Difusas. Córrego Ibiraporã, SP.** *Revista Brasileira de Recursos Hídricos*. v. 20, n. 1, p. 82 – 90, jan./mar., 2015
- SPENCE. **Using Caffeine as a Water Quality Indicator in the Ambient Monitoring Program for Third Fork Creek Watershed, Durham, North Carolina.** *Environmental Health Insights*, v. 9, p. 29, 2015a.
- SPENCE. **Using Caffeine as a Water Quality Indicator in the Ambient Monitoring Program for Third Fork Creek Watershed, Durham, North Carolina.** *Environmental Health Insights*, 2015b.
- SPONGBERG, A. L.; WITTER, J. D. **Pharmaceutical compounds in the wastewater process stream in Northwest Ohio.** *Science of The Total Environment*, v. 397, n. 1–3, p. 148–157, 1 jul. 2008.
- STALEY, Z. R. et al. **Comparison of microbial and chemical source tracking markers to identify fecal contamination sources in the Humber River and associated stormwater outfalls.** *Applied and Environmental Microbiology*, v. 82, n. August, p. AEM.01675-16, 2016.
- STEFANELLO, L. E. DA S.; SOUZA, C. A. DE. **Qualidade da água no perímetro urbano do córrego das Pitas em Araputanga, MT.** *Revista Ibero-Americana de Ciências Ambientais*, v. 9, n. 1, p. 208–222, 2018.
- SUN, Q. et al. **Chemosphere PPCPs in Jiulong River estuary (China): Spatiotemporal distributions , fate , and their use as chemical markers of wastewater.** *Chemosphere*, v. 150, p. 596–604, 2016.
- TEMPRANO, J. et al. **Stormwater quality calibration by SWMM: A case study in Northern Spain.** *Water SA*, v. 32, n. 1, p. 55–63, 2006.

- TIEDEKEN, E. J. et al. **Monitoring, sources, receptors, and control measures for three European Union watch list substances of emerging concern in receiving waters – A 20½-year systematic review.** *Science of the Total Environment*, v. 574, p. 1140–1163, 2017.
- TRAN, N. H.; GIN, K. Y. H.; NGO, H. H. **Fecal pollution source tracking toolbox for identification, evaluation and characterization of fecal contamination in receiving urban surface waters and groundwater.** *Science of the Total Environment*, v. 538, p. 38–57, 2015.
- TUCCI, C. E. M. **Gestão de Águas Pluviais Urbanas.** Brasília: Ministério das Cidades, p. 194, 2005.
- TUCCI, C. E. M. **Gerenciamento da Drenagem Urbana.** *Revista Brasileira de Recursos Hídricos*, p. 27, 2016.
- VERONEZ, B. P. **Análise da influência da precipitação pluviométrica e do uso do solo sobre a qualidade da água em microbacias hidrográficas no nordeste paraense, Amazônia Oriental.** Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) - Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória, ES p.173, 2011.
- VIEIRA, R. H. S. DOS F. et al. **Galerias pluviais como fonte de poluição de origem fecal para as praias de Fortaleza-Ceará storm drains as a source of fecal-derived pollution to fortaleza city's coastal zone.** *Arq. Ciên. Mar*, Fortaleza, 2011
- VYSTAVNA, Y. et al. **Pharmaceuticals in Rivers of Two Regions with Contrasted Socio-Economic Conditions: Occurrence, Accumulation, and Comparison for Ukraine and France.** *Water, Air, & Soil Pollution*, v. 223, n. 5, p. 2111–2124, 2012.
- WILKINSON, J. L. et al. **Markers of anthropogenic contamination: A validated method for quantification of pharmaceuticals, illicit drug metabolites, perfluorinated compounds, and plasticisers in sewage treatment effluent and rain runoff.** *Chemosphere*, v. 159, p. 638–646, 1 set. 2016.
- WISE, A.; O'BRIEN, K.; WOODRUFF, T. **Are oral contraceptives a significant contributor to the estrogenicity of drinking water?** *Environmental Science and Technology*, v. 45, n. 1, p. 51–60, 2011.
- XU, W. et al. **Make caffeine visible: A fluorescent caffeine “traffic light” detector.** *Scientific Reports*, v. 3, p. 1–7, 2013.
- YANG, X. et al. **Occurrence and fate of PPCPs and correlations with water quality parameters in urban riverine waters of the Pearl River Delta, South China.** *Environmental Science and Pollution Research*, v. 20, n. 8, p. 5864–5875, 2013.
- YOUNG, T. A. et al. **Ab initio and in situ comparison of caffeine, triclosan, and**

triclocarban as indicators of sewage-derived microbes in surface waters. Environmental Science and Technology, v. 42, n. 9, p. 3335–3340, 2008.

YU, J. T.; BOUWER, E. J.; COELHAN, M. **Occurrence and biodegradability studies of selected pharmaceuticals and personal care products in sewage effluent.** Agricultural Water Management, v. 86, n. 1–2, p. 72–80, 16 nov. 2006.

ZHANG, W.; LI, T.; DAI, M. **Influence of rainfall characteristics on pollutant wash-off for road catchments in urban Shanghai.** Ecological Engineering, v. 81, p. 102–106, 2015.

ZHANG, Y.; GEISSEN, S.-U.; GAL, C. **Carbamazepine and diclofenac: Removal in wastewater treatment plants and occurrence in water bodies.** Chemosphere, v. 73, n. 8, p. 1151–1161, 1 nov. 2008.