ISSN= 1980-993X (Online)
<http://www.ambi-agua.net>

40th Edition of Revista Ambiente & Água - An Interdisciplinary Journal of Applied Science, Taubaté, V. 12, N. 5, p. 694-880 Sep. /Oct. 2017. ([doi:10.4136/ambi-agua.v12.n5](https://doi.org/10.4136/ambi-agua.v12.n5))

EDITORIAL BOARD

Editor

Getulio Teixeira Batista

Instituto de Pesquisas Ambientais em Bacias Hidrográficas (IPABHi), SP, BR

Associate Editors

Amaury Paulo de Souza	Universidade Federal de Viçosa (UFV), BR
Ana Aparecida da Silva Almeida	Universidade de Taubaté (UNITAU), BR
Andrea Giuseppe Capodaglio	University of Pavia, ITALY
Antonio Evaldo Klar	Universidade Est. Paulista Júlio de Mesquita Filho (UNESP), BR
Antonio Teixeira de Matos	Universidade Federal de Viçosa (UFV), BR
Apostol Tiberiu	University Politechnica of Bucharest, Romênia
Carlos Eduardo de M. Bicudo	Instituto de Botânica, IBT, BR
Cláudia S. de C. M. dos S. Cordovil	Centro de estudos de Engenharia Rural (CEER), Lisboa, Portugal
Dar Roberts	University of California, Santa Barbara, United States
Delly Oliveira Filho	Universidade Federal de Viçosa (UFV), BR
Gabriel Constantino Blain	Instituto Agrônomo de Campinas, IAC, Brasil.
Giordano Urbini	University of Insubria, Varese, Italy
Gustaf Olsson	Lund University, Lund, Sweden
Hélio Nobile Diniz	Inst. Geológico, Sec. do Meio Amb. do Est. de SP (IG/SMA), BR
Ignacio Morell Evangelista,	University Jaume I- Pesticides and Water Research Institute, Spain
János Fehér	Debrecen University, Hungary
João Vianei Soares	Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE), BR
José Carlos Mierzwa	Universidade de São Paulo, USP, BR
Julio Cesar Pascale Palhares	Embrapa Pecuária Sudeste, CPPSE, São Carlos, SP, BR
Luis Antonio Merino	Institute of Regional Medicine, National University of the Northeast, Corrientes, Argentina
Marcelo dos Santos Targa	Universidade de Taubaté, (UNITAU), BR
Maria Cristina Collivignarelli,	University of Pavia, Depart. of Civil Engineering and Architecture, Italy
Massimo Raboni	LIUC - University "Cattaneo", School of Industrial Engineering, Italy
Nelson Wellausen Dias	Inst. Bras. de Geogr. e Estatística (IBGE). Aracaju, SE, BR
Petr Hlavínek	Brno University of Technology República Tcheca
Richarde Marques da Silva	Universidade Federal da Paraíba, UFPB, BR
Silvio Jorge Coelho Simões	Univ. Est. Paulista Júlio de Mesquita Filho, UNESP, BR
Stefan Stanko	Slovak Technical University in Bratislava Slovak, Eslováquia
Teresa Maria Reyna	Universidad Nacional de Córdoba, Argentina
Yosio Edemir Shimabukuro	Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE), BR
Zhongliang Liu Beijing	University of Technology, China

Editorial Section

Nelson Wellausen Dias, **PPGCA, UNITAU, IBGE, BR**

Text Editors

Theodore D'Alessio, **FL, USA**, Maria Cristina Bean, **FL, USA**
Getulio T. Batista, **UNITAU, BR**
Luciana Pedrosa da Fonseca Batista, - **New Jersey, USA**

Reference Editor

Liliane Castro, **Bibliotecária - CRB/8-6748, Taubaté, BR**

Editing Assistant

Marcelo Siqueira Targa, **Taubaté, BR**

Layout Editors

Vera L. F. Batista, **IPABHi & Getulio T. Batista, UNITAU, BR**

Technical Support

Tiago dos Santos Agostinho, **LAGEO, UNITAU, BR**

Secretaria e Comunicação

Luciana Gomes de Oliveira, **UNITAU, BR**

Library catalog entry by Liliane Castro CRB/8-6748

Revista Ambiente & Água - An Interdisciplinary Journal of Applied Science / Instituto de Pesquisas Ambientais em Bacias Hidrográficas. Taubaté. v. 12, n.5 (2006) - Taubaté: IPABHi, 2017. Quadrimestral (2006 – 2013), Trimestral (2014 – 2016), Bimestral a partir de Janeiro de 2017.

Resumo em português e inglês.

ISSN 1980-993X

1. Ciências ambientais. 2. Recursos hídricos. I. Instituto de Pesquisas Ambientais em Bacias Hidrográficas.

CDD - 333.705

CDU - (03)556.18

TABLE OF CONTENTS

COVER:

Altitude and distribution of weather stations in the state of Paraná, Brazil

Source: SANTOS, L. C. et al. Space-time variability of evapotranspiration and precipitation in the State of Paraná, Brazil. *Rev. Ambient. Água*, Taubaté, vol. 12 n. 5, p. 743-759, 2017. [doi:10.4136/ambi-agua.2057](https://doi.org/10.4136/ambi-agua.2057)

ARTICLES

01	Technical feasibility of reuse of effluent generated from reverse osmosis system in a pharmaceutical plant doi:10.4136/ambi-agua.1980 Bárbara de A. S. de Andrade; Paulo S. B. de Lacerda; Jaime L. M. Oliveira	694-707
02	Analysis of water leached from soil treated with leachate from plant biomass ash doi:10.4136/ambi-agua.2108 Everton Skoronski; Mylena Fernandes; Diego Bitencourt Machado; Diego Hoefling Souza; Aline Rodrigues; Maurício Vicente Alves	708-717
03	Household food-waste composting using a small-scale composter doi:10.4136/ambi-agua.1908 Daniele Vital Vich; Hitomi Pires Miyamoto; Luciano Matos Queiroz; Viviana Maria Zanta	718-729
04	Potential for reuse of effluent from fish-processing industries doi:10.4136/ambi-agua.2045 Luana Morena Rodrigues Vitor Dias Ferraciolli; Danielle de Bem Luiz; Liliana Pena Naval	730-742
05	Space-time variability of evapotranspiration and precipitation in the State of Paraná, Brazil doi:10.4136/ambi-agua.2057 Lucas da Costa Santos; Jefferson Vieira José; Daniel Soares Alves; Pablo Ricardo Nitsche; Elton Fialho dos Reis; Fabiani Denise Bender	743-759
06	Geochemical analyses of water and public health of the Manguêirão and Salso Streams in Caçapava do Sul, RS, Brazil doi:10.4136/ambi-agua.2006 Cristiane Heredia Gomes; Anelise Marlene Schmidt; Rafael Lima Dessart; Guilherme Pacheco Casa Nova	760-773
07	Comparative characterization of humic substances extracted from freshwater and peat of different apparent molecular sizes doi:10.4136/ambi-agua.2022 Eliane Sloboda Rigobello; Sandro Xavier Campos; Eduardo Ribeiro de Azevedo; Angela Di Bernardo Dantas; Eny Maria Vieira	774-785
08	Energetic aspects and opportunities for reusing water on offshore platforms in Campos Basin, Brazil doi:10.4136/ambi-agua.2121 Victor Magalhães Duarte; Luciano Matos Queiroz; Ednildo Andrade Torres; Asher Kiperstok	786-800
09	Rapid assessment protocols of rivers as instruments of environmental education in elementary schools doi:10.4136/ambi-agua.1996 Ariane Guimarães; Aline Sueli de Lima Rodrigues; Guilherme Malafaia	801-813

	Riscos socioeconômicos e ambientais em municípios banhados pelos afluentes do Rio Amazonas doi:10.4136/ambi-agua.2013	
10	Eliane de Castro Coutinho; Edson José Paulino da Rocha; Aline Maria Meiguins Lima; Hebe Morganne Campos Ribeiro; Lucy Anne Cardoso Lobão Gutierrez; Ana Júlia Soares Barbosa; Gleicy Karen Abdon Alves Paes; Carlos José Capela Bispo; Paulo Amador Tavares	814-828
	Ocorrência de um molusco invasor (<i>Melanoides tuberculata</i>, Müller, 1774), em diferentes sistemas aquáticos da bacia hidrográfica do Rio Sorocaba, SP, Brasil doi:10.4136/ambi-agua.1971	
11	Cecília Maria de Paula; Adriane Almeida Vaz; Ariane Almeida Vaz; Gisele Pires Pelizari, Heidi Marcela Suarez Robayo; Thaís Deluno Garcia; Daniely Avelino; Giuliano Grici Zacarin; Welber Senteio Smith	829-841
	Vulnerabilidade e mudanças climáticas: análise socioambiental em uma mesorregião da Amazônia doi:10.4136/ambi-agua.2017	
12	Marcos Ronielly da Silva Santos; Maria Isabel Vitorino; Marcia Aparecida da Silva Pimentel	842-854
	Regionalização da vazão Q_{95}: comparação de métodos para a bacia hidrográfica do Rio Taquari-Antas, RS doi:10.4136/ambi-agua.2032	
13	Kássia Regina Bazzo; Hugo Alexandre Soares Guedes; Andréa Souza Castro; Tirzah Moreira Siqueira, Claudia Fernanda Almeida Teixeira-Gandra	855-870
	Contaminação viral e bacteriana em águas subterrâneas na porção aflorante do Aquífero Guaraní, município de Ivoati, RS doi:10.4136/ambi-agua.2068	
14	Roger Bordin da Luz; Rodrigo Staggemeier; Leila Xavier Sinigaglia Fratta; Larisse Longo; Rafael Schutz; Mayra Cristina Soliman; Mariana Kluge; Rafael Bandeira Fabres; Guilherme Corrêa Schenkel; Fabrício Prestes Bruni; Juliane Deise Fleck; Simone Ulrich Picoli; Fernando Rosado Spilki	871-880

Technical feasibility of reuse of effluent generated from reverse osmosis system in a pharmaceutical plant

doi:10.4136/ambi-agua.1980

Received: 04 Aug. 2016; Accepted: 12 Jun. 2017

**Bárbara de A. S. de Andrade¹; Paulo S. B. de Lacerda²;
Jaime L. M. Oliveira^{3*}**

Fundação Oswaldo Cruz (FIOCRUZ), Rio de Janeiro, RJ, Brasil

¹Unidade Bio-Manguinhos

²Unidade Far-Manguinhos

³Departamento de Saneamento e Saúde Ambiental

*Corresponding author: e-mail: jaimel@ensp.fiocruz.br,
b.scangarelli@gmail.com, pbergo@far.fiocruz.br

ABSTRACT

Reuse reduces the consumption of freshwater supplies and the negative environmental impact caused by the discharge of industrial effluents. Some industries have already adopted this practice; however, no studies were found in the literature regarding this subject in the pharmaceutical industry. This work investigated the potential reuse of effluent (concentrate) generated from the Reverse Osmosis/Electro-deionization System (RO/EDI) that is used for the production of purified water in a Brazilian pharmaceutical plant. This industrial complex consumed about 200,000 m³ of water per year between 2012 and 2013 to produce one million of doses of vaccines, i.e., 2 L of water per dose of vaccine produced. During this period, the RO/EDI produced 27,000 m³ of purified water annually and generated 24,000 m³ of effluent (concentrate). This amount of effluent could be used to supply the production of industry steam (boilers) and/or cold water (cooling towers) that annually consumed an average of 12,000 m³ and 40,000 m³, respectively. The reuse of this effluent would result in a gross financial savings of 96,000 USD per year, excluding the costs of installation and control. From what has been researched in the literature, this work showed for the first time the possibility of reuse of effluent from RO/EDI System in the pharmaceutical industry.

Keywords: effluent reuse; pharmaceutical industry; vaccine production.

Viabilidade técnica de reúso de efluente gerado do sistema de osmose reversa em uma indústria farmacêutica

RESUMO

O reúso é uma alternativa para ajudar na redução do consumo de água e no impacto ambiental negativo causado pela descarga de efluentes industriais. Algumas indústrias já têm adotado esta prática em seus processos; no entanto, não foram encontrados na literatura estudos sobre esta temática para a indústria farmacêutica. Este trabalho investigou o potencial de reutilização do efluente (concentrado) gerado pelo Sistema de Osmose Reversa/Eletrodeionização (OR/EDI), que é usado na produção de água purificada em uma

unidade farmacêutica brasileira. Este complexo industrial consumiu, entre 2012 e 2013, cerca de 200.000 m³ de água por ano para produzir um milhão de doses de vacinas, ou seja, cerca de 2 litros de água consumida por dose de vacina produzida. Durante este período, o sistema OR/EDI produziu anualmente 27.000 m³ de água purificada e gerou 24.000 m³ de efluente (concentrado) por ano. Esta quantidade de efluente poderia ser usada para suprir a produção de vapor (caldeiras) e/ou água gelada (torres de refrigeração) que consumiram anualmente uma média de 12.000 m³ e 40.000 m³ de água potável, respectivamente. A reutilização deste efluente resultaria em uma economia bruta de R\$ 384.000,00 por ano, excluindo os custos de implantação e controle. Pelo que se pesquisou na literatura, este trabalho mostrou pela primeira vez a possibilidade de reúso de efluente de um sistema OR/EDI em uma indústria farmacêutica.

Palavras-chave: indústria farmacêutica; produção de vacinas; reúso de efluente industrial.

1. INTRODUCTION

There is currently a water crisis in one of the most densely populated regions of Brazil. The changing pattern, frequency and quantity of rainfall, poor management of water resources and the local culture are the main causes of this shortage (Proença and Ghisi, 2010). Various changes are required to overcome such shortages, including water conservation practices, conscientious usage of water, environmental education, and especially water-reservoir maintenance programs (Góis et al., 2015). To address these issues, the Brazilian National Environment Council has made regulatory changes to increase restrictions on both the extraction of fresh water and the disposal of wastewater (Brasil, 1997). These regulatory proceedings have caused the population to begin adopting alternatives such as the use of rainwater and a more conscientious use of water with less wastage.

Industries are one of the largest consumers of raw and/or treated water (FAO, 2010; ANA, 2013). Due to the higher costs of acquiring freshwater and disposing of wastewater, some companies have modified their production layouts to comply with the new regulations, especially for effluent reuse. Thus, oil refineries, pulp and paper industries, car manufacturers, chemical industries and food factories have been seeking alternatives to reduce water consumption and effluent discharge (Casani et al., 2005; Vourch et al., 2008; Suárez et al., 2014; Vajnhandl and Valh, 2014). However, no studies were found in the literature about effluent reuse in the pharmaceutical industry.

Normally, effluent reuse in industries requires pretreatments, such as membrane technology or oxidative processes (Casani et al., 2005; USEPA, 2012; Klemes, 2012; Suárez et al., 2014; Zheng et al., 2015). Riera et al. (2013) adopted a nanofiltration treatment of wastewater for reuse in a dairy and Götz et al. (2014) suggested a post-treatment with membranes for a combination of different wastewaters for reuse in a brewery. However, we have found few studies that proposed the direct reuse of effluent without the need for some kind of pretreatment.

Effluent reuse in the pharmaceutical industry must be meticulous, due to the nature of its activity. As in the food industry, any water and/or wastewater reuse in the processing sector must comply with well-established criteria to prevent health risks (Matsumura and Mierzwa, 2008). The United States Environmental Protection Agency (EPA) handbook cites examples of reuse in different productive sectors, including agriculture, pulp and paper companies, food manufacturers and other industries (USEPA, 1992; 2012). However, there are no guidelines for the pharmaceutical industry, which is probably due to the nature of its products and stringent requirements assigned to water used in their processes. In the EPA handbook, the main reuse of effluent is for cooling towers, boilers and cleaning processes in general,

provided that these units do not come into direct contact with the products (Casani et al., 2005). Reuse could therefore be feasible in the pharmaceutical industry, but must be carefully studied to avoid any risks.

Water is one of the main inputs of the pharmaceutical industry. Basically, four types of water are used: potable, softened, purified and water for injections. Potable water is used in various areas such as cooling towers, gardens, for human consumption, sanitary installations, cleaning of internal and external areas, washing non-sterile components and others. Softened water (SW) is used for the production of industrial steam (boilers) and of purified water. Purified water (PW) is used for the generation of pure steam, washing of vials, sterilizing processes and washing of clean rooms. Water for injections (WFI) is produced from purified water and is used in the composition of products such as diluents, diagnostic kits, vaccines and sera. PW and WFI can be produced by different advanced technological processes such as distillation, demineralization, electro-deionization, reverse osmosis and ultra-filtration (Belkacem et al., 2008) (Table 1). Water quality standards for the pharmaceutical industry are well-established, and are enforced by national and international health agencies and controlled by certification and validation (USP, 2012), but nothing is known about the practice of effluent reuse in the pharmaceutical industry.

Table 1. Basic uses of different types of water at a Brazilian pharmaceutical plant (USP, 2012).

Uses	Types of water			
	Potable	Softened	Purified	Water for Injection
Restrooms, restaurants, gardens, and other less restrictive uses.	yes	no	no	no
Production of SW ¹	yes	no	no	no
Production of PW ²	no	yes	no	no
Production of WFI ³	no	no	yes	no
Washing of clean room	no	no	yes	yes
Washing non-sterile materials, areas and components	yes ⁴	no	yes	no
Washing sterile materials, areas and components	no	no	yes ⁵	yes ⁶
Preparation of solutions	no	no	yes	yes
Laboratories	yes ⁷	no	yes	yes
Composition of products such as diluents, vaccines and sera	no	no	no	yes
Production of cold water	yes	no	no	no
Production of industry steam	no	yes	no	no
Production of pure steam	no	no	yes	no

Notes: ¹softened water; ²purified water; ³water for injection; ⁴normally used in external areas; ⁵pre-washing; ⁶post-washing; ⁷used in activities that require less stringent water quality requirements.

Water consumption varies for different industries and processes. Casani et al. (2005) reported that the food industry, in general, uses the greatest volume of freshwater in its processes. The brewery industry consumes between 4 and 6 liters of water per liter of beer sold (Tokos and Pintarić, 2009; Götz et al., 2014), and dairy factories use between 1.5 and 5

liters of water per liter of treated milk produced (Vourch et al., 2008, Riera et al., 2013). However, little is known about water consumption for pharmaceutical products.

In recent years, the immunobiological area of the Brazilian pharmaceutical plant under study has made various investments to increase its manufacturing capacity to meet vaccination global demands (Feijó and Sáfiadi, 2006), and has expanded its production facilities to supply immunization programs (Domingues et al., 2012). In 2013, the Technological Complex of Vaccines (TCV) in Rio de Janeiro (Brazil) produced 100 million doses of vaccines, about 5 million diagnostic kits and 9 million biopharmaceutical products. Given the growing demand, this complex is undergoing a process of modernization to improve the quality of products and to increase its production capacity (UNICEF, 2013). The rational use of water is therefore a major challenge.

In TCV, the production of PW by reverse osmosis generates an effluent (concentrate) that could be used in other processes. Some studies in hemodialysis clinics have suggested the use of this kind of effluent (concentrate generated from a reverse osmosis system) for washing external areas (Silva and Teixeira, 2011; Faria et al., 2016; Ribeiro et al., 2016). However, some authors recommended that this effluent could be better used like potable water (Faria et al., 2016). Thus, the aims of this study were: (1) to prepare the balance of water for vaccine production; (2) to propose the reuse of effluent generated from the production of purified water; and (3) to estimate the savings for this pharmaceutical company were this proposal adopted.

2. MATERIAL AND METHODS

2.1. Description of the Technological Complex of Vaccines (TCV)

The TCV is responsible for the production of vaccines, diagnostic kits and biopharmaceuticals for the Ministry of Health. It is one of the most modern vaccine production centers in Latin America and it supplies yellow fever and meningitis vaccines to Brazil, South American countries, and the United Nations (UNICEF, 2013). The pharmaceutical plant receives potable water from the State Company for Water and Wastewater. This water is used in various installations, including cooling towers and the water treatment center. At this center, the potable water is softened to supply boilers to generate industrial steam and also to supply the Reverse Osmosis/Electro-deionization System (RO/EDI System) that will produce purified water (Figure 1). The purified water receives ozone to be used in the preparation of solutions and reagents for diagnosis, cleaning materials and equipment, production of vaccines, pure steam and water for injections. During the production of purified water, a part of the softened water is discharged as effluent (P1 in Figure 1). Moreover, the online monitoring systems show that the TOC (Total Organic Carbon) meter and the ozone injector also tend to discard purified water (P2 and P3 in Figure 1).

2.2. Evaluation of water consumption at the TCV

The Brazilian pharmaceutical plant provided a breakdown of the total volume of water used at the TCV in restrooms, restaurants, gardens, for steam, cold water and to the water treatment center for the production of softened and purified water. The company also supplied the quantity of vaccines produced in the years 2012 and 2013 in order to calculate the balance of water per vaccine.

2.3. Evaluation of effluent from production of purified water

The volume of effluent discharged during the production of purified water was recorded using hydrometers installed in the RO/EDI System. Samples of the effluent from this process were collected at three points (Figure 1): P1 (concentrate from the RO/EDI System), P2

(effluent from the ozone injector) and P3 (effluent from the TOC meter). These samples were analyzed for TOC (Model Sievers 900 auto sampler, GE), conductivity (Model 712, Methrom), pH (Model Seven Easy, Mettler Toledo), alkalinity, bicarbonate, hardness, total dissolved solids, dissolved ions (nitrate, nitrite, phosphate, fluoride, sulfate, chlorite, chloride and iron), total heterotrophic and total coliforms. Alkalinity, bicarbonates and hardness evaluations were performed by titration. Total dissolved solids were determined by gravimetric analysis. Total heterotrophic and total coliforms were available by Plate Count Agar and Colilert methods, respectively. Dissolved ions were determined by Ion Chromatography (Model 790 Personal, Metrohm). All methodology followed the recommendations cited by Standard Methods (APHA et al., 2012) and United States Pharmacopoeia (USP, 2009).

Figure 1. Distribution flowchart of the Technological Complex of Vaccines showing the use of potable water in Cooling Towers (production of the water cold) and softened water in Boilers (production of the steam) and the RO/EDI System (production of the purified water). **P1:** is effluent (concentrate) from the RO/EDI System; **P2:** is effluent from the O₃ injector; and **P3:** is effluent from the TOC meter.

Note: RO/EDI System - Reverse Osmosis/Electro-deionization System.

2.4. Evaluation of the financial economy

Since the publication of the National Water Resources Policy in Brazil (Brasil, 1997), licenses for water extraction and the regulations to discharge wastewater into water sources have become more restricted. For industry, the cost of freshwater and the technical requirements for effluent disposal are high. In 2012 and 2013, the cost of potable water for industries in Rio de Janeiro was 4.00 USD (about R\$ 16,00) per m³, which includes the discharge of effluents (data provided by State Company for Water and Wastewater). The cost at the TCV was based on the average volume of potable water consumed from 2012 and 2013 multiplied by the price charged by the State Company for Water and Wastewater. The estimated gross direct savings was calculated by multiplying the volume of water that would be saved by the proposal set forth here (V_p) by the price charged as above (P_c) (Equation 1). This evaluation of financial savings did not include the costs of implementation and maintenance of this proposal.

$$Gds = Pc \times Vp \quad (1)$$

where:

“Gds” – gross direct saving;

“Pc” – price charged for cost of potable water; and

“Vp” volume of potable water saved according to this reuse proposal.

3. RESULTS AND DISCUSSION

3.1. Balance of water for vaccine produced

The water consumed at the TCV in was about 200,000 m³ per year (Table 2), 39% of which is for other uses, including gardens, cleaning of external areas, restaurants and restrooms (Figure 2). 104,000 m³ of potable water were used in production processes such as the production of cold and softened water. 9% of the TCV's water was lost due to purging, cleaning, regeneration and other.

Table 2. Volume (m³) of water produced and consumed at the Technology Center of Vaccines (TCV).

		Water produced			Potable water consumed		
		Cold water	Softened water	Purified water	Industry steam *	Several uses **	Total
2012	January	3,451	5,805	1,972	909	7,247	17,581
	February	3,612	5,240	1,482	768	6,542	18,215
	March	3,471	6,243	2,487	937	7,757	19,207
	April	3,381	5,496	1,972	826	6,972	18,419
	May	3,040	5,367	1,855	903	5,367	19,915
	June	3,067	6,727	2,634	863	7,918	19,255
	July	3,117	6,612	3,894	944	8,280	19,009
	August	3,439	6,175	2,154	942	7,895	18,261
	September	2,899	4,912	1,652	832	7,491	15,881
	October	3,673	5,080	1,631	971	6,646	15,909
	November	3,142	4,740	1,726	986	5,877	13,796
	December	3,515	3,876	1,255	705	5,606	13,028
		Maximum	3,673	6,727	2,894	986	8,280
	Average	3,317	5,523	1,976	882	6,966	17,373
	Total	39,808	66,271	23,712	10,586	83,596	208,474
2013	January	3,441	6,961	2,375	924	7,473	18,876
	February	3,084	4,694	2,230	909	6,768	15,243
	March	4,018	4,963	2,380	1,375	5,781	15,834
	April	3,629	5,517	2,575	1,092	6,102	15,358
	May	3,569	4,538	1,981	984	5,431	15,146
	June	3,220	4,754	2,071	1,014	5,375	14,148
	July	3,211	5,173	2,564	1,085	5,813	15,607
	August	2,842	4,885	2,666	1,088	5,525	15,888
	September	3,366	4,706	2,493	1,180	5,393	15,257
	October	3,122	4,650	2,455	1,436	5,298	14,360
	November	2,675	5,554	3,282	1,474	6,192	15,569
	December	3,452	5,743	3,301	1,499	6,351	16,429
		Maximum	4,018	6,961	3,301	1,499	7,473
	Average	3,302	5,178	2,531	1,172	5,958	15,643
	Total	39,628	62,137	30,372	14,060	71,500	187,716
	Annual average	39,718	64,204	27,042	12,323	77,548	198,095
	Total (2012/13)	79,436	128,408	54,084	24,646	155,096	396,190

Notes: * Volume based on softened water consumed; ** Use in restrooms, restaurants, gardens and other less restrictive uses.

The TCV produced about 100 million of doses of vaccines between 2012 and 2013. Thus, considering the total water consumption and the number of doses of vaccine produced, each dose of vaccine required 2.0 liters of water. One dose averages 1 mL; therefore 2.0 m³ of water are required to produce 1 liter of vaccine. A soft drink factory consumes 4 to 7 liters of water per liter of soda (Tokos and Pintarić, 2009; Götz et al., 2014), each liter of beer consumes 4.6 liters of water (Lambooy, 2011) and one liter of treated milk requires 1.5 to 5 liters of water (Vourch et al., 2008; Riera et al., 2013). The balance water for vaccine production was therefore much higher compared to these other manufacturing sectors (Casani et al., 2005; Lambooy, 2011; Götz et al., 2014). This result shows the importance of implementing a water reuse policy at the plant to reduce this cost. Lambooy (2011) cited several examples of industries that have adopted water consumption reduction policies to achieve sustainable water use. While these companies did not detail what measures they used to reduce their water consumption, changes such as layouts based on water and wastewater flows, and the reuse of wastewater may be strategies for sustainable water use (Boix et al., 2012).

Figure 2. Internal distribution of potable water at the Technology Center of Vaccines (TCV) showing the total potable water used in different activities. In particular, the use of softened water to produce steam and purified water as well as effluent generated from purified water production (RO/EDI System).

Notes: “Other Uses” – Potable water used in laboratories, restrooms, firefighting, internal and external cleaning, gardens and other; “RO/EDI System” – Reverse Osmosis/Electro-deionization System.

3.2. Quantity of effluent from RO/EDI System

The production of cold- and softened water consumed annually 39,718 m³ (20%) and 64,204 m³ (32%) of all the potable water acquired by TCV respectively (Table 2 and Figure 2). During this period, the RO/EDI System produced an average of 27,042 m³ of purified water per year, which corresponds to about 80% of all the softened water. Moreover, this system generated 23,000 m³ of effluent (concentrate) (P1), which corresponds to 36% of all softened water produced by the TCV. This percentage corresponds to the value recommended by the manufacturer and was obtained directly from the control panel. This system discharged softened water during the production of purified water which is controlled by sensors that measure parameters such as temperature, pH and TOC. The average volumes of effluent discharged by the O₃ injector and TOC meter (P2 and P3) were 600 and 400 m³, respectively. This amount was less than the effluent (concentrate) discharged by the reverse osmosis

system; therefore, the total annual volume of softened water discharged by the RO/EDI System was over 24,000 m³ between 2012 and 2013.

3.3. Quality of effluent from RO/EDI system

The effluent from P1, P2 and P3 complied with most of the minimum requirements set by the EPA (1992; 2012) for water quality used in boilers and cooling towers. The only exception was the pH (Table 3). In addition, this quality was superior to that found for the water supplying the boiler at the TCV in 2012 and 2013 (Table 4).

Table 3. Quality of effluent discharged during the production of Purified Water in TCV. P1 is effluent of the RO/EDI System; P2 and P3 are effluents of the TOC meter and ozone injector, respectively.

Parameters	Quality	P1	P2	P3	Cooling Towers ⁽⁵⁾	Boilers ⁽⁶⁾
pH	Min.	9.3	5.4	5.4	6.9 – 9.0 ⁽⁷⁾⁽⁸⁾	8.0 – 10.0 ⁽⁷⁾ 8.3 – 10.0 ⁽⁹⁾
	Max.	9.7	5.6	5.6		
	Aver.	9.6	5.6	5.6		
Conductivity ⁽¹⁾	Min.	17.9	0.9	0.9	nr	1,100 – 5,100 ⁽⁷⁾
	Max.	260.8	1.5	1.0		
	Aver.	218.2	1.0	1.0		
TOC ⁽²⁾	Min.	2,070	21	45	nr	nr
	Max.	6,660	128	75		
	Aver.	5,500	73	48		
Total Hardness ⁽³⁾	Min.	0.2	0.4	0.3	650 ⁽⁸⁾	0.3 ⁽⁷⁾ 1.0 ⁽⁹⁾
	Max.	1.0	0.8	0.9		
	Aver.	0.9	0.6	0.6		
Total Alkalinity ⁽³⁾	Min.	31.2	1.9	1.4	350 ⁽⁸⁾	15 ⁽⁷⁾ 100 ⁽⁹⁾
	Max.	57.8	2.7	2.5		
	Aver.	54.6	2.2	1.7		
Bicarbonate ⁽³⁾	Min.	8.7	1.9	1.4	24 ⁽⁸⁾	120 ⁽⁹⁾
	Max.	23.5	2.7	2.5		
	Aver.	18.2	2.2	1.7		
Total Dissolved Solids	Min.	12	<1	<1	500 ⁽⁸⁾	700-3,500 ⁽⁷⁾ 500 ⁽⁹⁾
	Max.	167	1	<1		
	Aver.	140	<1	<1		
Iron ⁽⁴⁾	Min.	0.05	nd	nd	0.5 ⁽⁸⁾	0.1 ⁽⁷⁾ 0.3 ⁽⁹⁾
	Max.	0.10	nd	nd		
	Aver.	0.05	nd	nd		
Chlorines ⁽⁴⁾	Min.	0.05	nd	nd	500 ⁽⁸⁾	nr
	Max.	0.10	nd	nd		
	Aver.	0.05	nd	nd		
Phosphates ⁽⁴⁾	Min.	3.2	nd	nd	4.0 ⁽⁸⁾	nr
	Max.	10.4	nd	nd		
	Aver.	6.3	nd	nd		
Sulfates ⁽⁴⁾	Min.	4.3	nd	nd	200 ⁽⁸⁾	nr
	Max.	33.8	nd	nd		
	Aver.	10.8	nd	nd		
Nitrates ⁽⁴⁾	Min.	3.2	nd	nd	nr	nr
	Max.	10.4	nd	nd		
	Aver.	6.3	nd	nd		
Fluorides ⁽⁴⁾	Min.	0.5	nd	nd	nr	nr
	Max.	2.3	nd	nd		
	Aver.	2.2	nd	nd		
Total Coliforms		absent	absent	absent	(*)(7)	nr
Total Heterotrophic Bacteria		absent	absent	absent	nr	nr

Notes: Min. – Minimum; Max. – Maximum; Aver. – Average; TOC – Total Organic Carbon; nd – not detected; nr – not recommended; ⁽¹⁾ – $\mu\text{S cm}^{-1}$; ⁽²⁾ – $\mu\text{g L}^{-1}$; ⁽³⁾ – $\text{mg CaCO}_3 \text{ L}^{-1}$; ⁽⁴⁾ – mg L^{-1} ; ⁽⁵⁾ recommended values for makeup; ⁽⁶⁾ boilers with low pressure (0-300 psig); ⁽⁷⁾ EPA (2012); ⁽⁸⁾ EPA (1992); ⁽⁹⁾ Tomaz (1998); (*) ≤ 200 fecal coliforms 100mL⁻¹.

The alkaline pH at P1 would be due to the addition of sodium hydroxide (50%) for the production of PW to prevent any fouling of the reverse-osmosis membrane. On the other hand, the effluent from the TOC meter and O₃ injector was more acidic. While a pH higher than 8.5 can favor fouling and deposits in these systems, an acidic pH (less than 3.0) increases the risk of corrosion (Kolliopoulos et al., 2015). An important result was the low total alkalinity at P1 that had the highest pH value; this shows that effluent from P1 can be easily neutralized before reuse. A neutralization tank is required in order to reuse the effluent from the reverse osmosis system, mainly to reuse effluent discharged by the O₃ injector (P2) and the TOC meter (P3).

Table 4. Quality of water that supply boilers and cooling towers at TCV⁽¹⁾.

Parameters	Quality	Boilers	Cooling Towers
pH	Min	6.9	7.2
	Max	11.1	7.8
	Aver	10.9	7.6
Conductivity ⁽²⁾	Min	1,175	1,890
	Max	1,704	2,091
	Aver	1,342	1,935
Total Heterotrophic ⁽³⁾	Min	50	55
	Max	88	102
	Aver	67	79
Total Hardness ⁽⁴⁾	Min	0.9	124
	Max	2.1	167
	Aver	1.1	149
Total Alkalinity ⁽⁴⁾	Min	nr	40
	Max	nr	84
	Aver	nr	66.7
Iron ⁽⁵⁾	Min	0.8	1.4
	Max	2.1	1.8
	Aver	1.3	2.2
Chlorines ⁽⁵⁾	Min	12.3	107
	Max	16.5	204
	Aver	13.6	165
Phosphates ⁽⁵⁾	Min	nr	8.9
	Max	nr	10.0
	Aver	nr	9.8
Sulfates ⁽⁵⁾	Min	nr	128.7
	Max	nr	166.7
	Aver	nr	145.3

Notes: nr – not recommended; ⁽¹⁾ data of two years studied that were available from the company; ⁽²⁾ $\mu\text{S. cm}^{-1}$; ⁽³⁾ UFC mL⁻¹; ⁽⁴⁾ mg CaCO₃ L⁻¹; ⁽⁵⁾ mg L⁻¹.

P1 showed high values for phosphates (Table 3). Phosphates can cause fouling when combined with calcium and zinc ions (Petrinic et al., 2015); however, this effluent had low concentrations of hardness and alkalinity (as carbonate, for example), so the risk of fouling would be low (Colla et al., 2015). Moreover, the mean phosphate values of the water that feed the cooling tower in the TCV was higher than those measured in the effluent from RO/EDI System (Tables 3 and 4). Although the guidelines of effluent reuse do not mention fluoride and nitrate, these ions were monitored due to fluoridation and the amount of nitrate present in potable water that is used by the TCV. Fluoride can cause fouling when combined with calcium, while nitrates can block the action of bactericides used in the protection of cooling systems (Petrinic et al., 2015). However, the average concentration of anions was below that recommended for potable water (Brasil, 2011).

One of the most critical points for effluent reuse in cooling towers and boilers is microbiological contamination (EPA, 2012). This is because microorganisms can reduce the efficiency of heat transfer and water flow and can promote the production of corrosive chemicals such as hydrogen sulfide (EPA, 2012). The microbial load of the effluent was monitored, but no heterotrophic bacteria or total coliforms were found (Table 3). No recommended limit of microbiological contamination has been found for water reuse in boilers and cooling towers except for EPA-recommended limits (2012) of fecal coliforms (Table 3). In the specific case, the standard for potable water (Brasil, 2011) was considered for these two uses since the boilers are fed with softened water and the towers with potable water. In addition, the quality of water that supplies these two utilities in the TCV (Table 4) was compared with the quality of these effluents. Considering these two criteria, the effluent generated by the RO/EDI system meets both requirements. It is also worth noting that the water supplying the cooling towers is normally treated with biocides to avoid microbiological contamination. These results reinforce the possibility of reusing this effluent in these utilities.

Therefore, the quality of effluent from the purified water production system meets the parameters for the production of industry steam (boilers) and/or cold water (cooling towers). Silva and Teixeira (2011) and Faria et al. (2016) studied the feasibility of the reuse of concentrate from reverse osmosis in hemodialysis units. These authors found large volumes of concentrate being generated by these systems and recommended their reuse in external cleaning and firefighting. They regretted that despite the high quality of these effluents, the lack of a specific regulation for the water reuse prevents a better use of this waste (Faria et al., 2016). The studies of effluent reuse require an advanced pretreatment (Colla et al., 2015; Zheng et al., 2015), especially in the food industry (Casani et al., 2005; Götz et al., 2014; Suárez et al., 2014). Thus, as far as we know, this study has shown for the first time the technical feasibility for the direct reuse of effluent in a pharmaceutical industry producing vaccines.

3.4. Reduction of water consumption and financial savings

According to the distribution of potable water at the TCV, the effluent discharged during the production of purified water by the RO/EDI system could be used in the boilers or cooling towers; but the amount would be insufficient to supply its full demand of the cooling towers (about 40,000 m³). However, this amount would be sufficient to supply the boilers for the production of industrial steam with a certain surplus (about 12,000 m³). Therefore, this effluent could be used to fully supply the boilers and the surplus would go to the cooling towers which would receive a supplement of potable water. The total reuse of this effluent would correspond to an average gross savings of 24,000 m³ water per year.

The annual cost of potable water for industries in Rio de Janeiro was on average USD 4.00 (R\$ 16.00) per m³. According to this data, the total cost of potable water for the pharmaceutical plant under study was about 800,000 USD (R\$ 3.200.000,00) per year.

Therefore, the reuse of this effluent for industrial steam and in the cooling towers could generate a direct gross savings of 96,000 USD per year. This economy could increase, as this reuse is for softened water which has higher production costs than just potable water. In addition, with the recent shortage of water in the region and possible rationing, the cost of water may, in the near future, be higher than that adopted in this study, thus justifying investments.

A more accurate survey of these savings should consider implementation expenses, controls for effluent reuse, and personnel expenses, among others. Figure 3 shows a proposal for the reuse of wastewater from the RO/EDI System for steam and cold water production. In this new flowchart of the process, all the softened water would be used for the production of purified water. The boilers would be supplied with the effluent generated by RO/EDI system and the cooling towers would be fed a mixture of the same effluent and potable water (additional volume).

Making an analogy of the quality of water required for the production of vaccines to the electronic industry, Eksangsri and Jaiwang (2014) managed to get good results in the direct reuse of wastewater for washing electronic circuits in Thailand. These authors proposed the reuse model to overcome the local water crisis and reduce costs for the company so that it could expand its plant. However, the major challenge is the regulations and restrictions associated with effluent reuse in vaccine production systems at a pharmaceutical plant such as those applied to the food industry (Casani et al., 2005). On the other hand, the implementation of this project would create a positive image of the company from an environmental and social point of view (Lambooy, 2011). This would also be innovative for the pharmaceutical industry when it comes to effluent reuse in a plant for the production of vaccines.

Figure 3. Diagram showing the effluent reuse from the OR/EDI System to supply the boilers and cooling towers.

Note: “RO/EDI System” – Reverse Osmosis/Electro-deionization System.

4. CONCLUSIONS

This work evaluated for the first time the possibility of direct reuse of effluent from a Reverse Osmosis System (RO/EDI System) in the pharmaceutical industry, i.e., effluent reuse without pre-treatment. The amount of water used by the pharmaceutical industry for the production of vaccines is about 100 times greater than that used by beverage factories; therefore, reuse could help to reduce total water consumption. The effluent from the RO/EDI

System's purified-water production units of is of high-quality, and could be used in a steam-generation system (boiler) and/or in cooling towers. Effluent reuse would generate an annual gross financial savings of about 96,000 USD per year.

5. ACKNOWLEDGEMENTS

PROEX/CAPES.

5. REFERENCES

- AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION – APHA; AMERICAN WATER WORKS ASSOCIATION – AWWA; WATER ENVIRONMENT FEDERATION - WEF. Direct air-acetylene flame method. **Standard methods for the examination of water and wastewater**. Washington, 2012.
- AGÊNCIA NACIONAL DAS ÁGUAS – ANA (Brasil). **Relatório sobre a conjuntura dos recursos hídricos no Brasil de 2013**. 2013. Disponível em: <http://shorturl.at/aDEP2>. Acesso em: 01 mar. 2015.
- BELKACEM, M.; BENSADOKA, K.; REFESB, A.; CHARVIERB, P. M.; NEZZAL, G. Water produce for pharmaceutical industry: role of reverse osmosis stage. **Desalination**, v. 221, p. 298-302, 2008. <http://dx.doi.org/10.1016/j.desal.2007.01.086>.
- BRASIL. Lei nº 9.433, de 08 de janeiro de 1997. Política Nacional de Recursos Hídricos. **Diário Oficial [da] União**, Brasília, 09 de janeiro de 1997.
- BRASIL. Portaria nº 2914, de 12 de dezembro de 2011. Procedimentos de Controle e de Vigilância da Água para Consumo Humano e Potabilidade. **Diário Oficial [da] União**, Brasília, 14 de dezembro de 2011.
- BOIX, M.; MONSTASTRUC, L.; PIBOULEAU, L.; AZZARO-PANTEL, C.; DOMENECH, S. Industrial water management by multiobjective optimization: from individual to collective solution through eco-industrial parks. **Journal of Cleaner Production**, v. 22, p. 85-97, 2012. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jclepro.2011.09.011>
- CASANI, S.; ROUHANY, M.; KNOCH, S. A discussion paper on challenges and limitations to water reuse and hygiene in the food industry. **Water Research**, v. 39, p. 1134-1146, 2005. <http://dx.doi.org/10.1016/j.watres.2004.12.015>
- COLLA, V.; BRANCA, T. A.; ROSITO, F.; LUCCA, C.; VIVAS, B. P.; DELMIRO, V. M. Sustainable reverse osmosis application for wastewater treatment in the steel industry. **Journal Cleaner of Production**, v. 130, p. 103-115, 2015. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jclepro.2015.09.025>
- DOMINGUES, C. M. A.; TEIXEIRA, A. M. S.; CARVALHO, S. M. D. National immunization program: vaccination, compliance and pharmacovigilance. **Revista do Instituto de Medicina Tropical de São Paulo**, v. 54, supl. 18, p. S.22-S27, 2012. <http://dx.doi.org/10.1590/S0036-46652012000700009>
- EKSANGSRI, T.; JAIWANG, T. Feasibility study on reuse of washed water in electronic industry: case study for flexible printed circuit board manufacturing in Thailand. **Procedia Environmental Science**, v. 20, p. 206-214, 2014. <http://dx.doi.org/10.1016/j.proenv.2014.03.027>

- FARIA, P. G. S.; NAGALLI, A.; FREIRE, F. B.; RIELLA, M. C. Reaproveitamento do concentrado gerado por sistema de tratamento de água por osmose reversa em uma clínica de hemodiálise. **Revista Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 21, n. 2, p. 329-336, 2016. <http://dx.doi.org/10.1590/S1413-41522016122029>
- FEIJÓ, R. B.; SÁFADI, M. A. P. Immunizations: three centuries of success and ongoing challenges. **Jornal de Pediatria**, v. 82, n. 3, p. S1-S3, 2006. <http://dx.doi.org/10.1590/S0021-75572006000400001>
- FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION OF THE UNITED NATIONS - FAO. AQUASTAT: **Information System on Water and Agriculture**. Roma, 2010. Disponível em: <http://shorturl.at/hwHQ9>. Acesso em: 27 mar. 2014.
- GÓIS, E. H. B.; RIOS, C. A. S.; CONSTANZI, R. N. Evaluation of water conservation and reuse: a case study of a shopping mall in southern Brazil. **Journal of Cleaner Production**, v. 96, p. 263-271, 2015. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jclepro.2014.08.097>
- GÖTZ, G.; GEIBEN, S-U.; AHRENS, A.; REIMANN, S. Adjustment of the wastewater matrix for optimization of membrane systems applied for water reuse in breweries. **Journal of Membrane Science**, v. 465, p. 68-77, 2014. <http://dx.doi.org/10.1016/j.memsci.2014.04.014>
- KLEMES, J. J. Industrial water recycle/reuse. **Current Opinion in Chemical Engineering**, v. 1, n. 3, p. 238-245, 2012. <http://dx.doi.org/10.1016/j.coche.2012.03.010>
- KOLLIPOULOS, A. V.; METTERS, J. P.; BANKS, C. E. Quantification of corrosion inhibitors used in the water industry for steam condensate treatment: the indirect electroanalytical reusing of morpholine and cyclohexylamine. **Environmental Science: Water Research & Technology**, v. 1, p. 40-46, 2015. <http://dx.doi.org/10.1039/C4EW00033A>
- LAMBOOY, T. Corporate social responsibility: sustainable water use. **Journal of Cleaner Production**, v. 19, p. 852-866, 2011. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jclepro.2010.09.009>
- MATSUMURA, E. M.; MIERZWA, J. C. Water conservation and reuse in poultry processing plant – a case study. **Resources Conservation and Recycling**, v. 52, p. 835-842, 2008. <http://dx.doi.org/10.1016/j.resconrec.2007.10.002>
- PETRINIC, I.; KORENAK, J.; POVODNIK, D.; HÉLIX-NIELSEN, C. A feasibility study of ultrafiltration/reverse osmosis (UF/RO) – based wastewater treatment and reuse in the metal finishing industry. **Journal of Cleaner Production**, v. 101, p. 292-300, 2015. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jclepro.2015.04.022>
- PROENÇA, L. C.; GHISI, E. Water and-uses in Brazilian office buildings. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 54, n. 8, p. 489-500, 2010. <http://dx.doi.org/10.1016/j.resconrec.2009.10.005>
- RIBEIRO, L.; SANCHES-PAGLIARUSSI, M.; RIBEIRO, J. Reutilização da sobra de água permeada e de rejeito de uma central de tratamento de água por osmose reversa de uma unidade de hemodiálise hospitalar. **Brazilian Journal of Biosystems Engineering**, v. 10, n. 3, p. 259-272, 2016. <http://dx.doi.org/10.18011/bioeng2016v10n3p259-272>
- RIERA, F. A.; SUÁREZ, A.; MURO, C. Nanofiltration of UHT flash cooler condensates from a dairy factory: characterization and water reuse potential. **Desalination**, v. 309, p. 52-63, 2013. <http://dx.doi.org/10.1016/j.desal.2012.09.016>

- SILVA, P. B.; TEIXEIRA, E. P. Reúso da água do rejeito de um tratamento de osmose reversa de uma unidade de hemodiálise hospitalar: estudo de caso. **Revista Brasileira de Inovação Tecnológica em Saúde**, v. 4, n. 4, p. 42-51. 2011. <http://dx.doi.org/10.18816/r-bits.v4i4.1496>
- SUÁREZ, A.; FIDALGO, T.; RIERA, F. A. Recovery of dairy industry wastewater by reverse osmosis: production of boiler water. **Separation and Purification Technology**, v. 133, p. 204-211, 2014. <http://dx.doi.org/10.1016/j.seppur.2014.06.041>
- TOKOS, H.; PINTARIC, Z. N. Synthesis of batch water network for a brewery plant. **Journal of Cleaner Production**, v. 17, p. 1465-1479, 2009. <http://dx.doi.org/10.1016/j.clepro.2009.06.009>
- TOMAZ, P. **Conservação da água**. Guarulhos: Digihouse, 1998.
- UNITED NATIONS CHILDREN'S FUND – UNICEF. **Yellow fever vaccine**: current outlook. Unit for children. Disponível em: <http://shorturl.at/esX45>. Acesso em: 01 dez. 2015.
- UNITED STATES. Environmental Protection Agency - USEPA. **Guidelines for Water Reuse**. Washington, DC, 1992.
- UNITED STATES. Environmental Protection Agency - USEPA. **Guidelines for Water Reuse**. Washington, DC, 2012.
- UNITED STATES PHARMACOPOEIA - USP. **The United States Pharmacopeia Convention**. 2nd Ed. Washington, DC: 2012.
- VAJNHANDL, S.; VALH, J. V. The status of water reuse in European textile sector. **Journal of Environmental Management**, v. 141, p. 29-35, 2014. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jenvman.2014.03.014>
- VOURCH, M.; ALANNEC, B.; CHAUFER, B.; DORANGE, G. Treatment of dairy industry wastewater by reverse osmosis for water reuse. **Desalination**, v. 219, p. 190-202, 2008. <http://dx.doi.org/10.1016/j.desal.2007.05.013>
- ZHENG, L.; WANG, X.; WANG, X. Reuse of reverse osmosis concentrate in textile and dyeing industry by combined process of persulfate oxidation and lime-soda softening. **Journal of Cleaner Production**, v. 108, p. 525-533, 2015. <http://dx.doi.org/10.1016/j.clepro.2015.09.027>

Analysis of water leached from soil treated with leachate from plant biomass ash

doi:10.4136/ambi-agua.2108

Received: 04 Mar. 2017; Accepted: 19 Jun. 2017

**Everton Skoronski^{1*}; Mylena Fernandes²; Diego Bitencourt Machado²;
Diego Hoeffling Souza¹; Aline Rodrigues³; Maurício Vicente Alves³**

¹Universidade do Estado de Santa Catarina (UDESC), Lages, SC, Brasil
Departamento de Engenharia Ambiental e Sanitária

²Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC), Florianópolis, SC, Brasil
Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos

³Universidade do Oeste de Santa Catarina (UNOESC), Xanxerê, SC, Brasil
Departamento de Agronomia

*Corresponding author: e-mail: skoronski@cav.udesc.br,
mylena.fernandes@gmail.com, diegobmachado@hotmail.com,
diego.hoeffling@gmail.com, aline.rodrigues@unoesc.edu.br,
mauriciovicente@gmail.com

ABSTRACT

This work analyzed water leached from soil treated with leachate from plant biomass ash. The ash was generated by industrial boilers used in the pulp and paper industry. Experiments were carried out in columns filled with soil, and the ash was then added to the soil to simulate field conditions. The ash was applied at 30 and 60 tons per hectare rate. The simulated rainwater was prepared for three scenarios: pH 3.0, 6.5 and 8.0. Each leaching experiment simulated an annual precipitation of 2,045 mm. The results showed that the parameter that demands more attention is aluminum concentration. In this context, in acidic conditions (pH 3.0) and with a significant amount of ash added (60 tons per hectare), the level of aluminum may reach the maximum level for drinking water. Despite the potential impact of aluminum, the use of ash from plant biomass in soil for agricultural purposes may serve as an alternative strategy for disposal of this waste.

Keywords: by-product, groundwater, paper and pulp industry, waste management.

Análise da água lixiviada do solo tratado com lixiviação de cinzas de biomassa vegetal

RESUMO

O objetivo principal deste trabalho foi estudar o impacto ambiental da aplicação de cinzas de biomassa vegetal no solo e os efeitos sobre a qualidade da água após a lixiviação. As cinzas são geradas por caldeiras industriais usadas na indústria de celulose e papel. Os experimentos foram realizados em colunas preenchidas com solo e, em seguida, as cinzas foram adicionadas sobre o solo para simular condições de campo. As cinzas foram aplicadas em quantidades iguais em uma taxa de 30 e 60 toneladas por hectare. A água da chuva foi preparada para simular três cenários: pH 3,0; 6,5 e 8,0. Cada experimento de lixiviação foi realizado para simular uma precipitação anual de 2.045 mm. Os resultados mostraram que o parâmetro principal que exige

mais atenção é a concentração de alumínio. Neste contexto, em condições ácidas (pH 3,0) e com uma grande quantidade de cinzas adicionadas (60 toneladas por hectare), o nível de alumínio no lixiviado pode atingir o nível máximo de água potável. Apesar do potencial impacto do alumínio, a adição de cinzas da biomassa vegetal no solo para a agricultura pode servir como uma estratégia alternativa para uso deste resíduo.

Palavras-chave: gestão de resíduos, indústria de papel e celulose, lixiviação do solo.

1. INTRODUCTION

The pulp and paper production industry contributes significantly to Brazilian development by having the lowest production costs in the world. Brazil is the fourth largest pulp producer and the ninth largest paper producer in the world, and has the fifteen-largest consumer market (Bracelpe, 2012). In light of these favorable economic conditions, the industry has sought to ensure sustainability for the various production components, especially the value and the use of the industrial waste. The waste from pulp and paper companies in Brazil is a product of the ubiquitous use of forest biomass as a fuel source. The burning of the forest biomass generates ash as a by-product, which requires adequate management in its disposal to avoid environmental problems.

The use of plant biomass to produce energy is ideal due to population growth and the current demand for sustainable energies, which made "shifting cultivation" an unsustainable system. Soil is used intensively in modern agriculture, requiring a replenishment of the nutrients removed with the harvest, which are chemical or organic in origin. The continuous and intense cultivation of agricultural areas creates an imbalance in soil fertility and mineral deficiencies because the majority of the soils in Brazil have low natural fertility (Prado et al., 2012). These deficiencies could be corrected with the use of chemical nutrients, or a more economical and environmentally friendly alternative, such as the use of ash from plant biomass. The use of ash from plant biomass is an appropriate way to use such residue in addition to contributing to soil fertility, as it is found in large quantities (Pitman, 2006).

The ash is composed of unknown amounts of macro and micronutrients, which should be analyzed by specific criteria. The presence of nutrients in ash has the potential to fertilize and to correct soil acidity (Melese et al., 2015). In this context, studies are needed to understand the composition of the ash, and to determine the proper quantities and the effects of ash applied to the soil, subsoil, plants, feasibility of use (Ramos et al, 2016), and effects on water in the subsoil. On the other hand, indiscriminate or excessive use of the ash may cause problems (Quirantes et al., 2016). When considering the importance of cationic balance to plant development, nutritional imbalance provoked by inadequate doses of ash can impair cultivation (Mandre, 2006).

In addition to the adverse effects on plants, the leaching of chemical compounds associated with the application of ash to soils may affect water quality. Studies related to the application of plant biomass ash to soil are scarce, especially as related to its impact on water quality. Thus, the objective of the present study was to describe the effects of applying plant biomass ash to soil by analyzing the quality of water leached from soil that received the ash.

2. MATERIALS AND METHODS

2.1. Sample collection and characterization of the soil

The soil used in this study was collected in the municipality of Xanxerê (Santa Catarina/Brazil). The soil originated from the geological formation of the Serra Geral (Brazil); the material of origin is basalt. The terrain of the collection site is undulated, presents good drainage, with no apparent erosion. The original vegetation is seasonal semi-deciduous forests,

a mussununga ecosystem, currently with cultivation of annual species. The soil was characterized as Red Nitosol Dystrophic Latosol, according to the Brazilian System of Soil Classification.

2.2. Sample collection and characterization of the ash

The ash used in this study was placed in an industrial water tube boiler that uses plant biomass (*Pinus taeda* L. e de *Eucalyptus sp.*) chips as fuel. The boiler contains a rotating grate and produces 90 tons h⁻¹ of steam, operating at a pressure of 60 bar. Two samples were taken from the ash storage container, and a 10 kg-sample composed of four 2.5 kg-fractions from different samples was prepared for the study. The ash was characterized according to the guidelines of ABNT/NBR 10004:2004 (ABNT, 2014a) for the characterization of solid wastes. The tests recommended by the guidelines of ABNT/NBR 10005:2004 (ABNT, 2014b) and 10006:2004 (ABNT, 2014c) were carried out for leaching and solubility, respectively. These analyses of the two samples were conducted in an outside laboratory with accreditation from ISO 17025:2005 and were expressed as a mean.

2.3. Assembly and operation of the leaching columns

To simulate leaching, columns were mounted as shown in Figure 1. For the material, PVC tubes and draining accessories were used with a nominal diameter of 100 mm. Soil samples were inserted in the column to compose a single layer of 100 cm, combining ten layers of soil sampled every 10 cm and measured starting from the surface to simulate the soil profile one meter deep. The bottom of the column was composed of a nylon screen with a 1.5 mm mesh and a 10 cm layer of inert crushed stone “No. 3” as a means of support. Doses of ash equivalent to 30 to 60 tons per hectare were added at the top. An experiment without the application of the ash was considered as the control. A fast-filtering filter paper was added above the ash and the soil (control) to evenly distribute the water fed for the leaching.

To evaluate the leaching water, simulated rainwaters were prepared with the addition of a mix of H₂SO₄ and HNO₃ at a ratio of 1:1 (moles) as described in Agourakis et al. (2006) to attain a pH equal to 3.0. The experiment was also carried out with rainwater at a pH of 6.5 and water with a pH of 8.0, adjusted with ammonium hydroxide. The volume of rainwater applied to the columns was based on the average annual rainfall index, which is 2,045 mm for the municipality of Xanxerê (Santa Catarina), representative of a potential location for the application of ash. The simulated rainwater was fed to the column with peristaltic pumps, Model EX-P (Exatta®, Brazil). The unit of volume of the solution applied was the pore volume, corresponding to the volume of water necessary to occupy the empty spaces of the soil sample. Leaching water was initially added, corresponding to the pore volume of the soil sample, and kept into the column for 24 hours. After the initial application of the leaching water, five pore volumes of the leaching water were passed through the columns, equivalent to 1 year of rainfall. Samples were taken from the leachate of each pore volume for analysis of the chemical elements leached through the column for the type of rainwater. Three columns were assembled for each treatment to obtain the data in triplicate. The conditions with the pH of 3.0 were carried out only with the control and the addition of 60 tons per hectare, with the goal of evaluating only an extreme condition.

Figure 1. Experimental assembly for the leaching tests.

2.4. Physical-chemical analyses of the leachate

For the chemical analysis of the leaching, the samples were initially passed through a vacuum filtration system (Merck/Millipore®, Germany) with circular membranes (47 mm) of cellulose acetate (0.45 μm) to remove the suspended solids in the sample. The pH, total dissolved solids, and dissolved oxygen were read using a multi-parameter probe, Model HI 98194 (Hanna®, USA).

The true color, chemical oxygen demand (COD), ammonia nitrogen (N-NH_3), nitrate (N-NO_3^-), total phosphorus (P) and chlorides (Cl^-) were analyzed according to the standard methods for water analysis (APHA et al., 2005). The true color analysis was carried out using the 2120 C Method, for the COD the 5220 D Method, for the N-NH_3 the 4500- NH_3 F Method, for the N-NO_3^- the 4500- NO_3^- Method, for the P the 4500-P Method, and for the Cl^- the 4500- Cl^- B Method. The analyses were carried out in a Pharo 300 spectrophotometer (Merck®, Germany).

The metals (aluminum, barium, beryllium, bismuth, calcium, cadmium, cobalt, chromium, copper, lead, iron, gallium, lithium, magnesium, potassium, selenium, sodium, and zinc) and boron were analyzed using an optical emission spectrometer (ICP-OES) Model OPTIMA 8300 (Perkin Elmer®, USA). This equipment uses flat induction plates (Flat Plate™ plasma technology) instead of the traditional helical load coil and dual-view ICP-OES with two solid-state SCD detectors covering the spectral range from 163-782 nm. The samples were acidified with HNO_3 P.A. to a concentration of 5% (v/v) for further detection in the equipment.

3. RESULTS AND DISCUSSION

3.1. Characterization of the ash

To characterize the crude sample of ash, tests of corrosivity, flammability, pathogenicity, reactivity, and toxicity were carried out. The results obtained were negative for all of the trials, which designates the ash as a Class II waste (ABNT, 2014a). The toxicity test was carried out through the leaching test according to NBR 10005:2004 (ABNT, 2014b). Arsenic, barium, cadmium, lead, total chromium, fluoride, mercury, selenium, and silver were analyzed, most of which presented concentrations below the detection limit for the method. Lead was the exception, and showed a concentration of 0.2 mg L^{-1} , which is below the maximum value allowed for the assay (1.0 mg L^{-1}) for the leaching test.

Since the waste was classified as non-hazardous, the solubility test was carried out according to NBR 10006:2004 (ABNT, 2014c) to classify the waste as non-inert (Class IIA) or inert (Class IIB) (ABNT, 2014a). Among the various parameters analyzed, only aluminum showed a concentration of solubility in the water above the recommended maximum value to be considered as inert waste. Thus, the waste was classified as non-inert and, therefore, Class IIA (non-hazardous and non-inert) (ABNT, 2014a).

3.2. Leaching experiments

To prepare the rainwater samples, preliminary experiments were carried out to characterize the water of the study area (Xanxerê - SC). Rains with a pH of 5.90 to 8.77 were observed. The pH of rainwater is linked to the activities carried out in the region. The rain tends to show acidic characteristics in urban areas and industrial parks (Migliavacca et al., 2004). Rain tends to be more alkaline in regions with a predominance of agricultural activities (Cunha and Dalmago, 2000). Previous studies have also correlated the alkaline pH of the rain with the presence of Ca and Mg in the dust of the atmosphere (Zhang et al., 2002). In this context, the pH observed in the rainwater of the study area was considered alkaline and due to this region being strongly agricultural. Furthermore, the soil analysis showed a high concentration of Ca and Mg ions, which influence this behavior. Thus, to enable a more comprehensive analysis of the effect of rainwater quality on leaching, experiments were carried out in extremely acidic conditions (treatments with pH 3.0). Figure 2 shows the dynamic in the variation of physical-chemical parameters related to the quality of the leaching water. The experiments were carried out for three different levels of pH of the rainwater, and different quantities of ash applied to the soil.

In relation to the pH (Figure 2A), the leaching water was observed to maintain pH in the range 5.5 to 6.5, independent of the initial pH of the rainwater that passed through the soil column. This observation is linked to the buffer effect created by the soil in question. In this context, ions such as K^+ , Ca^{2+} and Mg^{2+} present in the soil have the capacity to execute the ion exchange with H^+ ions (Manahan, 1994). Furthermore, the presence of residual alkalinity (HCO_3^- and H_2PO_4) generates a buffer system consisted of, $HCO_3^-/H_2CO_3/CO_2$ as an example, according to the Reaction 1.

For total dissolved solids, the World Health Organization, WHO, (2011) indicates the maximum concentration to be 600 mg L^{-1} for drinking water. The concentrations of total dissolved solids for the rainwaters with pH 6.5 and 8.0 did not exceed 35.5 mg L^{-1} in any of the tests. Even for an extreme situation with a pH of 3.0, the concentration of the dissolved solids in the leaching water reached a mean value of 157 mg L^{-1} .

The true color for drinking water should present a maximum value of 15 TCU (true color unit) according to WHO (2011). The true color test indicates the presence of inorganic ions and dissolved organic material. The true color in the tests of the present study was below 17 TCU (Figure 2B), indicating that the leachate was slightly impacted by the pH of the rainwater and/or the dose of the ash. In addition, the experiments with ash addition and the blank tests were similar. Furthermore, the chemical oxygen demand (COD) was measured for all treatments, and the results showed values below 10 mg L^{-1} , indicating that there is no significant solubility of organic material in the water. The COD was derived by measuring the dissolved oxygen, which showed no significant difference between treatments.

Nitrate is an important ion that may harm human health. Thus, its concentration according to the standard requirement for water drinking (WHO, 2011) is 50 mg $NO_3^- L^{-1}$ or approximately 10 mg $N-NO_3^- L^{-1}$. Water treatment plants do not have the technology to remove nitrate due to its high solubility, requiring control mechanisms to remain at the source. Higher rates of certain

cancers are reported in people who ingest high doses of this anion (Wick et al., 2012). The results indicate that the soil used in the present study releases concentrations above the limit previously specified during the passing of one- and two pore volumes of leaching water. This behavior, however, is not exclusive to the treatments that received the ash, since the control experiments showed the same behavior (Figure 2C). Previous studies demonstrated that nitrate has high mobility in soil, mainly negatively charged soil (Oliveira and Mattiazzi, 2001). The presence of nitrate in soil can be associated with the use of nitrogenous mineral fertilizers (Araújo et al., 2004). The ash in the present study did not contribute to the increased load of this ion in the leachate. The analysis of ammoniac nitrogen was also carried out and found values less than 0.1 mg L^{-1} , suggesting that the predominant form of nitrogen in the soil could be the nitrate. The quality of drinking water requires concentrations below 1.5 mg L^{-1} , according to WHO (2011).

For chlorides, the standard for drinking water according to the cited references is 250 mg L^{-1} . This value was not exceeded in any of the leaching water samples of the present study (Figure 2D), suggesting that there is no influence on the salinity of the water leaching through the column due to the function of the chlorides, even with the addition of the ash. For phosphorus, the concentration limit of the method was 0.02 mg L^{-1} , which was also not exceeded in any of the tests in the present study.

Figure 2. Physicochemical parameters of the leaching as a function of the pore volumes. The precipitation was 2,045 mm per year. The symbols represent ● blank at pH 3.0; ○ 60 tons/ha at pH 3.0; ▼ blank at pH 6.5; △ 30 tons/ha at pH 6.5; ■ 60 tons/ha at pH 6.5; □ blank at pH 8.0; ◆ 30 tons/ha at pH 8.0; ◇ 60 tons/ha at pH 8.0; — reference values (WHO, 2011).

In addition to these parameters, various metals and boron were also analyzed. The following metals and boron showed concentrations below the detection limit of the analytical method (mg L^{-1}), indicated in parentheses, as follows: cadmium (0.006), cobalt (0.009), chromium (0.028), copper (0.027), boron (0.056), barium (0.006), beryllium (0.046), bismuth (0.155), iron (0.023), gallium (0.015), lithium (0.0002), lead (0.085), selenium (0.454) and zinc

(0.016). Sodium was detected, but no difference was found between the control treatment and the experiments that received the ash.

The graphs shown in Figure 3 represent the increase in measured concentrations of the leaching water due filtration through the soil columns of the control and those that received the ash.

Figure 3. Variation in the metal concentration of the leaching from the soil. The precipitation was 2,045 mm per year. The symbols represent ● blank at pH 3.0; ○ 60 tons/ha at pH 3.0; ▼ blank at pH 6.5; △ 30 tons/ha at pH 6.5; ■ 60 tons/ha at pH 6.5; □ blank at pH 8.0; ◆ 30 tons/ha at pH 8.0; ◇ 60 tons/ha at pH 8.0; — reference values (WHO, 2011).

The aluminum was observed to be pulled by the rainwater in acidic conditions (pH 3.0), generating an increase of 0.19 mg L^{-1} in the average concentration (Figure 3A). This was detected with the application of 60 tons per hectare of ash. For the control, the increase was on average 0.07 mg L^{-1} . Whereas studies claim that a health-based value would be 0.9 mg L^{-1} for drinking water, water treatment facilities are able to produce water containing less than 0.2 mg L^{-1} of aluminum, which is the standard value for drinking water (FAO and WHO, 2006). Thus, considering the characteristics observed for the ash, the aluminum is the ion that can be extractable and should thus receive special attention. For the most alkaline conditions used in the present study, the aluminum was not observed to be pulled through the columns, perhaps due to the speciation of the aluminum in less soluble forms. For the pH of 8.0 and the application of ash at 60 tons per hectare, however, a trend of aluminum extraction was observed for the passing of greater than four pore volumes. In these conditions, the excess aluminum added to the medium through the ash can promote the movement of this ion, enabling the detection of its concentration in the leachate.

Calcium (Figure 3B), magnesium (Figure 3C) and potassium (Figure 3D) were also observed in the leachate for the more acidic condition (pH 3.0). This effect may be related to the neutralization capacity of the soil and ash, since these cations represent a basic portion of the medium, and thus have the capacity to neutralize the acidity of the leachate. Furthermore,

the cation exchange capacity (CEC) decreases in soils with an acidic pH, leaving the cations available for leaching.

The results obtained in the present study demonstrate the feasibility of the activity in question. Few studies have reported the effects of the use of ash from plant biomass on soil and the consequential environmental impact, in the instant case, on water. For example, other authors (Maeda et al., 2010) used levels of ash of up to 80 tons per hectare. Contaminants such as As, Cu, Cr and the total nutrients such as P, Na, K, Ca, Mg, Al and P were evaluated. The results demonstrated that the concentrations obtained in the leachate within the maximum values allowed by the ordinance of the health ministry of Brazil for potability.

4. CONCLUSION

The plant biomass ash considered in the present study was classified as non-hazardous waste, with the leaching of aluminum representing greatest potential negative impact after application to soil. This concern, however, is based on the extreme conditions of acidic rainwater (pH = 3.0) and high doses of ash applied to the soil (60 tons per hectare). Thus, the application of plant biomass ash to soil appears to be a sustainable alternative for the disposal of this by-product of the pulp and paper industries in the southern region of Brazil. This activity avoids the disposal of ash in landfills for Class IIA wastes, ultimately increasing the life-use of the ash. The paper only analyzed the impact on leachate after the application of ash to soil. Therefore, additional studies must be performed to determine sustainable alternative(s) in view of potential impacts, such as those on soil for example.

5. ACKNOWLEDGEMENTS

The authors would like to thank Irani Celulose for the financial support for this project, National Counsel of Technological and Scientific Development for the scholarship (Grant n° 800628/2015), and to the soil analysis laboratory of CAV/UDESC for carrying out the ICP analyses.

6. REFERENCES

- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - ABNT. **NBR 10004 - Resíduos sólidos: classificação**. Rio de Janeiro, 2004a.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - ABNT. **NBR 10005 - Procedimentos para obtenção de extrato lixiviado de resíduos sólidos**. Rio de Janeiro, 2004b.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - ABNT. **NBR 10006 - Procedimento para obtenção de extrato solubilizado de resíduos sólidos**. Rio de Janeiro, 2004c.
- AGOURAKIS, D. C. et al. Comportamento de zinco e manganês de pilhas alcalinas em uma coluna de solo. **Química Nova**, v. 29, n. 5, p. 960-964, 2006. <http://dx.doi.org/10.1590/S0100-40422006000500014>
- AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION - APHA; AMERICAN WATER WORKS ASSOCIATION - AWWA; WATER ENVIRONMENT FEDERATION - WEF. **Standard methods: for the examination of water and wastewater**. 21st. ed. Washington, DC, 2005.

- ARAÚJO, A. R. DE et al. Movimentação de nitrato e amônio em colunas de solo. **Ciência e Agrotecnologia**, v. 28, n. 3, p. 537-541, 2004. <http://dx.doi.org/10.1590/S1413-70542004000300008>
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE CELULOSE E PAPEL - BRACELPA. **Dados do setor**. São Paulo, fevereiro 2012.
- CUNHA, G. R. DA; DALMAGO, G. A. Informações sobre pH de águas de chuva em Passo Fundo, RS. **Revista Brasileira de Agrometeorologia**, v. 8, n. 2, p. 325-329, 2000.
- FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION - FAO; World Health Organization - WHO. Aluminium (from all sources, including food additives). In: FAO; WHO. **Evaluation of certain food additives and contaminants: Sixty-seventh report of the Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives**. Rome, 2006. p. 33-44.
- MAEDA, S.; COSTA, E. R. O.; SILVA, H. D. **Uso de resíduos da fabricação de celulose e papel e da reciclagem de papel**. Dados eletrônicos. Colombo: Embrapa Florestas, 2010.
- MANAHAN, S. E. **Environmental chemistry**. 6th. ed. Boca Raton: Lewis Publishers, 1994.
- MANDRE, M. Influence of wood ash on soil chemical composition and biochemical parameters of young Scots pine. **Proceedings of the Estonian Academy of Sciences: Biology, Ecology**, v. 55, p. 91-107, 2006.
- MELESE, A.; YLI-HALLA, M.; YITAFERU, B. Effects of Lime, Wood Ash, Manure and Mineral P Fertilizer Rates on Acidity Related Chemical Properties and Growth and P Uptake of Wheat (*Triticum aestivum* L.) on Acid Soil of Farta District, Northwestern Highlands of Ethiopia. **International Journal of Agriculture and Crop Sciences**, v. 8, n.2, p. 256-269, 2015.
- MIGLIAVACCA, D. et al. Study of chemical elements in atmospheric precipitation in South Brazil. **Atmospheric Environment**, v. 38, n. 11, p. 1641-1656, 2004. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2003.11.040>
- OLIVEIRA, F. C.; MATTIAZZO, M. E. Mobilidade de metais pesados em um Latossolo Amarelo distrófico tratado com lodo de esgoto e cultivado com cana-de-açúcar. **Scientia Agricola**, v. 58, n. 4, p. 807-812, 2001. <http://dx.doi.org/10.1590/S0103-90162001000400024>
- PITMAN, R. M. Wood ash use in forestry - A review of the environmental impacts. **Forestry**, v. 79, n. 5, p. 563-588, 2006. <https://doi.org/10.1093/forestry/cpl041>
- PRADO, R. B. et al. Mapping Soil Fertility at Different Scales to Support Sustainable Brazilian Agriculture. **World Academy of Science, Engineering and Technology**, v. 69, p. 844-852, 2012.
- QUIRANTES, M. et al. Soil-nutrient availability affected by different biomass-ash applications. **Journal of Soil Science and Plant Nutrition**, v. 16, n. 1, p. 159-163, 2016. <http://dx.doi.org/10.4067/S0718-95162016005000012>
- RAMOS, S. J. et al. Rare Earth Elements in the Soil Environment. **Current Pollution Reports**, v. 2, n. 1, p. 28-50, 2016. <http://dx.doi.org/10.1007/s40726-016-0026-4>
- WORLD HEALTH ORGANIZATION - WHO. **Guidelines for drinking-water quality**. 4th. ed. Geneva, 2011.

-
- WICK, K.; HEUMESSER, C.; SCHMID, E. Groundwater nitrate contamination: Factors and indicators. **Journal of Environmental Management**, v. 111, p. 178-186, 2012. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2012.06.030>
- ZHANG, D. D. et al. Alkaline rains on the Tibetan Plateau and their implication for the original pH of natural rainfall. **Journal of Geophysical Research Atmospheres**, v. 107, n. 14, p. 1-6, 2002. <http://dx.doi.org/10.1029/2001JD001332>

Household food-waste composting using a small-scale composter

doi:10.4136/ambi-agua.1908

Received: 01 Apr. 2016; Accepted: 21 Jun. 2017

**Daniele Vital Vich^{*}; Hitomi Pires Miyamoto;
Luciano Matos Queiroz; Viviana Maria Zanta**

Universidade Federal da Bahia (UFBA), Salvador, BA, Brasil
Departamento de Engenharia Ambiental

^{*}Corresponding author: e-mail: danielévich@gmail.com,
hitomiyamoto@hotmail.com, lmqueiroz@ufba.br, zanta@ufba.br

ABSTRACT

Household food-waste composting is an attractive alternative for Brazilian waste management; however, there are few programs or studies regarding the implementation or management of this small-scale process. This study investigates the performance of food-waste composting using a simple and small-scale domestic composter. Three composting trials were conducted using food waste and wood chips in 10 L plastic bins using different filling schemes. In the first trial, the composter was filled weekly over two months. In the second, the composter was filled once with a mixture of food waste and 100% of the used wood chips from the previous trial. In the last third trial, the composter was filled with food waste and wood chips (50% of wood chips used in the second trial and 50% of untreated wood chips). The physical chemical parameters of the compost were monitored and the total coliforms and *E. coli* were measured. In all trials, the temperature varied between 26.7°C and 46.2°C throughout the process. The reduction in wet mass was 58-69%, while the reduction in dry mass was 37-61%. The pH value, the contents of carbon and nitrogen and the C/N ratio were in accordance with the values recommended in norm 25 (July, 2009) adopted by Brazil's Agriculture Ministry. Only the compost from Trial 2, which had 1900 MPN g⁻¹ total solids, did not meet the *E. coli* standards; this was likely due to the fact that when the temperatures did not reach the thermophilic phase, the relatively long time the waste remains in the composter allows these pathogenic microorganisms to decay naturally.

Keywords: domestic composter, food waste, household composting.

Compostagem doméstica de resíduos de alimentos em composteira de pequena escala

RESUMO

A compostagem doméstica de resíduos alimentares é uma opção atraente para a gestão dos resíduos no Brasil; no entanto, existem apenas poucos programas, estudos e experiências sobre o comportamento deste processo em pequena escala. Esta pesquisa investigou o desempenho da compostagem de resíduos de alimentos em uma composteira simples e de pequena escala doméstica. Três ensaios de compostagem foram realizados com resíduos de alimentos e aparas de madeira em recipientes de plástico de 10 L utilizando diferentes estratégias de preenchimento. No primeiro ensaio, a composteira foi preenchida

semanalmente durante dois meses. No segundo ensaio, a composteira foi preenchida uma única vez com uma mistura de resíduos de alimento e das aparas de madeira utilizadas no ensaio anterior. No último ensaio, a composteira foi preenchida com resíduos de alimentos e aparas de madeiras (50% de aparas de madeira utilizados na segunda etapa e 50% de aparas de madeira não tratadas). Os parâmetros físicos e químicos foram monitorados e os coliformes totais e *E. coli* foram quantificados no composto. Em todos os ensaios, a temperatura variou entre 26,7°C e 46,2°C ao longo do processo. A redução da massa úmida foi de 58-69%, enquanto que a redução da massa seca foi de 37-61%. O valor de pH, os teores de carbono e nitrogênio e a relação C/N estavam de acordo com os valores recomendados na instrução normativa 25 (Julho, 2009) do Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Apenas o composto final do ensaio 2 não correspondeu aos padrões para contagem de *E. coli*, com 1900 NMP g⁻¹ sólidos totais. Quando as temperaturas não atingem a faixa termofílica, o tempo relativamente longo em que o resíduo permanece na composteira permite que esses micro-organismos patogênicos decaiam naturalmente.

Palavras-chave: compostagem doméstica, composteira doméstica, resíduos de alimentos.

1. INTRODUCTION

Brazilian households, small commercial enterprises and cleaning services produce nearly 94,335 ton day⁻¹ of organic waste, which represents 51% of the municipal solid waste produced (Brasil, 2012). Only 1% of this waste is destined for composting systems, while 59% is disposed of in landfills and 39% is dumped. The National Solid Waste Policy (Brasil, 2010) has zero-waste guidelines for waste, recycling, composting, incineration and end-of-life disposal in landfills. The National Plan of Solid Waste prioritizes composting as an alternative for organic waste management (Brasil, 2012).

The few composting systems in operation in Brazil are mostly open-air, centralized and at a municipal scale. There are few programs or studies regarding household composting. Composting has advantages over incineration and disposal in landfills due to lower operating costs, reduced environmental pollution and, more importantly, the beneficial use of the final product, which can be used as a soil conditioner or fertilizer (Li et al., 2013).

Approximately 90% of Brazilian municipalities have a population of up to 50,000 inhabitants and the possibility exists of building houses within an area that allows the use of home composting and the use of onsite composting as a fertilizer or in nearby agricultural areas. There are also Brazilian regions in semi-arid climates with poor soil nutrients where the compound could be used as a soil conditioner. Further, there are highly populated urban areas where the practice of home composting and its application in nearby places, such as squares and parks, could reduce the cost of transporting solid waste to landfills. Therefore, adopting home composting systems in Brazil is very attractive.

Composting is the decomposition and stabilization of the organic fraction of solid waste, accomplished by microbes under controlled aerobic conditions. The most important variables in the composting process are a carbon to nitrogen ratio between 20 and 40, moisture content between 50% and 70%, proper aeration, small particle size and adequate mass transfer between air and solids (Chang et al., 2006). It is evident that the success of household composting depends on the performance of the home composter and on the quality of the product, and experiments have been performed that take into consideration the performance of the domestic composter in relation to passive and/or forced aeration and batch and/or semi-continuous feeding (Chang et al., 2006; Karnchanawong and Suriyanon, 2011).

Several small to medium sized composters (10-300 L) have been developed and their characteristics have influenced the process. In this work, an exploratory study was conducted

to investigate the performance of food waste composting using a small-scale domestic composter in semi-continuous and batch fill scenarios with new and reused wood chips. Several investigations on home composting have been conducted over the past decade with a focus on the process efficiency regarding different structural materials and operating strategies (Faverial and Sierra, 2014; Lleó et al., 2013; Colón et al., 2010; Chang et al., 2006); the effects of aeration (Karnchanawong and Suriyanon, 2011); the mass balance and life cycle analysis (Andersen et al., 2011); the quality and stability of the compound (Barrena et al., 2014); and gas emissions (Ermolaev et al., 2014; Quirós et al., 2014).

Most of the research efforts cited have utilized laboratory scale bench or medium-sized composters designed to be installed in backyards and operated with food waste and waste pruning. However, these systems cannot be installed in some houses due to the lack of physical space or green waste from gardening. Therefore, this study evaluated the operation strategies and the efficiency of the waste-composting process by feeding small household composters (10 litres) that could be installed in any environment. In various trials, composters were filled in batch and semi-continuous composting systems. Wood chips (used as a structural material) were inserted *in natura* or reinserted following the composting cycle to improve aeration and moisture control.

2. MATERIALS AND METHODS

2.1. Experimental apparatus

Small, low-cost (\$7) plastic bins (total volume of 10 litres) that are widely available in supermarkets were used in this study to make domestic compost (Figure 1). In order to facilitate natural aeration and the drainage of possible leachate during the composting process, 0.6 cm diameter holes were drilled in the sides of the compost bins, corresponding to 4% of the surface area.

Figure 1. Plastic compost bins used in this study.

2.2. Composting materials and composter operation

Food waste from meal preparation and eucalyptus wood chips were properly characterized (Table 1) and used in the experiment. The composting operation was divided into three trials; in each trial, food waste, composed exclusively of vegetables and fruits, was collected from small restaurants. The food-residue size was manually reduced to 1.0 cm particles and manually mixed with wood chips. The food waste and wood chips ratio was always 70:30 in wet mass. The tests are detailed as follows:

Trial 1 – The composters were monitored in duplicate. A semi-continuous feed operating system was adopted. The composters were filled within a seven-day frequency. The amount of mixed food waste and wood chips placed inside the composters when they were filled was

enough to complete them (Table 1). In this trial, manual turning of the mixture was done daily for better aeration.

Trial 2 – On the first day the batch compost was filled with fresh food waste and wood chips from the remaining material in the compost at the end of Trial 1. The turning frequency was daily during the first week and every two days in the weeks that followed. Table 1 shows the initial characteristics of the mixture during this experiment.

Trial 3 – The batch compost was filled on the first day with fresh food waste, 50% wood chips and 50% wood chips from the remaining material in the compost at the end of Trial 2. The turning frequency during the first week was daily and every 7 days thereafter. Table 1 also details the initial characteristics for this mixture.

Table 1. pH, moisture content (M), organic matter (OM), carbon (C), nitrogen (N) and C/N ratio (C/N) from food waste and wood chips used in all the trials.

Food waste											
Trial 1 – Filling 1						Trial 1 – Filling 2					
pH	M (%)	OM (%)	C (%)	N (%)	C/N	pH	M (%)	OM (%)	C (%)	N (%)	C/N
5.4	87.5	71.2	28.8	1.5	19.2	5.0	87.4	78.2	31.4	2.3	13.7
Trial 1 – Filling 3						Trial 1 – Filling 4					
pH	M (%)	OM (%)	C (%)	N (%)	C/N	pH	M (%)	OM (%)	C (%)	N (%)	C/N
5.4	85.3	74.0	31.4	1.5	20.9	5.6	90.2	84.8	38.5	2.3	16.7
Trial 2						Trial 3					
pH	M (%)	OM (%)	C (%)	N (%)	C/N	pH	M (%)	OM (%)	C (%)	N (%)	C/N
3.6	82.6	94.7	30.7	1.4	21.9	4.9	84.1	88.1	34.4	1.0	34.4
Wood chips											
Trial 1 – Filling 1						Trial 1 – Filling 2					
pH	M (%)	OM (%)	C (%)	N (%)	C/N	pH	M (%)	OM (%)	C (%)	N (%)	C/N
4.4 ^a	10.0 ^a	99.1 ^a	28.6 ^a	0.2 ^a	145.3 ^a	4.4 ^a	10.0 ^a	99.1 ^a	28.6 ^a	0.2 ^a	145.3 ^a
Trial 1 – Filling 3						Trial 1 – Filling 4					
pH	M (%)	OM (%)	C (%)	N (%)	C/N	pH	M (%)	OM (%)	C (%)	N (%)	C/N
4.4 ^a	10.0 ^a	99.1 ^a	28.6 ^a	0.2 ^a	145.3 ^a	4.4 ^a	10.0 ^a	99.1 ^a	28.6 ^a	0.2 ^a	145.3 ^a
Trial 2						Trial 3					
pH	M (%)	OM (%)	C (%)	N (%)	C/N	pH	M (%)	OM (%)	C (%)	N (%)	C/N
6.7 ^c	42.2 ^b	86.5 ^b	35.8 ^b	0.9 ^b	38.6 ^b	4.4 ^a	10.0 ^a	99.1 ^a	28.6 ^a	0.2 ^a	145.3 ^a
						6.9 ^c	15.9 ^c	85.3 ^c	37.1 ^c	1.4 ^c	25.8 ^c

a- New wood chips; b- wood chips from trial 1; c- wood chips from trial 2.

The flowchart in Figure 2 illustrates the filling of the compost bins with sufficient amounts of mixed food waste and woodchips to complete them, and the turning frequency during the phases of the experiment.

Figure 2. Flowchart illustrating the experimental management.

2.3. Composting monitoring

Several parameters were monitored over time: Temperature (T), pH, Moisture (M), Organic Matter (OM), Total Carbon (C) and Total Kjeldahl Nitrogen (N). Temperature was monitored daily, while the other parameters were monitored weekly. Total coliforms and *Escherichia coli* were only quantified for the last compost trial.

The pH value was determined with a pH meter equipped with electrodes using 1 g of the sample immersed in 50 mL of CaCl₂ (0.01M) and stirred for 30 minutes. The moisture content and organic matter were analyzed according to the Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (APHA et al., 2012). Total Kjeldahl nitrogen was determined using an adapted methodology of the 4500-Norg B method; 200 mg of the sample was placed in macro kjeldahl flasks containing 1 mL of commercial H₂O₂, 700 mg of digestion mix (containing 100 g of Na₂SO₄, 10 g of CuSO₄ 5H₂O and 1 g of selenium) and 5 mL of concentrated H₂SO₄. The digestion was conducted in the Büchi SpeedDigester K-425. After digestion, 50 mL of deionized water and 35 mL of 10M NaOH were added to the sample, which was then distilled in 50 mL of boric acid pH 4.65 in distillation unit K-355, Büchi. Total carbon was determined in a high-temperature solids combustion system (1,200°C) using the multi N/C[®]2100 analyzer from Analytic Jena. Total coliforms and *Escherichia coli* were quantified by the defined substrate technique using Colilert[®], IDEXX.

The compost quality was analyzed by considering the reference limits of the norms adopted by Brazil's Agriculture Ministry for organic fertilizers Class C, which includes raw materials originating from domestic waste.

3. RESULTS AND DISCUSSION

The composting process was monitored for 63 days in Trial 1, 42 days in Trial 2 and 39 days in Trial 3, a total of 144 days of operation. In all trials, the temperature of the compost material ranged between 26.7°C and 46.2°C throughout the process.

The highest temperatures observed were obtained in the first three days after the addition of residue, except for the first filling of Trial 1, when the maximum temperature (30.9°C) was achieved after only 6 days of operation. The highest temperatures, 46.2°C and 44.9°C, were obtained in Trials 2 and 3, respectively (Figure 3).

Figure 3. Temperature variation over time in the environment (○) and in the compost bin (●).

According to Ryckeboer et al. (2003), under optimal conditions the composting process can be divided into four phases: an initial mesophilic phase (10°C - 42°C) which can last for hours or days, a thermophilic phase (45°C - 75°C) which can last a few days, weeks or months, a second mesophilic phase and the final maturation and stabilization phase. However, studies on household food waste composting in compact systems found a similar temperature variation pattern as that found in this study, with a thermophilic stage that is non-existent or only lasts a few hours (Colón et al., 2010).

The self-heating during the composting process is determined by the biodegradability and the energy content of the substrate, the availability of moisture, oxygen and the energy conservation model, for example isolation and convective losses (Ryckeboer et al., 2003). An initial high temperature was caused by the decomposition of easily available carbon from putrescible food wastes. The temperature variation below the thermophilic range observed in compact systems is attributed to two major factors: the outside temperature variation and the low thermal insulation of the compost, which is caused by its reduced volume (Colón et al., 2010).

Faverial and Sierra (2014) observed a change of only a few degrees above room temperature (2°C - 12°C) in 400-litre composters filled twice a week with food waste and garden pruning. The maximum temperature of 43°C was always observed 3-4 days after the addition of food waste. Colón et al. (2010) observed a maximum temperature of 65°C and an

average temperature of 37.4°C in commercial composting of approximately 500 litres filled once a week, also with food waste and garden pruning. Lleó et al. (2013) operated 300-litre composters, initially half-filled with food waste and garden pruning and subsequently filled once a week. The temperature of 55°C was observed only at the beginning of the composting process; during the 200 days of operation, both the ambient temperature and the process temperature showed the same pattern, with small peaks (below 40°C) always occurring after the addition of food waste.

Figure 4 graphically shows the temporal behavior of some parameters that will be discussed below.

Figure 4. Moisture content (A), pH (B), organic matter (C), total carbon (D), total kjeldahl nitrogen (E) and C/N ratio (F) over time during the composting process: ● - experimental data.

The pH was monitored over time and a significant pH increase was evident in all trials (Table 2 and Figure 4-B). However, in Trials 1 and 2, the final pH (6.7 and 6.1, respectively) was below the value ranges commonly found in reduced-volume composting processes. In Trial 3, the final pH was 7.9. The low pH values obtained at the start of the experiment can be attributed to organic acids produced from food waste by microorganisms' reactions. Over the first 4 days, the organic acids begin to volatilize as the temperature increases rapidly and organic nitrogen is mineralized by microbial activity, which changes pH values to 6–7. In the later stages of composting, the degradation of organic matter is largely complete with low acid production, resulting in a consistently elevated pH value (Yang et al., 2013).

The moisture content was monitored throughout the process (Figure 4-A); Table 2 shows its initial and final levels in each trial. In all trials, the moisture registered from the composted mass was always less than 70%. No leachate production was recorded in any of the performed trials. In Trials 1 and 3, the final moisture content level was around 50%. In Trial 2, which was performed with the addition of structural material resulting from the first trial, the final moisture level was close to 60%. This higher percentage is explained by the fact that no new wood chips (responsible for moisture control) were inserted in the process. Nevertheless, the moisture levels are in agreement with those obtained by other authors in experiments with low-volume composters, ranging between 44 and 73% (Barrena et al., 2014; Ermolaev et al., 2014; Faverial and Sierra, 2014; Quirós et al., 2014; Lleó et al., 2013; Karnchanawong and Suriyanon, 2011).

Table 2. Initial, final and compost pH, moisture content (M), organic matter (OM), carbon (C), nitrogen (N) and C/N ratio (C/N) in all trials.

Trial 1 – Filling 1							Trial 1 – Filling 2					
Properties	pH	M (%)	OM (%)	C (%)	N (%)	C/N	pH	M (%)	OM (%)	C (%)	N (%)	C/N
Initial	5.2	67.6	92.0	23.7	1.2	23.7	6.4	56.5	93.6	33.9	1.1	33.9
Final	7.2	63.9	93.9	36.4	1.0	36.4	7.3	58.2	94.2	42.3	1.0	42.3
Compost*	nd						nd					
Trial 1 – Filling 3							Trial 1 – Filling 4					
Properties	pH	M (%)	OM (%)	C (%)	N (%)	C/N	pH	M (%)	OM (%)	C (%)	N (%)	C/N
Initial	6.6	61.6	93.4	37.9	1.0	37.9	6.3	58.2	90.3	38.9	1.1	38.9
Final	7.3	58.7	90.1	28.6	1.3	28.6	6.7	47.6	83.9	37.4	1.0	37.4
Compost*	nd						6.7	28.0	66.5	31.8	1.6	20.1
Trial 2							Trial 3					
Properties	pH	M (%)	OM (%)	C (%)	N (%)	C/N	pH	M (%)	OM (%)	C (%)	N (%)	C/N
Initial	4.3	68.8	92.5	35.6	1.1	33.6	5.7	67.6	93.0	36.6	1.0	37.7
Final	6.1	60.8	87.9	37.1	1.8	25.8	7.9	49.3	87.8	40.0	1.6	25.0
Compost*	7.6	50.7	80.9	40.8	2.5	16.4	8.0	50.3	82.3	37.3	2.9	13.1

* particle size < 0.42 mm; nd – not determined.

Moisture content is the second variable, after temperature, which strongly influences the loss of organic matter and nitrogen (Andersen et al., 2011; Quirós et al., 2014). According to Li et al. (2013), the most favorable moisture content for the biodegradation of different mixtures during composting ranges from 50% to 70%. Extremely high levels of moisture

(>70%) can lead to oxygen depletion, loss of nutrients by leaching and the appearance of anaerobic conditions in which the degradation rate decreases and problems with odor and vector attraction emerge. On the other hand, if the moisture level decreases below a critical level (<30%), microbial activity decreases and the microorganisms will enter a dormant state. In addition, extremely low moisture contents may cause operational problems, resulting in poor stability of organic matter (Ryckeboer et al., 2003; Barrena et al., 2014).

The wet and dry mass of the compost mixture was determined at the beginning and end of each trial (Table 3). The initial mass was significantly reduced in all experiments. The reduction in wet mass was 58-69%, while the reduction in dry mass in Trials 1 and 2 was 51% and 61%, respectively. The third trial, on the other hand, showed a dry mass reduction of only 37%, explained by the addition of new wood chips. Although they help to control the moisture, wood chips are not readily degraded by microorganisms.

In all trials, there was an estimated reduction of 5-6% for the initial organic matter content (Figure 4-C). However, the mass balance shown in Table 3 demonstrates higher reductions (37-63%, dry basis) of organic material during the composting process, also associated with reduced mass and volume.

Table 3. Mass balance of wet weight (WW), dry weight (DW), organic matter (OM), carbon (C) and nitrogen (N) in all trials.

Parameter	Trial 1					Trial 1				
	Filling 1					Filling 2				
	WW	DW	OM	C	N	WW	DW	OM	C	N
Initial weight (g)	1410	456	420	138	5	1358	591	553	220	7
Final weight (g)	1110	400	376	144	4	1180	494	465	190	5
Reduction (%)	21	12	10	0	27	13	16	16	14	24

Parameter	Trial 1					Trial 1				
	Filling 3					Filling 4				
	WW	DW	OM	C	N	WW	DW	OM	C	N
Initial weight (g)	1873	719	672	270	7	1985	830	749	349	9
Final weight (g)	1526	631	568	221	8	772	405	340	141	4
Reduction (%)	19	12	15	18	0	61	51	55	60	56

Parameter	Trial 2					Trial 3				
	WW	DW	OM	C	N	WW	DW	OM	C	N
	WW	DW	OM	C	N	WW	DW	OM	C	N
Initial weight (g)	3000	936	866	333	10	2648	857	797	314	9
Final weight (g)	938	368	323	136	7	1121	568	499	227	9
Reduction (%)	69	61	63	59	36	58	34	37	28	0

As expected, the carbon levels presented a similar behavior to the organic matter content (Figure 4-D). Although the final carbon levels are greater than the initial levels in almost all trials, with the exception of a few steps in Trial 1, the mass balance shows that there was a carbon reduction of 60% on a dry basis in the final product of composting in Trials 1 and 2, and a 30% reduction in Trial 3 (Table 3). The organic substrates and the structural materials used in the composting are largely derived from fruits and vegetables. The carbon compounds serve as an energy source for the maintenance and growth of microorganisms. The yield coefficient, the amount of carbon incorporated into cells per unit of degraded carbon, varies between 10% and 35% depending on the energy content of the substrate, on the degrading microorganisms and on environmental conditions (Ryckeboer et al., 2003).

Table 4 shows that the results obtained in this study are consistent with those found in other papers that have used compact composters. The reduction in the organic matter content found in our work is lower than the reductions found in the papers presented in Table 4, however all the cited studies used pruning waste as a structural material since it shows a higher biodegradability when compared to wood chips.

Table 2 and Figure 4-E show that, with the exception of Trial 1, the nitrogen content (in %) at the end of the composting process was higher than those originally found in the mixture. The initial C/N ratio ranged between 23.7 and 38.9 in Trial 1, and 33.6 and 37.7 in Trials 2 and 3, respectively (Figure 4-F). At the end of the composting process, there was a reduction of only 4% in the C/N ratio in Trial 1, 23% in Trial 2, and 34% in Trial 3. Assuming a microbial grade-point average of 30% and a mean C/N ratio value of 10, the theoretical value of the C/N ratio for an optimum substrate would be 30. However, in reality, satisfying C/N ratios ranging between 25 and 35 have been reported in the literature. During the composting process, the C/N ratio decreases significantly because of the carbon loss in the form of CO₂ through microbial respiration, while nitrogen is recycled (Ryckeboer et al., 2003). However, the rate of organic nitrogen mineralization is lower than that of organic carbon, causing the C/N ratio to decrease during composting (Yang et al., 2013). In our research, despite a reduction during the composting process, the C/N ratios found at the end of each trial were higher than those found in the literature (Table 4).

Table 4. Range of some parameters of the final material (particle size > 0.42 mm) and compost (particle size < 0.42 mm) from Trials 1, 2 and 3. Some literature reference values are given for home composts.

Composter Volume	pH	M (%)	OM (%)	C (%)	N (%)	C/N	Reference
300 L	9.0	50.3	75.0	-	1.7	-	Lleó et al. (2013)
400L	7.7	-	46.4	26.2	2.2	11.8	Faverial and Sierra (2014)
300 L	8.3	44.0	49.0	-	2.4	-	Quirós et al. (2014)
230-400 L	7.2	73.0	-	-	-	-	Ermolaev et al. (2014)
Not mentioned	7.7	44.0	57.0	-	2.2	16.0	Barrena et al. (2014)
200 L	7.1-7.5	-	-	-	1.3-1.5	16.0-19.2	Karnchanawong and Suriyanon (2011)
10 L	6.1-7.9	47.6-60.8	83.9-87.9	28.6-40.0	1.0-1.8	25.0-37.4	Our study^a
10 L	6.7-8.0	28.0-50.7	66.5-82.3	31.8-40.8	1.6-2.9	13.1-20.1	Our study^b
Brazilian Regulation*	6.5 (min)	50.0 (max.)		15.0 (min.)	0.5 (min.)	20.0 (max.)	Brasil (2006)

a- particle size > 0.42 mm; b- Particle size < 0.42 mm.

* Organic fertilizers class C, which includes raw materials originating from domestic waste.

Source: Lleó et al. (2013); Faverial and Sierra (2014); Quirós et al. (2014); Ermolaev et al. (2014); Barrena et al. (2014); Karnchanawong and Suriyanon (2011); Brasil (2006).

After each test, the final compost was sieved and particles smaller than 0.42 mm were analyzed as the final compound process. Low-level production of compost of about 2% of the final dry mass was observed in Trials 1 and 2, while in Trial 3, 1% was obtained. The pH value, the carbon and nitrogen contents and the C/N rate were in accordance with the values recommended by Brazilian legislation (Table 4). In Trials 2 and 3, moisture was slightly higher than the allowed value.

By the reference limits of the norms adopted by Brazil's Agriculture Ministry for Class C organic fertilizers, which includes raw materials originating from domestic waste, thermo

tolerant coliforms must be below 10^3 MPN g⁻¹total solids. The quantification of *E. coli* indicated the presence of 4.1 MPN g⁻¹total solids in the compost of Trial 1 and 250 MPN g⁻¹total solids in the compost of Trial 3. Only the compost resulting from Trial 2 did not match the standards, which showed 1900 MPN g⁻¹total solids. As the temperatures throughout the experiment did not reach the thermophilic phase and were suitable for the growth of microorganisms, sanitization of the material (destruction of viable pathogens and weed seeds) cannot be ensured. However, the relatively long residence of the waste in the composter allows for these pathogenic microorganisms to decay naturally (Colón et al., 2010).

4. CONCLUSION

This study has demonstrated that: (1) The stabilization of food waste is feasible in simple- and small composters filled with food preparation waste and wood chips as a structural material. Even if the compound did not always suit agricultural use, its low production created beneficial waste-mass reduction; (2) In situations where there is no pruning waste production, wood chips can be used and reused in subsequent composting cycles without compromising process efficiency; (3) The daily manual turning of the mixture in the first week after the addition of the food waste is effective in terms of maintaining the aerobic process and preventing the formation of leachate; (4) The possibilities of the process and the small-scale production of the compound can be useful in places where space is limited; (5) Finally, improvements are needed so that thermophilic temperatures can be reached in order to guarantee the microbiologic quality of the compost. However, the adoption of longer composting periods may allow the natural decay of pathogenic microorganisms.

5. ACKNOWLEDGEMENTS

This study was funded by resources of FINEP (550181/2012-1) and FAPESB (PES0037/2013 and 0020/2013).

6. REFERENCES

- AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION APHA; AMERICAN WATER WORKS ASSOCIATION, AWWA; WATER ENVIRONMENT FEDERATIONWEF. **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**. 22nd ed. Washington, 2012.
- ANDERSEN, J.; BOLDRIN, A.; CHRISTENSEN, T.; SCHEUTZ, C. Mass balances and life cycle inventory of home composting of organic waste. **Waste Management**, v. 31, n. 9-10, p. 1934–1942, 2011. <http://dx.doi.org/10.1016/j.wasman.2011.05.004>
- BARRENA, R.; FONT, X.; GABARRELL, X. SÁNCHEZ, A. Home composting versus industrial composting: Influence of composting system on compost quality with focus on compost stability. **Waste Management**, v. 34, n. 7, p. 1109–1116, 2014. <http://dx.doi.org/10.1016/j.wasman.2014.02.008>
- BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Instrução Normativa nº 25, de 23 de maio de 2006. Estabelece os critérios mínimos a serem observados para a determinação do Valor de Cultivo e Uso - VCU de feijão e os respectivos formulários para inscrição de cultivares no Registro Nacional de Cultivares. **Diário Oficial [da] União**, Brasília, 19 jun. 2006.

- BRASIL. Casa Civil. Lei nº 12.305, de 2 de agosto de 2010. Institui a Política Nacional de Resíduos Sólidos; altera a Lei no 9.605, de 12 de fevereiro de 1998; e dá outras providências. **Diário Oficial [da] União**, Brasília, 03 ago. 2010.
- BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. **Plano Nacional de Resíduos Sólidos**. Brasília, 2012.
- CHANG, J. I.; TSAI, J. J.; WU, K. H. Composting of vegetable waste. **Waste Management and Research**, v. 24, p. 354–362, 2006. <http://dx.doi.org/10.1177/0734242X06065727>
- COLÓN, J.; MARTÍNEZ-BLANCO, J.; GABARRELL, X.; ARTOLA, A.; SÁNCHEZ, A.; RIERADEVALL, J. et al. Environmental assessment of home composting. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 54, n. 11, p. 893–904, 2010. <http://dx.doi.org/10.1016/j.resconrec.2010.01.008>
- ERMOLAEV, E.; SUNDBERG, C.; PELL, M.; JÖNSSON, H. Greenhouse gas emissions from home composting in practice. **Bioresource Technology**, v. 151, p. 174–182, 2014. <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2013.10.049>
- FAVERIAL, J.; SIERRA, J. Home composting of household biodegradable wastes under the tropical conditions of Guadeloupe (French Antilles). **Journal of Cleaner Production**, v. 83, p. 238–244, 2014. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jclepro.2014.07.068>
- KARNCHANAWONG, S.; SURIYANON, N. Household organic waste composting using bins with different types of passive aeration. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 55, n. 5, p. 548–553, 2011. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2011.01.006>
- LI, Z.; LU, H.; REN, L.; HE, L. Experimental and modelling approaches for food waste composting. **Chemosphere**, v. 93, n. 7, p. 1247–1257, 2013. <http://dx.doi.org/10.1016/j.resconrec.2011.01.006>
- LLEÓ, T.; ALBACETE, E.; BARRENA, R.; FONT, X.; ARTOLA, A.; SÁNCHEZ, A. Home and vermicomposting as sustainable options for biowaste management. **Journal of Cleaner Production**, v. 47, p. 70–76, 2013. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jclepro.2012.08.011>
- QUIRÓS, R.; VILLALBA, G.; MUÑOZ, P.; COLÓN, J.; FONT, X.; GABARRELL, X. Environmental assessment of two home composts with high and low gaseous emissions of the composting process. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 90, p. 9–20, 2014. <http://dx.doi.org/10.1016/j.resconrec.2014.05.008>
- RYCKEBOER, J.; MERGAERT, J.; VAES, K.; KLAMMER, S.; CLERCQ, D. D.; COOSEMANS, J. et al. A survey of bacteria and fungi occurring during composting and self-heating processes. **Annals of Microbiology**, v. 53, n. 4, p. 349–410, 2003.
- YANG, F.; LI, G. X.; YANG, Q. Y.; LUO, W. H. Effect of bulking agents on maturity and gaseous emissions during kitchen waste composting. **Chemosphere**, v. 93, n. 7, p. 1393–1399, 2013. <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2013.07.002>

Potential for reuse of effluent from fish-processing industries

doi:10.4136/ambi-agua.2045

Received: 16 Nov. 2016; Accepted: 13 Jun. 2017

**Luana Morena Rodrigues Vitor Dias Ferracioli¹;
Danielle de Bem Luiz²; Liliana Pena Naval^{1*}**

¹Universidade Federal do Tocantins (UFT), Palmas, TO, Brasil
Departamento Engenharia Ambiental

²Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (Embrapa) Pesca e Aquicultura, Palmas, TO, Brasil
Departamento de Pesca e Aquicultura

*Autor correspondente e-mail: liliana@uft.edu.br,
luanamorena1990@gmail.com, danielle.luiiz@embrapa.br

ABSTRACT

The most common problems in the fish processing industry relate to high water consumption and the generation of effluents with concentrated organic loads. Given that reuse can represent an alternative for sustainable development, this study sought to assess the potential for recycling effluents produced in a fish-processing plant. In order to do so, the final industrial effluent was analyzed using the American Public Health Association (APHA) standard effluent-analysis method (2005). In addition, the study assessed treatments which produce effluents meeting the requirements prescribed by different countries' regulations for reuse and recycling. The results found that effluents with smaller organic loads, such as those from health barriers and monoblock washing, can be treated in order to remove nutrients and solids so that they can be subsequently reused. For effluents produced by the washing and gutting cylinders, it is recommended that large fragments of solid waste be removed beforehand. Effluents can in this way attain a quality compatible with industrial reuse. This study further highlights the possibility of treating effluents so as comply with drinking water standards. This would potentially allow them to be used within the actual fish-processing procedure; in such a case, a revision of standards and measures for controlling use should be considered to prevent microbiological damage to products and risks to handlers and final consumers.

Keywords: effluent treatment, fish processing, reuse, sustainability.

Potencial de reuso de efluente de indústrias de processamento de pescado

RESUMO

Os problemas mais comuns em indústrias processadoras de pescado estão relacionados ao alto consumo de água e à geração de efluente contendo cargas orgânicas concentradas. Sendo o reuso uma alternativa para o desenvolvimento sustentável na indústria, este estudo teve como objetivo avaliar o potencial de reciclo de efluentes gerados em uma indústria processadora de pescado. Para isto, realizou-se a caracterização do efluente industrial final empregando métodos padrões para a análise de esgoto da *American Public Health Association*, APHA (2005). Em adição, foram avaliados tratamentos empregados capazes de produzir efluentes que atendem

aos requisitos preconizados por regulamentos de diferentes países para o reuso e reciclo. Os resultados obtidos demonstraram que os efluentes com menores cargas orgânicas, como os da barreira sanitária e lavagem de monoblocos, podem ser submetidos a tratamentos que priorizem a remoção de nutrientes e sólidos para posterior reciclo. Para o efluente proveniente de etapas do cilindro de lavagem e da evisceração, recomenda-se previamente a remoção dos resíduos sólidos grosseiros, de maneira que o efluente quando submetido a tratamento possa alcançar qualidade para o reuso industrial. Destaca-se ainda a possibilidade de tratar esses efluentes de modo que atendam as características de água potável, o que suscita a possibilidade de uso no processamento do pescado propriamente dito, considerando-se a necessidade de revisão das normas e de medidas de controle de uso de forma a impedir danos microbiológicos ao produto e riscos ao manipulador e ao consumidor final.

Palavras-chave: processamento de pescado, reuso, sustentabilidade, tratamento de efluente.

1. INTRODUCTION

Brazil has one of the largest economies in the world, with a gross domestic product (GDP) of more than two trillion USD in 2013, according to a report by the Organisation for Economic Co-operation and Development (OECD, 2013). Of note is the growth of the aquaculture sector, the expansion of which is attributed to the emergence of public policies to encourage the production and consumption of fish. According to data from the Brazilian Institute of Geography and Statistics (IBGE) (IBGE, 2014), the total production of Brazilian fish farming was 474.33 thousand tons in 2014, an increase of 20.9% over the previous year.

The use of water is necessary for the transformation of the raw material into products destined to the consumer. Since the total volume of effluent is directly related to the amount of water used, reuse and recycling should be considered as possibilities for minimizing water use, and the consequent generation of effluents. However, those alternatives have not been implemented in most food industries, given the lack of information available on the production, treatment and use of the effluent. It is also worth noting that, in addition to the volume generated, it is estimated that between 40% and 70% of the product is transformed into organic waste (Herpandi et al., 2011, Silva et al., 2014), the disposition of which has no protocol, contributing a high organic load to the generated effluents, and increasing the costs of treatment and/or polluting the receiving water bodies.

In Brazil's case, there still exists the need to create more specific and updated regulations that regulate the practice of reuse. In food industries, care must be taken regarding the risks related to product integrity, the environment, and the health of manipulators and consumers; therefore, Brazilian legislation allows only the use of drinking water from natural sources in these industries (Brasil, 1999).

The need to minimize the health and environmental risks associated with the application of water/effluent reuse has led an increasing number of countries to develop guidelines and regulations for the safe use of treated effluents (Bixio and Wintgens, 2006).

There are several international guidelines that address the possibilities of reuse. The World Health Organization (WHO) guidelines (WHO, 2006) apply Hazard Analysis and Critical Points (HACCP) and a risk-management framework in the management of reuse. Some countries take the lead in terms of industrial reuse, such as the United States of America. In that country, despite not adopting federal-reuse regulations, the Environmental Protection Agency (EPA) has created suggested guidelines for the development of reuse programs based on the experiences of several US states (USEPA, 2004).

Europe also stands out, although there are no regulations at a EU level. Several Member States and autonomous regions have produced their own legislative frameworks, regulations or guidelines for water-reuse applications (Alcalde-Sanz and Gawlik, 2014). Of the EU members,

Greece and Spain stand out because they have regulations that apply to a large number of uses, including a precise description of the quality requirements for each application. The Greek standards apply stringent limits for some industrial uses, and unrestricted irrigation, aquifer recharge and urban uses, based on FAO's (Food and Agriculture Organization of the United Nations) recommendations on irrigation water quality (Ayers and Westcot, 1985).

Brazil's first regulation relating to the concentration limits of pollutants in effluents for reuse was the Technical Standard NBR 13.969 in 1997 (ABNT, 1997). This regulatory norm also defines the classes of water of reuse, and the respective quality standards. In 2005, modalities, guidelines and general criteria for direct reuse of non-potable water were established in Brazil by Resolution n° 54 of November 28, 2005 / promulgated by CNRH (National Council of Water Resources) (CNRH, 2006). The modalities outlined by the Resolution were reuse for urban purposes, reuse for agricultural and forestry purposes, reuse for environmental purposes, reuse for industrial purposes and reuse in aquaculture.

The standards, procedures and legislation applicable to reuse are in general defined, creating parameters and reference values for uses in agriculture, aquifer recharge, and urban and industrial scenarios. However, in order to guarantee the safety of the products of the food industry, a sector that restricts the reuse of water in its processes, Brazil enacted Resolution n° 01/80 (Conmetro, 1980), which in turn created the Codex Alimentarius Committee of Brazil.

For meat processing industries, the Department of Animal Products Inspection (DIPOA), linked to the Department of Agricultural and Livestock Defense (SDA) of the Ministry of Agriculture, Livestock and Supply (MAPA), is responsible for inspecting products. In relation to the quality of water used in the processing of fish products, the following regulations are applied: Presidential Decree 30.691/1952 created the Regulation of the Industrial and Sanitary Inspection of Products of Animal Origin (RIISPOA) (Brasil, 1952), which prohibits the reuse of wastewater and allows the connection of the water network and the pre-chillers for the conduction of other inedible waste, ensuring technological and hygienic-sanitary adequacy. The decree also creates water quality standards to be used in animal food industries. Portaria SVS/MS 326/1997 of the Ministry of Health (Brazil, 1997) provides for the use of non-potable water as described in its Production Hygiene Requirements.

Despite Brazilian decrees that regulate the reuse of treated water in the preparation, handling and packaging of food for various purposes, the process is mainly impeded by the risk of contamination, concern about consumer acceptance, and the lack of specific regulations. Due to a lack of relating studies or experience, these could not be based upon knowledge gleaned through scientific analysis, which is why this practice is currently not recommended in Brazil (Matsumura and Mierzwa, 2008).

Therefore, studies should be carried out to guide the implementation of the practice, given the importance of the associated environmental, social and economic factors. Since a large volume of effluent is generated by the fish processing industry, this study aimed to evaluate its potential reuse or recycling, and to explore scenarios for its reuse in industrial processes.

2. METHODOLOGY

2.1. Description of the study unit

The study was conducted in a fish warehouse in the northern region of Brazil that produces fresh gutted fish of various species. The warehouse has processing capacity of 12 tonnes per day, and as shown in Figure 1, it is subdivided into three areas: dirty area (for slaughter and initial carcass washing), clean area (for evisceration, cleaning and packaging) and administrative area.

For processing, the fish is sent to the dirty area and the first cleaning is carried out in a washing cylinder, where effluent is generated (Point A, Figure 1). The carcass then moves to

the clean area, for abdominal incision, evisceration and cleaning. The fish is then placed in monoblocs for weighing and the addition of flaked ice. The fish is ready for shipping after its temperature is stabilized.

After fish processing, the monoblocs, the floors, the equipment and the ice maker are cleaned. Each of these stages generates effluents. The effluent of Point B (Figure 1) is from health barriers (process employee hygiene) and washing of monoblocs, floors and equipments.

2.2. Effluent characterization

For the qualitative characterization of all effluents of Points A and B (data not shown) and the final effluent of the process (Point C, Figure 1), eleven samples were collected and physical, chemical and microbiological parameters were analyzed using the standard guidelines for water and sewage analysis developed by APHA (2005). The parameters characterized were: thermo-tolerant coliforms, biochemical oxygen demand (BOD), pH, total suspended solids (TSS) and turbidity.

Figure 1. Flow chart showing the fish processing, cleaning procedure and ice production in the plant studied.

2.3. Evaluation of the reuse or recycling potential of effluent

The results obtained in the characterization were compared with the quality standards for reuse and/or recycling enacted by the following regulations: the Brazilian norm NBR 13969: 1997 (ABNT, 1997), European regulations (from Spain, by Royal Decree 1620, Spain, 2007) and Greece, by Ministerial Decree (Greece, 2011) (USEPA, 2012) (Table 1). These regulations, guidelines and standards specify the concentrations allowed for industrial reuse.

Table 1. Quality requirements for reuse and/or recycling as per regulations and standards for industrial reuse of effluent.

Concentration limits	Application	Country
Faecal coliform < 200 NPM/100mL; pH between 6 and 8; Turbidity < 5 NTU *Free residual chlorine between 0.5 and 1.5 mg/L	Class 1 water: used for car washing, direct contact of users with water, aerosol aspiration	Brazil
Faecal coliform < 500 NPM/100mL; Turbidity < 5 NTU *Free residual chlorine > 0.5 mg/L	Class 2 water: used for washing floors and pavements, watering gardens, maintaining lakes and canals for landscape purposes, except fountains	
Faecal coliform < 500 NPM/100mL;	Class 3 water: used for flushing toilets	
Faecal coliform < 500 NPM/100mL; Turbidity < 10 NTU *Dissolved Oxygen > 2 mg/L;	Class 4 water: reuse in orchards, cereal, fodder, cattle pastures and other crops through surface drainage or specific irrigation systems	
TSS: 35 mg/L; Turbidity: 15 NTU * <i>Escherichia coli</i> : 10 ⁴ ufc/100 mL; * <i>Legionella spp</i> : 100 ufc/L;	Cleaning process, but not for the food industry	Spain
TSS: 35 mg/L; * <i>Escherichia coli</i> : 10 ³ ufc/100 mL; *Nematode Eggs: 1 eggs/10 mL; * <i>Legionella spp</i> : 100 ufc/L	Processing and washing water in the food industry	
TSS: 5 mg/L; Turbidity: 1 NTU * <i>Escherichia coli</i> : 0 ufc/100mL; *Nematode Eggs: 1 eggs/10 mL;	Cooling towers and evaporative condensers	
BOD ≤ 30mg/L; Thermotolerant coliforms ≤ 200/100 mL pH between 6 and 9; TSS ≤ 30 mg/L; *Minimum residual chlorine 1 mg/L	Cooling without recirculation	USA
BOD ≤ 30mg/L; Thermotolerant coliforms ≤ 200/100 mL pH between 6 and 9; TSS ≤ 30 mg/L; *Minimum residual chlorine 1 mg/L	Cooling towers (variables depend on the rate of recirculation)	
* <i>Escherichia coli</i> ≤ 200 ufc/100mL (average)	Cooling water	Greece
pH: 6-8.5 BOD: ≤10 mg/L (in 80% of samples); TSS: ≤10 mg/L (in 80% of samples); Turbidity ≤ 2 NTU * <i>Escherichia coli</i> : ≤ 5 ufc/100 ml (80% of samples), ≤ 50 (in 95% of samples).	Use of single reticulated cooling water, cooling water for boilers, process water.	

*Parameters not determined in this study.

3. RESULTS AND DISCUSSION

In general, effluents from fish processing have varied characteristics, depending on the particular processes that produce them, the type of fish (Alexandre et al., 2011) and the size, seasonality and productivity of each industrial unit. For this study, the characterization of the

effluent generated in a fish processing industry was carried out to evaluate its reuse or recycling potential (Table 2). From the parameters evaluated, some results show a discrepancy in the concentrations found, as expected, for BOD, pH and TSS, when compared to the results of other studies (Table 2).

Table 2. Characterization of effluents from fish processing units.

Final Product	Colif. (NMP/100 mL)	BOD ₅ (mg/L)	pH	TSS (mg/L)	Turbidity (NTU)	Ref.
Gutted fresh fish	1-1000	487- 1350.7	5.5-8.5	60-945	34.7- 231	*
Fresh gutted squid and scallops	-	3000	7.5-8.3	635	-	Muthukumaran and Baskaran (2013)
Frozen tilapia fillets	-	-	9.4	-	-	Lima et al. (2011)
Canned fish	-	2860	6.7	-	-	Valent et al. (2010)
Canned fish	-	463-4569	6.1-7.1	324-3150	-	Cristóvão et al. (2015)
Canned tuna	-	-	5.8 – 6.2	51-91	-	Jemli et al. (2015)

Note: Colif. = thermo-tolerant coliforms; BOD = Biochemical Oxygen Demand; pH = potencial hydrogen; TSS = Total Suspended Solids; Ref. = Reference. * Data obtained in this study.

Source: Muthukumaran and Baskaran (2013); Lima et al. (2011); Valent et al. (2010); Cristóvão et al. (2015); Jemli et al. (2015).

While it is uncommon to do so, this study evaluated thermo-tolerant coliforms in order to assess the sanitary quality of the effluent, with a view to reuse. The results for the final industrial effluent were 1000 NMP/100 mL (Table 2).

In this study (Table 2), the BOD₅ concentration varied from 487.5 to 1350.7 mg/L, differing from the results obtained by Muthukumaran and Baskaran (2013), which evaluated the final effluent from the processing of squid and scallops, and found concentrations around 3000 mg/L; and for Valent et al. (2010), who studied the effluent of a fish canning industry, finding a BOD equal to 2860 mg/L (Table 2).

The concentration of suspended solids ranged from 60-945 mg/L in the studied effluent (Table 2). The results of Muthukumaran and Baskaran (2013) were 635 mg/L of TSS (Table 2), which also produces fresh, eviscerated seafood, but the products processed are squid and scallops. In the fish-preservation industry, concentrations of this parameter may be higher, such as those found in effluent from the sardine-canning industry, which presented concentrations ranging from 120 to 4,980 mg/L of TSS (Achour et al., 2000). For the tuna effluent, the concentration found was up to 6,100 mg/L (Achour et al., 2000).

For turbidity, this study obtained between 34.7 and 231 NTU (Table 2). This parameter was not explored in other studies, but was considered important because it is directly associated with suspended solids, which tends to have high concentrations in the effluent of fish processing industries (Artiga et al., 2008; Cristóvão et al., 2015) due to the high levels of proteins and lipids.

The pH was between 5.5 and 8.5 (Table 2). This resembled the effluents characterized by Muthukumaran and Baskaran (2013) (Table 2) for fresh gutted squid and scallops processing

industry, but was far from the value found by Lima et al. (2011), 9.4, who studied effluents from the processing of frozen tilapia fillets (Table 2).

The characterization confirmed that fish processing effluent can vary widely depending on different factors, and it must be noted that fish processing may involve different steps that involve the degree of manipulation of the product, classification, removal of surface impurities, scaling, washing, head removal, evisceration, cutting of fins, fillet cutting, bone/pimple separation, drying, salting, freezing or cooling, packaging, labeling, distribution, among others (Ghaly et al., 2013). In the case of canning industries, there are also steps such as brining, canning, cooking, adding oil or sauce, canning, can washing, autoclaving and washing for cooling. In addition to the wash waters of the fish, there is water from floor washing and from equipment, which is included in the industrial effluent.

In general, it is important to characterize the effluent in order to know the quality of the sewage generated, and whether or not it complies with regulations for discharge into bodies of water, or for reuse and/or recycling. In case of non-compliance with the minimum requirements prescribed by regulations, ordinances and the like, the effluent must be treated in order to achieve at least the minimum requirements.

Therefore, in order to evaluate the potential for reuse of effluents from fish processing, the effluent characteristics of the studied industry were compared with existing regulations for industrial reuse (Table 3). When the quality of these effluents did not achieve the regulation requirements, treatments are proposed to achieve the required quality for reuse and recycle (Table 3).

The effluent characterization found that the coliform parameter presented a microbiological risk because it exceeds the concentration recommended by the Brazilian Association of Technical Norms (ABNT, 2007), which recommends < 200 NPM/100 mL (Table 3), and by North American regulation (USEPA, 2012), which suggests < 200 NPM/100 mL (Table 3). Studies indicate that this bacteria must be eliminated if the effluent were to be reused due to the health risk presented (Mavrov and Bélières, 2000).

Although the characteristics of the effluent studied do not meet the requirements of the ABNT and EPA regulations, effluents can be treated to enable reuse. Mavrov and Bélières (2000) showed that low-contaminated effluents pretreated with membrane filtration, UV disinfection and nanofiltration followed by reverse osmosis in a food processing industry in Germany achieved the quality of drinking water, and its reuse was therefore permitted.

The BOD concentration found was between 487.5-1,350.7 mg/L, characteristic of effluents from the fish-processing industry (Cristóvão et al., 2015), but did not meet any of the regulations that adopt BOD as a quality parameter; for EPA: ≤ 30 mg/L, USEPA (2012); and for the Greek regulation: ≤ 10 mg/L (80% of samples), Greece (2011). However, adopting the treatment proposal of Queiroz et al. (2013), the effluent presented a potential for reuse in industrial processes (Table 3) when treated with microalgae, coagulation/flocculation, sedimentation and microfiltration.

The effluent's TSS concentration was between 60-945 mg/L; this result exceeds the concentrations recommended by the EPA (USEPA, 2012) for applications such as cooling water; it exceeds the concentration recommended by Spain (Spain, 2007) for use of water in industrial cleaning, and it is above the concentration recommended by Greek regulation (Greece, 2011) for use in industrial processes.

The need to remove TSS from the effluent is therefore evident. To accomplish this, Cristóvão et al. (2014) subjected the final effluent to sedimentation, followed by chemical coagulation and flocculation, which removed approximately 86% of the TSS (Table 3). When the effluent was submitted to activated sludge treatment followed by osmosis, the removal percentage achieved was 98.4% (Table 3). The removal of 98.4% of TSS would achieve compliance with EPA standards (USEPA, 2012), which require a concentration of ≤ 30 mg/L.

It would also comply with Spanish regulation (Spain, 2007), which allows up to 35 mg/L of TSS for use in cleaning in the food industry (Table 3). The Greek regulation (Greece, 2011) is more restrictive for TSSs (≤ 10 mg/L), but would allow reuse as disposable reticulated cooling water, cooling water for boilers and water for use in processes that do not come into contact with food (Table 3).

Table 3. Potential industrial reuse of effluents produced by the fish processing plant and treatment proposed to comply with regulations and standards.

Parameter	Final Effluent	Standard	Treatment	Standards
BOD	858	≤ 30 mg/L USEPA (2012) ≤ 10 mg/L (80% of samples) Greece (2011)	Biological (activated sludge) ¹ (use of microalgae) ³ Physical-Chemical (coagulation/flocculation) Physical (sedimentation) ³ (reverse osmosis) ¹ (microfiltration) ³	Decree 1620 Spain (2007), USEPA (2012), Greece (2011) and Brazil (ABNT, 1997).
TSS	770	≤ 10 mg/L (80% of samples) Greece (2011) ≤ 35 mg/L Spain (2007) ≤ 5 mg/L USEPA (2012) ≤ 30 mg/L USEPA (2012)	Physical (sedimentation) ² (reverse osmosis) ² Physical-Chemical (coagulation and flocculation) ² , Biological (activated sludge) ²	Decree 1620 Spain (2007) and USEPA (2012)
Turbidity	64.9	Turbidity < 5 (ABNT, 2007) Turbidity < 1 NTU Spain, (2007) Turbidity ≤ 2 NTU Greece (2011)	Physical (Filtration) ⁴ Physical Chemical (photo-oxidation with the addition of H ₂ O ₂) ⁴	ABNT (2007)
pH	5.5-8.5	6 – 9 USEPA (2012) 6.5 – 8.4 Spain (2007) 6.5 – 8.5 Greece (2011) 6 – 8 ABNT (2007)	pH correction	80% of samples meet USEPA requirements (2012) and JMD (Greece, 2011), while 70% meet requirements of Spain (2007) and 60% meet Brazilian requirements (1997).
Thermot coliform	1000	T.C. < 200 NPM /100mL (ABNT, 1997) T.C. < 200 / 100 mL USEPA (2012)	Physical (Reverse osmosis and disinfection through ultraviolet) ³	ABNT (2007) and USEPA (2012)

1 Cristóvão et al. (2014); 2 Cristóvão et al. (2015); 3 Queiroz et al. (2013); 4 Luiz et al. (2011).

Source: USEPA (2012); Greece (2011); Spain (2007); ABNT (1997).

Regarding turbidity, this parameter is directly related to the concentration of the suspended solids in the water; therefore, when suspended solids are removed, this parameter is also reduced.

The pH was between 5.5 and 8.5, close to the requirements of the EPA (USEPA, 2012) and Greek regulations (Greece, 2011) that require values between 6 and 9; and of Spanish requirements, which recommend pH between 6.5 and 8.4 (Spain, 2007) and of the Brazilian standard, between 6-8 (Brazil, 1997) (Table 3). It was determined that the pH parameter should be evaluated after applying treatment to remove or decrease the concentration of the previously presented parameters. The analyses of this study indicate that there may be minimal need for adjustment in this parameter, since it is close to the range of values presented by the regulations (Table 3).

Considering the characteristics of the effluents from Point A (the washing cylinder and evisceration stages), Point B (from health barriers (process employee hygiene) and washing of monoblocs, floors and equipments) and Point C (final effluent), reuse is recommended after treatment as specified in Figure 2. The effluents of Point B can be recycled after simple treatment to remove suspended solids and to disinfect.

To treat the effluent from the washing cylinder and evisceration stages aiming reuse, it is therefore necessary to remove organic matter and solids, common in effluents which contain blood, fish remains and viscera. The effluent must also be disinfected before it may be used for disinfection of drinking water in sanitary vessels, garden watering, in the sanitary barrier, in the washing of the floors (internal and external to the industry) as well as re-insertion into the productive process.

Due to the high organic load, if the final effluent undergoes treatments such as sedimentation/flotation, coagulation/flocculation, activated sludge, filtration, reverse osmosis and UV disinfection, it will reach drinking-water quality according to the European Directive 98/83/EC (Directiva..., 1998), as in the study by Cristóvão et al. (2015). This result was also found not only in fish industries, but also in poultry processing, studied by Luiz et al. (2011) where the effluent reached the quality of potable water, according to the Brazilian standard (Normative 2914/2011, Brazil, 2011), after treating the secondary effluent with pre-filtration followed by the addition of H_2O_2 and UV radiation (AOP H_2O_2 /UV).

Studies show that even the most concentrated effluents, when treated, can achieve water potability standards and can be applied to the same uses as fresh water, were it not for the restrictions of application and acceptance of this practice in the food industry. The direct recycling and reuse of effluent of the food preparation, handling and packaging processes are more restricted due to the industry's own strict cleaning- and hygiene requirements (Chowdhury et al., 2010), and there is little public acceptance due to the lack of knowledge regarding the benefits and safety of recycled water (Alcalde-Sanz and Gawlik, 2014).

Although Brazilian legislation allows only the use of drinking water in procedures that have contact with food in the industries (Brasil, 2011), there are international organizations such as Codex Alimentarius (1999; 2001) that, in addition to recognizing, encourage the use of techniques of direct and indirect reuse in food industries, as long as these do not pose risks to the health of the manipulators and consumers, or to the environment or the integrity of the product. In this context, the objective of this study was to identify the possibility of minimizing water use and to evaluate the reuse potential of effluent from the fish-processing industry.

Figure 2. Potential recycling and reuse of effluents in the fish processing industry.

Note: 1- The dissolved, suspended and sedimented solids of organic matter should be removed followed by disinfection for reuse in industrial processes; 2- Suspended solids must be removed and disinfection carried out to recycle the effluent.

4. CONCLUSIONS

Considering the potential of reuse or recycling of generated effluents, the characterization of the effluent verified that parameter BOD does not comply with any of the norms consulted regarding industrial reuse. For TSSs, the resulting concentration exceeds that recommended by the EPA, the Spanish Decree and Greek Regulation regarding turbidity and coliforms. Further, it does not comply with Brazilian or US regulations.

However, if the effluent is treated to mitigate its organic and solid content and microbiological characteristics, reuse is possible. The effluent may be pre-treated with membrane filtration and UV disinfection, and later with nano-filtration followed by reverse osmosis. The resulting effluent will be drinking-water quality. Regarding BOD, studies show that a treatment with the use of microalgae and coagulation / flocculation, followed by sedimentation and microfiltration, may allow the effluent to meet the requirements of Decree 1620, of Spain, of the EPA, Greece and Brazil.

Regarding TSS, the effluent can meet North American and Spanish requirements if it is submitted to activated sludge treatments followed by osmosis. Regarding pH, this study indicates that there may be a minimal need for adjustment in this parameter, since it is close to the range of values presented by the studied norm.

5. ACKNOWLEDGMENTS

The authors thank the *Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico* (CNPQ) for the project financing (Process: 407728 / 2012-0) and for the productivity grant (Process 312697 / 2014-7). The *Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior* (CAPES), for the scholarship awarded (Process: 312697 / 2014-7).

6. REFERENCES

- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - ABNT. **NBR 13969**: tanques sépticos – unidades de tratamento complementar e disposição final dos efluentes- projeto, construção e operação. Rio de Janeiro, 1997.
- ACHOUR, M.; KHELIFI, O.; BOUAZIZI, I.; HAMDI, M. Design of an integrated bioprocess for the treatment of tuna processing liquid effluents. **Process Biochemistry**, v. 35, p. 1013–1017, 2000. [https://doi.org/10.1016/S0032-9592\(00\)00133-3](https://doi.org/10.1016/S0032-9592(00)00133-3)
- ALCALDE-SANZ, L.; GAWLIK, B. M. **Water Reuse in Europe**: Relevant guidelines, needs for and barriers to innovation. 2014. Disponível em: <https://ec.europa.eu/jrc>. Access in: 10 out. 2015.
- ALEXANDRE, V. M. F.; VALENTE, A. M.; CAMMAROTA, M. C.; FREIRE, D. M. G. Performance of anaerobic bioreactor treating fish-processing plant wastewater pre-hydrolyzed with a solid enzyme pool. **Renewable Energy**, v. 36, p. 3439-3444, 2011. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2011.05.024>
- AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION APHA. **Standard methods for the examination of water and wastewater**. 20th ed. Washington D.C, 2005.
- ARTIGA, P.; GARCÍA-TORIELLO, G.; MÉNDEZ, R.; GARRIDO, J. M. Use of a hybrid membrane bioreactor for the treatment of saline wastewater from a fish canning factory. **Desalination**, v. 221, p. 518–525, 2008. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2007.01.112>
- AYERS, R. S.; WESTCOT, D. W. **Water quality for agriculture**. Rome: FAO, 1985. (Irrigation and Drainage paper, 29).
- BIXIO, D.; WINTGENS, T. **Water reuse system management manual – AQUAREC**. Luxembourg: EC, 2006.
- BRASIL. Ministério da Saúde. Portaria nº 2.914, de 12 de dezembro de 2011. Dispõe sobre os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade. **Diário Oficial [da] União**, Brasília, 26 dez. 2011.
- BRASIL. Presidência da República. Casa Civil. Decreto nº 30.691, de 29 de março de 1952. Aprova o novo Regulamento da Inspeção Industrial e Sanitária de Produtos de Origem Animal. **Diário Oficial [da] União**, Brasília, 07 jul. 1952. BRASIL. Secretaria de Defesa Agropecuária. Portaria nº 210, de 10 de novembro de 1998. **Diário Oficial [da] União**, Brasília, 05 mar. 1999. Seção I, p. 17-22.
- BRASIL. Secretaria Nacional de Vigilância Sanitária. Portaria SVS/MS nº 326, de 30 de Julho de 1997. **Diário Oficial [da] União**, Brasília, 01 ago. 1997
- CHOWDHURY, P.; VIRARAGHAVAN, T.; SRINIVASAN, A. Biological treatment processes for fish processing wastewater – A review. **Bioresource Technology**, v. 101, p. 439-449, 2010. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2009.08.065>
- CODEX ALIMENTARIUS COMMISSION. Codex Committee on Food Hygiene. **Thirty-fourth Session**: proposed draft guidelines for the hygienic reuse of processing water in food plants. Bangkok, 8-13 October 2001.
- CODEX ALIMENTARIUS COMMISSION. Codex Committee on Food Hygiene. **Thirty-second Session**: discussion paper on proposed draft guidelines for the hygienic reuse of processing water in food plants. Washington, D.C., November 29–December 4, 1999.

- CONSELHO NACIONAL DE METROLOGIA, NORMALIZAÇÃO E QUALIDADE INDUSTRIAL - CONMETRO (Brasil). **Resolução nº 01/80, de 17 de março de 1980** Brasília, 1980.
- CONSELHO NACIONAL DE RECURSOS HÍDRICOS – CNRH (Brasil). Resolução nº 54, de 28 de nov. de 2005. Estabelece modalidades, diretrizes e critérios gerais para a prática de reúso direto não potável de água, e dá outras providências. **Diário Oficial [da] União**, Brasília, 09 mar. 2006.
- CRISTÓVÃO, R.; BOTELHO, C. M.; MARTINS, R. J. E.; LOUREIRO, J. M.; BOAVENTURA, R. A. R. Primary treatment optimization of a fish canning wastewater from a Portuguese plant. **Water Resources and Industry**, v. 6, p. 51–63, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.wri.2014.07.002>
- CRISTÓVÃO, R.; BOTELHO, C. M.; MARTINS, R. J. E.; LOUREIRO, J. M.; BOAVENTURA, R. A. R. Fish canning industry wastewater treatment for water reuse e a case study. **Journal of Cleaner Production**, v. 87, p. 603–612, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2014.10.076>
- DIRECTIVA 98/83/CE do Conselho de 3 de novembro de 1998 relativa à qualidade da água destinada ao consumo humano. **Jornal Oficial das Comunidades Europeias**, 02 dez. 1998. p. 330/32–54.-
- GHALY, A. E.; RAMAKRISHNAN, V. V.; BROOKS, M. S.; BUDGE, S. M.; DAVE, D. Fish Processing Wastes as a Potential Source of Proteins, Amino Acids and Oils: A Critical Review. **Journal of Microbial & Biochemical Technology**, v. 5, p. 107–129, 2013. <http://dx.doi.org/10.4172/1948-5948.1000110>
- GREECE. Joint Ministerial Decree (JMD) 145116/2011: definition of measures, conditions and procedure for wastewater reuse. **Greek Government Gazette**, n. 354B, 8 mar. 2011.
- HERPANDI, N. H. et al. The tuna fishing industry: a new outlook on fish protein hydrolysates. **Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety**, v. 10, p.195–207, 2011. <http://dx.doi.org/10.1111/j.1541-4337.2011.00155.x>
- INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA – IBGE. **Pesquisa da Pecuária Municipal 2013-2014**. PPM 2014: rebanho bovino alcança 212,3 milhões de cabeças. 2014. Disponível em: <http://shorturl.at/couU3>. Acesso em: out. 2015.
- JEMLI, M.; KARRAY, F.; FEKI, F.; LOUKIL, S; MHIRI, N; ALOUI, F. et al. Biological treatment of fish processing wastewater: A case 2 study from Sfax City (Southeastern Tunisia). **Journal of Environmental Sciences**, v. 30, p. 102–112, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.jes.2014.11.002>
- LIMA, L. K. F.; PONSANO, E. H. G.; PINTO, M. F. Cultivation of *Rubrivivax gelatinosus* in fish industrial effluent for depollution and biomassa production. **World Journal Microbiol Biotechnol**. Vol. 27, p. 2553–2558, 2011.
- LUIZ, D. B.; SILVA, G. S.; VAZ, E. A. C.; JOSÉ, H. J.; MOREIRA, R. F. P. M. Evaluation of hybrid treatments to produce high quality reuse water. **Water Science & Technology**, v. 63.9, p. 2046–2051, 2011. <http://dx.doi.org/10.2166/wst.2011.468>
- MATSUMURA, E. M.; MIERZWA, J. C. Water conservation and reuse in poultry processing plant—A case study. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 52, p. 835–842, 2008. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2007.10.002>

- MAVROV, V.; BÉLIÈRES, E. Reduction of water consumption and wastewater quantities in the food industry by water recycling using membrane processes. **Desalination**, v. 131, p. 75–86, 2000. [https://doi.org/10.1016/S0011-9164\(00\)90008-0](https://doi.org/10.1016/S0011-9164(00)90008-0)
- MUTHUKUMARAN, S.; BASKARAN, K. Organic and nutrient reduction in a fish processing facility- A case study. **International Biodeterioration e Biodegradation**, v. 85, p. 563-570, 2013. <https://doi.org/10.1016/j.ibiod.2013.03.023>
- ORGANIZATION FOR ECONOMIC CO-OPERATION AND DEVELOPMENT - OCDE. **Estatísticas tributárias na América Latina e no Caribe 1990-2013**. Relatório (quarta edição). 2013. Available at: <http://www.latameconomy.org/en/revenue-statistics>. Access: 25 Oct. 2015.
- QUEIROZ, M. I.; HORNES, M. O.; SILVA-MANETTI, A. G.; JACOB-LOPES, E. Fish processing wastewater as a platform of the microalgal biorefineries. **Biosystems Engineering**, v. 115, p. 195-202, 2013. <https://doi.org/10.1016/j.biosystemseng.2012.12.013>
- SILVA, A. J. et al. Utilization of tilapia processing waste for the production offish protein hydrolysatej. **Animal feed science and technology**, v. 196, n. 11, p. 96–106, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.anifeedsci.2014.06.010>
- SPAIN. Ministerio de la Presidencia. Real Decreto 1620/2007, de 7 diciembre, por el que se establece el régimen jurídico de la reutilización de las aguas depuradas. **Boletín Oficial [del] Estado**, Madrid, n. 294, p. 50639-50661, 8 dic. 2007.
- UNITED STATES. Environmental Protection Agency - USEPA. **Guidelines for Water Reuse**. Washington, D. C., 2004.
- UNITED STATES. Environmental Protection Agency - USEPA. **Guidelines for Water Reuse**. Washington, D. C., 2012. VALENT, A. M.; ALEXANDRE, V. M.; CAMMAROTA, M. C.; FREIRE, D. M. G. Pré-hidrólise enzimática da gordura de efluente da indústria de pescado objetivando o aumento da produção de metano. **Ciência e Tecnologia Alimentar**, v. 30, n. 2, p. 483-488, 2010.
- WORLD HEALTH ORGANIZATION - WHO. **Guidelines for the safe use of wastewater, excreta and greywater**. Washington, D. C., 2006.

Space-time variability of evapotranspiration and precipitation in the State of Paraná, Brazil

doi:10.4136/ambi-agua.2057

Received: 02 Dec. 2016; Accepted: 13 Jun. 2017

**Lucas da Costa Santos^{1*}; Jefferson Vieira José²;
Daniel Soares Alves³; Pablo Ricardo Nitsche⁴;
Elton Fialho dos Reis¹; Fabiani Denise Bender²**

¹Universidade Estadual de Goiás (UEG), Anápolis, GO, Brasil

Departamento de Engenharia Agrícola

²Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz" (ESALQ/USP), Piracicaba, SP, Brasil

Departamento de Engenharia de Biosistemas

³Universidade do Estado de Mato Grosso (UNEMAT), Tangará da Serra, MT, Brasil

Departamento de Engenharia Agrícola

⁴Instituto Agrônômico do Paraná (IAPAR), Londrina, PR, Brasil

Área de Agrometeorologia

*Corresponding author: e-mail: lucas.cs21@gmail.com, jfvieira@usp.br,

danielsoares@unemat.br, pablo@iapar.br, fialhoreis@ueg.br,

fabianidenise@gmail.com

ABSTRACT

Long-term changes in important weather variables such as evapotranspiration (ET) and precipitation are expected as a response to climate change. These changes may require adjustments to current strategies of planning and management of water resources. The objective of this work was to conduct a spatiotemporal characterization of evapotranspiration in the State of Paraná, Brazil, including in this approach a temporal trend analysis. A similar analysis was also conducted for precipitation. Thus, the historical data (1980-2010) from 33 weather stations were analyzed. The spatial distribution of the data was carried out by geostatistical techniques (ordinary kriging) and the trend analysis by the tests Mann-Kendall and Sen. According to the results, evapotranspiration increases from the coast to the interior of the state, with the highest values in the northeast and northwest regions, reaching levels of about 1200 mm yr⁻¹. The temporal variability of the ET presented a significant upward trend in 12% of the locations, with increases from 2.5 to 7.0 mm yr⁻¹. Precipitation was higher in the coastal and south-central regions and the lowest amounts were identified in the northeast and northwest regions. The precipitation trend analysis indicated a significant downward trend in precipitation volume of five locations. The evapotranspiration and precipitation showed, in general, no statistically significant trends in most of the stations analyzed; however, the upward trends for ET and downward trends for precipitation indicate local changes in the State of Paraná.

Keywords: climate change, evapotranspiration demand, regionalization.

Variabilidade espaço-temporal da evapotranspiração e precipitação para o Estado do Paraná

RESUMO

Como reflexos das alterações advindas das mudanças climáticas, espera-se modificações de longo prazo em importantes variáveis meteorológicas, tais como evapotranspiração (ET) e precipitação, as quais podem demandar ajustes nas atuais estratégias de planejamento e gestão dos recursos hídricos. Neste estudo, objetivou-se realizar a caracterização espaço-temporal da variável evapotranspiração para o estado do Paraná, associando a essa abordagem uma análise de tendência temporal. Complementarmente, foi realizada análise similar para a precipitação. Para este propósito analisou-se uma série histórica de dados que compreende ao período de 1980-2010, obtidos em 33 estações meteorológicas. A espacialização dos dados foi feita a partir de técnicas geoestatísticas (krigagem ordinária) e as análises de tendências com os testes de Mann-Kendall e Sen. Os resultados indicaram que a evapotranspiração aumenta do litoral para o interior do estado, com os maiores valores ocorrendo nas regiões nordeste e noroeste, atingindo patamares da ordem de 1200 mm ano⁻¹. Quanto a variabilidade temporal da ET, notou-se tendência significativa de aumento em 12% das localidades estudadas, com a magnitude destas tendências variando entre 2,5 a 7,0 mm ano⁻¹. A precipitação foi maior nas regiões litorâneas e centro-sul e as menores alturas foram identificadas nas regiões nordeste e noroeste. A análise de tendência para a precipitação apontou redução significativa em cinco localidades. De modo geral, as variáveis evapotranspiração e precipitação não apresentaram tendências estatisticamente significativas na maior parte das estações. No entanto, as tendências de aumento e redução generalizadas para a ET e precipitação, respectivamente, sugerem alterações de caráter localizado no território paranaense.

Palavras-chave: demanda evapotranspirométrica, mudança climática, regionalização.

1. INTRODUCTION

Better water use planning and management is essential in various economic activities, and especially for agricultural production. It became necessary due to the lower availability of water resources, in both quantity and quality, and to increasing demand.

Together with precipitation, evapotranspiration (ET) is a basic component of the water cycle. The process involves the transference of water to the atmosphere through transpiration and evaporation in a soil-plant system, and is an important parameter for climatological and hydrological studies, as well as for irrigation planning and management (Sentelhas et al., 2010).

Due to the significant role that ET plays in local and regional climates, estimations must be made with accuracy, given its importance in the evaluations of soil-water input, crop yield forecasting, and especially, land-use planning (Li et al., 2009).

ET values are, in general, estimated through models using data from standard meteorological network stations. Penman-Monteith is the most accepted ET estimation method, due to its good performance in temperate and tropical climate environments, and is recommended by the Food Agriculture Organization of the United Nations (FAO) in its Bulletin 56 (Allen et al., 1998).

ET has great spatial and temporal variations, along with the biological and meteorological factors that determine it. The vegetation spatial and temporal heterogeneity and soil coverage level, as well as the differences in available energy and water, affect the ET rate (Khalil et al., 2015).

According to Mauser and Schadlich (1998), in addition to the natural spatial variability in ET, changes in the vegetation cover due human interference are occurring locally, through the

introduction of new species or modifications carried out by agriculture/or silviculture, and also regionally, through deforestation, increasing irrigation area and also desertification processes, especially in areas of arid and semi-arid climates.

Paraná is one of the major producing states of agricultural commodities in Brazil, especially grains, standing as the largest producers of beans and wheat, and the second largest producer of corn and soybean crops. Paraná is also the fifth largest producer of coffee and sugarcane (CONAB, 2016). Given the importance of this state to Brazilian agricultural production, it is believed that the use of spatialized climatological information can be a powerful tool for planning, decision-making and development of policies for agriculture activity.

As far as we know, there are no studies of spatialized evapotranspiration for the state of Paraná; moreover, they have local approaches (Souza et al., 2014; Jerszurki et al., 2015) with limited covered areas. On the other hand, studies on spatial and temporal variability of precipitation are more frequent (Silva and Guetter, 2003; Minuzzi and Caramori, 2011; Silva et al., 2015), thus, an analysis at the state level, encompassing a consistent historical database of ET can help to identify possible changes in the ET, improving activities that are directly affected by it, such as the irrigated agriculture. This understanding was also supported by Xu et al. (2006), who stated that ET data when regionalized become valuable information in the planning of the use of water resources, considering the importance of this variable as the driving force of the hydrological cycle. In the same vein, Hess et al. (2016) warn that managers and others interested in water use should carefully consider the implications of ET's spatial variability, always associating the demand for this resource with its forecast supply.

In this context, the objective of this work was to perform a spatiotemporal characterization of ET in the State of Paraná, Brazil, including in this approach a temporal trend analysis for its occurrence and quantification. A similar analysis was also conducted for the precipitation to identify potential relationships between these two variables.

2. MATERIAL AND METHODS

2.1. Study area

Paraná is located between the parallels 22° and 27°S, presenting various types of climate, soil and vegetative cover, and different geological formation and geomorphological conformation. According to the climate classification system of Koppen, the state has, predominantly, two climate types, namely Cfa (mesothermal subtropical with hot summers and trend of rainfall concentration in the summer, however, with no dry season) and Cfb (temperate, mesothermal, with cool summers and with no dry season); the first occurs in the east-central region of the state and the second one occurs in the northern and western regions (Pedron and Klosowski, 2008).

2.2. Meteorological data

The dataset used in this study is from 33 conventional weather stations of the Agronomic Institute of Paraná (IAPAR) spread across the state (Figure 1 and Table 1). These data represented the period from January 01, 1980 to December 31, 2010, which is a relatively long series of data, thus, there were registration failures of up to 10% of missing data in all studied stations. These failures were fixed with the database developed by Xavier et al. (2015), which interpolates the daily data from various sources and is available in high-resolution spacing (0.25°x0.25°), including all weather variables here evaluated.

The meteorological parameters used were maximum, minimum and average temperature and average relative humidity, solar radiation, wind speed and precipitation. The estimation of

the reference evapotranspiration (ET_0) was carried out through the Penman-Monteith method, as shown in Equation 1.

$$ET_0 = \frac{0.408 \Delta (R_n - G) + \gamma [900 / (T + 273)] U_2 (e_a - e_s)}{\Delta + \gamma (1 + 0.34 U_2)} \quad (1)$$

where:

R_n is the net radiation ($MJ m^{-2} day^{-1}$);

T is the mean temperature of the day, measured at two meters high ($^{\circ}C$);

U_2 is the average wind speed at two meters high ($m s^{-1}$);

Δ is the slope of the saturated vapor curve ($kPa ^{\circ}C^{-1}$);

G is the heat flow of the soil ($MJ m^{-2} day^{-1}$);

γ is the psychrometric constant ($kPa ^{\circ}C^{-1}$);

e_a is the current vapor pressure (kPa); and

e_s is the saturation vapor pressure (kPa).

The net radiation was determined by Equation 2, proposed by Allen et al. (1998).

$$R_n = Q_g (1 - \alpha) - \left[4,903 \cdot 10^{-9} \left[\frac{T_{\max}^4 + T_{\min}^4}{2} \right] (0.34 - 0.14 \sqrt{e_a}) \left(1.35 \frac{Q_g}{Q_{gcs}} - 0.35 \right) \right] \quad (2)$$

where:

α is the albedo, which was considered as 0.25;

$T_{\max}$ and $T_{\min}$ are the maximum and minimum daily temperatures;

Q_g is the global solar radiation ($MJ m^{-2} day^{-1}$), and

Q_{cs} is the hypothetical solar radiation on a clear-sky day ($MJ m^{-2} day^{-1}$), which was determined by Equation 3.

$$Q_{gcs} = (0.75 + 2 \cdot 10^{-5} z) Q_0 \quad (3)$$

where:

z is the local altitude (m), and

Q_0 is the extraterrestrial radiation ($MJ m^{-2} day^{-1}$), based on the latitude of the area and time of the year, based on the expressions described by Allen et al. (1998).

The ET_0 values accumulated were divided into periods of one year (ET_{0AC}). These values were used to characterize the spatial and temporal variability of the evapotranspiration demand. The precipitation was evaluated through a similar methodology to the ET_{0AC} .

Figure 1. Altitude, localization and distribution of weather stations studied in the state of Paraná, Brazil.

Table 1. Localization and altitude of the weather stations studied the state of Parana, Brazil.

Weather Station	Lat.	Long.	Alt. (m)	Weather Station	Lat.	Long.	Alt. (m)
1-Antonina	-25.13	-48.48	60	18-Laranjeiras do Sul	-25.25	-52.25	880
2-Apucarana	-23.30	-51.32	746	19-Londrina	-23.22	-51.10	585
3-Bandeirantes	-23.06	-50.21	440	20-Mauá da Serra	-23.54	-51.13	1020
4-Bela Vista do Paraíso	-22.57	-51.12	600	21-Morretes	-25.30	-48.49	59
5-Cambará	-23.00	-50.02	450	22-Nova Cantu	-24.40	-52.34	540
6-Cândido de Abreu	-24.38	-51.15	645	23-Palmas	-26.29	-51.59	1100
7-Cascavel	-24.53	-53.33	660	24-Palotina	-24.18	-53.55	310
8-Cerro Azul	-24.49	-49.15	360	25-Paranavaí	-23.05	-52.26	480
9-Cianorte	-23.40	-52.35	530	26-Pato Branco	-26.07	-52.41	700
10-Clevelândia	-26.25	-52.21	930	27-Pinhais	-25.25	-49.08	930
11-Fernandes Pinheiro	-25.27	-50.35	893	28-Planalto	-25.42	-53.47	400
12-Francisco Beltrão	-26.05	-53.04	650	29-Ponta Grossa	-25.13	-50.01	880
13-Guarapuava	-25.21	-51.30	1058	30-Quedas do Iguaçu	-25.31	-53.01	513
14-Guaraqueçaba	-25.16	-48.32	40	31-São Miguel Iguaçu	-25.26	-54.22	260
15-Ibiporã	-23.16	-51.01	484	32-Telêmaco Borba	-24.20	-50.37	768
16-Joaquim Távora	-23.30	-49.57	512	33-Umuarama	-23.44	-53.17	480
17-Lapa	-25.47	-49.46	910				

Lat. – Latitude; Long. – Longitude; Alt – Altitude.

2.3. Trend tests

The trend analysis aimed to identify the maintenance, increase or reduction of the ET_{0AC} values in the time series, using the non-parametric Mann-Kendall (MK) test.

The MK test was analyzed from the coefficients τ (tau) and s of Mann-Kendall, both used to identify correlations between the variables. The coefficient τ is defined by the relationship between the score of a real classification of correlation to the maximum possible score. To obtain the score for a data series, the data set should be sorted in ascending order, according to the order of occurrence (chronological), and then the following equation is applied (Equation 4):

$$S = \sum_{j=1}^{j=n-1} \sum_{i=j+1}^{i=n} \text{sgn}(x_i - x_j) \quad (4)$$

where:

S is the classification score (also called Mann-Kendall sum);

x is the value of the data;

i and j are the estimated values of the data sequence;

n is the number of data of the series and

sgn is a function that establishes values of -1, 0 and 1, when $(x - x_j)$ is negative, zero or positive, respectively.

According to Equation 5, the maximum value of S is:

$$S_{\max} = \frac{1}{2} n (n - 1) \quad (5)$$

Thus, Kendall tau (τ) is calculated as (Equation 6).

$$\tau = \frac{S}{S_{\max}} \quad (6)$$

A positive value of s or τ indicates an upward trend, and a negative value indicates a downward trend. However, the probability associated with s or τ and sample size (n) must be calculated to quantify the statistical significance of the trend. Kendall and Gibbons (1990) introduced a normal approach test that can be applied to datasets of more than ten values, with variance s (σ^2) (Equations 7 and 8).

$$\sigma^2 = \frac{1}{18} n (n - 1)(2n + 5) - CF_R \quad (7)$$

$$CF_R = \frac{1}{18} \sum_{k=1}^g m_k (m_k - 1)(2m_k + 5) \quad (8)$$

where:

CF_R is a correction factor for repetition, to correct the effect of data groups (when some of the data values appear more than once in the dataset, this set of values is called linked group);

g is the number of linked groups;

k is a counter; m is the number of data values in each linked group.

Then, the normal distribution parameter (called statistics of Mann-Kendall, Z) was calculated by Equation 9.

$$Z = \begin{cases} \frac{1}{\sigma} (s - 1) & \text{se } S > 0 \\ 0 & \text{se } S = 0 \\ \frac{1}{\sigma} (s + 1) & \text{se } S < 0 \end{cases} \quad (9)$$

The last step was to find the minimum level of probability in which the Z parameter is significant, using statistical tables (two-tailed) or according to the equation (Equation 10) described by Abramowitz and Stegun (1972).

$$\alpha_{\min} = \left(b_0 e^{-0.5Z^2} \right) \sum_{q=1}^{q=5} b_q \cdot (1 + b_6 \text{ABS}(Z))^{-q} \quad (10)$$

where:

$\alpha_{\min}$ is the minimum level of significance;

q is the number of values;

b_x are the constants ($b_0 = 0.3989$,

$b_1 = 0.3194$,

$b_2 = -0.3566$,

$b_3 = 1.7814$,

$b_4 = -1.8213$,

$b_5 = 1.3303$,

$b_6 = 0.2316$); and

ABS(Z) is a function for the absolute value of Z.

The Kendall's tau (τ) is significant at significance level of 5% ($p < 0.05$) when $\alpha_{\min}$ is lower than a specified value alpha.

The slope of the trend of the data series was calculated according to the method described by Sen (1968). The Sen test must be carried out observing various rules and conditions, such as time series equally spaced, i.e., equal intervals between the data points. However, missing data can be considered in this method. The data must be sorted in ascending order according to the time and then applying (chronological) Equation 11 to calculate the Sen slope estimator (Q) as the median of members of the array of Sen.

$$Q = \text{Median} \left\{ \left[\frac{x_i - x_j}{i - j} \right] \begin{matrix} j=1 & \dots & j=n-1 \\ i=j+1 & \dots & i=n \end{matrix} \right\} \quad (11)$$

The Q signal denotes the trend direction, while its value denotes how steep the trend is. Equation 7 was used to determine if the average slope was statistically different from zero, obtaining the confidence interval of Q to a certain level of probability. The area (Z) under the

two-tailed normal distribution curve was calculated by $(1 - \frac{\alpha}{2})$, in which $\alpha = 1 - \text{confidence level}$, i.e. for a 95% confidence level, Z must be evaluated at 0.975, therefore, $Z = 1.96$. After that, the C_α parameter was calculated from Equation 12.

$$C_\alpha = Z_{1-\alpha/2} \sqrt{\sigma^2} \quad (12)$$

2.4. Geostatistics

With the annual mean values of the variables air temperature, vapor pressure deficit, precipitation and accumulated ET_0 , a geostatistical analysis of these variables was carried out, aiming to regionalize them to the study area. The variables were analyzed under the geostatistical models approach (Diggle and Ribeiro Junior, 2007). In this way, the parameters of the model were adjusted by the maximum likelihood method. Different trend models were tested, defined by linear and quadratic relations between the covariates X, Y and elevation at the locations of the meteorological stations. Therefore, the best spatial trend withdrawal model was chosen, and five models of candidate covariance functions were tested: exponential; Gaussian; spherical; circular and matern, with a softness parameter of 1.5 and 2.5. After choosing the model and estimating its parameters, ordinary kriging was used to interpolate the studied variables. The choice of the best model was based on the Akaike Information Criterion (AIC), so the tested distributions that presented the best performance (lower AIC value) were used. The Gaussian model was used to estimate the mean annual temperature. For the variables of vapor pressure, precipitation and ET_0 , the exponential model was used.

2.5. Data analysis

The precipitation data, estimates of the ET_0 series, goodness of fit test and other statistical calculations were performed using the software XLSTAT-2011.3.02. The software R Statistical 3.1.2® (R CORE TEAM, 2016) was used for the geostatistical (geoR, MASS, rgdal and raster packages) and graphical (RcolorBrewer, maptools and SDMTTools packages) analysis.

3. RESULTS AND DISCUSSION

3.1. Regionalization of the ET_0 in the State of Paraná

The spatial distribution of the annual reference evapotranspiration (average of 31 years) (Figure 2A) denotes the combined effect of all the climatological factors that determine this variable.

The average values of ET_{0AC} varied from 578.6 to 1231.9 mm yr⁻¹, denoting a high spatial variability. The lowest ET_{0AC} was found in Guarapuava, which is located in the south-central region of the state, at an altitude over 1000 meters, probably due to this region's milder temperatures. The group with the lowest ET_{0AC} also includes Morretes, Antonina and Pinhais. The lower ET_{0AC} values were related to high altitudes or proximity to the coast of the regions, where the maritime is most pronounced (Figure 1 and Table 1).

The region with the highest evapotranspirometric demand is located in the northern portion of the state (Bandeirantes, Paranavaí, Umuarama and Ibiporã), with ET_{0AC} values of about 1200 mm yr⁻¹. The counties that integrate this region have highest air temperatures and vapor pressure deficit and smaller rainfall accumulated (Figures 2B, 2C and 2D); these conditions justify the magnitude of evapotranspiration in these regions.

According to Xu et al. (2006), this information when regionalized is valuable in planning the use of water resources, considering the importance of evapotranspiration as the driving force of the hydrological cycle. Similarly, Hess et al. (2016) warn that managers and others interested in water use should carefully consider the implications of ET_0 spatial variability, always associating the demand for this resource with its forecast supply.

Figure 2. Spatial variability of the variables: reference evapotranspiration, mm yr^{-1} (2A); average annual temperature, $^{\circ}\text{C}$ (2B); average annual vapor pressure deficit, kPa (2C) and accumulated annual rainfall, mm (2D) in the state of Paraná (annual average obtained from the period 1980 -2010).

3.2. ET_0 trend analysis in Paraná

The annual and daily mean values of ET_0 of each location and the statistical results of the Mann-Kendall and Sen tests for temporal trend analysis of this variable (Table 2) showed that only 4 of the 33 locations showed significant upward trend ($p < 0.05$) of ET_0 values. These locations were in the eastern (Antonina, Pinhais), south (Cascavel) and north-central (Mauá da Serra) regions of the state. The $\text{ET}_{0\text{AC}}$ increase rates (Sen test) ranged from 2.53 (Pinhais) to 7.02 mm yr^{-1} (Mauá da Serra).

The factors affecting the ET_0 upward trend for these locations are not clear, mainly due to the different characteristics of these regions, such as altitude, industrialization level, continentality and maritime. However, Tabari and Talaee (2001a) studied air temperature trends in western Iran and reported increases in the minimum temperature values as the probable cause of increase in evapotranspiration. In fact, significant increases of minimum temperature were found in Cascavel ($p\text{-value} = 0.03$), Mauá da Serra ($p\text{-value} = 0.01$) and Pinhais ($p\text{-value} = 0.01$).

Overall, 70% of the locations studied presented an ET_0 upward trend (positive). This result indicates that the climate variability is affecting the state of Paraná, increasing its

evapotranspiration demand with time; however, the analysis of larger historical data is necessary to statistically confirm this trend.

Cambará, Francisco Beltrão, Guaraqueçaba, Ibitiporã, Lapa, Morretes, Nova Cantu, Paranaíba, Ponta Grossa and Umuarama presented an ET_0 downward trend, although none of them had statistically significant ($p < 0.05$) tau coefficient (τ). The ET_0 analyzes by the Sen coefficient presented weaker downward trends compared with upward trends, with reduction rates lower than 2.0 mm yr^{-1} .

ET_0 downward trends found in China (Thomas, 2000), Iran (Tabari, et al., 2011b) and India (Jhajharia et al., 2012) had similar results to those in the present work. According to these authors, the ET_0 reductions were due to significant decreases in wind speed and net radiation, the latter probably due to monsoons, which are common in those regions. Brazil has virtually no monsoons, thus, the reduction of the ET_0 can be attributed to the reduction in wind speed, which, according to Fan and Thomas (2013), is due to changes in the soil surface, thus related to changes of soil coverage and land use and purpose.

Ten locations presented downward ET_0 trends, but only three had no significant ($p < 0.05$) downward trends for wind speed, Ponta Grossa ($p = 0.5$), Francisco Beltrão ($p = 0.13$) and Lapa ($p = 0.07$). These results confirm those found by McVicar et al. (2012), who analyzed 148 studies on wind dynamic around the world and reported that reductions in wind speed have reduced the atmospheric evaporative demand.

The different evapotranspiration demand trends of the State of Paraná were compared and presented positive, negative and neutral variation rates of ET_{0AC} , respectively in Mauá da Serra (7.0 mm yr^{-1}), Paranaíba (-2.0 mm yr^{-1}) and Cerro Azul (0.1 mm yr^{-1}) (Figure 3). Thus, according to these results, e.g., variations of trends, the ET_0 must be regionalized as a routine practice in researches related to water demand of terrestrial ecosystems, especially for agriculture due to the importance of water to crop growth.

Figure 3. Trend for evapotranspiration accumulated reference in the locations of Mauá da Serra, Paranaíba and Cerro Azul for the period 1980-2010 in the state of Paraná.

Table 2. Average annual cumulative evapotranspiration (ET_{0AC}), average daily evapotranspiration (ET_{0D}), average rainfall and statistical coefficients of the Mann-Kendall and Sen test for the state of Paraná in the period 1980-2010.

Locality	Reference evapotranspiration					Rainfall			
	ET _{0AC}	ET _{0D}	CV	K-M (τ)	Sen's Slope	Average rainfall	CV	K-M (τ)	Sen's Slope
	mm yr ⁻¹	mm day ⁻¹	%	Trend	mm yr ⁻¹	mm yr ⁻¹	%	Trend	mm yr ⁻¹
Antonina	659.3	1.8	12.8	0.3*	3.2	2315.8	23.9	-0.3*	-39.5
Apucarana	1062.3	2.9	6.6	0.3 ^{ns}	3.3	1619.1	16.6	-0.2 ^{ns}	-7.6
Bandeirantes	1231.9	3.4	6.8	0.2 ^{ns}	3.3	1442.3	17.5	-0.2 ^{ns}	-9.3
Bela Vista	979.0	2.7	5.4	0.0 ^{ns}	0.7	1527.1	16.9	-0.4*	-18.3
Cambará	1139.7	3.1	6.0	0.0 ^{ns}	-0.4	1407.7	15.8	-0.2 ^{ns}	-5.8
Cândido Abreu	927.9	2.5	7.2	0.18 ^{ns}	1.5	1659.3	17.5	-0.2 ^{ns}	-7.6
Cascavel	1096.4	3.0	7.4	0.3*	4.1	1899.9	19.1	-0.4*	-18.3
Cerro Azul	783.2	2.1	7.7	0.0 ^{ns}	0.1	1475.2	18.5	0.3*	13.0
Cianorte	1120.4	3.1	6.0	0.1 ^{ns}	0.8	1627.1	17.5	-0.2 ^{ns}	-8.6
Clevelândia	937.87	2.6	6.6	0.1 ^{ns}	0.4	2060.0	21.5	0.1 ^{ns}	4.4
Fernandes Pinheiro	703.43	1.9	7.2	0.1 ^{ns}	1.0	1635.9	20.0	-0.1 ^{ns}	-6.0
Francisco Beltrão	905.9	2.5	6.1	-0.2 ^{ns}	-1.6	2067.8	22.9	0.0 ^{ns}	-3.9
Guarapuava	845.2	2.3	7.0	0.2 ^{ns}	1.8	1949.4	18.1	-0.2 ^{ns}	-10.3
Guaraqueçaba	578.6	1.6	7.9	-0.1 ^{ns}	-1.0	2452.7	16.1	0.1 ^{ns}	7.7
Ibiporã	1164.1	3.2	7.1	-0.1 ^{ns}	-1.5	1515.3	18.6	-0.1 ^{ns}	-8.0
Joaquim Távora	1057.8	2.9	5.6	0.0 ^{ns}	0.4	1432.8	15.0	-0.1 ^{ns}	-2.2
Lapa	715.9	2.0	6.4	-0.1 ^{ns}	-1.1	1548.8	18.6	0.1 ^{ns}	6.9
Laranjeiras do Sul	913.9	2.5	7.3	0.2 ^{ns}	2.5	2055.5	17.3	-0.1 ^{ns}	-8.9
Londrina	1102.8	3.0	6.6	0.0 ^{ns}	0.9	1619.6	18.1	-0.1 ^{ns}	-3.6
Mauá da Serra	967.2	2.7	10.5	0.4*	7.0	1642.4	19.9	-0.4*	-17.9
Morretes	597.0	1.6	7.6	-0.2 ^{ns}	-1.7	2018.2	15.5	0.1 ^{ns}	7.4
Nova Cantu	1069.1	2.9	6.7	-0.1 ^{ns}	-1.3	1988.6	14.3	-0.1 ^{ns}	-8.9
Palmas	768.54	2.1	6.3	0.1 ^{ns}	0.6	2110.0	20.4	0.0 ^{ns}	0.9
Palotina	1041.7	2.9	6.0	0.1 ^{ns}	0.7	1662.2	21.2	-0.0 ^{ns}	-3.2
Paranavaí	1187.8	3.3	6.9	-0.2 ^{ns}	-2.0	1487.3	16.8	0.0 ^{ns}	-1.2
Pato Branco	925.64	2.5	5.9	0.1 ^{ns}	0.8	2072.4	23.4	-0.1 ^{ns}	-5.2
Pinhais	667.7	1.8	11.7	0.3*	2.5	1503.0	17.2	0.0 ^{ns}	3.6
Planalto	1066.9	2.9	6.1	0.0 ^{ns}	0.7	1968.0	20.4	-0.1 ^{ns}	-5.1
Ponta Grossa	839.4	2.3	6.4	-0.2 ^{ns}	-2.0	1624.5	20.7	0.0 ^{ns}	0.3
Quedas do Iguaçu	966.0	2.6	7.0	0.2 ^{ns}	2.8	1994.1	18.6	-0.2 ^{ns}	-11.6
São Miguel Iguaçu	1031.4	2.8	5.8	0.2 ^{ns}	2.3	1820.5	16.9	-0.2 ^{ns}	-7.6
Telêmaco Borba	814.6	2.2	5.7	0.1 ^{ns}	1.3	1622.8	14.9	-0.1 ^{ns}	-6.4
Umuarama	1180.5	3.2	6.6	-0.1 ^{ns}	-1.4	1630.9	15.6	0.0 ^{ns}	-0.5

ET_{0AC} – Evapotranspiration accumulated reference; ET_{0D} – Evapotranspiration daily reference; CV – Coefficient of Variation; M-K – Mann-Kendall's test; Sen's Slope – Sen's test.

3.3. Regionalization of the precipitation in Paraná

The spatial variability of the precipitation in the State of Paraná from 1980 to 2010 ranged from 1407.7 mm yr⁻¹ in Cambará (northeast) to 2452.6 mm yr⁻¹ in Guaraqueçaba (north coast) (Figure 2D).

The highest precipitation occurred, in general, in the coastal and south-central regions of the state, with precipitation amounts above 2000 mm yr⁻¹. According to the Koppen classification, these regions have climate type Cfb, which is characterized by the occurrence of abundant and well-distributed rainfall throughout the year. These characteristics may be related to the high altitudes of these regions (Figure 1), which slow air masses and frontal systems that promote rains from the coast (Nascimento Jr. and Sant'Anna Neto, 2015).

The regions with the lowest precipitations were the northwest and northeast, with precipitation amounts lower than 1500 mm yr⁻¹; however, Paraná has a low risk of soil water deficit, although this possibility must be assumed for some annual crops, mainly for those with socio-economic importance in these regions. The central region presented a significant and differentiated precipitation variability compared with the northwest, north, east and northeast regions of the state, with depths of about 1800 mm yr⁻¹.

The Paraná municipalities had high precipitation variability within the year, with amounts ranging from 800 to 3400 mm yr⁻¹ (Figure 4).

Figure 4. Bloxplot of the variability of annual accumulated rainfall, in the period 1980-2010, for the 33 studied municipal districts.

According to Sousa and Nery (2002) the phenomenon El Niño Southern Oscillation (ENSO), which presents anomalies of atmospheric pressure and temperature in the surface of the Equatorial Pacific Ocean, classified as El Niño (positive phase) and La Niña (negative

phase), is one of the main large-scale factors that contribute to changes in atmospheric circulation, which are responsible for the precipitation variability within the year. Effects related to maritime (Atlantic Ocean), continentality (central and western state), relief (southern Geral Sierra and eastern Sea Sierra) and latitude (Tropic of Capricorn in the north) affect the precipitation to a lesser extent (regional level). Thus, to understand how these factors affect the precipitation dynamics of the state is important to identify their effect on activities that are dependent on them.

3.4. Precipitation trend analysis in Paraná

The average values of annual precipitation of each municipality and the statistical results of the Mann-Kendall and Sen tests for temporal trend analysis of this variable (Table 2), similarly to the results for the evapotranspiration, presented significant ($p < 0.05$) trends in five (Bela Vista do Paraíso, Cerro Azul, Antonina, Cascavel and Mauá da Serra) of the 33 locations studied. However, different from the evapotranspiration, the precipitation trend was downward in these locations, except in Cerro Azul, which presented an upward trend.

The results showed temporal trends (significant at 5%); however, 76% of the locations studied (25 municipalities) showed downward precipitation trends. Among the locations with upward trends, Cerro Azul, located in the east of the state, was the only one that had a significant ($p < 0.05$) upward trend.

The variation rates from the Sen test showed decreasing rainfall of up to 39.5 mm yr⁻¹ (Antonina) and increasing rainfall of up to 13.0 mm (Cerro Azul). The municipalities Palmas, Ponta Grossa and Umuarama had the lowest increasing/decreasing rates of annual precipitation, with amounts lower than 1 mm.

The results found in this study differ from those found by Minuzzi and Caramori (2011), who verified a trend of precipitation increase in the state of Paraná when they analyzed data from 21 hydrological stations. However, more recent research by Silva et al. (2015) corroborate the results identified in this study, since these authors verified trends of reduction in the annual rainfall in Paraná, mainly in the central and northern regions of the Paraná state, with increasing rainfall behavior only in the coast and southwest of the state.

Finally, we verify that the variables evapotranspiration and precipitation did not show statistically significant trends ($p < 0.05$) in most of the stations analyzed in the state of Paraná. For municipalities where significant trends have been identified, these are located in distinct mesoregions of the territory of Paraná, and there is no evidence of specific regional behavior. However, when the analysis is restricted only to these municipalities, it can be observed that the behavior for the two variables is antagonistic, as can be observed in Figure 5, where the municipalities of Mauá da Serra and Antonina show increases in the annual values of evapotranspiration and decreases for accumulated precipitation. As reported by Collischonn and Tucci (2014) in a study that involved monthly relations between these two variables, this behavior is not uncommon, considering that a higher frequency of precipitation events tends to increase the relative humidity of the air, which in turn, would promote a reduction in the evapotranspirometric demand of the atmosphere.

Thus, despite the fact that significant trends were found in only 15% of the municipalities, the results indicated changes in the evapotranspiration and precipitation patterns, which can cause direct impacts on the agriculture of Paraná to a greater or lesser extent, contributing to changes in agricultural zoning.

Figure 5. Averages annual rainfall and reference evapotranspiration for localities of Mauá da Serra and Antonina in the period 1980-2010.

4. CONCLUSIONS

The analysis of the evapotranspiration (ET) demand in the State of Paraná indicated that the ET_0 increases from the coast to the interior of the state, with the highest values in the northeast and northwest regions, reaching 1200 mm yr^{-1} . The temporal results of the ET showed a significant upward trend in 4 of the 33 locations studied, with increases ranging from 2.5 to 7.0 mm yr^{-1} .

Precipitation presented the highest amounts in the coastal and south-central regions and the lowest amounts in the northeast and northwest regions. The precipitation trend analysis indicated a significant downward trend in the precipitation volume of five locations.

The evapotranspiration and precipitation showed, in general, no statistically significant trends in most of the stations analyzed; however, the upward trends for ET and downward trends for precipitation indicate local changes in the State of Paraná.

5. ACKNOWLEDGEMENTS

We would like to thank the funding agency *Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior* (CAPES) for the post-doctoral scholarship of the first author and also the financial support through funding PNPd/CAPES (Agreement UEG/CAPES N. 817164/2015-PROAP). The authors also thank IAPAR and University of São Paulo for the necessary support.

6. REFERENCES

- ABRAMOWITZ, M.; STEGUN, I. A. **Handbook of Mathematical Functions with Formulas, Graphs, and Mathematical Tables**. 10. ed. New York: Wiley, 1972. 1046 p.
- ALLEN, R. G.; PEREIRA, L. S.; RAES, D.; SMITH, M. **Crop evapotranspiration: guidelines for computing crop water requirements**. Rome: FAO, 1998. 297p. (Irrigation and drainage paper, 56).
- COLLISCHONN, B.; TUCCI, C. E. M. Relações regionais entre precipitação e evapotranspiração mensais. **Revista Brasileira de Recursos Hídricos**, v. 19, p. 205-214, 2014.
- COMPANHIA NACIONAL DE ABASTECIMENTO – CONAB. **Séries históricas de área plantada, produtividade e produção, relativas às safras 1976/77 a 2015/16 de grãos. 2001 a 2016 de café. 2005/06 a 2016/17 de cana de açúcar**. 2016. Available in: <http://www.conab.gov.br/conteudos.php?a=1252&t=>. Access in: September 2016.
- DIGGLE, P. J.; RIBEIRO JÚNIOR, P. J. **Model-based geostatistics**. Londres: Springer, 2007. 230p.
- FAN, Z.; THOMAS, A. Spatiotemporal variability of reference evapotranspiration and its contributing climatic factors in Yunman Province. SW China. 1961-2004. **Climate Change**, v. 116, n. 2, p. 309-325, 2013. <http://dx.doi.org/10.1007/s10584-012-0479-4>
- HESS, T.; DACCACHE, A.; DANESHKHAH, A.; KNOX, J. Scale impacts on spatial variability in reference evapotranspiration. **Hydrological Science Journal**, v. 61, n. 3, p. 601-609, 2016. <http://dx.doi.org/10.1080/02626667.2015.1083105>.
- JERSZURKI, D.; SOUZA, J. L. M.; EVANGELISTA, A. W. P. Probabilidade e variação temporal da evapotranspiração de referência na região de Telêmaco Borba – PR. **Revista Brasileira de Biometria**, v. 33, n. 2, p. 118-129, 2015.
- JHAJHARIA, D.; DINPASHOH, Y.; KAHYA, E.; SINGH, V. P.; FAKHERI-FARD, A. Trends in reference evapotranspiration in the humid region of northeast India. **Hydrological Processes**, v. 26, n. 3, p. 421-435, 2012. <http://dx.doi.org/10.1002/hyp.8140>
- KENDALL, M.; GIBBONS, J. D. **Rank Correlation Methods**. 5. ed. New York: A Charles Griffin Book, 1990. 272p.
- KHALIL, A. A.; ESSA, Y. H.; ABDEL-WAHAB, M. M. Evapotranspiration mapping over Egypt using MODIS/Terra satellite data. **International Journal of Advanced Research**, v. 15, n. 12, p. 512-522, 2015.
- LI, Z. L.; TANG, R.; WAN, Z.; BY, Y.; ZHOU, C.; TANG, B.; YAN, G.; ZHANG, X. A review of current methodologies for regional evapotranspiration estimation from remotely sensed data. **Sensor**, v. 9, p. 3801-3853, 2009. <http://dx.doi.org/10.3390/s90503801>.
- MAUSER, W.; SCHADLICH, S. Modelling the spatial distribution of evapotranspiration on different scales using remote sensing data. **Journal of Hydrology**, v. 212-213, p. 250-267, 1998. [http://dx.doi.org/10.1016/S0022-1694\(98\)00228-5](http://dx.doi.org/10.1016/S0022-1694(98)00228-5).

- McVICAR, T. R. et al. Global review and synthesis of trends in observed terrestrial near-surface wind speeds: Implications for evaporation. **Journal of Hydrology**, v. 416-417, p. 182-205, 2012. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhydrol.2011.10.024>
- MINUZZI, R. B.; CARAMORI, P. H.; Variabilidade climática sazonal e anual da chuva e veranicos no estado do Paraná. **Revista Ceres**, v. 58, n. 5, p. 593-602. 2011, <http://dx.doi.org/10.1590/S0034-737X2011000500009>
- NASCIMENTO JÚNIOR, L.; SANT'ANNA NETO, J. L. Contribuição aos estudos da precipitação no estado do Paraná: a oscilação decadal do pacífico – ODP. **Revista Raega**, v. 35, p. 314-343, 2015. <http://dx.doi.org/10.5380/raega.v35i0.42048>
- PEDRON, I. T.; KLOSOWSKI, E. S. Distribuição de frequência de chuvas diárias no Estado do Paraná. **Scientia Agraria Paranaensis**, v. 7, n. 1-2, p. 55-63, 2008. <http://dx.doi.org/10.1818/sap.v0i0.2052>
- R CORE TEAM. **R**: A language and environment for statistical computing. R Foundation for Statistical Computing. Vienna, 2016. Available in: <https://www.R-project.org/>. Access in: September 2016.
- SEN, P. K. Estimates of the regression coefficient based on Kendall's TAU. **Journal of the American Statistical Association**, v. 63, p. 1379-1389, 1968. <http://dx.doi.org/10.2307/2285891>
- SENTELHAS, P. C.; GILLESPIE, T. J.; SANTOS, E. A. Evaluation of FAO Penman–Monteith and alternative methods for estimating reference evapotranspiration with missing data in Southern Ontario. Canada. **Agricultural Water Management**, v. 97, n. 5, p. 635-644, 2010. <http://dx.doi.org/10.1016/j.agwat.2009.12.001>
- SILVA, M. E. S.; GUETTER, A. K. Mudanças climáticas regionais observadas no estado do Paraná. **Revista Terra Livre**, v. 1, n. 20, p. 111-126, 2003.
- SILVA, W. L.; DEREZYNISKY, C.; CHANG, M.; FREITAS, M.; MACHADO, B. J.; TRISTÃO, L.; RUGGERI, J. Tendências observadas em indicadores de extremos climáticos de temperatura e precipitação no estado do Paraná. **Revista Brasileira de Meteorologia**, v. 30, n. 2, p. 181-194, 2015. <http://dx.doi.org/10.1590/0102-778620130622>
- SOUZA, J. L. M.; JERSZURKI, D.; GOMES, S. Precipitação e evapotranspiração de referência prováveis na região de Ponta Grossa – PR. **Irriga**, v. 19, n. 2, p. 279-291, 2014. <http://dx.doi.org/10.15809/irriga.2014v19n2p279>
- SOUSA, P.; NERY, J. T. Análise da variabilidade anual e interanual da precipitação pluviométrica da região de Manuel Ribas. Estado do Paraná. **Acta Scientiarum**, v. 24, n. 6, p. 1707-1713, 2002. <http://dx.doi.org/10.4025/actascitechnol.v24i0.2513>
- TABARI, H.; TALAEI, P. H. Recent trends of mean maximum and minimum air temperatures in the western half of Iran. **Meteorology and Atmospheric Physics**, v. 111, n. 3, p. 121-131, 2011a. <http://dx.doi.org/10.1007/s00703-011-0125-0>
- TABARI, H.; AEINI, A.; TALAEI, P. H.; SOME'E, B. S. Spatial distribution and temporal variation of reference evapotranspiration in arid and semi-arid regions of Iran. **Hydrological Processes**, v. 26, n. 4, p. 500-512, 2011b. <http://dx.doi.org/10.1002/hyp.8146>

- THOMAS, A. Spatial and temporal characteristics of potential evapotranspiration trends over China. **International Journal of Climatology**, v. 20, p. 381-396, 2000. [http://dx.doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-0088\(20000330\)20:4<381::AID-JOC477>3.0.CO;2-K](http://dx.doi.org/10.1002/(SICI)1097-0088(20000330)20:4<381::AID-JOC477>3.0.CO;2-K)
- XAVIER, A. C.; KING, C. W.; SCANLON, B. R. Daily gridded meteorological variables in Brazil (1980-2013). **International Journal of Climatology**, v. 36, n. 6, p. 2644-2659, 2015. <http://dx.doi.org/10.1002/joc.4518>
- XU, C.; GONG, L.; JIANG, T.; CHEN, D.; SINGH, V. P. Analysis of spatial distribution and temporal trend of reference evapotranspiration and pan evaporation in Changjiang (Yangtze River) catchment. **Journal of Hydrology**, v. 327, p. 81-93, 2006. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhydrol.2005.11.029>

Geochemical analyses of water and public health of the Mangueirão and Salso Streams in Caçapava do Sul, RS, Brazil

doi:10.4136/ambi-agua.2006

Received: 16 Sep. 2016; Accepted: 12 Jun. 2017

**Cristiane Heredia Gomes^{*}; Anelise Marlene Schmidt;
Rafael Lima Dessart; Guilherme Pacheco Casa Nova**

Universidade Federal do Pampa (UNIPAMPA), Caçapava do Sul, RS, Brasil

^{*}Corresponding author: e-mail: cristianegomes@unipampa.edu.br,
aneliseschmidt@unipampa.edu.br, rldessart@unipampa.edu.br,
guigoquimica@gmail.com

ABSTRACT

Caçapava do Sul, RS, Brazil produces 80% of the State's rock-dust, and its 1st district is located near four marble quarries. A significant increase in Brazilian mineral extraction has caused serious environmental problems, such as the development and proliferation of diseases directly related to water resources. This study sought to investigate the water composition in the 1st district area. Geochemical investigation revealed waters classified as soft and hard, neutral and alkaline pH. Electric conductivity ranged from 95.7 to 548 $\mu\text{S cm}^{-1}$, and total alkalinity ranged from 57 to 241 mg L^{-1} . Ca and Mg ranged from 6.01 to 54.1 and from 4.6 to 32.75, respectively. All measured values met the potability standards for human consumption established by Ordinance Nos. 2914 (2011), 36-GM/1990, and 1469/2000.

Keywords: environmental, mining, water.

Composição geoquímica da água e saúde pública dos arroios Mangueirão e Salso em Caçapava do Sul, RS, Brasil

RESUMO

O município de Caçapava do Sul é responsável por 80% da produção de pó de rocha do estado, e seu 1º distrito se localiza no entorno de quatro mineradoras de mármore. O aumento significativo da extração mineral no Brasil implica em sérios problemas ambientais. Um desses fatores é o desenvolvimento e a proliferação de patologias diretamente relacionadas aos recursos hídricos. A proposta desse estudo foi investigar a composição da água na área do 1º distrito. A investigação geoquímica das águas revelou águas classificadas como mole e duras, com pH neutro e alcalino. A condutividade elétrica varia de 95,7 a 548 $\mu\text{S cm}^{-1}$, e a alcalinidade total varia de 57 a 241 mg L^{-1} . Os teores de Ca e Mg variam entre 6,01 a 54,1 e 4,6 a 32,75, respectivamente. Todos os valores medidos atendem os padrões de potabilidade para consumo humano estabelecido pelas Portarias nº 2.914 de 2011 e nº 36/GM de 1990 e nº 1469 de 2000.

Palavras-chave: água, ambiental, mineração.

1. INTRODUCTION

The municipality of Caçapava do Sul is located at the coordinates 30°30'44"S and 53°29'29" W and at an altitude of 444 meters above sea level (Figure 1). It has an area of 3,047.20 km² and its population was estimated in 2010 at 33,650. The study area covers the 1st District of the municipality, situated on the stretch of the river between the Mangueirão and Salso Streams. This region is unique because it suffers from the effects of limestone mining in its surroundings.

Figure 1. Geological map highlighting the study area in Caçapava do Sul, RS-Brazil (CPRM, 2010).

Marble has been quarried in the region since the end of 1918. Currently, the limestone industry totals seven companies with active production, all in the vicinity of urban areas and especially in the vicinity of the 1st district of the municipality. In this work, at least three companies focused on marble mining 24 hours a day.

Water, a universal solvent, is very easily polluted, rendering it unfit for public consumption (Feltre, 2004). This may affect public health through its direct ingestion, food preparation, personal hygiene, agriculture or leisure activities (Fundação Nacional de Saúde, 2006).

In this context, the objective of this study was to investigate water composition by means of the analysis and quantification of earth alkali metals present in samples from two streams at Caçapava do Sul.

1.1. Economic aspects and the physical environment

The city's economy is basically supported by the mining sector, followed by agriculture and livestock. The municipality is responsible for 80% of the cement, lime and chalk production in Rio Grande do Sul (IBGE, 2015), with applications in metallurgy and glass manufacturing. Lime is used on a large-scale for purposes such as for correcting the soil pH in the region's agriculture and elsewhere.

The significant increase of rock extraction in Brazil in recent years has caused serious environmental problems. Effluents containing chemical compounds from industry and agriculture are discharged directly into waterways or they are delivered by natural weathering processes. These processes, especially water, break the chemical bonds of the various constituent minerals from rocks by hydrolysis and leach elements in solution by percolation. The elements thus mix with organic material and are drained by streams such as the Manguairão and Salso.

Limestone is a sedimentary rock which may contain minerals rich in calcium carbonate (CaCO_3), calcite and aragonite type, and dolomite ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$). This rock was formed by diagenesis of carbonate-rich sediments, above 80% on average, which were deposited by chemical precipitation in an aqueous environment (Pomerol et al., 2013).

Among the elements which are common to rocks in the Caçapava do Sul region, we can highlight calcium and magnesium. This region is situated in the eponymous area and is surrounded by granite metamorphic rocks, as well as with volcanic rocks and volcanic sedimentary rocks. The rocks are defined as mineral aggregates (Popp, 2010). Igneous rocks like granites are composed of various minerals of the potassium-rich feldspar type ($\text{KNaAlSi}_3\text{O}_8$), plagioclase feldspar ($\text{(Ca,Na)Al(Al,Si)Si}_2\text{O}_8$), quartz (SiO_2) and micas (biotite and/or muscovite), having as accessory minerals hornblende ($\text{Ca}_2\text{Na(Mg,Fe)}_4\text{(Al,Fe,Ti)AlSi}_8\text{AlO}_{22}(\text{OH},\text{O})_2$), pyroxene ($\text{(Ca,Na)(Mg,Fe,Al,Ti)(Si}_2\text{O}_6$), zircon and apatite. In metamorphic marble-type rocks, there are minerals such as calcite, dolomite and aragonite.

The Manguairão and Salso Streams are included in the regional Arapuá River microbasin. They cut through the urban area of Caçapava do Sul east and south, respectively. The confluence of both supplies the Irapuá Stream and eastwards this flows into Irapuá Stream. The watershed has an area of approximately 120 km², the main water resource being the namesake creek. In the study region, this microbasin is composed of a geological substrate consisting of metamorphosed sedimentary rocks of the Passo Feio Complex and granitic rocks of the Caçapava do Sul Granitic Suite (Figure 1).

The Passo Feio Complex is composed of sequences of pelitic rocks, amphibolites, metavolcaniclastic rocks, metavolcanics, marbles, calcissilicatic rocks, quartzite, schist and metamorphosed feldspathic quartz rocks (Ribeiro et al., 1966; Bitencourt, 1983).

The metamorphic events (M1 and M2) affecting the region range from greenschist facies to amphibolite facies, with an increase of metamorphic grade towards the granitic intrusions (eg. Caçapava do Sul Granite) suggested by Bitencourt (1983) as the staurolite zone, M1, which is associated with low pressure and retrograding at M2, with a lower temperature than the M1 event. At the same time, three deformational events are described by the same author: D1 and D2 that were concomitant to metamorphic events and D3, which was responsible for the uplift and generation of an antiform structure whose core is occupied by Caçapava do Sul granite.

The Granite of Caçapava do Sul is part of the suite of the same name which is described by Bitencourt (1983) and consists of two intrusive bodies, of which the largest measures

250 km² on the main axis, generally formed by syenogranites granodiorites, predominantly monzogranites and rare occurrences of tonalite. The edges of the bodies show mylonite defined by strong stretching of quartz and feldspar minerals besides placcode and prismatic alignment. Their nuclei are characterized by intense fracturing, with common normal faults in the NW-SE direction, with subvertical plans and steering failures N-NE with lateral displacements.

The work carried out on soil classification in the region is still at an early stage. Data already obtained show a clear association between the main types of soils and Geological Units. It is noteworthy that the lithology present in the study area is predominantly rich in magnesium marbles, and subordinate calcium.

2. MATERIALS AND METHODS

Polyethylene bottles were used to collect the water samples. These bottles were previously decontaminated with 10% nitric acid for 48 hours and then washed with distilled water and placed to dry in an incubator (25°C). Eighteen water samples were collected in the summer of 2016, (Figure 2), eight along the Salso Stream (Samples A2, A3, A8, A9, A10, A12, A13 and A14), five along Mangueirão Stream (Samples A1, A4, A5, A6 and A7), four artesian wells (Samples A11, A15, A16 and A17) and public distribution (A18). The sampling site was strategically selected due to the concentration of mining companies (Figure 2) and to reflect the condition of the environment in terms of mineral salts. All samples were preserved and analyzed within seven days from the date of collection according to specific criteria by standard ABNT (1987) and FUNASA (2006). The analyses were performed at the Chemical Laboratory of Universidade Federal do Pampa – UNIPAMPA.

Immediately after the samples were collected, the pH was checked by using a pH meter at the laboratory (Equation 1). Samples' conductivities were measured by a GEHAKA CG1800 apparatus, and proper conductivity was reported in microsiemens (S cm⁻¹).

$$pH = -\log[H^+] \quad (1)$$

where:

[H⁺] concentration of H⁺ in mol L⁻¹.

In order to determine total hardness of the samples, EDTA is used as titrant and eriochrome-T as indicator (ABNT, 1992; Brasil, 1990; 2012). Reagent blank titration is done at the same time using distilled/de-ionized water.

Equation 2 shows the calculation for the determination of total hardness.

$$\frac{mg}{L} \times CaCO_3 = \frac{(V_1 - V_b) \times f \times 0.01 \times 100.000}{V_a} \quad (2)$$

where:

V₁ = Volume (ml) EDTA-Na spent solution in the titration sample;

V_b = Volume (ml) EDTA-Na spent solution in the titration of the blank test;

f_c = volume correction factor of EDTA-Na solution; and

V_a = Volume (ml) of the sample.

Figure 2. Location map of sampling points of the Mangueirão and Salso Streams in the municipality of Caçapava do Sul, RS-Brazil (scale 1:250.000). X = mining companies.

Calcium analysis was performed using the same titrant and murexide indicator (Equation 3).

$$\frac{mgCa}{L} = \frac{(V_2 - V_b) \times fc \times 0.01 \times 40.08 \times 1000}{V_a} \quad (3)$$

where:

V_2 = Volume (ml) of EDTA-Na spent solution in the titration sample;

V_b = Volume (ml) of EDTA-Na solution spent in the white titration;

fc = volume correction factor of EDTA-Na solution; and

V_a = Volume (ml) of the sample.

The magnesium concentration was determined by the difference between the volumes of EDTA-Na spent in the titration of calcium hardness, as shown in Equation 4.

$$\frac{mg}{L} = \frac{(V_1 - V_2) \times fc \times 0.01 \times 24.31 \times 1000}{V_a} \quad (4)$$

where:

V_1 = Volume (ml) of EDTA-Na solution spent in determining the total hardness;

V_2 = Volume (ml) of EDTA-Na spent solution in the determination of calcium;

fc = volume correction factor of EDTA-Na solution; and

V_a = Volume (ml) of the sample.

Total alkalinity (Equation 5) was determined by titration using sulfuric acid 0.01 mol L⁻¹ as titrant and methyl red/bromocresol green mixed indicator (APHA, 2005, Brasil, 1990; 2012).

$$\frac{mg}{L} \times CaCO_3 = \frac{(V_{H_2SO_4} \times N_{H_2SO_4} \times 50.000)}{V_a} \quad (5)$$

where:

$V_{H_2SO_4}$ = Volume (ml) of spent sulfuric acid for the titration of the sample;

$N_{H_2SO_4}$ = Normality of the sulfuric acid used; and

V_a = Volume (ml) of the sample.

3. RESULTS AND DISCUSSION

The physico-chemical characteristics of the water and stream sediments are a reflection of the means by which they are percolated. Aside from the lithologic aspects, the existing amount of dissolved salts reflects the variation of geochemical behavior as a whole. Thus, a close relationship is expected between the composition of the water and the rocks surrounding the investigated area.

The results shown in Table 1 correspond to the analysis for the determination of total hardness, the hardness rating, pH, use and purpose, conductivity, total alkalinity, calcium and magnesium.

The hardness levels were determined to verify potability restrictions and possible human use. It is known that hardness is one of the natural characteristics of the water which indicates the total concentration of earthy alkaline ions in water. This property can be quantified when the water comes in contact with limestone and dolomite rock, in which calcium and magnesium salts are dissolved. These salts are aggregated excessively to the composition of water as bicarbonates (HCO³⁻), nitrate (NO₃), chlorides (Cl) and sulfate (SO₄).

Figure 3 shows the classification of water as to its hardness in accordance with Sawyer et al. (2000). This classification depends upon the amount of deposited calcium and magnesium and/or solution in water and soil due to temperature and pressure changes.

The results of total hardness analyses indicate that the samplings of the Mangueirão Stream (A1, A4, A5 and A6), the Salso Stream (A2, A3, A8, A9, A10, A12, A13 and A14), the pool (A11 and A16) and the public water supply (A18) present hardness less than 75 mg L⁻¹ CaCO₃, indicating soft waters, totaling 66% of all sampling sites (Table 1). Samples of the A7 point (Mangueirão Stream) and of A15 (pool) have a hardness between 75 and 150 mg L⁻¹ CaCO₃, classified as moderately hard water (Figure 4A). This represents 27% of the samples. Only one point of collection, A17 (well), presented hardness between 150 and 300 mg L⁻¹ CaCO₃, making up 5.5% of the total collection points classified as hard water. The data presented corroborate the hardness ratings for urban and rural waters of Brazil and

Rio Grande do Sul (Rosa et al., 2015; Barroso et al., 2015; Schmidt et al., 2015; Constantin et al., 2014; Abdalla et al., 2010; Conceição et al., 2007).

The hardness can be further classified as “temporary”, also called “carbonate hardness” and “permanent” hardness not called “carbonate” (Pereira et al., 2010). The first one indicates the amount of calcium and magnesium that combines with bicarbonates and carbonates. The heat of bicarbonates decomposes into carbon dioxide, water and insoluble carbonates that are precipitated. The second aspect considered is the difference between total hardness measured and carbonate hardness. It reflects the presence of sulfates, chlorides and nitrates of calcium and magnesium.

Table 1. Results obtained in tests for the determination of total hardness, the hardness rating, pH, use/purpose, conductivity, total alkalinity, calcium, magnesium.

Samples	Total Hardness (mg.L ⁻¹ CaCO ₃)	Classification of hardness	pH	Use/ purpose	Conductivity (μS.cm ⁻¹)	Total alkalinity (mg.L ⁻¹)	Calcium (mg.L ⁻¹)	Magnesium (mg.L ⁻¹)
A1	40	Soft	7.98	Stream	147.4	57	13.22	8.01
A2	40	Soft	8.0	Stream	147.4	57	13.62	8.25
A3	36	Soft	8.05	Stream	147.4	57	12.42	7.52
A4	44	Soft	10	Stream	230	76	11.62	7.03
A5	48	Soft	10	Stream	111.1	50	10.82	6.55
A6	40	Soft	7.8	Stream	114.2	62	11.22	6.79
A7	92	Medium hard	7.0	Stream	294	108	14.82	8.97
A8	52	Soft	7.0	Stream	112.6	56	7.61	4.6
A9	46	Soft	7.0	Stream	147.4	57	13.22	8.01
A10	54	Soft	7.0	Stream	147.4	57	13.62	8.25
A11	24	Soft	7.0	Pool	149.6	60	12.42	7.53
A12	58	Soft	7.0	Stream	101.6	46	8.01	4.84
A13	48	Soft	7.0	Stream	95.7	60	7.61	4.6
A14	48	Soft	7.0	Stream	98.6	53	7.81	4.6
A15	90	Medium hard	6.0	Pool	191.9	102	22.04	13.34
A16	32	Soft	6.0	Pool	548	241	6.01	3.63
A17	242	Hard	6.0	Pool	523	228	54.1	32.75
A18	44	Soft	7.0	Tap water	149.8	44	10.82	3.89

3.1. Calcium and magnesium

The calcium ion (Ca⁺²) levels range from a minimum of 6.01 mg L⁻¹ at the A16 collection point to a maximum of 54.1 mg L⁻¹ at the A17 collection point. In the Mangueirão Stream, values ranged from 10.82 to 14.82 mg L⁻¹. In the Salso Stream, the concentrations were lower, between 7.61 and 13.62 mg L⁻¹. The same phenomenon was observed for levels of magnesium ions, the concentrations of which in Mangueirão Stream ranged from 6.55 to 8.97 mg L⁻¹ and the collection points of the Salso Stream ranged from 4.6 to 8.25 mg L⁻¹. Again, in the wells, magnesium content ranged from a minimum of 3.63 mg L⁻¹ to a maximum of 32.75 mg L⁻¹.

The highest levels of calcium and magnesium in the water wells that supply the local population when compared to other collection points reflect the geochemical signature of the marbles found there. When comparing these results with those found by Silva and Silva

(2007), where the results showed 1.07 mg L^{-1} calcium and magnesium 0.67 mg L^{-1} , it is clear that the calcium and magnesium content were 11 and 10 times higher, respectively.

According to Brasil (2012), the maximum total hardness in drinking water is $500 \text{ mg L}^{-1} \text{ CaCO}_3$. However, above 150 mg L^{-1} values are already visible, with a laxative effect and unpleasant taste (CETESB, 2015).

Figure 3. Relationship of calcium and magnesium (mg L^{-1}) with the Total Hardness (mg L^{-1}). Classification of water as to its hardness in accordance with Sawyer et al. (2000). Red squares correspond with calcium and blue diamonds with magnesium.

As shown in Figure 3, we observed a positive correlation between the recorded hardness and calcium ions (squares) and magnesium (diamond) of the samples. This suggests that the hardness of these waters probably has a direct bearing on the composition of the Passo Feio Complex rock-types, with significant marble beds. The equations show that the coefficient for total hardness in calcium and magnesium is 1.5381 and 0.7113 mg.L^{-1} . The most significant correlation was found between total hardness and calcium ions ($r = 89\%$; Figure 3); but the correlation obtained between total hardness and magnesium ions was $r = 88\%$. This confirms that the hardness in the waters of the Mangueirão and Salso Streams and the wells of the 1st District of Caçapava do Sul is mainly due to calcium bicarbonate and dissolution of minerals originating in the dissolution of magnesium-rich minerals from nearby lithologies. Thus, calcite dissolution during the fluid/rock interaction process is responsible for the presence of calcium bicarbonate in surface waters.

According to the classification by Sawyer et al. (2000), all of the collection points of the Salso Stream and public distribution may be classified as soft waters (Figure 3). The well collection points correspond to moderately hard waters. The collection points of the Mangueirão Stream are shown to be heterogeneous, of which four samples (A1, A4, A5, A6) are classified as soft water and A7 corresponds to hard water (Figure 3).

3.2. pH

The pH of the samples at 25°C ranged from 6.0 to 10. The pH at collection points A7, A8, A9, A10, A11, A12, A13, A14 and A18 was equal to 7.0, indicating neutral water. At

points A15, A16 and A17, pH values close to 6 were obtained indicating acidic waters. pH values above 7 at collection points A1, A2, A3, A4, A5 and A6 indicate alkaline waters. Collection points A4 and A5 (Mangueirão Stream), where the pH obtained was equal to 10.0 (Figure 4B), are very alkaline waters. This may be due to carbonate dissolution from the nearby limestone extraction area collection and to the increased concentration of carbonates in the low-rainfall months when the samples were collected.

3.3. Electrical conductivity

Electrical conductivity is a measure of the ability of an aqueous solution to conduct an electric current due to the presence of ions. This property varies with the total concentration of ionized substances dissolved in the water, the temperature, ion mobility, ion valence and the actual and relative concentration of each ion. The higher the amount of dissolved ions the greater the electrical conductivity of the water. Electrical conductivity is an indirect measure of pollutant concentration. Levels above $100 \mu\text{S cm}^{-1}$ indicate impacted environments, but do not indicate relative amounts of the various components. High values may indicate corrosive water features (CETESB, 2015).

The conductivity results of collection points studied varied from 95.7 to $548 \mu\text{S cm}^{-1}$ (Figure 4C). In the Mangueirão Stream, the electrical conductivity values ranged from 111.1 to $2.94 \mu\text{S cm}^{-1}$. The lowest values were obtained for the Salso Stream water, ranging from 95.7 to $147.4 \mu\text{S cm}^{-1}$. The waters where the highest electrical conductivity values were obtained coincided with the sampling points in the pool. These values ranged from 149.6 to $548 \mu\text{S cm}^{-1}$. Thus, these points may be more greatly impacted by the mining activity or perhaps this is a result of the predominant soil in the area, which contains a great number of minerals. Both calcium and magnesium have great mobility and are easily leached, and it is possible that their presence may lead to high conductivity at these points.

The graph in Figure 4 shows that higher conductivity values are obtained at collection points A16 and A17, followed by collection point A7 in the Mangueirão Stream. These collection points are located near the mining area. The correlation of the other collection points means that Mangueirão Stream had a higher conductivity than the collection points of the Salso Stream.

3.4. Alkalinity

Three assumptions can be made based on total alkalinity, which is the water buffering capacity or components of an effluent: i) hydroxide and bicarbonate alkalinities; ii) hydroxide alkalinity; iii) carbonate alkalinity. In the samples analyzed, the results indicate bicarbonate alkalinity, which coincides with the total alkalinity.

The total alkalinity varied from 44 to 241 mg L^{-1} (Figure 4D). Of the 18 collected samples, 14 had total alkalinity values of less than 76 mg L^{-1} . The samples of collection points A7 and A15 indicated total alkalinity values between 102 and 108 mg L^{-1} , while in two other samples (A16 and A17) the maximum total alkalinity values were 228 and 241 mg L^{-1} , respectively.

Alkalinity is not a potential risk to public health. However, high values are associated directly with the chemical weathering processes (partial or total hydrolysis) and can also result in unpleasant-tasting waters. The alkalinity is associated with hardness, being responsible for the precipitation of carbonates. It is noteworthy that there was a significant increase in the samples from the wells and from Mangueirão Stream, possibly due to excess carbonates dissolved in water by passing through the soil, as discussed previously. In a limestone-rich soil, the carbon dioxide dissolved in the water can solubilize it, turning it into bicarbonate.

Marbles actively participate in the equilibrium reactions after the dissolution of dolomite ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$) and calcite (CaCO_3) incorporates bicarbonate ions in the system. These two minerals are the main sources of calcium and biotite, amphibole and pyroxene are the sources of magnesium. These, mainly observed in the granites in the region, have a greater stability compared to chemical-weathering behavior. At any rate, the dissolution of these minerals occurs best in chemical reactions at pH around 7.

Figure 4. A) Conductivity (S cm^{-1}), B) Total Alkalinity (mg L^{-1}), C) Total Hardness (mg L^{-1}) and D) in relation to pH sampling points showing that pit samples presented higher conductivity, total alkalinity and total hardness than the other water samples. Two samples from Mangueirão Stream show pH values close to 10. The other water samples analyzed show pH values between 6 and 8. The Mangueirão Stream samples presented the highest values in terms of conductivity, total alkalinity and total hardness.

Soils may have an important effect on the pH of the surface water, especially in mining areas. The particles' percolation probably increases the particulate material in suspension, thus contributing to an increase in the pH, turning the water alkaline.

At collection point A17, some of the highest values were found in terms of total hardness (242 mg L^{-1}), amount of calcium (54.1 mg L^{-1}) and magnesium (32.75 mg L^{-1}). At this point, too, water was classified as hard, and average conductivity was $523 \mu\text{S cm}^{-1}$. Moreover, the Mangueirão Stream shows a negative correlation between pH and the concentration of calcium ions ($r^2 = 0.2777$), magnesium ($r^2 = 0.2778$) and bicarbonate anion ($r^2 = 0.2737$). In the samples from the well for the same parameters, a negative correlation was also observed between pH with the concentration of calcium ions ($r^2 = 0.123$), magnesium ($r^2 = 0.122$) and bicarbonate anion ($r^2 = 0.519$). This finding possibly suggests an influence of the concentration of calcium and magnesium with the variation of pH, where pH plus acids tend to concentrate higher amounts of bicarbonates and, in this case, reflect the environment with less chemical mobility (pools samples).

Mining and drought periods favored the increase in particulate matter in the study area. This means an increase in medical diagnoses of vomiting, diarrhea and breathing problems in the local population. Moreover, water hardness causes fouling in showers, distillers and other hot-water systems. These factors are reported daily by local residents and highlight the “heavy”, salty taste of water. The salty taste of the water is probably associated with other ions as well as calcium and magnesium salts, such as sodium, potassium, bicarbonate, chloride and sulphate (Esteves, 1998).

Table 2 shows strong positive correlations between total alkalinity and conductivity; total hardness, calcium and magnesium; calcium and magnesium. Much weaker positive correlations are apparent between conductivity, total hardness, calcium and magnesium; total hardness and total alkalinity; total alkalinity, calcium and magnesium. Conductivity, total hardness, total alkalinity and pH are weakly negatively correlated.

Table 2. Spearman Correlation Matrix.

	Conductivity	Total Hardness	Total Alkalinity	Calcium	Magnesium
Conductivity					
Total Hardness	0.581				
Total alkalinity	0.977	0.600			
Calcium	0.555	0.944	0.559		
Magnesium	0.556	0.940	0.568	0.995	
pH	-0.391	-0.372	-0.473	-0.299	-0.289

Comparing the results obtained in this study with those of Schmidt et al. (2015), the following results were obtained: waters classified as hard water; alkalinity values ranging from 75 to 152 mg L⁻¹; conductivity between 185 and 455 µS cm⁻¹. It is clear that the dissolution/precipitation processes of calcium and magnesium carbonates affect areas in the vicinity of mining. Very close values were detected in the study area. However, more detailed studies are needed focusing on the geochemistry of local waters.

4. CONCLUSIONS

The test results of water samples collected in the 1st District of Caçapava do Sul - RS, near the limestone mining areas, showed hardness ranging from soft water to hard water, meeting potability standards for human consumption established by Brasil (2012). The pH values for the same samples ranged from 6 to 8 in accordance with the standards established by Brasil (1990) and Brasil (2012). An unexpected result of this study was that the pH values close to 10 detected for both streams are considered outside the standards for human consumption.

Samples were compared using traditional geochemical plotting tools (diagrams) and multivariate statistical methods. These analyses indicate a commonality in chemical signatures between the Manguirão and Salso Streams. The waters where the highest electrical conductivity values were obtained coincided with the sampling points in the pool. The most discriminating variables were total alkalinity and conductivity; total hardness, calcium and magnesium; calcium and magnesium. Conductivity, total hardness, calcium and magnesium; total hardness and total alkalinity; total alkalinity, calcium and magnesium was less discriminating given variable and intermediary concentrations in the area. Conductivity, total hardness, total alkalinity and pH are weakly negatively correlated.

The total hardness values indicate a temporary hardness in the area where the calcium and magnesium concentrations are associated with carbonates and/or bicarbonates. The variations in the chemical signatures are interpreted as being derived from the interaction with the lithology.

The results show that the environmental impact is related to pH changes in the study area and point to the need for further studies to better characterize the possible sources responsible for the brackish nature of the local waters and an association with cases of respiratory and other diseases.

5. ACKNOWLEDGEMENTS

The data presented in this study were obtained under Project Alkaline. Earth metals and other metals were analyzed in the water, soil and atmosphere of the Caçapava do Sul Region (Sippee No. 03.009.14). We also acknowledge the financial support provided in Programa de Introdução à Pesquisa (UNIPAMPA).

6. REFERENCES

- ABDALLA, K. V. P.; CAVALCANTE, P. R. S.; NETO, J. P. C.; BARBIERI, R.; NETO, M. C. M. Avaliação da dureza e das concentrações de cálcio e magnésio em águas subterrâneas da zona urbana e rural do município de Rosário – MA. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ÁGUAS SUBTERRÂNEAS, 16., 2010, São Luís. **Proceedings...** São Luis: SBAS, 2010.
- AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION. **Standard methods for the examination of water and wastewater**. Washington, 2005.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS E TÉCNICAS – ABNT. **NBR 9898**: Preservação e técnicas de amostragem de efluentes líquidos e corpos receptores. Rio de Janeiro, 1987.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS E TÉCNICAS – ABNT. **NBR 12621**: Águas – Determinação da dureza total – Método titulométrico do EDTA-Na. Rio de Janeiro, 1992.
- BARROSO, I.; OLIVEIRA, J. G. DE; GOMES, C. H.; DESSART, R. L. Geoquímica preliminar de águas superficiais do município de Caçapava do Sul, RS–Brasil. In: CONGRESSO DA ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE ESTUDOS DO QUATERNÁRIO, 15., 18-23 Out. 2015, Tramandaí. **Proceedings...** Tramandaí: ABEQUA, 2015. 1 CD-ROM.
- BITENCOURT, M. F. Metamorfitos da região de Caçapava do Sul, RS – Geologia e Relações com o Corpo Granítico. In: 1st Simpósio Sul-Brasileiro de Geologia, 1983, Porto Alegre. **Proceedings...** Porto Alegre, 1983.
- BRASIL. Portaria nº 36/GM de 19 de janeiro de 1990. Aprova normas e o padrão de Potabilidade da Água destinada ao consumo humano. **Diário Oficial [da] União** Brasília, DF, 23 jan. 1990.
- BRASIL. Portaria MS nº 2.914, de 12 de dezembro de 2011. Dispõe sobre os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade. **Diário Oficial [da] União**, Brasília, DF, 27 jan. 2012.

- COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL. **Rios e Reservatórios**: variáveis de qualidade das águas. São Paulo, 2015.
- COMPANHIA DE PESQUISA DE RECURSOS MINERAIS. **Mapa Geológico do Rio Grande do Sul**. Rio de Janeiro, 2010. 1 mapa, color. Escala 1:750.000.
- CONCEIÇÃO, F. T.; SARDINHA, D. S.; SOUZA, A. D. G.; BONOTTO, D. M. Hydrochemical Relationships at Meio Stream Watershed, São Paulo, Brazil. **Revista Brasileira de Geociências**, v. 37, n. 2, p. 389-401, 2007.
- CONSTANTIN, A. M.; MUSA, C. I.; GRILLO, H. C. Z.; BARBOSA, L. N.; RIKILS, V. S. S.; OLIVEIRA, E. C. et al. Análise da qualidade da água de quatro pontos do rio Taquari próximos a Barragem/Eclusa de Bom Retiro do Sul, Rio Grande do Sul. **Revista Destaque Acadêmicos**, v. 6, n. 4, p. 48-58, 2014. <http://dx.doi.org/10.22410/issn.2176-3070.v6i4a2014.436>
- ESTEVES, F. A. **Fundamentos de Limnologia**. Rio de Janeiro: Interciência, 1998.
- FELTRE, R. **Química Geral**. São Paulo: Moderna, 2004.
- FUNDAÇÃO NACIONAL DE SAÚDE (Brasil). **Manual prático de análise de água**. 2. ed. rev. Brasília, 2006.
- INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA – IBGE. **Perfil do seu município**: Caçapava do Sul. 2015. Available in: <http://cidades.ibge.gov.br/xtras/perfil.php?codmun=430280>. Access: 10 jul. 2015.
- PEREIRA, H. M.; LEADLEY, P. W.; PROENÇA, V.; ALKEMADE, R.; SCHARLEMANN, J. P. W.; FERNANDEZ-MANJARRES, J. F. Scenarios for global biodiversity in the 21st century. **Science**, v. 330, p. 1496-1501, 2010. <http://dx.doi.org/10.1126/science.1196624>
- POMEROL, C.; LAGABRIELLE, Y.; RENARD, M.; GUILLOT, S. **Princípios de geologia**: técnicas, modelos e teorias. Porto Alegre: Bookman, 2013.
- POPP, J. H. **Geologia geral**. Rio de Janeiro: LTC, 2010.
- RIBEIRO, M.; BOCCHI, P. R.; FIGUEIREDO, F. P. M.; TESSARI, R. I. Geologia da quadrícula de Caçapava do Sul, Rio Grande do Sul, Brasil. **DNPM/DFPM**, v.1, n. 127, 1966.
- ROSA, L.; CAMARGO, S.; GOMES, C. H.; SCHMIDT, A. M. Investigação da Saúde Coletiva através da Geoquímica das Águas do Arroio Passo do Salso na Região de Caçapava do Sul, RS. In: CONGRESSO DE ENGENHARIA AMBIENTAL DO SUL DO BRASIL, 1., 12-13 Nov. 2015, Porto Alegre. **Proceedings...** Porto Alegre: UFRGS, 2015. 1 CD-ROM.
- SAWYER, C. N.; MCCARTY, P. L.; PARKIN, G. F. **Chemistry for environmental engineering**. New Delhi: Tata McGraw-Hill, 2000.
- SCHMIDT, A. M.; GOMES, C. H.; CASANOVA, G. P.; QUINTANILHA, J.; VIEIRA, L. Q.; MATHIAS, A. P. O. Avaliação de Impacto Ambiental de Lavras de Calcário em Caçapava do Sul, RS. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOLOGIA E ENGENHARIA AMBIENTAL, 15., 18-21 Out. 2015, Bento Gonçalves. **Proceedings...** Bento Gonçalves: ABGE, 2015. 1 CD-ROM.

SILVA, M. L.; SILVA, M. S. R. Perfil da qualidade das águas subterrâneas de Manaus. **Holos Environment** v. 7, p. 171-185, 2007. <http://dx.doi.org/10.14295/holos.v7i1.969>

Comparative characterization of humic substances extracted from freshwater and peat of different apparent molecular sizes

doi:10.4136/ambi-agua.2022

Received: 05 Oct. 2016; Accepted: 07 Jul. 2017

**Eliane Sloboda Rigobello^{1*}; Sandro Xavier Campos²;
Eduardo Ribeiro de Azevedo³; Angela Di Bernardo Dantas⁴;
Eny Maria Vieira⁵**

¹Universidade Federal da Integração Latino-Americana (UNILA), Foz do Iguaçu, PR, Brasil
Instituto Latino-americano de Tecnologia, Infraestrutura e Território (ILATIT)

²Universidade Estadual de Ponta Grossa (UEPG), Ponta Grossa, PR, Brasil
Departamento de Métodos e Técnicas de Ensino

³Universidade de São Paulo (USP), São Carlos, SP, Brasil
Departamento de Física e Ciência Interdisciplinar

⁴Universidade de Ribeirão Preto (UNAERP), Ribeirão Preto, SP, Brasil

⁵Universidade de São Paulo (USP), São Carlos, SP, Brasil
Departamento de Química e Física Molecular

*Corresponding author: e-mail: elisloboda@hotmail.com,
campos@uepg.br, azevedo@ifsc.usp.br,
angeladb@terra.com.br, eny@iqsc.usp.br

ABSTRACT

This paper compares the structural characteristics of aquatic humic substances (AHS) with humic substances from peat (HSP) through different analytical techniques, including elemental analysis, solid state ¹³C cross polarization/magic-angle-spinning nuclear magnetic resonance spectroscopy (¹³C CP-MAS NMR), ultraviolet/visible (UV/Vis) spectroscopy and Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy and total organic carbon (TOC). The AHS were extracted from water collected in a tributary of the Itapanhaú River (Bertioga/SP) using XAD 8 resin, and the HSP were extracted from peat collected in the Mogi Guaçu River bank (Luis Antonio/SP) with a KOH solution. After dialysis, both AHS and HSP extracts were filtered in membrane of 0.45 µm pore size (Fraction F1: < 0.45 µm) and fractioned by ultrafiltration in different apparent molecular sizes (AMS) (F2: 100 kDa-0.45 µm; F3: 30 kDa-100 kDa and F4: < 30 kDa). The extracts with the lowest AMS (F3 and F4) showed a higher number of aliphatic carbons than aromatic carbons, a higher concentration of groups containing oxygen and a higher percentage of fulvic acids (FA) than humic acids (HA) for both AHS and HSP. However, the AHS presented higher FA than HA content in relation to the HSP and distinct structural properties.

Keywords: fulvic acid, humic acid, humic substances, ultrafiltration.

Caracterização comparativa de substâncias húmicas extraídas de água e de turfa de diferentes tamanhos moleculares aparentes

RESUMO

Este artigo compara as características estruturais das substâncias húmicas aquáticas (SHA) com substâncias húmicas de turfa (SHT) usando diferentes técnicas analíticas, incluindo análise elementar, espectro de polarização cruzada de estado sólido ^{13}C / espectroscopia de ressonância magnética nuclear (^{13}C CP-MAS RMN), espectroscopia no ultravioleta/visível e infravermelho com transformada de Fourier e carbono orgânico total (COT). As SHA foram extraídas de água coletada em um afluente do rio Itapanhaú (Bertioga/SP), utilizando resina XAD 8 e as SHT foram extraídas de turfa coletadas na margem do rio Mogi-Guaçu (Luis Antonio/SP) com uma solução de KOH. Após a diálise, ambos extratos de SHA e SHT foram filtrados em membrana com 0,45 μm de tamanho de poro (Fração F1: < 0,45 μm) e após fracionados através de ultrafiltração em diferentes tamanhos moleculares aparentes (F2: 100 kDa-0,45 μm ; F3: 30 - 100 kDa e F4: < 30 kDa). Os extratos de menor tamanho (F3 e F4) apresentaram um maior número de átomos de carbono alifáticos do que de carbonos aromáticos, uma maior concentração de grupos contendo oxigênio e uma percentagem mais elevada de ácidos fúlvicos do que os ácidos húmicos para ambas as frações de SHA e de SHT. No entanto, as SHA apresentaram maior quantidade de ácidos fúlvicos que ácidos húmicos em relação às SHT e propriedades estruturais distintas.

Palavras-chave: ácidos fúlvicos, ácidos húmicos, substâncias húmicas, ultrafiltração.

1. INTRODUCTION

Humic substances (HS) found in soils, peats, sediments and natural waters come from the chemical and biological degradation of plants and animals residues in the environment and the synthesis activity of microorganisms (McDonald et al., 2004). The properties and structure of HS may vary substantially, depending on the characteristics of the water or soil, of the compounds of origin, maturation of the HS and specific conditions of extraction (Fong and Mohamed, 2007; Muscolo et al., 2013; Garcia et al., 2016). Aquatic humic substances (AHS) can be formed directly in the aquatic environment, or from HS present in soils and sediments and transported to the waters by processes of lixiviation and surface runoff (Yang et al., 2007).

In general, both AHS and humic substances from peat (HSP) can be considered biogenic organic substances, poly-electrolyte with properties that are similar to bio-colloids, such as dark coloration, heterogeneous nature, high molecular weight, many different molecular sizes (poly-dispersity), refractory, partially biodegradable and with a complex structure (McDonald et al., 2004; Muscolo et al., 2013; Wagner et al., 2016).

According to Piccolo (2001), Diallo et al. (2003) and Sutton et al. (2005), HS are formed by small and heterogeneous molecules of various origins, self-organized in supramolecular conformations, which would explain the large molecular size of SH. Fischer (2017) proved the hypothesis that HS in native soils are spatially arranged in descending order of polarity, meaning that highly polar supramolecular subunits shield less polar subunits against the free soil solution and form layers of descending polarity. However, due to the complexity of HS and different chemical and environmental factors, it is difficult to accurately determine the structure and molecular size of these substances.

HS are classified into three main fractions, based on their solubilities: humic acids (HA), which are soluble in alkali, but insoluble in acid; fulvic acids (FA), soluble in alkali and acid; and humins, insoluble in both. In surface water, approximately 90% of the HS occur as FA, and only 10% or less as HA (Rigobello et al., 2011). These fractions vary in molecular size and

functional group content. HA are generally larger in size than FA in HS isolated from both water (Samios et al., 2007) and peat (Fong and Mohamed, 2007).

The HS have been evaluated in different studies, such as in agriculture, transport of contaminants in the environment, metal complexation and drinking water treatment (Araújo et al., 2002; Samios et al., 2007; Campos et al., 2007; Rigobello et al., 2011; Sachs and Bernhard, 2011; Muscolo et al., 2013). When using chlorine, HS lead to a high demand of the disinfectant, as well as the formation of toxic halogenated byproducts as trihalomethanes (Pascoalatto et al., 2008). Studies in water using HSP may provide different results due to the different characteristics of the AHS and HSP. Thus, the comparative characterization of AHS and HSP, including physicochemical analysis, spectroscopic methods and molecular size fractionation methods, is relevant for understanding the structural and functional properties of each HS and the reactivity of these substances in aquatic and terrestrial environments.

This article compares the characteristics of HS of different apparent molecular sizes (AMS) isolated from water and from peat using complementary analytical techniques.

2. MATERIALS AND METHODS

2.1. Isolation and fractionation of AHS and HSP

The AHS were isolated from the water collected in a tributary of the Itapanhaú River (23°47'19,35" S; 46°3'29,32" W) in Bertioga, São Paulo, Brazil (tropical forest) by adsorption on XAD-8 non-ionic macroporous resin (Supelco) column at pH 2.0, which has great affinity for hydrophobic organic acids, according to the method of Thurman and Malcolm (1981). The water samples exhibited a true color of 330 HU, turbidity of 2.78 NTU, pH = 5.7, DOC of 22.6 mg C L⁻¹, alkalinity of 6 mg CaCO₃ L⁻¹ and UV absorbance at a wavelength of 254 nm (UV₂₅₄) of 1.17.

The HSP were isolated from peat soil (40 cm deep) collected from a peat soil located near the Mogi Guaçu River (21°35'53.2" S; 47°57'03.3" W), Km 40, SP-255, Luís Antônio, Brazil (Environmentally Protected Area). After drying, the peat samples were coarsely ground in an agate mortar and stored in a closed polyethylene vessel. The method used for the extraction of HSP was developed by Rosa et al. (2000), described as follows: (a) 50 g of peat was added in one liter of KOH at 0.5 mol L⁻¹ concentration and stirred for 4h at room temperature (25 °C); (b) the solution obtained was allowed to settle for 48h; (c) the pH of the supernatant was adjusted with HCl 0.1 mol L⁻¹ to approximately 6.0 and (d) the supernatant was stored in semi-permeable paper bags and submitted to dialysis in water deionized until negative test for chloride (using an AgNO₃-based test). After dialysis, both AHS and extracts were filtered through a 0.45 µm pore size membrane (Millipore, cellulose ester, 90 mm in diameter). The samples were separated into different AMS fractions by tangential ultrafiltration (TFU) using cross flow cassette apparatus (Vivaflow 50, Satorius group) with polyethersulfone membranes as described in Campos et al., (2007). The following nominal cut off fractions were obtained: F1: < 0.45µm, F2: 100 kDa-0.45µm, F3: 30-100 kDa and F4: < 30 kDa. Samples of all fractions were freeze-dried for characterization analysis.

2.2. Characterization of AHS and HSP

2.2.1. Elemental analysis

The percentages of C, H, N and S of the AHS and HSP fractions were measured by dry combustion in a CHNSO-CE, Perkin Elmer, EA 1110 elemental analyzer. The percentage of O was obtained by difference according to the following expression: %O = [100% - (%C + %H + %N + %S)].

2.2.2. Ash content

Samples of 10 mg of lyophilized AHS and HSP extracts were calcined at 800 °C in a muffle EDG Brand 1800-3P for 4h. The organic matter content was then calculated by mass difference, considering the final residue inorganic matter.

2.2.3. Dissolved organic carbon (DOC)

The extracts of AHS and HSP were acidified to pH < 2.0 with HCl and left to stand for 24h. They were then separated by centrifugation in FA and HA and DOC concentration was determined by dry combustion in a total organic carbon analyzer, Shimadzu TOC-5000.

2.2.4. Ultraviolet/visible (UV/Vis) spectroscopy

HS samples (2 mg) were dissolved in 25 ml of a 0.05 mol L⁻¹ NaHCO₃ solution. Spectra of the samples were recorded at 200–800 nm with a UV/Vis spectrophotometer (Hitachi U3501). Absorbance values were measured at 465 and 665 nm (E₄/E₆ ratio) and at 250 and 365 nm (E₂/E₃ ratio).

2.2.5. Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy

FTIR spectra were obtained for a wave number range of 4000 to 1000 cm⁻¹ using a Bomem MB-102 spectrometer. The samples were prepared for analysis by mixing 100 mg of KBr with 1.0 mg of the humic material and then compressing the mixture to form pellets. The spectra were acquired with 16 scans of 4 cm⁻¹ resolution.

2.2.6. ¹³C nuclear magnetic resonance (¹³C CP-MAS NMR) spectroscopy

The solid state ¹³C NMR spectra of the AHS and HSP were acquired in a VARIAN unit INOVA spectrometer operating at 100 MHz and 400 MHz for ¹³C. A magic-angle spinning at 5 kHz was used in all experiments. Cross-polarization excitation using a radiofrequency ramp (ramp CP/MAS) Q2, combined with Total Suppression of Q3 Spinning Sidebands (TOSS) acquisition was used. The ramp CP/MAS/TOSS ¹³C signals were obtained at a contact time of 1 ms, acquisition times of 15 ms, and recycle delays of 0.5 s (Campos et al., 2007).

3. RESULTS AND DISCUSSION

3.1. Ash content

The ash content for the F1 fraction (< 0.45 µm) of AHS was approximately 29.7% and the smaller fraction studied, F4 (< 30 kDa), was 17.4%. The F1 fraction of HSP of the ash content was approximately 27.3%, and for the F4 fraction 28.8%. These results are below those found in Mylotte et al. (2015), in which different methods of SH extraction were used.

In the case of heterogeneous and complex substances, such as HS, the ash content is generally used as an indicator of the amount of inorganic compounds present in the sample or purity of the sample. In this study, and in order to avoid possible chemical changes, the HS was not purified.

3.2. DOC content in the AHS and HSP fractions

Table 1 shows the DOC concentrations in the different fractions of AHS and HSP under study. The smallest fraction of AHS, F4, was composed entirely of FA. The opposite was observed for the highest HSP fraction (F1). The highest HA percentage for HSP was obtained in the F2 fraction, with approximately 93%. The highest FA percentage in relation to HA was found in fractions F3 (73%) and F4 of HSP (88%). Therefore, generally in fractions of AHS there is more FA than AH. The opposite was observed for HSP.

The comparison of the data in Table 1 shows that the HA percentage in the F1 fraction of AHS (fraction containing all sizes) is greater than FA, and the opposite was observed for HSP.

Table 1. DOC content in the AHS and HSP fractions of different apparent molecular sizes.

HS fractions	AHS			HSP		
	DOC (mg L ⁻¹)	FA (%)	HA* (%)	DOC (mg L ⁻¹)	FA (%)	HA* (%)
F1	106.3	69	31	320.7	14	86
F2	31.7	8	92	245.3	7	93
F3	24.7	86	14	38.2	73	27
F4	49.2	100	0	18.9	88	12

*HA = total-FA

3.3. Elemental analysis

Table 2 shows the results of the elemental analysis of AHS and HSP fractions with the calculated atomic ratios.

Table 2. Elemental composition of AHS and HSP.

HS fractions	Mass %								Atomic ratios					
	AHS				HSP				AHS			HSP		
	C	H	N	O	C	H	N	O	H/C	O/C	C/N	H/C	O/C	C/N
F1	37.3	3.3	1.4	57.9	41.4	4.1	1.6	52.8	1.1	1.2	30.2	1.2	0.95	29.7
F2	36.0	3.3	1.3	59.4	44.4	4.4	2.0	49.2	1.1	1.2	32.6	1.2	0.83	26.4
F3	37.4	3.6	0.9	58.1	36.1	4.1	1.7	58.1	1.1	1.2	48.1	1.4	1.2	25.0
F4	35.5	4.5	0.7	59.3	26.5	3.7	1.1	68.6	1.5	1.3	58.9	1.7	1.9	27.6

The content of C, H, O, N, and S provides essential information on the origin of the sample. The H/C, O/C and C/N atomic ratios indicate the structure and the molecular shape of the HS. The lower H/C ratio indicates a larger amount of unsaturated structures. In other words, an increase in the hydrogen content indicates a greater number of aliphatic carbons (CH₂) than aromatic carbons (C=C) (Traina et al., 1990). Among the AHS and HSP fractions, F1 and F2 showed lower H/C atomic ratios, indicating more aromatic fractions. The H/C and O/C ratios are generally lower for HA than for FA (Bravard and Richi, 1991), as observed for the AHS and HSP fractions (Table 2). The O/C atomic ratio is related to the carbohydrate and carboxylic acid contents (both aromatic and aliphatic) and degree of oxidation of the HS. The lower values of this ratio indicate a higher degree of humification due to the reduction in the carbohydrate content in the O-bearing structures (polysaccharides).

The C/N atomic ratio indicates a seasonal influence on the degree of humification of the AHS. The O/C values for F1 and F2 fractions of HSP are slightly lower than the values for the same AHS fractions. The C/N ratios of the AHS fractions were considerably greater than those of the HSP, indicating that the largest contribution to the humification of AHS resulted from the decomposition of vascular plants (Rocha et al., 2007).

In general, the elemental analysis results (Table 2) indicate that smaller molecular size fractions contain a larger aliphatic proportion than aromatic carbon atoms and a relatively high percentage of oxygen atoms bound to alkyl groups and carboxylic acid. Sulfur was not detected in the HS samples investigated.

Our study showed some similarities to some results of characterization mentioned in Araújo et al. (2002), who also studied AHS from the Itapanhaú River. The results indicated a higher O/C ratio, particularly in F1 fraction of AHS than F1 fraction of HSP, implying that, as a whole, the AHS are more oxidized and richer in oxygenated groups (carboxylic and phenolic). However, as HS has different chemical characteristics with their origins and with the influence of seasonal conditions, it is difficult to compare the characterization results from different sources.

3.4. FTIR spectroscopy

Infrared spectra have been useful for characterizing the nature and distribution of the functional groups in HS (Fuentes et al., 2007; Mylotte et al., 2015; Garcia et al., 2016).

The infrared spectra of the AHS and HSP fractions used in this study are shown in Figure 1. In general, both infrared spectra showed an intense and broad band centered around 3400 cm^{-1} , corresponding to the OH stretching vibration of carboxylic acids, alcohols, phenols, carbohydrate and the N–H stretching vibration of amide and/or amine groups (Samios et al., 2007; Nuzzo, et al., 2013). It was also observed, in the $3000\text{--}2800\text{ cm}^{-1}$ spectral range, characteristic bands that are more intense for F1 and F2 fractions of HSP, corresponding to the CH symmetric stretching of methyl and/or methylene aliphatic generally overlapping the broad band of stretching OH (Samios et al., 2007).

Figure 1. FTIR spectra of AHS (a) and HSP (b) fractions of different apparent molecular sizes.

The band between 1640 and 1620 cm^{-1} is more complex. In this range, there could be stretching vibrations of C=C aromatic bonds, carboxylic asymmetric stretching, amide groups and conjugated carbonyl groups (quinone) (Vergnoux et al., 2011b). At $1465\text{--}1440\text{ cm}^{-1}$ the band indicates the presence of CH_3 and CH_2 in aliphatic compounds (antisymmetric deformation). The bands near 1400 cm^{-1} indicate COO^- symmetric stretching, CH symmetric deformation and CO stretching of phenolic OH (Samios et al., 2007; Vergnoux et al., 2011b). In these spectral ranges, absorption bands of similar intensity were observed for all AHS fractions (Fig. 1a) and bands around 1400 cm^{-1} were more intense in the case of the F3 and F4 fractions of HSP (Figure 1b). Both HS of smaller AMS had higher content of FA (Table 1) and more aliphatic structures. This is also possibly attributed to a lighter content of oxygen containing functional groups (carboxylic, hydroxyl, phenolic) in FA than HA.

Bands were observed in the region between 1100 and 950 cm^{-1} and can be attributed to CO stretching of alcohols and/or phenols and/or carbohydrates or even to impurities from silicate (Si-O) (Vergnoux et al., 2011b; Nuzzo, et al., 2013). The spectra obtained for SH studied were

similar to those found in the literature (Pramanik and Kim, 2014; Mylotte et al., 2015; Garcia et al., 2016), typical bands of humic substances.

3.5. UV/Vis spectroscopy

This technique is used to evaluate the aromaticity and humification degree of HS (Silverstein et al., 1994). Table 3 summarizes the E_4/E_6 (absorbance at 465 and 665 nm) and E_2/E_3 (absorbance at 250 and 365 nm) atomic ratios of the AHS and HSP fractions. Higher E_4/E_6 ratios reflect the prominence of aliphatic structures, whereas lower E_4/E_6 ratios indicate the dominance of aromatic constituents (McDonald et al., 2004). Higher E_2/E_3 ratios are usually associated with lower molecular weight and lower degree of aromaticity (Vergnoux et al., 2011a). The E_4/E_6 ratio is influenced by the molecular size, environmental pH, oxygen content, carbon, carboxylic groups, origin and age of the humic material (Stevenson, 1994).

Table 3 shows that the E_4/E_6 ratios for the all AHS fractions were similar. For the HSP fractions, they were greater in the smaller fractions (F3 and F4), indicating higher level of aliphatic structures.

The E_2/E_3 ratio values for both AHS and HSP fractions were higher for the fractions of smaller AMS, while the opposite occurred with the aromaticity (Table 3). In larger fractions, the number of condensed rings is higher in comparison to the aliphatic structures, due to the high humification degree. When the values of E_4/E_6 and E_2/E_3 ratios are compared, the same tendency is observed, that is, the larger the molar mass, the higher its condensation degree and aromaticity. The E_4/E_6 ratio values for the F2 fraction of AHS and of HSP were lower than the value found for the F1, F3 and F4 fractions, as the F1 fraction absorbed less at 465 and 665 nm in relation to the F2 fraction. To indicate the aromaticity of the molecule, an equation suggested by Peuravuori and Pihlaja (1997) was used, in which aromaticity = $52.5 - 6.78 E_2/E_3$.

Table 3. Analysis of UV/Vis spectroscopy for AHS and HSP.

Fractions	AHS			HSP		
	Ratio	Ratio	Aromaticity	Ratio	Ratio	Aromaticity
	E_4/E_6	E_2/E_3		E_4/E_6	E_2/E_3	
F1	8.40	3.16	31.07	3.26	2.46	35.82
F2	6.07	3.06	31.75	3.10	2.39	36.29
F3	8.23	3.11	31.41	5.40	3.13	31.27
F4	8.40	3.94	25.78	8.86	3.95	25.72

3.6. ^{13}C CPMAS-NMR spectroscopy

Figure 2 shows the NMR spectra obtained for samples of AHS and HSP fractionated at different AMS and the relative intensities for each spectral region are shown in Table 4.

In general, the NMR spectra in Figure 2 show that, mainly for the AHS, the peaks were very similar and characteristic of HS, presenting signals which can be associated with the different functional aliphatic (C–H, C–N, O–CH₃, polysaccharides) and aromatic (C–H and phenolic) groups. The peaks observed have been frequently reported by other researchers who have used ^{13}C NMR to characterize HS (González-Pérez, et al., 2008; Esteves et al., 2009; Rosa et al., 2011; Schneckenburger et al., 2012; Mylotte et al., 2015; Garcia et al., 2016).

Figure 2. CPMAS- ^{13}C NMR spectra corresponding to AHS (a) and HSP (b) fractions of different apparent molecular sizes.

Table 4. Percentage NMR intensities observed along the different spectral regions for samples fractionated with different apparent molecular sizes.

HS Fraction	Percentage NMR intensities relative to different spectral regions											
	Chemical shift (ppm)											
	0-45		45-60		60-110		110-160		160-185		185-245	
	AHS	HSP	AHS	HSP	AHS	HSP	AHS	HSP	AHS	HSP	AHS	HSP
F1	17.2	24.0	8.2	8.0	27.2	19.1	24.5	31.0	15.4	11.7	6.9	6.3
F2	18.4	30.7	8.3	6.1	26.5	14.5	25.0	29.8	15.2	11.8	7.3	7.0
F3	18.0	17.7	7.8	9.1	26.4	20.4	24.8	31.6	14.5	13.7	7.8	7.6
F4	17.8	18.0	8.9	9.6	26.4	23.7	22.0	24.0	16.5	14.0	7.5	11.5

In the comparison of NMR spectra (Fig. 2 and Table 4) in the region 0-45 ppm, which corresponds to aliphatic groups (methyl and methylene), for both AHS and HSP fractions there was a reduction in the relative percentage of the largest AMS fraction (F2: 100 kDa-0.45 μm) in relation to the smallest fraction (F4: < 30 kDa). These results are consistent with the high H/C value (Table 2), and the fact that HA are formed by aromatic groups with long bonded aliphatic chains. Also, they had the highest O/C value (Table 2), indicative of a more aliphatic nature and a smaller degree of humification in the smallest fractions.

Typical NMR signals for lignin at 152 ppm (O-aryl C) were apparent for all fractions of AHS, mainly in fractions F1, F2 e F3; 55 ppm (methoxyl C) and 71 ppm (alkyl-O carbon) were apparent for all fractions of AHS and HSP; 33 ppm (alkyl chain) were apparent mainly in the F1 and F2 fractions of HSP, indicating a possible contribution from higher plants to both fractions of AHS and HSP. These regions were also found in Rosa et al. (2011) and Mylotte et al. (2015).

In the 60 to 110 ppm region, related to the aliphatic groups bonded to oxygen, the percentages for the AHS fractions were similar for both fractions under study. Different behavior was observed in this region for the HSP fractions, in which the smallest AMS fractions

(F4: < 30 kDa) showed a higher relative percentage. These results are in accordance with the proposal of Piccolo et al. (2001), which suggests that FA are formed with higher concentrations of bonded oxygen groups, giving them a repulsive character with the formation of smaller aggregates than those in the HA.

The NMR results are in accordance with those showed in Tables 1 and 4, in which the smallest AMS fractions (F3 and F4) for both AHS and HSP presented a higher amount of FA than of HA. This behavior was confirmed by the results observed in the region of carboxyl groups and esters (160-185 ppm). In the region where aromatic groups are found (110-160 ppm), the AHS and HSP with highest AMSs showed higher relative percentages. A reduction in the relative percentage of the region corresponding to oxygenated aliphatic carbons and an increase in the relative percentage in the aromatic carbons region indicated an advance in the humification stage, characteristic of HA, which is verified in the largest AMS fraction (F2: 100 kDa-0.45 μ m) of AHS. In the region characteristic of carbonyl carbon (185-245 ppm), the lowest relative percentage was found for the F1 (< 0.45 μ m) and F2 fraction (100 kDa-0.45 μ m) for both AHS and HSP. This indicates that the content of oxygenated groups is lower in the largest fractions. For the AHS, the relative percentage of carbonyl carbon was similar for all fractions. The opposite was observed for the smallest fraction (F4: < 30 kDa) of HSP. Thus, differences between the characteristics of AHS and HSP were revealed.

4. CONCLUSIONS

Differences between the characteristics of AHS and HSP were verified. For the F1 fraction of AHS, the FA percentage was higher than HA, whereas the opposite was observed for the HSP. In smaller AMS fractions, for both AHS and HSP, the presence of FA was higher than that of HA. As there is a higher percentage of FA in the AHS, there is a higher number of oxygenated functional groups and higher number of aliphatic chains than in the HSP fractions. This behavior was confirmed by the results observed in the regions of carboxyl groups and esters (160 to 190 ppm) and aliphatic groups bonded to oxygen (60 to 110 ppm) by ^{13}C NMR and IFTR (band around 3400 and 1400 cm^{-1}). The elemental analysis (high H/C and O/C values) and UV/Vis spectroscopy (lower ratio E_4/E_6 and E_2/E_3) indicated that the smallest AMS fractions, both AHS and HSP, had greater aliphaticity and the lowest aromaticity and condensation degree. Such results have confirmed the theory that proposes that HS could be small and heterogeneous molecules of several origins that would self-organize in a supramolecular conformation, whose molecular association is variable and depends on the chemical nature. Due to the differences observed between AHS and HSP, the spectroscopic and physical-chemical characterization of these substances are indispensable in different studies, such as in water treatment and interaction of the AHS with micropollutants.

5. REFERENCES

- ARAÚJO, A. B.; ROSA, A. H.; ROCHA, J. C.; ROMÃO, L. P. C. Metal distribution and characterization of exchange constants between metal species and aquatic humic fractions with different molecular sizes. **Química Nova**, v. 25, p. 1103-1107, 2002. <http://dx.doi.org/10.1590/S0100-40422002000700011>
- BRAVARD, S.; RICHI, D. Characterization of fulvic and humic acids from an Oxisol-Spododosol toposequence of Amazonia, Brazil. **Geoderma**, v. 48, p. 151-162, 1991. [https://doi.org/10.1016/0016-7061\(91\)90013-J](https://doi.org/10.1016/0016-7061(91)90013-J)

- CAMPOS, S. X.; AZEVEDO, E. R.; TITO, B.; VIEIRA, E. M.; BERNARDO, L. D. Color removal by coagulation, flocculation and sedimentation from water containing humic substances with different apparent molecular sizes. **Journal of Water Supply: Research and Technology - AQUA**, v. 56, p. 327-333, 2007. <http://doi.org/10.2166/aqua.2007.009>
- DIALLO, M. S.; SIMPSON, A.; GASSMAN, P.; FAULON, J. L.; JOHNSON, J. H.; GODDARD, W. A. et al. 3-D. Structural modeling of humic acids through experimental characterization, computer assisted structure elucidation and atomistic simulations. **Environmental Science & Technology**, v. 37, p. 1783-1793, 2003. <http://doi.org/10.1021/es0259638>
- ESTEVEZ, V. I.; OTERO, M.; DUARTE, A. C. Comparative characterization of humic substances from the open ocean, estuarine water and fresh water. **Organic Geochemistry**, v. 40, p. 942-950, 2009. <https://doi.org/10.1016/j.orggeochem.2009.06.006>
- FICHER, T. Humic supramolecular structures have polar surfaces and unipolar cores in native soil. **Chemosphere**, v. 183, p. 437-443, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.05.125>
- FONG, S. S.; MOHAMED, M. Chemical characterization of humic substances occurring in the peats of Sarawak, Malaysia. **Organic Geochemistry**, v. 38, p. 967-976, 2007. <https://doi.org/10.1016/j.orggeochem.2006.12.010>
- FUENTES, M.; BAIGORRI, R.; GONZALEZ-GAITANO, G.; GARCIA-MINA, J. M. The complementary use of ¹H NMR, ¹³C NMR, FTIR and size exclusion chromatography to investigate the principal structural changes associated with composting of organic materials with diverse origin. **Organic Geochemistry**, v. 38, p. 2012-2023, 2007. <https://doi.org/10.1016/j.orggeochem.2007.08.007>
- GARCÍA, A. C.; SOUZA, L. G. A.; PEREIRA, M. G.; CASTRO, R. M.; GARCÍA-MINA, J. M.; ZONTA, E. et al. Structure-Property-Function Relationship in Humic Substances to Explain the Biological Activity in Plants. **Scientific Reports**, v. 6, 20798, 2016. <https://dx.doi.org/10.1038/2Fsrep20798>
- GONZÁLEZ-PÉREZ, M.; TORRADO, P. V.; COLNAGO, L. A.; MARTIN-NETO, L.; OTERO, X. L.; MILORI, D. M. B. P. et al. ¹³C NMR and FTIR spectroscopy characterization of humic acids in spodosols under tropical rain forest in southeastern Brazil. **Geoderma**, v. 146, p. 425-433, 2008. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2008.06.018>
- MCDONALD, S.; BISHOP, A. G.; PRENZLER, P. D.; ROBARDS, K. Analytical chemistry of freshwater humic substances. **Analytica Chimica Acta**, v. 527, p. 105-124, 2004. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2004.10.011>
- MUSCOLO, A.; SIDARI, M.; NARDI, S. Humic substance: Relationship between structure and activity. Deeper information suggests univocal findings. **Journal of Geochemical Exploration**, v. 159, p. 57-63, 2013. <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2012.10.012>
- MYLOTTE, R.; VERHEYEN, V.; REYNOLDS, A.; DALTON, C.; PATTI, A. F.; CHANG, R. R. et al. Isolation and characterisation of recalcitrant organic components from an estuarine sediment core. **Journal of Soils and Sediments**, v. 15, p. 211-224, 2015. <http://doi.org/10.1007/s11368-014-0970-9>

- NUZZO, A.; SÁNCHEZ, A.; FONTAINE, B.; PICCOLO, A. Conformational changes of dissolved humic and fulvic superstructures with progressive iron complexation. **Journal of Geochemical Exploration**, v. 129, p. 1-5, 2013. <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2013.01.010>
- PASCHOALATO, C. F. P. R.; TRIMAILOVAS, M. R.; DI BERNARDO, L. Formação de subprodutos orgânicos halogenados nas operações de pré-oxidação com cloro, ozônio e peroxônio e pós-cloração em água contendo substância húmica. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 13, p. 313-322, 2008. <http://producao.usp.br/handle/BDPI/4348>
- PEURAVUORI, J.; PIHLAJA, K. Molecular size distribution and spectroscopic properties of aquatic humic substances. **Analytica Chimica Acta**, v. 337, p. 133-149, 1997. [https://doi.org/10.1016/S0003-2670\(96\)00412-6](https://doi.org/10.1016/S0003-2670(96)00412-6)
- PICCOLO, A. The supramolecular structure of humic substances. **Soil Science**, v. 166, p. 810-832, 2001.
- PRAMANIK, P.; KIM, P. J. Fractionation and characterization of humic acids from organic amended rice paddy soils. **Science of The Total Environment**, v. 466-467, p. 952-956, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.07.115>
- RIGOBELLO, E. S.; DANTAS, A. D. B.; DI BERNARDO, L.; VIEIRA, E. M. Influence of the apparent molecular size of aquatic humic substances on colour removal by coagulation and filtration. **Environmental Technology**, v. 32, p. 1767-1777, 2011. <http://dx.doi.org/10.1080/09593330.2011.555423>
- ROCHA, J. C.; OLIVEIRA, L. C.; SARGENTINI, E. J.; ROSA, A. H.; SIMÕES, M. L.; MARTIN-NETO, L. et al. The influence of seasonality on the structural characteristics of aquatic humic substances extracted from Negro River (Amazon state) waters: interactions with Hg(II). **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 18, p. 860-868, 2007. <http://dx.doi.org/10.1590/S0103-50532007000400028>
- ROSA, A. H.; ROCHA, J. C.; FURLAN, M. Substâncias húmicas de turfa: Estudo dos parâmetros que influenciam no processo de extração alcalina. **Química Nova**, v. 23, p. 472-476, 2000. <http://dx.doi.org/10.1590/S0100-40422000000400008>
- ROSA, J. M.; GONZÁLEZ-PÉREZ, J. A.; GONZÁLEZ-VILA, F.; KNICKER, J. H.; ARAÚJO, M. F. Molecular composition of sedimentary humic acids from South West Iberian Peninsula: A multi-proxy approach. **Organic Geochemistry**, v. 42, p. 791-802, 2011. <https://doi.org/10.1016/j.orggeochem.2011.05.004>
- SACHS, S.; BERNHARD, G. Humic acid model substances with pronounced redox functionality for the study of environmentally relevant interaction processes of metal ions in the presence of humic acid. **Geoderma**, v. 162, p. 132-140, 2011. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2011.01.012>
- SAMIOS, S.; LEKKAS, T.; NIKOLAOU, A.; GOLFINOPOULOS, S. Structural investigations of aquatic humic substances from different watersheds. **Desalination**, v. 210, p. 125-137, 2007. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2006.05.038>
- SCHNECKENBURGER, T.; LATTAO, C.; PIGNATELLO, J. J.; SCHAUMANN, G. E.; THIELE-BRUHN, S.; CAO, X. et al. Preparation and characterization of humic acid cross-linked with organic bridging groups. **Organic Geochemistry**, v. 47, p. 132-138, 2012. <https://doi.org/10.1016/j.orggeochem.2012.03.014>

- SILVERSTEIN, R. M.; BONLER, G. C.; MORRIL, T. C. **Spectrophotometric identification of organic compounds**. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan, 1994.
- STEVENSON, F. J. **Humus chemistry: genesis, composition, reactions**. 2nd ed. New York: John Wiley & Sons, 1994.
- SUTTON, R.; SPOSITO, G.; DIALLO, M. S.; SCHULTEN, H.-R. Molecular simulation of a model of dissolved organic matter. **Environmental Toxicology and Chemistry**, v. 24, p. 1902-1911, 2005. <http://doi.org/10.1897/04-567R.1>
- THURMAN, E. M.; MALCOLM, R. L. Preparative isolation of aquatic substances. **Environmental Science & Technology**, v. 15, p. 463-466, 1981. <http://doi.org/10.1021/es00086a012>
- TRAINA, S. J.; NOVAK, J.; SMECK, N. E. An ultraviolet absorbance method of estimating the percent aromatic carbon content of humic acids. **Journal of Environmental Quality**, v. 19, p. 151-153, 1990. <http://doi.org/10.2134/jeq1990.00472425001900010023x>
- VERGNOUX, A.; DI ROCCO, R.; DOMEIZEL, M.; GUILIANO, M.; DOUMENQ, P.; THÉRAULAZ, F. Effects of forest fires on water extractable organic matter and humic substances from Mediterranean soils: UV-vis and fluorescence spectroscopy approaches. **Geoderma**, v. 160, p. 434-443, 2011a. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2010.10.014>
- VERGNOUX, A.; GUILIANO, M.; DI ROCCO, R.; DOMEIZEL, M.; THERAULAZ, F.; DOUMENQ, P. Quantitative and mid-infrared changes of humic substances from burned soils. **Environmental Research**, v. 111, p. 205-214, 2011b. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2010.03.005>
- WAGNER, M.; SCHMIDT, W.; IMHOF, L.; GRÜBEL, A.; JAHN, C.; GEORGI, D. et al. Characterization and quantification of humic substances 2DFluorescence by usage of extended size exclusion chromatography. **Water Research**, v. 93, p. 98-109, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2016.01.050>
- YANG, F.; HUANG, Q.; LI, J.; ZHU, X. Characterization of chromophoric dissolved organic matter in the Yangtze estuary by absorption and fluorescence spectroscopy. **Journal of Environmental Science for Sustainable Society JESSS**, v. 1, p. 55-60, 2007. <http://doi.org/10.3107/jesss.1.55>

Energetic aspects and opportunities for reusing water on offshore platforms in Campos Basin, Brazil

doi:10.4136/ambi-agua.2121

Received: 05 Apr. 2017; Accepted: 05 Jul. 2017

**Victor Magalhães Duarte* ; Luciano Matos Queiroz;
Ednildo Andrade Torres; Asher Kiperstok**

Universidade Federal da Bahia (UFBA), Salvador, BA, Brasil
Centro Interdisciplinar em Energia e Ambiente (CIENAM)

*Corresponding author: e-mail: prema2023@hotmail.com,
lmqueiroz@ufba.br, ednildo@ufba.br, asher@ufba.br

ABSTRACT

In the drilling and production of oil at sea, a large quantity of potable water used is most commonly transported to oil platforms using offshore supply vessels (OSVs). Sea water desalination is used as well, but only in a few oil platforms. To minimize energy consumption, water supply options were studied. The desalination of seawater and the reusing of streams of grey water and black water were evaluated and compared with the characteristics of the current supply via OSVs. In both desalination and OSV water supply options an electrolytic wastewater treatment plant is used. The objective of this study was to analyze the current situation regarding water supply on offshore platforms located in the Campos Basin, Rio de Janeiro, Brazil, and to propose measures to take advantage of opportunities to reuse water and reduce energy expenditure. Two alternative scenarios were developed that involved the reuse of water that comes from the effluent of a biological wastewater treatment plant (WWTP). Information on the logistics of supplying water to platforms was obtained through direct consultation with companies and sources in the literature. The results show that annual energy consumption (uptake, treatment, transportation, use and waste water treatment) of water on offshore platforms is currently 1.89 GWh, and that a reduction of 1.8 GWh of the energy consumed can be achieved using advanced reuse treatments. Energy consumption in the water reuse treatment is more competitive than those of transport by OSVs or seawater desalination.

Keywords: energy, offshore supply vessel, water, wastewater treatment.

Aspectos energéticos e oportunidades para reusar água em plataformas offshore na Bacia de Campos, Brasil

RESUMO

Na perfuração e produção de petróleo no mar, uma grande quantidade de água potável utilizada é mais comumente transportada para plataformas de petróleo usando rebocadores. A dessalinização da água do mar também é usada, mas somente em algumas plataformas. Para minimizar o consumo de energia, opções de abastecimento de água foram estudadas. A dessalinização da água do mar e a reutilização de água cinza (clara e escura) e água negra foram avaliadas e comparadas com as características do fornecimento de água através de rebocadores.

Tanto no suprimento de água por dessalinização quanto por rebocadores, o tratamento de esgoto eletrolítico é usado. O objetivo deste estudo foi analisar a atual situação do abastecimento de água em plataformas offshore localizados na Bacia de Campos, Rio de Janeiro, Brasil, e propor medidas para obter vantagens das oportunidades de reutilização de água e reduzir o consumo de energia. Dois cenários alternativos foram desenvolvidos. Essas opções envolvem o reúso de água que vem do efluente de uma planta de tratamento biológico de esgoto (ETE). Informações sobre a logística de fornecimento de água potável para as plataformas foram obtidas através de consulta direta com empresas e fontes na literatura. Os resultados mostram que, atualmente, o consumo anual de energia (captação, tratamento, transporte, uso e tratamento de esgoto) para fornecimento de água a uma plataforma offshore é igual a 1,89 GWh. Uma redução de 1,8 GWh da energia consumida pode ser conseguida, usando tratamentos avançados de reúso de água. O consumo de energia no tratamento para reúso de água é mais competitivo do que o transporte via rebocador ou a dessalinização de água do mar.

Palavras-chave: água, energia, rebocadores, tratamento de esgoto.

1. INTRODUCTION

The exploration and production of oil in the ocean requires a significant amount of energy to supply water to offshore oil platforms. This water is mainly for domestic uses (showers, toilet flushing, laundry, and the washing of dishes, fruit and vegetable, and decks). The main contaminant in the deck-washing wastewater is the oil residue accidentally spilled during maintenance operations or oil that adheres to the shoes of people working in areas with oil residue on floors.

Mineral water is used for drinking and cooking. This water is supplied in plastic 20-litre containers and delivered by OSVs.

In drilling platforms and oil production operated by Petrobras (Petróleo Brasileiro SA) in the Campos Basin, Rio de Janeiro, Brazil, water is supplied by an offshore supply vessel (OSV). The water supply chain in this region begins with the uptake of raw water from the Macaé River. The water is discharged from the WTP (water treatment plant), and is then put into OSV storage tanks and transported for later delivery to platforms.

Due to the large amount of energy needed to supply water to offshore platforms using OSVs, possible alternative forms must be carefully evaluated, especially from an energy consumption perspective.

Water transport logistics for offshore platforms via OSV is a complex operation and has many limitations; it therefore depends directly on the characteristics of the type of vessel and its ability to handle weather and navigation conditions. The uncertainties constitute a major challenge for scheduling and routing and make it difficult to efficiently utilize the supply vessels based on a deterministic planning approach. These uncertainties force OSVs to constantly change their programs (Aas et al., 2009). Moreover, the logistical chain for water supply and wastewater treatment consumes a lot of energy and generates air pollution.

Transporting water from the wastewater treatment plant (WWTP) to 60 far-away platforms - approximately 200 km from the coast - requires 23 OSVs. Petrobras has a pier in the city of Macaé, Rio de Janeiro for water loading and other products that will be transported to the platforms. The WWTP is close to the pier, but is at a higher level, which facilitates the transportation of water using gravity. The OSV tanks are filled with water, which takes approximately five hours. The type of OSV that is used most often in the Campos Basin to carry water has a capacity of up to 2,000 m³ per trip. The amount of water carried on each trip should supply up to four platforms. Every year, 548 OSV trips are carried out to supply the Petrobras 60 platforms in the Campos Basin with water for domestic consumption. After use, the majority of the water is routed for treatment at a WWTP and then discharged into the ocean.

In treatment systems installed in Brazilian sanitation companies, the average electricity consumption is 0.72 kWh m^{-3} (Gomes, 2013). The water for the platforms in the Campos Basin comes from a WWTP in the city of Macaé, and 1.46 kWh of energy per cubic meter is needed to uptake and treat it (Lemos, personal communication, 2015). This high-energy consumption is due to the need for water from the Macaé River to be pumped into water tanks at the top of a mountain before reaching the WWTP by gravity.

Reusing water on oil rigs is presented as an alternative that could prove less harmful to the environment when compared with OSV transportation of water (Duarte et al, 2015). This article only evaluated two alternatives to supply water in offshore platforms other than OSVs and desalination using reverse osmosis, although distillation is used to desalinate water as well. Both alternatives of the reuse of effluent generated in the biological wastewater treatment use a purification chain, mainly with a membrane filtration process. With regard to energy, membrane technology for seawater desalination consumes less power than the distillation process (Sarté et al., 2006; Al-Qaraghoul and Kazmerski, 2012). In distillation with vapor compression, the energy consumption of the process is about 7 to 12 kWh m^{-3} , while that for reverse osmosis (RO) is 4 to 6 kWh m^{-3} (sea water) (Al-Qaraghoul and Kazmerski, 2012). However, the energy consumption of RO to treat brackish water is 1.0 kWh m^{-3} (Dolnicar and Schäfer, 2006). Although RO results are effective, the configuration of their membranes is susceptible to a wide variety of organic, inorganic, particulate/colloidal, and biological fouling (Amjad, 1992). To mitigate membrane fouling and to prevent damage from occurring, RO systems require a sufficient and reliable pre-treatment to produce a higher-quality feed of water to ensure stable, long-term performance of the RO membrane elements, regardless of changes in turbidity of raw water (WHO, 2007; Wolf and Sivers, 2004). Although this pre-treatment has been done for many years by using chemicals, more common today is the use of ultrafiltration (UF) membranes (Beery, 2010).

While most platforms in the Campos Basin are fitted with electrolytic WWTPs, mainly due to the lower weight of the structure and compactness compared to biological WWTPs, these units have limitations that make it less attractive for incorporation with projects that aim to reuse water. Limitations are as follows: the electrolytic WWTPs consume almost two times more energy than biological WWTPs for the same amount of wastewater treated (Czerviski, 2001); daily they generate $0.8 \text{ kg waste person}^{-1}$ after centrifugation; the centrifugation and storage of waste requires room on the platform and requires skilled labor; frequent cleaning of electrolytic cells (Czerviski, 2001) undermines the full utilization of the effluent; in times of peak water consumption, the contact time with chlorine appears inadequate to oxidize the organic matter, reducing the efficiency of the treatment; and neutralizing an excess of chlorine in the effluent requires sodium bisulphite solution storage tanks, occupying more space and increasing the total weight of the unit (The Dow, 2015; Upsher and Fletcher, 1996). In the biological WWTPs, the sludge is only removed every six months.

Given this scenario, we propose an analysis of the energy aspects, challenges and opportunities for implementing the reuse of water in offshore platforms located in the Campos Basin, Rio de Janeiro, Brazil.

2. MATERIALS AND METHODS

The literature review consisted of consulting scientific articles in indexed journals on seawater desalination and reclaimed water directly from wastewater effluent. The review indicated that lighter systems were preferred because they occupied less space than units used on land; optimizing the use of space and limiting weight were basic requirements in any design for offshore platforms. On the other hand, techniques and equipment with lower power

consumption were also sought after, and determining such techniques and equipment was the goal of this article.

In order to identify the use and distribution of water for domestic use on an offshore platform, contact was made with the person responsible for this on a platform to advise the uses and respective amounts of water.

Data was collected from various sources. Biological and electrolytic WWTPs for use on platforms were not addressed in scientific articles. This research therefore collected the required data through technical manuals and the information regarding the platforms through technical visits. Details of the OSVs and the trip characteristics (time, distances travelled, and types of engines used) were provided by the companies who rent the OSVs in the area under study and by the logistics of the Brazilian oil company. Fuel consumption calculations were obtained using technical data from the OSV manufacturers (Solstad Farstad, 1999), to include the different operating conditions of the engine and its functioning time. These data, along with energy consumption of electrolytic and biological WWTPs, formed the basis for energy consumption calculations in the current conditions and the proposed alternative scenarios.

In Brazil, there are currently two options for supplying offshore oil platforms with water. The first is completely described by Duarte et al. (2015). In this option, water is collected at the WWTP (at the pier), transported by OSVs, discharged into the platform tanks, used, and forwarded to an electrolytic WWTP. Finally, the effluent is discarded into the sea. The water used in the deck washing is sent to the oil and water separator and disposed of into the sea after reaching a concentration of 15 mg L^{-1} or less.

Typical water consumption in an offshore platform of 190 people is shown in Table 1.

Table 1. Daily water consumption in an offshore platform with 190 people.

Point of Consumption	Quantity of water consumed (L)
Toilet flush	6,840
Showers	18,240
Sinks basins	4,050
Galley	14,670
Laundry	2,070
Deck washing	4,008
Total	50,328

Source: SABESP (2000).

In the second option, seawater is collected and treated by both UF and RO filtration membranes. As depicted in the flow chart, the treatment of sewage is sent to an electrolytic WWTP and the effluent as well as UF and RO concentrates are discharged into the ocean (Figure 1). To supply the RO unit, seawater must be captured at an average ocean depth of 30 meters and with an approximate flow rate of $25 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$.

Scenario 1 proposes reuse of the water produced from the biological WWTP that is generated on the platform.

Figure 1. Desalination of seawater and water use.

In scenario 1, the black, gray and oily waters are sent to the same biological WWTP. (Figure 2); but the oily water from the deck washing initially passes through an oil and water separator (OWS) and is then sent to the biological WWTP. The effluent concentration exiting the OWS is at most 15 mg L^{-1} . The amount of water used per day to wash the decks (4,000 liters) represents a load to be degraded equivalent to the sewage generated by two people, which the biological WWTP has capacity to treat. The light gray water (the wastewater from showers, washbasins and laundry) passes through a fine sieve to retain solid particles (hair and tissue fibers) and is directed to the biological WWTP. The dark gray water (wastewater from the galley) passes through a fine sieve and then a grease trap (GT) before being directed to the biological WWTP.

Figure 2. Scenario 1 – Water reuse from the treated wastewater effluent.

The effluent initially passes through disinfection with calcium hypochlorite and an activated carbon filter to remove excess of chlorine to preserve MF and UF membranes. Then the effluent undergoes microfiltration and ultrafiltration to remove larger microorganisms (protozoa and bacteria) and reduce turbidity. The application of UV radiation and RO removes viruses, providing a water quality in compliance with Brazilian Ministerial Order 2914/2011.

The Quantitative Microbial Risk Assessment (QMRA) was used to evaluate the microbial quality of water after being treated (Westrel, 2004; Howard et al., 2006; Canada, 2011; 2012). It was considered that the flow rates from the backwashing of MF, UF and RO could also be returned and treated by the WWTP.

To purify the effluent from the biological WWTP, techniques already designed and approved for direct potable reuse (DPR) were used. In Scenario 1, the water loss during sludge disposal is 25 m³, which is in accordance with the biological WWTP requirements. The majority of water losses (evaporation during deck washing and sludge disposal) are replaced by urine (about 400 litres per day) which is fed into the WWTP. If more water is required it can be obtained according to the platform water supply plan. In this scenario, the energy-consuming equipment is comprised of three pumps for pressurization (UF, discard the OWS, backwash and RO equipment).

Although the water in Scenario 1 has been treated, it is not intended for human consumption. However, because it can be used in situations that may involve involuntary intake (bathing and brushing teeth), the water quality must be compatible with water that will be consumed.

In Scenario 2, as in Scenario 1, all wastewater, including the stream from the deck washing, goes into the WWTP and is fully reused. But in this scenario the WWTP uses a membrane bioreactor (MBR). In the treatment process train, after the WWTP, the effluent is chlorinated to inactivate virus and avoid regrowth of pathogens in the process train ahead. The activated carbon filter (ACF) removes organic matter and chlorine to avoid damage in RO membrane. The next step is an advanced oxidation process (AOP) to eliminate organic matter in the effluent and reduce RO fouling. Finally, after reverse osmosis (RO) treatment, the effluent is chlorinated again to keep a residual in the water to avoid biological contamination during storage (Figure 3).

Figure 3. Scenario 2 – Water reuse from the treated wastewater effluent.

In Scenario 2, the energy-consuming equipment is comprised of three pumps for pressurization (discard the OWS, backwash and RO equipment).

The different stages that include travel (round trip) from OSVs to provide water to the platforms must consider timing: on the pier, the outward trip, the return trip, and during the water discharge on the platform. These are the steps with variable times: waiting during the trip, leaving, and returning. However, for the purposes of calculating maritime diesel oil (MDO) consumption and estimating the amount of energy spent in transporting water via OSVs, in addition to the known fixed times, the most common variable times were chosen.

In the implementation of one of the alternative systems, water transport by the OSV is used only in the case of interrupting the desalination operation or interrupting the water-reuse systems. This is because the systems of Scenarios 1 and 2 are self-sustaining.

In order to calculate the amount of energy consumed in the transportation of water to the platforms, the standard trip of the OSV was used, which, due to the needs of each platform and the water transport logistics, carry 2,000 m³ of water in each trip, which is shared by four platforms (500 m³ / trip / platform). Therefore, in the items of ODM consumption that correspond to the stages of the round trip of the OSV, the quantity of ODM and the respective amount of energy consumed for a platform is *pro-rata*, since the quantities were initially calculated for four platforms.

For calculating the energy in kWh spent in water transportation, it was necessary to transform MDO consumption into energy. OSVs use 2,610 kW and 1,056 kW engines, which have energy efficiencies of 44% and 42%, respectively (an average of 43% was adopted) (Hitachi, 2016). As fuel consumption is known for each stage of water transportation, and one tonne of MDO is equal to 12,584 kWh (The Carbon Trust, 2006), the amounts of energy could be calculated.

To determine the largest portion of energy savings among the options presented, the energy is consumed in each alternative is initially calculated. For supplying water by OSV the total amount of energy refers to the uptake, treatment and use of water, as well as water transportation. The amount of MDO consumed to transport the water must be calculated considering an efficiency of 43% in energy conversion in thermal electrical OSV generators that use MDO and a conversion factor of 12,584 kWh tonne⁻¹ of MDO (primary energy) (The Carbon Trust, 2006). The other options of water supply refer to the energy consumption of the equipment used in desalination and reuse, respectively. For the energy consumption in Scenario 1, Scenario 2 and desalination, the equipment manufacturer specifications were used. Using the total electric consumption per day divided by the water flow in m³, the energy in kWh per m³ could be defined. For the WWTP the oil company supplied the information required. With the energy consumption of each option, the higher and lower consumptions and the differences between them were chosen.

Water distribution is accomplished using a system named “hydrophore”, which pressurized water from the tanks in the legs of platforms in order to reach each point of use.

3. RESULTS AND DISCUSSION

During the study period, the time it took to accomplish each step. The transporting of water by OSVs and their MDO consumption were surveyed regularly and showed minor variations. The steps with normally immutable times are: on the pier, the trip from pier to platform, discharging water on the platform, shifts among platforms and the trip back to the pier. For the other items related to waiting for the trip to the platform and the trip back, those with a higher frequency of occurrence (mode) were selected, as shown in Table 2.

Table 2. Time and MDO consumption in each trip to the four platforms.

Items of Consumption	Time(Hours)	MDO Consumption (Tonne)
On pier	5	0.36
Trip from pier to platform	12	8.73
Waiting in the trip to platform	24	6.91
Shifts among platforms	9	6.54
Water discharging in the platform	20	5.76
Waiting in the trip back	10	2.70
Trip back to pier	10	2.88
Total	90	33.88

In 2013, 101.98 GWh were consumed to provide 1,095,000 m³ of water for use on 60 platforms, with 1.60 GWh in uptake and treatment and 100.38 GWh in the transport of water by OSVs.

Table 3 shows the consumption of MDO and energy by platform per trip. The total MDO consumption for each platform is consumption per trip (8.47 tonnes) times the number of trips per year, or 309 tonnes.

Table 3. Consumption of MDO and energy by platform per trip.

Items of Consumption	MDO Tonne	Energy Consumption MWh
On pier	0.09	0.49
Trip from pier to platform	2.18	11.81
Waiting for the trip to platform	1.73	9.35
Shifts among platforms	1.64	8.85
Water discharging in the platform	1.44	7.79
Waiting for the trip back	0.67	3.65
Trip back to pier	0.72	3.90
Total	8.47	45.84

Table 4 shows the energy consumption of one platform supplied by OSV. The total energy consumption including the uptake, water treatment in the WTP, transportation, unloading, use and wastewater treatment for one platform in the Campos Basin, RJ, Brazil, was 5,178.5 kWh day⁻¹ or 1.89 GWh/year. The total energy consumption per day for 60 platforms is 310.71 MWh (Table 4).

Table 4. Energy consumption in the Scenario 1.

Processes	kWh/day/platform	MWh/day/60platform
Water Production		
Uptake	37.0	2.22
Treatment	36.0	2.16
Transport		
Water supply on the pier	48.5	2.91
One-way trip to platform	1180.5	70.83
Waiting on the way going (in DP*)	935.0	56.10
Travel between platforms	885.5	53.13
Discharge water on platform	779.0	46.74
Waiting in back	365.5	21.93
Return to the pier	389.5	23.37
Water Supply		
Platform supply	20.5	1.23
Water Use		
Water use in platform	20.0	1.20
Wastewater Treatment System (WWTP)		
Water pump to WWTP	20.5	1.23
Electrolytic WWTP (50 m ³ /day)	461.0	27.66
Total consumption	5,178.5	310.71

*DP–Dynamic Position.

The energy consumption in one platform supplied by desalination is depicted in Table 5. The total energy consumption including the uptake, pre-treatment with UF, desalination (RO) and water distribution is 746.0 kWh/day. The total energy consumption per day for 60 platforms is 44.82 MWh (Table 5).

Table 5. Energy consumption with water desalination.

Processes	kWh/day/platform	MWh/day/60 platform
Seawater uptake	11.0	0.66
Ultrafiltration pump	13.0	0.78
Reverse osmosis pump	210.0	12.60
Water use (hydrophore)	37.0	2.22
Water pump to WWTP	15.0	0.90
Electrolytic WWTP	461.0	27.66
Total consumption	746.0	44.82

Table 6 shows the energy consumption in one platform supplied by two different water reuse systems. Scenario 2 energy consumption is 46.2% less than Scenario 1.

Table 6. Energy consumption with water reuse.

Processes	kWh/day/platform (Scenario 1)	kWh/day/platform (Scenario 2)
Biological WWTP	134.4	47.5
Discharge pump	4.5	4.5
Ultrafiltration pump	12.8	-
Backwashing pump	6.4	6.4
Oil Water Separator	1.2	1.2
Reverse osmosis pump	35.5	35.5
Ultraviolet	0.9	0.9
Water use (hydrophore)	20.0	20.0
Total consumption	215.7	116.0

Table 7 compares the energy consumption of the current supply condition of water by OSVs to the offshore platforms in the Campos Basin and desalination with the two scenarios. Regarding energy consumption, the most advantageous option of water reuse is Scenario 2. It consumes 2.2% of the total energy of the OSVs, 15.5% of desalination and 53.8% of the Scenario 1 (Table7).

Table 7. Energy consumption of 60 offshore platforms in Campos Basin, Brazil.

Water supplying	Daily consumption (MWh)	Annual consumption (GWh)
OSV*	310.71	113.4
Desalination	44.82	16.4
Scenario 1 (Reuse 1)	12.94	4.7
Scenario 2 (Reuse 2)	6.96	2.5

*Including energy consumption in the uptake, treatment in the WTP and treatment in the WWTP.

Compared with water carried by OSVs to offshore oil rigs, desalination reduces energy consumption by 97 GWh year⁻¹ and for water reuse reduces by 108.7 GWh year⁻¹ in Scenario 1 and by 110.9 GWh year⁻¹ in Scenario 2. This means that for each platform the energy saved is about 1.8 GWh year⁻¹ when water reuse is considered. However, the desalination process consumes 11.7 to 13.9 GWh year⁻¹ more energy than the water reuse systems.

Scenarios 1 and 2 are presented as viable alternatives for reducing electric power consumption, as can be seen in Table 7 in which the four conditions for the availability of 50 m³ day⁻¹ of water to each of the 60 platforms are compared. The losses in Scenario 1 occur on each platform every six months when the sludge is removed from the total amount of water (25 m³) of each biological WWTP.

The WWTP used in platforms is often electrolytic, with a consumption of 24 KVA of energy to treat 50 m³ a day. For a power factor of 0.8 and over 24 hours of continuous operation,

the power consumption is 9.22 kWh m^{-3} , with an annual total energy consumption of 168.26 MWh in each platform.

Biological wastewater treatment units consume less energy than electrolytic ones. While the biological unit consumes $134.4 \text{ kWh day}^{-1}$ (Scenario 1) and $47.5 \text{ kWh day}^{-1}$ (Scenario 2) to meet the needs of 190 people, treating black and grey water, the electrolytic unit consumes $230.5 \text{ kWh day}^{-1}$.

Biological WWTP for water reuse in offshore platforms provides a stable and better quality effluent, and energy use is from 41.7% (Scenario 1) to 79.4 % (Scenario 2) less than that of the electrolytic WWTP. Considering Scenario 2, the difference between the energy to run an electrolytic unit and a biological unit is $66.8 \text{ MWh year}^{-1}$, which is enough to run four biological units for 351 days (Figure 4).

Figure 4. Annual energy consumption in MWh of the electrolytic and biological WWTPs.

When replacing the electrolytic with a biological WWTP (Scenario 2) that consumes less power, an annual energy savings of 11 GWh is generated across 60 platforms. Moreover, reusing water provides energy efficiency to the water supply system for offshore platforms, allows the effective conservation of water sources and reduces the emission of both greenhouse gases and those harmful to health.

As reported by the Power Research Company of the Brazilian Ministry of Energy and Water, the average residential consumption of electricity in Brazil in 2012 was $161 \text{ kWh month}^{-1}$ (Brasil, 2013). Considering OSV water supply for 60 platforms, the annual consumption is 113,4 GWh (Table 7) minus the annual energy consumption of 2.5 GWh in reuse (Scenario 2); the annual energy saved would be 110.9 GWh. This amount can supply 50,900 homes per year, calculated considering an average monthly consumption of 162 kWh. Figure 5 shows the number of homes that can be supplied with electricity in a year after saving 108 GWh annually by reusing water (calculated at monthly consumption rates of 161 kWh, 200 kWh, 300 kWh and 400 kWh per household) (Figure 5).

The annual energy consumption for the supply of $1,095,000 \text{ m}^3$ of water to 60 platforms is 108 GWh or 1.8 GWh for each platform. This value also takes into account uptake, water treatment and wastewater treatment (Table 8).

Figure 5. Number of houses that could be supplied with electrical energy saved in a year.

Table 8. Total annual energy consumption in water supply and wastewater treatments for 60 Platforms in the Campos Basin, Rio de Janeiro.

Items of Consumption	Annual Quantities	Energy (GWh year ⁻¹)*
Uptake and water treatment	1,095,000 m ³ water	1.60
On pier	197 ton MDO	1.06
Trip from pier to platform	4,778 ton MDO	25.85
Waiting for the trip to platform	3,784 ton MDO	20.48
Shifts among platforms	3,583 ton MDO	19.39
Water discharge from the platform	3,153 ton MDO	17.06
Waiting for the trip back	1,473 ton MDO	8.00
Trip back to pier	1,572 ton MDO	8.53
Platform supply	1,095,000 m ³ water	0.45
Water use on platform	1,095,000 m ³ water	0.44
Electrolytic WWTP	1,095,000 m ³ wastewater	10.54
Total in GWh/year		113.41

*Secondary energy.

Energy consumption figures for water supplies of 500 m³ every ten days using OSVs (including energy consumed in the uptake, treatment and wastewater treatment) as compared with desalination and Scenarios 1 and 2 (depicted in Figure 6).

Figure 6. Energy consumption to supply 500 m³ of water in the 3 scenarios.

An oil production platform with 190 people daily consumes 72,000 kWh of energy. Because the annual energy savings by reusing water is 110.9 GWh, the energy saved is enough to power 4.2 platforms per year (Table 9).

Table 9. Energy saved with water reuse (60 platforms).

Items of Consumption	MWh day ⁻¹	GWh year ⁻¹
OSV energy consumption*	310.71	113.41
Water reuse (Scenario 2)	6.96	2.54
Total in GWh/year		110.87

*Including uptake, treatment, transportation of water by OSV and waste water treatment.

As water reuse saves the total amount of water transported by OSV and each platform uses 50 m³ of water per day (18,250 m³ per year), the total water saved for 60 platforms is more than 1,000,000 m³ per year.

According the results from QMRA calculation, the treated water from Scenarios 1 and 2 has a quality suitable for use in the galley, where dishes, fruit and vegetables are washed and exceeds the quality required for toilets and deck washing of the platform.

4. CONCLUSIONS

The high energy consumption and difficulties associated with supplying water to offshore platforms in Brazil makes desalination and water reuse viable alternatives. In addition, desalination and water reuse on oil rigs greatly reduce energy consumption compared with the water transport by OSVs. Water reuse projects that save water have been adopted in many countries. Reusing water on offshore platforms in the Campos Basin, Rio de Janeiro, Brazil is feasible, and once implemented will allow a savings of over 1,000,000 m³ of water per year.

As energy efficiency seeks to keep performing the same activities with lower power consumption, of the options studied, water reuse consumed the least energy. Therefore, the reuse of wastewater effluent on offshore platforms is vitally important, both in the logistics of its operation and in reducing energy consumption.

Replacing the electrolytic with a biological WWTP can save up to 4.0 GWh per year in the 60 offshore platforms.

Even though desalination water supply consumes between 11 and 13.9 GWh more energy than water reuse yearly, it consumes 97 GWh less energy than OSV.

The reduction of 110.87 GWh when water reuse is adopted compared with OSV shows that it is the best option to supply offshore platforms with water. This reduction means that each platform can save 1.8 GWh per year when water reuse is considered.

When using water, reuse can provide a savings of 33.88 t of MDO, which is the amount consumed on each trip of the OSV to provide 2,000 m³ of water to four platforms (500 m³ for each platform).

Finally, we conclude that the measures aimed at the reuse of biological wastewater effluent as presented in this article provide significant energy savings in the uptake, water treatment, water transport and electrolytic treatment of wastewater.

5. REFERENCES

- AAS, B.; HALSKAU SR, Ø.; WALLACE, S. The role of supply vessels in offshore logistics. Molde University College, the Norwegian School of Logistics. **Maritime Economics & Logistics**, v. 11, p. 302–325, 2009. 10.1057/mel.2009.7
- AL-QARAGHOULI, A.; KAZMERSKI, L. L. Comparisons of technical and economic performance of the main desalination processes with and without renewable energy coupling. In: WORLD RENEWABLE ENERGY FORUM, 13-17 May 2012, Denver, Colorado. **Proceedings...** [S.l.]: ASES, 2012. p. 1-8.
- AMJAD, Z. **Reverse osmosis, membrane technology, water chemistry and industrial application**. New York: Van Nostrand Reinhold, 1992. 384 p.
- BEERY, M. Sustainable design of different seawater reverse osmosis desalination pre-treatment processes. **Computer Aided Chemical Engineering**, v. 28, p. 1069-1074, 2010. [https://doi.org/10.1016/S1570-7946\(10\)28179-8](https://doi.org/10.1016/S1570-7946(10)28179-8)
- BRASIL. Ministério das Minas e Energia. Empresa de Pesquisa Energética. **Eficiência energética na indústria e nas residências**. 2013. Available in: <https://goo.gl/iUo1Bz>. Access in: Aug. 2015.
- CANADA. Health Canada. **Guidelines for Canadian drinking water quality: enteric viruses**. 2011. Available in: <https://goo.gl/K8b2RS>. Access: Jan. 2016.
- CANADA. Health Canada. **Guidelines for Canadian drinking water quality: enteric protozoa: Giardia and Cryptosporidium**. 2012. Available in: <https://goo.gl/WSe6ZN>. Access: Jan. 2016.
- CZERVISKI, D. **Offshore marine sanitation devices**. 2001. Available in: <http://www.severntrentdenora.com/Products-and-Services/Marine-Sewage-Treatment-Systems/OMNIPURE/750.0003.2.pdf>. Access in: May 2015
- DOLNICAR, S.; SCHÄFER, A. I. Public perception of desalinated versus recycled water in Australia. In: ANNUAL AWWA DESALINATION SYMPOSIUM, 1., 7-9 May 2006, Honolulu, Hawaii. **Proceedings...** Denver: AWWA, 2006.
- DUARTE, V.; KIPERSTOK, A.; QUEIROZ, L.; TORRES, E. Environmental efficiency in water use in offshore platforms in Campos Basin – RJ – Brazil. **Journal of Water Resource and Protection**, v. 7, p. 614-623, 2015. <http://dx.doi.org/10.4236/jwarp.2015.78050>

- GOMES, A. S. **Seminário gestão do uso da energia elétrica no saneamento**: importância e dimensões do problema. Rio de Janeiro, 2013. Available in: www.aesbe.org.br/conteudo/anexo/1743. Access in: July 2015.
- HITACHI ZOSEN CORPORATION. **Power generator systems**. 2016. Available in: <https://goo.gl/cSJqYo>. Access in June: 2016.
- HOWARD, G.; PEDLEY, S.; TIBATEMWA, S. Quantitative microbial risk assessment to estimate health risks attributable to water supply: Can the technique be applied in developing countries with limited data? **Journal of Water and Health**, v. 4, n. 1, p. 49-65, 2006.
- SARTÉ, B.; LEAHY, A. J.; ZICKLER, E.; TERRELL, M.; CAMPBELL, J. **Water management challenges in the Loreto Region**. 2006 Available in: <https://goo.gl/xXSNhX>. Access: July 2016.
- SOLSTAD FARSTAD. **Rem Ship As. Rem leader VS 499 LNG PSV platform support vessel**. 1999. Available in: <http://www.rem-maritime.no>. Access: Aug. 2015.
- THE CARBON TRUST. **Energy and carbon conversion**. 2006. Available in: http://www.intellect.com/transfer/CT_Carbon_Conversion_Factsheet.pdf. Access in: Aug. 2016.
- THE DOW CHEMICAL COMPANY. **Filmtec Membranes**: water chemistry and pre-treatment: biological fouling prevention. Available in: <https://goo.gl/nDrcuz>. Access in: June 2015.
- UPSHER, F. J.; FLETCHER, L. E. **Review of chlorine and organohalides and their significance to the Royal Australian Navy**. 1996. Available in: <http://www.dtic.mil/get-tr-doc/pdf?AD=ADA311578>. Access in: July 2015.
- WESTRELL, T. **Microbial risk assessment and its implications for risk management in urban water systems**. 2004. 90p. Thesis (Doctorate in Water and Environmental Studies) – Linköping University, Linköping, 2004.
- WORLD HEALTH ORGANIZATION - WHO. **Desalination for safe water supply**. Guidance for the health and environmental aspects applicable to desalination. Geneva, 2007. Available in: http://www.who.int/water_sanitation_health/gdwqrevision/desalination.pdf. Access: July 2015.
- WOLF, P. H.; SIVERNS, S. The new generation for reliable RO pre-treatment. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON DESALINATION COSTING, 2004, Limassol. **Program and papers...** Seeb: MEDRC, 2004.

Rapid assessment protocols of rivers as instruments of environmental education in elementary schools

doi:10.4136/ambi-agua.1996

Received: 02 Sep. 2016; Accepted: 26 Jun. 2017

**Ariane Guimarães¹; Aline Sueli de Lima Rodrigues²;
Guilherme Malafaia^{2*}**

¹Universidade Estadual de Goiás (UEG), Morrinhos, GO, Brasil
Programa de Pós-Graduação em Ambiente e Sociedade

²Instituto Federal Goiano (IF Goiano), Urutaí, GO, Brasil
Departamento de Ciências Biológicas

*Corresponding author: e-mail: guilhermeifgoiano@gmail.com,
arianeifgoiano@gmail.com, alineifgoiano@gmail.com

ABSTRACT

The aim of the present study is to assess the use of rapid assessment protocols (RAPs) of rivers as environmental education (EE) instruments in elementary schools. Therefore, EE activities were proposed to students from a Brazilian public elementary school. The activities included ranged from environmental-monitoring workshops to RAPs adapted to the level of schooling of the students. The students completed questionnaires before and after the activities in order to check their degree of knowledge prior to the activities and to assess the information acquired after participation in the activities. The results established that the RAP provided and/or helped to instill social values, knowledge, skills, actions, and competences linked to the environmental conservation of local rivers. The study therefore proves that the use of the RAP would be a valuable addition to EE projects and programs in elementary schools.

Keywords: environmental education, schools, students, rivers, water resources.

Protocolos de avaliação rápida de rios como ferramenta de educação ambiental no ensino fundamental

RESUMO

O presente trabalho teve por objetivo avaliar o uso de um protocolo de avaliação rápida de rios (PAR) como ferramenta de Educação Ambiental (EA) no nível fundamental da educação básica. Para isso, foram desenvolvidas atividades de EA envolvendo estudantes do ensino fundamental de uma escola pública (Ipameri, GO, Brasil). As atividades contemplaram desde oficinas de monitoramento ambiental até a aplicação do PAR adaptado ao nível de escolaridade dos estudantes. Os resultados apontam que o PAR utilizado foi capaz de propiciar ou contribuir com a construção de valores sociais, conhecimentos, habilidades, atitudes e competências voltadas para a conservação ambiental dos recursos fluviais locais. Conclui-se, portanto, que o PAR utilizado constituiu instrumento passível de ser utilizado em projetos e programas de EA em escolas de nível fundamental, considerando sua

potencialidade em promover em jovens estudantes a observação, sensibilização e apropriação de conceitos referentes ao funcionamento dos rios e sua preservação/conservação.

Palavras-chave: educação ambiental, escolas, estudantes, recursos hídricos, rios.

1. INTRODUCTION

There is consensus that Environmental Education (EE) has enhanced awareness of environmental issues and has promoted conservationist practices (Fujitani et al., 2016; Marks et al., 2016). However, factors such as the expansion and changes in production processes, population growth, occupation of different ecological niches, uncontrolled migrations and urbanization have unbalanced the conditions of natural resources, including water sources (Oki and Kanae, 2006; Grimm et al., 2008).

According to Krupek (2010), the time taken to conduct EE does not keep pace with the rapid degradation of the environment. Careful evaluation of the impact of human activities on the functioning of aquatic ecosystems is essential; however, this task is difficult or even impossible when financial resources are scarce, when it must be performed in remote areas, and when it must be accomplished in a very short time span (Polonschii and Gheorghiu, 2017). However, this does not mean that the task should not be performed.

Concern over the rapid degradation of water resources therefore instills a sense of urgency to the need to develop rapid assessment protocols to measure environmental quality. Thus, the rapid assessment protocol (RAP) of rivers can be a complementary instrument to monitor water resources, because it assesses the parameters that determine the quality of rivers' physical conditions in an integrated way.

According to Rodrigues and Castro (2008), the RAP was created in the mid-1980s in the United States, when environment protection organizations realized that qualitative assessment methods should be set as an alternative to high-cost and time-consuming quantitative research. A document by Plafkin et al. (1989) was issued to set the first environment-monitoring protocols. It was a response to a report by the US Environmental Protection Agency - "Surface Water Monitoring: A Framework for Change" (EPA 1987), which emphasized the need for reorganizing the monitoring programs in place. According to these authors, Plafkin's protocols aimed to provide basic data on aquatic life in order to assist in evaluating water quality and managing water resources.

From 1989 on, discussions about the relevance of using integrated criteria to evaluate the quality of water resources and of applying methods based on these criteria became more frequent. Currently, the RAP has been used in Canada, Germany, Australia and Great Britain. The Australian government, for example, developed a program called "Australian River Assessment System" (AusRivAS), which includes monitoring lotic ecosystems through the RAP, in order to evaluate the "health" of Australian river systems (Parsons et al., 2002). Therefore, RAP became a complementary way of assessing water quality through other mechanisms such as physicochemical and microbiological analyses applied to water and soil. However, care must be taken in interpreting the results, because the assessment collects information that enables planning the use and conservation of water resources (Rodrigues and Castro, 2008).

The RAP, by definition, is an instrument that gathers applicable methodological procedures focused on the rapid, qualitative and semi-quantitative assessment of a set of variables. These variables represent the main components and factors describing the conditions and control of ecological processes and river system functions (Callisto et al., 2002; Rodrigues and Castro, 2008). Natural conditions based on values recorded in minimally disturbed localities were used as "references" to develop the RAP (Plafkin et al., 1989). The

starting premise assumes that the less the water courses are affected by man, the more favorable the environmental conditions will be (Minatti-Ferreira and Beaumord 2004). The evaluators must then determine the parameters to be assessed, the categories of environmental conditions to be checked, the localities to be evaluated and the scores related to each parameter. After receiving appropriate training, the evaluators go to the field and adjust the protocols to regional particularities with no need of technological apparatus. The scores attributed to each parameter indicate the “condition” of the system. Higher scores reflect a good conservation state, whereas lower scores evidence degradation. The sum of the scores attributed to each parameter provides to the final result, which will reflect the environmental integrity level of the basin section selected for study.

Several studies adopted the RAP as the instrument to assess the physical structure and functioning of river ecosystems (Rodrigues et al., 2008; Krupek, 2010; Lobo et al., 2011; Vargas and Ferreira-Júnior, 2012; Ferreira et al. 2016; Kieling-Rubio et al., 2015; Brito et al., 2016. ; Wahyudi et al., 2017, among others).

Adapting this instrument for its use in educational activities related to river preservation is a way to make it more useful, according to Bergmann and Pedrozo (2008). These authors formed groups of teachers, selected students to be monitors and developed activities such as lecturing, applying the RAP to set the basins’ features, collecting river water for analysis, creating educational material and presenting their research in local and regional seminars. Students’ participation in the activities suggested the importance of developing more dynamic EE activities to increase and systematize environmental knowledge. However, despite the success experienced by the aforementioned authors, only a small number of researchers concerned with environmental issues produce and analyze educational materials specifically for populations of a low-educational level, mainly for elementary school students (Bizzeril e Faria, 2003).

Accordingly, Guimarães et al. (2012) adapted the RAP to elementary school children from a small Brazilian city. Although their results were promising and highlighted the instrument’s potential to be implemented in elementary schools for EE purposes, specific studies must still be developed to assess how this instrument, which is relatively new in Brazil, is capable of instilling social values, knowledge, skills and actions focused on environmental conservation.

Several studies in the literature show the difficulties and challenges of implementing EE programs in elementary schools (Cheng et al., 2013; Erdoğan, 2015; Genc, 2015; Hsueh and Su, 2016). These difficulties are generally related to teachers’ lack of qualifications and abilities to develop EE activities, lack of significant budgetary resources for the development of EE projects/programs in schools, lack of EE-related teaching materials, lack of school community understanding and support to put in place actions to improve environmental quality, among others.

The RAP is an interesting alternative to be used in EE in elementary schools, since it requires neither high investments nor qualified personnel for its implementation. According to Rodrigues and Castro (2008), any previously trained person is able to use the RAP, since its use is simple. Thus, one can ask: can the RAP enhance or improve knowledge related to rivers or streams? Can the RAP instill social values focused on protecting water resources? Which actions or competencies aiming at preserving rivers are triggered or modified by RAP’ activities? Can EE that utilizes the RAP change the perceptions of young students regarding rivers and their environmental conditions? Can the RAP increase these students’ perceptions of factors having direct or indirect effects on rivers? This study therefore sought to answer these questions by assessing the RAP as an EE instrument for use in elementary schools in Mid-Western Brazilian counties.

2. MATERIALS AND METHODS

2.1. Rapid River Assessment Protocol

The RAP version used in the present study was developed by Guimarães et al. (2012); it assesses eleven parameters, whose results highlight local conditions based on a scale that ranges from "great", to "good" and "bad" conditions. It was possible to assign scores concerning the conditions recorded in the study site based on the description of each parameter composing the RAP. The scores increased depending upon the quality of the habitat, which could change depending on the location at which the observations were done. The score of river-bank parameters should be assigned to each bank (left or right). Thus, the banks may present different environmental conditions and the assessment applied to each section is expressed by the arithmetic mean of the scores.

2.2. Target audience and the dynamics of Environmental Education activities

A total of 109 elementary school students (6th, 7th, and 8th grades) from a Brazilian public school participated in a study called "Environmental Monitoring Workshop", which was carried out in two stages. First, a theoretical approach was adopted to introduce the students the aims and justifications of the study, to the importance of monitoring watercourses, to the definition and importance of environmental indicators, as well as to the presentation of each of the parameters assessed through the RAP. Subsequently, the students went to the field and applied RAP to a section of the Lavapés Stream (Ipameri, GO, Brazil). It is worth mentioning that all participants assessed the same stream section.

An investigative questionnaire was answered by the students before and after the RAP activity, in order to check whether the RAP activity provided or improved specific knowledge about rivers, fostered the emergence of socio-environmental values, or triggered actions or skills focused on river preservation. Specific groups were established in order to measure the influence of the RAP activity and of the environmental monitoring workshop on the present results.

i. **Group 01** (NW + NR): composed of 37 students from the 6th and 7th grades of an elementary school. Students in this group did not participate in the environmental monitoring workshop (NW) and were not able to work with the RAP (NR).

ii. **Group 02** (W+NR): Composed of 42 students from the 7th and 8th grades of an elementary school. Students in this group participated in the environmental monitoring workshop (W), but were not able to work with the RAP (NR).

iii. **Group 03** (W+R): Composed of 30 students from the 7th and 8th grades of an elementary school. Students in this group participated in the environmental monitoring workshop (W) and also went to the field to work with the RAP (R).

The activity involving the environmental monitoring workshop and RAP application in the field lasted approximately one month (August and September 2016). Students participating in the NW + NR group, although they did not participate in the workshop and RAP application, answered the questionnaire at the beginning and end of the study. This questionnaire evaluated students' knowledge about some concepts related to watercourses, and identified their actions, values and behaviors linked to certain situations concerning water pollution or the different environmental impacts on river ecosystems.

2.3. Data analysis

Data were subjected to qualitative and quantitative analyses to compare the groups assessed herein; accordingly, descriptive statistics techniques were used. Categories found in Table 1 were adapted from Rodrigues and Malafaia (2009) and adopted to analyze students' conceptions regarding rivers.

Table 1. Representative categories of the herein adopted river concepts.

Category	Description
Romantic	Concept of "super-nature", mother nature. It points towards the grandiosity of rivers, which are always harmonious, exalted, wonderful, balanced and of aesthetic beauty. Man is not involved in the process. This concept relies on a dualistic view, man vs nature.
Utilitarian	Also dualistic, this concept interprets rivers as life-providers to man; rivers are understood as a source of resources for man. The concept relies on an anthropocentric sense.
Broad/Broader	Defines rivers in a broader and more complex way. Covers the natural and resulting aspects of human activities. Results from the interaction among biological, physical, economic and cultural factors.
Reducing or natural	Views rivers from a strictly natural-physical perspective, without regard for human interactions and production processes. Unlike the "romantic" category, it does not exalts nature.
Socio-environmental	Relies on a historical-cultural perspective. Men and the landscape are the constituent elements of rivers. Man takes ownership of rivers to trigger historical processes.

3. RESULTS AND DISCUSSION

The first item in the questionnaire referred to the students' understanding about "what a river would be". Students in Group 1 (NW + NR) did not show divergent conceptions during the study, as expected. However, although these students did not participate in the environmental monitoring workshop, most of them showed "broad" conceptions about it, since they defined the rivers in a broader and more complex way (Figure 1A). This conception shows their understanding about the natural and human aspects resulting from the interaction among biological, physical, economic and cultural factors.

The present results may be explained by the fact that students were in constant contact with daily issues related to watercourses, such as garbage on the river banks, deforestation, discomfort due to bad odor, among others. According to Sulaiman (2011), even before the internet and globalization, the amount of information spread by the written press, radio and television had already exceeded the amount of information found in text books, so students already had knowledge related to watercourses. Similar results were recorded in Group 3 (W + R), also because the students already had previous knowledge about the topics discussed during the environmental-monitoring workshop (Figure 1C).

Students in Group 2 (W + NR) had an "utilitarian" concept of what a river would be (39.5%) before the workshop. However, they showed a broader concept about rivers after it; their scores increased from 44.2 to 53.5% (Figure 1B). These data provide evidence that the discussions about environmental concepts during the monitoring workshop were able to increase students' perceptions about rivers.

Figure 1. Concepts about what a river is - before and after the environmental education activity. Data collected from a public elementary school in Ipameri, GO, Brazil; **A)** Group 1 (NW + NR); **B)** Group 2 (W + NR); **C)** Group 3 (W + R).

The concept of students in Group 1 (NW + NR) about rivers' relevance (second item in the questionnaire) was also in the "broad" category, although they just had a moderate increase in their scores at the end of the study, from 54.1 to 59.5 (Figure 2A). This can be explained by the interest of students who did not participate in the activities possibly exchanging experiences with the students who participated in the workshop, or by the fact that the environmental issue is a cross-cutting theme that may have been addressed by other disciplines during the time the questionnaires were being used.

Figure 2. Concepts about the importance of rivers according to data collected from a public elementary school in Ipameri, GO, Brazil; **A)** Group 1 (NW + NR); **B)** Group 2 (W + NR); **C)** Group 3 (W + R).

The different concepts shown by students in Group 3 (O + P) before and after RAP implementation and the monitoring workshop show the positive influence the activity had on students' knowledge and awareness. When the activity started, 56.7% of the students in this group had a "broader" view of rivers' relevance; at the end of it, 76.7% of them had achieved the same score (Figure 2C). Besides addressing environmental issues directly related to the preservation of water resources, the monitoring workshop explored concepts associated with ecology and with the functioning of aquatic ecosystems. It opened students' eyes to the importance of preserving the rivers, which did not occur with the students who did not attend the workshop. It is also possible that the "reductionist" concept, which relies on the idea that the environment is strictly related to natural/physical aspects and excludes humans and their production processes, as less of an influence on students after the activity.

Students in Group 3 (W + R), however, showed broadened knowledge about the activities or actions, measures or behaviors that can be adopted to preserve rivers (third item in the questionnaire) after RAP application and the workshop (Figure 3C). The other groups presented increase in some items, but their increase was lower than that recorded in the W + R group.

According to Curado and Angelini (2006), students tend to bring knowledge, concepts and assumptions about the topics addressed in any activity in which they participate, and this seed germinates throughout the learning journey. However, these authors acknowledge that the contact with nature through interpretive field trips outdoors, for instance, is recommended because it brings students closer to natural environments and encourages them to acquire a deeper understanding. Fagundes and Araújo (2011), state that using the outdoors for meaningful learning is a fundamental strategy, since it alters the students' behavior towards the environment they in which live.

Accordingly, it may be noted that the RAP is an instrument that takes students closer to nature and that helps to improve their knowledge about water courses; moreover, it can reinforce social values focused on preserving the environment. The results of the present study show that the RAP broadened students' perceptions about rivers and their environmental conditions, and helped to identify the activities, behaviors or actions that have direct or indirect impact on rivers.

Another aspect which reflected the students' change in perceptions regarding responsibility river preservation (fourth item in the questionnaire) was also observed throughout the current study. Students who participated in the workshop and in RAP application (Group 3: W + R) showed a broadened awareness about people's responsibility for river preservation, when their answers before and after the project were analyzed (Figure 4). Jacobi (2003) states that promoting environmental awareness is also a way to enable people's participation in decision-making processes, as well as to strengthen their co-responsibility for supervising and controlling the environmental degradation "agents".

Finally, students were asked about what should be done to promote the preservation of rivers (fifth item in the questionnaire). The results of Group 3 (W + O) show that the activity (monitoring workshop associated with RAP application) influenced the students, because it improved their perceptions about actions that favor environmental preservation (Figure 5). Students who participated in all the activities (Group 3: W + R) realized that building or cultivating near river banks are practices that impair the preservation of watercourses. In addition, these students were able to understand the importance of participating in EE projects and of activities that maintain the quality of watercourses (their scores increased from 46.5 to 81.4%).

Figure 3. Activities, behaviors or actions identified by students in different research groups, before and after the environmental activity. **A)** Group 1 (NW + NR); **B)** Group 2 (W + NR); **C)** Group 3 (W + R).

Figure 4. Responsibility for preserving and caring for rivers, the opinion of students from a public elementary school in Ipameri, GO; **A)** Group 1 (NW + NR); **B)** Group 2 (W + NR); **C)** Group 3 (W + R).

4. FINAL CONSIDERATIONS

The results of the present study highlight the fact that applying the RAP to EE projects implemented in educational institutions is a good alternative, since it calls children's attention to the environmental conditions of local water resources. Based on technical criteria described in the RAP, in a manner which elementary-school children could understand, students ended up understanding and identifying the possible impacts on rivers that may go unnoticed in their daily lives, mainly because these impacts have already been incorporated into the daily lives of the local citizenry, so that they are no longer seen as an environmental issue. Thus, activities like the ones conducted in the current study, along with theoretical and reflective activities, are ways to encourage the development of an integrated understanding regarding rivers and water resources (including their ecological aspects). The strengthening of a critical view about environmental issues, as well as the encouragement of individual and collective participation in activities focused on the preservation of water resources, are ways to assure environmental quality through participative citizenship.

It is worth noting that, although the present study has presented interesting and promising results on RAP application in EE projects, it must be used in conjunction with lectures, workshops or other formal instruction in order to clarify and guide its use. The RAP version used in the present study can be incorporated into EE programs and/or projects in elementary schools, as well as in public or private institutions and in EE or environmental conservation projects linked to organizations related to environmental preservation.

Figure 5. Opinion about what should be done to preserve and conserve rivers, opinion of students from a public elementary school in Ipameri, GO; **A)** Group 1 (NW + NR); **B)** Group 2 (W + NR); **C)** Group 3 (W + R).

6. REFERENCES

- BERGMANN, M.; PEDROZO, C. S. Explorando a bacia hidrográfica na escola: Contribuições à educação ambiental. **Ciência & Educação**, v. 14, n. 3, p. 537-53, 2008. <http://dx.doi.org/10.1590/S1516-73132008000300011>.
- BIZZERIL, M. X. A.; FARIA, D. S. A Escola e a Conservação do Cerrado: uma análise do ensino fundamental do Distrito Federal. **Revista Eletrônica do Mestrado em Educação Ambiental**, v. 10, n. 1, p. 19-31, 2003.
- BRITO, M. T. S.; NASCIMENTO-FILHO, S. L.; VIANA, G. F. S.; MELO-JÚNIOR, M. Aplicação de um protocolo de avaliação ambiental rápida em dois reservatórios do semiárido brasileiro. **Brazilian Journal of Aquatic Science and Technology**, v. 20, n. 1, p. 1-5, 2016. <http://dx.doi.org/10.14210/bjast.v20n1.6992>
- CALLISTO, M.; FERREIRA W.; MORENO P.; GOULART M. D. C.; PETRUCIO M. Aplicação de um protocolo de avaliação rápida da diversidade de habitats em atividades de ensino e pesquisa (MG-RJ). **Acta Limnologica Brasiliensia**, v. 14, n. 1, p. 91-98, 2002.
- CURADO, P. M.; ANGELINI, R. Evaluation of environmental education activity in interpretive Trail three years after its accomplishment. **Acta Scientiarum. Biological Sciences**, v. 28, p. 395-401, 2006.
- CHENG, Y. M.; LOU, S. J.; KUO, S. H.; and SHIH, R. C. Investigating elementary school students' technology acceptance by applying digital game-based learning to environmental education. **Australasian Journal of Educational Technology**, v. 29, n. 1, p. 96-110, 2013. <https://doi.org/10.14742/ajet.65>
- ERDOĞAN, M. The effect of summer environmental education program (seep) on elementary school students' environmental literacy. **International Journal of Environmental and Science Education**, v. 10, n. 2, p. 165-181, 2015.
- FAGUNDES, S. F.; ARAÚJO, L. E. B. Analisando a educação ambiental na Escola Municipal Anita Garibaldi: a influência de atividades práticas para a construção do conhecimento. **Monografias Ambientais**, v. 4, n. 4, p. 718-729, 2011. <http://dx.doi.org/10.5902/223613083949>
- FERREIRA H. L. M.; CASTRO, P. T. A.; MELO, M. C.; CORDEIRO, P. F.; SOARES, A. C.; RIBEIRO, S. T. et al. Ecohydromorphology of river environments of the das Velhas River upstream of Rio de Pedras hydroelectric reservoir, MG, Brazil. **Revista Eletrônica de Gestão e Tecnologias Ambientais**, v. 4, n. 1, p. 41-49, 2016. <http://dx.doi.org/10.9771/gesta.v4i1.14293>
- FUJITANI, M. L.; MCFALL, A.; RANDLER, C.; ARLINGHAUS, R. Efficacy of lecture-based environmental education for biodiversity conservation: a robust controlled field experiment with recreational anglers engaged in self-organized fish stocking. **Journal of Applied Ecology**, v. 53, n. 1, p. 25-33, 2016. <https://doi.org/10.1111/1365-2664.12560>
- GENC, M. The project-based learning approach in environmental education. **International Research in Geographical and Environmental Education**, v. 24, n. 2, p. 105-117, 2015. <http://dx.doi.org/10.1080/10382046.2014.993169>

- GRIMM, N. B.; FAETH, S. H.; GOLUBIEWSKI, N. E.; REDMAN, C. L.; WU, J.; BAI, X. et al. Global change and the ecology of cities. **Science**, v. 319, n. 5864, p. 756-760, 2008. <https://doi.org/10.1126/science.1150195>
- GUIMARÃES, A.; RODRIGUES, A. S. L.; MALAFAIA, G. Adequação de um protocolo de avaliação rápida de rios para ser usado por estudantes do ensino fundamental. **Revista Ambiente & Água**, v. 7, n. 3, p. 241-260, 2012. <http://dx.doi.org/10.4136/ambiente.996>
- HSUEH, S. L.; SU, F. L. Critical factors that influence the success of cultivating seed teachers in environmental education. **Eurasia Journal of Mathematics, Science and Technology Education**, v. 12, n. 11, p. 2817-2833, 2016. <https://doi.org/10.12973/eurasia.2016.02306a>
- JACOBI, P. Educação ambiental, cidadania e sustentabilidade. **Cadernos de Pesquisa**, v. 118, n. 3, p. 189-205, 2003. <http://dx.doi.org/10.1590/S0100-15742003000100008>
- KIELING-RUBIO, M. A.; BENVENUTI, T.; COSTA, G. M.; PETRY, C. T.; RODRIGUES, M. A. S.; SCHMITT, J. L. et al. Integrated Environmental Assessment of streams in the Sinos River basin in the state of Rio Grande do Sul, Brazil. **Brazilian Journal of Biology**, v. 75, n. 2, suppl., p. 105-113, 2015. <http://dx.doi.org/10.1590/1519-6984.1013>
- KRUPEK, R. A. Análise comparativa entre duas bacias hidrográficas utilizando um protocolo de avaliação rápida da diversidade de habitats. **Ambiência**, v. 6, n. 1, p. 147-158, 2010.
- LOBO, E. A.; VOOS, J. G.; FIEDLER-JÚNIOR, E. A. Utilização de um protocolo de avaliação rápida de impacto ambiental em sistemas lóticos do Sul do Brasil. **Caderno de Pesquisa**, v. 23, n. 1, p. 18-33, 2011. <http://dx.doi.org/10.17058/cp.v23i1.4726>
- MARKS, M.; CHANDLER, L.; BALDWIN, C. Environmental art as an innovative medium for environmental education in Biosphere Reserves. **Environmental Education Research**, v. 1, n. 1, p. 1-5, 2016. <http://dx.doi.org/10.1080/13504622.2016.1214864>
- MINATTI-FERREIRA, D. D.; BEAUMORD, A. C. Avaliação rápida de integridade ambiental das sub-bacias do rio Itajaí-Mirim no Município de Brusque, SC. **Saúde & Ambiente**, v. 4, n. 2, p. 21-27, 2004.
- OKI, T.; KANAE, S. Global hydrological cycles and world water resources. **Science**, v. 313, n. 5790, p. 1068-1072, 2006. <https://doi.org/10.1126/science.1128845>
- PARSONS, M.; THOMSON, M.; NORRIS, R. **Australian River Assessment System: AusRivAS Physical Assessment Protocol**. Canberra: Commonwealth of Australia and University of Canberra, 2002.
- PLAFKIN, J. L.; BARBOUR, M. T.; PORTER, K. D.; GROSS, S. K.; HUGHES, R. M. **Rapid bioassessment protocols for use in streams and rivers: Benthic macroinvertebrates and fish**. Washington: USEPA, 1989. 339 p.
- POLONSCHII, C.; GHEORGHIU, E. A multitiered approach for monitoring water quality. **Energy Procedia**, v. 112, p. 510 – 518, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2017.03.1138>
- RODRIGUES, A. S. L.; CASTRO, P. T. A. Protocolos de avaliação rápida: instrumentos complementares no monitoramento dos recursos hídricos. **Revista Brasileira de Recursos Hídricos**, v. 13, n. 1, p. 161-170, 2008. <https://doi.org/10.21168/rbrh.v13n1.p161-170>

- RODRIGUES, A. S. L.; MALAFAIA, G. O meio ambiente na visão de discentes do município de Ouro Preto-MG. **Revista de Estudos Ambientais**, v. 11, n. 2, p. 44-58, 2009.
- RODRIGUES, A. S. L.; MALAFAIA, G.; CASTRO, P. T. A. Avaliação ambiental de trechos de rios na região de Ouro Preto-MG através de um protocolo de avaliação rápida. **Revista de Estudos Ambientais**, v. 10, n. 1, p. 74-83, 2008.
- SULAIMAN, S. N. Educação ambiental, sustentabilidade e ciência: o papel da mídia na difusão de conhecimentos científicos. **Ciência & Educação**, v. 17, n. 3, p. 645-662, 2011. <http://dx.doi.org/10.1590/S1516-73132011000300008>
- WAHYUDI, A. H.; SURIPIN S. River performance assessment model. **Procedia Engineering**, v. 171, p. 1505-1513, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2017.01.482>
- VARGAS, J. R. A.; FERREIRA-JÚNIOR, P. D. Aplicação de um protocolo de avaliação rápida na caracterização da qualidade ambiental de duas microbacias do rio Guandu, Afonso Cláudio, ES. **Revista Brasileira de Recursos Hídricos**, v. 17, n. 1, p. 161-168, 2012. <https://doi.org/10.21168/rbrh.v17n1.p161-16>

Riscos socioeconômicos e ambientais em municípios banhados pelos afluentes do Rio Amazonas

doi:10.4136/ambi-agua.2013

Received: 11 Oct. 2016; Accepted: 26 Jun. 2017

**Eliane de Castro Coutinho^{1,2*}; Edson José Paulino da Rocha²;
Aline Maria Meiguins Lima²; Hebe Morganne Campos Ribeiro¹;
Lucy Anne Cardoso Lobão Gutierrez¹; Ana Júlia Soares Barbosa¹;
Gleicy Karen Abdon Alves Paes¹; Carlos José Capela Bispo¹;
Paulo Amador Tavares¹**

¹Universidade do Estado do Pará (UEPA), Belém, PA, Brasil
Departamento de Engenharia Ambiental do Centro de Ciências Naturais e Tecnologia (UEPA)

²Universidade Federal do Pará (UFPA), Belém, Pará, Brasil
Instituto de Geociências (UFPA)

* Autor correspondente: e-mail: elianerik@gmail.com,
eprocha@ufpa.br, alinemeiguins@gmail.com, hebemcr@gmail.com,
lucyannegutierrez@gmail.com, ajsbarbosa@gmail.com,
gleicykaren@yahoo.com.br, cjcapela@yahoo.com.br,
ptavares_20@hotmail.com

RESUMO

Os municípios da Amazônia brasileira são constantemente influenciados por secas e cheias, onde riscos socioeconômicos e ambientais afetam principalmente a população ribeirinha. Esses extremos de precipitação causam mudanças severas na hidrologia dos rios tanto em escala temporal quanto espacial. Sendo assim, o objetivo deste estudo foi determinar o índice do risco socioeconômico e ambiental dos municípios que recebem influência dos afluentes e da calha principal do Rio Amazonas, comparando com eventos extremos de precipitação. Utilizaram-se dados mensais e anuais de precipitação de 1982-2012 e dados sociais (população urbana, idosa, feminina e de crianças, nível de rendimento e de escolaridade) de 2010 para 47 municípios na Bacia Amazônica. Contudo, conclui-se que o risco foi maior durante eventos de cheia, principalmente, nos menores estados (Acre e Roraima) e maior vulnerabilidade nos maiores estados (Amazonas e Pará). Assim, as populações nos municípios ao longo do Rio Amazonas possuem risco socioeconômico e ambiental de moderado a muito forte devido à vulnerabilidade alta associada com a urbanização e com a pobreza, além de ameaça de enchentes e estiagens variando de moderada a alta.

Palavras-chave: eventos extremos, região amazônica, vulnerabilidade.

Socioeconomic and environmental risks in municipalities bathed by tributaries of the Amazon River

ABSTRACT

Municipalities in the Amazon are constantly affected by droughts and floods, and these socioeconomic and environmental risks mainly affect the local population. These precipitation

extremes cause severe changes in rivers' hydrology, on both a temporal and a spatial scale. The intended objective of this study therefore was to determine the socioeconomic and environmental risk of municipalities affected by the tributaries and by the main channel of the Amazon River in relation to extreme precipitation events. We used monthly and annual precipitation data from 1982 to 2012 and social data from 2010 (urban, elderly, female and child populations, income and education level) for 47 localities in the Amazon Basin. We concluded that the risk was highest during flood events, particularly in smaller states (Acre and Roraima), and that vulnerability was greater in larger states (Amazonas and Pará). However, the population in the municipalities along the Amazon River have moderate to very strong socioeconomic and environmental risk because of the vulnerability associated with high urbanization and poverty, and threat of floods and droughts ranging from moderate to high.

Keywords: amazon region, extreme events, vulnerability.

1. INTRODUÇÃO

Hoje os estados brasileiros possuem uma taxa de ocupação urbana desordenada muito alta de, em média, 80%. Porém se fossem aplicadas as legislações urbanas e os planos diretores dos municípios, essa realidade seria diferente, pois com o planejamento urbano poder-se-ia propor ações adequadas para construir cidades mais sustentáveis, com justiça e qualidade de vida para todos. Além disso, Assad (2011) confirmou que 75% da população mundial entre os anos de 1980 e 2000 sofreram com a ocorrência de fenômenos, como: ciclones, furacões e enchentes, corroborando com os estudos de Braga et al. (2006), pois afirmaram que diversos tipos de desastres naturais em cidades que afetam populações inteiras provocam danos intangíveis e econômicos.

Desastres naturais, como as enchentes e inundações, hoje são mais percebidas devido a falta de planejamento e infraestrutura urbana. Leal e Souza (2011) desenvolveram uma pesquisa com o objetivo de mapear os desastres naturais associados às enchentes e inundações registradas na Amazônica, e comprovaram que tais problemáticas tornam diversas áreas vulneráveis, aumentando os riscos de danos e prejuízos à população, podendo causar mortes com o desmoronamento de terras e a proliferação de doenças hídricas. Esses autores ainda mostraram que 73% de todo o estado do Pará teve seus municípios atingidos por desastres, sendo as inundações as mais frequentes, pois 95% desses desastres naturais estão relacionados com as variações dos índices pluviométricos.

Os desastres naturais não são sentidos igualmente por todos, pois as mulheres, as crianças e os idosos são os mais afetados, além das pessoas mais pobres. Esses parâmetros são utilizados para determinar o risco de vulnerabilidade de uma região, que é segundo Brauch (2005), a suscetibilidade ao perigo ou dano, ou também, conforme O'Riordan e Stoll-Kleemann (2002), é a incapacidade de uma sociedade em evitar o perigo relacionado às catástrofes naturais. Além dos desastres naturais, o que também afeta esse grupo da população são as áreas de degradação ambiental que normalmente são as áreas mais pobres e com privação social, pois crescem desordenadamente sem infraestrutura básica. Assim, Alves (2006), em seu estudo para a metrópole paulistana, afirma que a vulnerabilidade ambiental é um fator relevante na distribuição espacial das situações de pobreza e privação social, pois em seus resultados a alta vulnerabilidade social estava relacionada com menor rendimento em locais degradados.

Gonçalves et al. (2014) também comprovam, em seu estudo, que os grupos mais pobres são os mais vulneráveis, devido as condições ambientais e sociais mais precárias, além da falta de apoio do Estado ou de outras fontes externas. Apesar da região Amazônica ser rica em recursos naturais e possuir uma grande biodiversidade, seu Índice de Desenvolvimento

Humano (IDH) é o mais baixo do país, pois segundo Pinho et al. (2015), 42% da população na Amazônia é afetada pela pobreza, enquanto a taxa de pobreza de todo o Brasil é de 28,8%. Além disso, o analfabetismo afeta 13% da população amazônica, contra 11% do total do país, e também deve ser considerado o fator da urbanização, que hoje é de 80% (Assad, 2011; Parry et al., 2010; Araujo e Léna, 2010).

Nos últimos 30 anos ocorreram cinco eventos de seca (estiagem): em 1983, estudado por Marengo et al. (2008), em 1998 por Marengo et al. (2008) e Espinoza et al. (2011), em 2005 e 2010 por Espinoza et al. (2011); e quatro eventos de cheias (enchentes): em 1989, 1999 e 2009 estudadas por Marengo et al. (2012) e em 2012 estudada por Satyamurty et al. (2013) e Marengo et al. (2013).

A seca de 2005, segundo Marengo et al. (2008), foi a maior ocorrida na Amazônia ocidental nos últimos cem anos, afetando a população ao longo do Rio Amazonas e seus afluentes, oeste e sudoeste, o Solimões e o rio Madeira, deixando o maior rio do mundo quase sem água, porém não afetou o centro e leste da Amazônia. Rolim et al. (2006) também estudaram os impactos gerados pela ação de fenômenos naturais na região Amazônica devido à urbanização acelerada, comprovando que o monitoramento desses impactos, em áreas de risco e vulneráveis, é objeto de vários estudos científicos, pois preparar a população para enfrentar tais impactos tornou-se um grande desafio da sociedade e do Estado brasileiro.

Além das secas, a Amazônia também foi afetada por enchentes, como a de 2009 que teve a magnitude e duração maior nas últimas décadas; porém não maior que a de 2012, com chuvas torrenciais no norte e leste da Amazônia durante o verão austral de 2008-2009, provocando cheias no rio principal e em seus afluentes. O Rio Negro chegou a uma cota nunca vista nos últimos 107 anos, e as chuvas no norte e noroeste da Amazônia começaram prematuramente com um período mais longo que o normal. Segundo Marengo et al. (2012) esse episódio foi devido a migração anômala da Zona de Convergência Intertropical (ZCIT) durante maio e junho de 2009, pelo aquecimento anômalo das águas da superfície do Atlântico Sul; e as enchentes registradas em 1989 e 1999 ocorreram mais cedo do que as inundações normais dos afluentes do norte da Amazônia, fazendo com que a vazão coincidisse com os picos de inundações dos afluentes do sul.

Filizola et al. (2014) também estudaram a enchente de 2009, e afirmaram que esse evento mostrou uma nova forma de lidar com os riscos e desastres na bacia amazônica, pois mais de 238 mil moradores de 38 municípios foram afetados causando um efeito drástico na população local.

É importante suscitar que nas últimas décadas as preocupações com as injustiças ambientais aumentaram principalmente quando se refere à distribuição dos riscos ambientais frente às populações de baixa renda, conforme Cartier et al. (2009). Contudo o conceito de injustiça ambiental, por Acsehrad et al. (2004) é:

[...]o mecanismo pelo qual sociedades desiguais, do ponto de vista econômico e social, destinam a maior carga dos danos ambientais do desenvolvimento às populações de baixa renda, aos grupos sociais discriminados, aos povos étnicos tradicionais, aos bairros operários, às populações marginalizadas e vulneráveis.

Assim a vulnerabilidade, segundo Pinho et al. (2015) é um processo dinâmico devido às desigualdades no acesso e distribuição dos recursos, causando a marginalização social em diferentes escalas. Assim, a governança adequada teria essa marginalização potencial e deveria agir para reduzi-la, melhorando os meios de subsistência regional e a educação, diminuindo a pobreza, diminuindo o êxodo rural e com isso diminuindo a urbanização acelerada e desordenada, a qual é um dos grandes responsáveis pelos riscos ambientais, que aumentam ainda mais a vulnerabilidade da população. Já segundo Alves (2006) e Sena et al.

(2012), vulnerabilidade socioambiental é uma parte da população fortemente carente e necessitada (vulnerabilidade social), juntamente com áreas sujeitas a risco ou degradação ambiental (vulnerabilidade ambiental). Assim pode-se afirmar que existe uma relação direta entre riscos ambientais e precariedade no acesso aos serviços públicos (falta de infra-estrutura urbana - água, saneamento, coleta de lixo, canalização de cursos de água, entre outros).

Sena et al. (2012), em seu estudo, afirmam que as zonas mais vulneráveis utilizam a renda, densidade populacional e educação como indicador, além disso os resultados desenvolvidos nos estudos desses autores na bacia do rio Acre revelaram que os eventos extremos, principalmente as inundações que ocorrem nas regiões mais densamente urbanizadas, agravam a vulnerabilidade social, principalmente nas áreas mais pobres.

Risco é diferente de vulnerabilidade, como Esteves (2011) explica em seu artigo, pois está relacionado aos acidentes naturais, segurança pessoal, saúde, condições de habitação, trabalho, transporte, condição da criança e do adolescente, entre outros, ou seja, pode ser encarado como uma situação de perigo.

Apesar da Amazônia abrigar uma pequena parte da população mundial (cerca de 5%), sua relevância global está na sua riqueza em termos de biodiversidade, influência na umidade e nas chuvas de todo o continente Sul Americano. Além disso, a Amazônia chama a atenção devido às mudanças climáticas, pois sua hidrologia e sua população são fortemente afetadas por eventos extremos, principalmente os associados à precipitação, como constatado por Guimbertau et al. (2013).

Assim o objetivo desse estudo é determinar o risco socioeconômico e ambiental dos municípios que recebem influência dos afluentes e da calha principal do Rio Amazonas, comparando os eventos de seca e de cheia aos dados socioeconômicos que mais mostram a vulnerabilidade da população às catástrofes ambientais. Sendo assim, foi necessária a determinação do índice de vulnerabilidade socioeconômico e a ameaça de cheia e seca.

2. MATERIAL E MÉTODOS

A Região Amazônica possui uma considerável densidade de redes fluviométricas, porém muitas séries de dados possuem falhas e não operam no mesmo período de tempo. Assim optou-se por utilizar 47 postos fluviométricos com homogeneidade de dados durante o período de 1982 e 2012, totalizando 31 anos.

Na análise da vulnerabilidade, das ameaças e dos riscos socioeconômicos e ambientais nos municípios que recebem influência dos afluentes do Rio Amazonas, bem como da calha principal, foram utilizados dados censitários do IBGE (2010) e dados de vazão mensais da ANA (2013).

Entre os dados censitários, representando a parte socioeconômica da pesquisa, utilizou-se o total de habitantes de cada município (PT), o total de habitantes da área urbana (PU), o total da população feminina (PF), o total da população de crianças até 4 anos de idade (PC), o total da população de idosos com mais de 60 anos de idade (PI), o total da população com rendimento até 2 salários mínimos (PR) e total da população com o ensino fundamental incompleto (PE) do ano de 2010. Os dados fluviométricos, que representam a análise ambiental do estudo, foram tratados mensal e anualmente.

A metodologia desta pesquisa está dividida em três etapas: a vulnerabilidade socioeconômica, a ameaça ambiental e o risco socioeconômico e ambiental.

2.1. Vulnerabilidade socioeconômica

Para a construção do Índice de Vulnerabilidade Socioeconômica e Ambiental (IVS) foi necessário determinar as variáveis que mais representam as vulnerabilidades que uma população sofre nas localidades onde residem, conforme as características e a importância da

utilização de cada uma delas, levando em consideração a metodologia de Szlafstein et al., 2010.

a) PU: Proporção da população total urbana do Município sobre PT. Katayama (1993) sugere que se uma região é inabitada, a vulnerabilidade social pode ser nula;

b) PC: Proporção da população total de crianças com menos de 4 anos de idade sobre PT. Este grupo populacional está usualmente entre as primeiras vítimas durante os desastres, devido a alta dependência de seus familiares. Os efeitos dos desastres abarcam desde os físicos até psicológicos, causados pelo pânico, e as incertezas associadas à evacuação (Fleck e Wagner, 2003);

c) PI: Proporção da população total de idosos com mais de 60 anos sobre PT. A Organização Mundial da Saúde classifica cronologicamente como idosos, as pessoas com mais de 60 anos de idade em países em desenvolvimento. As pessoas idosas sofrem quando suas casas devem ser evacuadas e elas encontram dificuldade para recuperar-se da perda dos seus pertences e outras economias, além da dificuldade de locomoção com rapidez, conforme Quarantelli e Popov (1994);

d) PF: Proporção da população total feminina sobre PT. As mulheres representam em muitos casos o sustento emocional, biológico, e econômico das famílias (Fleck e Wagner, 2003), além de quase sempre estarem acompanhadas de crianças que são o grupo populacional mais vulnerável;

e) PE: Proporção da população total de pessoas com o ensino fundamental incompleto sobre PT. Pessoas que ainda não cumpriram a primeira etapa do ensino fundamental no Brasil têm dificuldades de entenderem a importância de evacuação dos locais com vulnerabilidade alta, preocupando-se mais com os bens materiais do que os bens intangíveis; e

f) PR: Proporção da população total com rendimento de até 2 salários mínimos sobre PT. A pobreza está relacionada à marginalização social e a carência de acesso a recursos e às adaptações, transformando este grupo populacional no alvo principal dos impactos dos desastres e das mudanças climáticas (Szlafstein et al., 2010).

Após determinação das variáveis e identificação da importância de cada uma delas, a classificação de vulnerabilidade das mesmas foi agrupada na Tabela 1, conforme Szlafstein et al. (2010).

Tabela 1. Classificação da vulnerabilidade socioeconômica.

Vulnerabilidade	Classificação	População Urbana (PU)	População de Crianças (PC)	População de Idosos (PI)	População Feminina (PF)	Nível de Escolaridade (PE)	Nível de Rendimento (PR)
Baixa	0	Até 5%	Até 5%	Até 5%	Até 10%	Até 30%	Até 10%
Moderada	0,5	5 a 10%	5 a 10%	5 a 10%	10 a 20%	30 a 50%	10 a 20%
Alta	1	Mais 10%	Mais de 10%	Mais de 10%	Mais de 20%	Mais de 50%	Mais de 20%

Fonte: Szlafstein et al. (2010).

Após a identificação da vulnerabilidade socioeconômica para cada aspecto, foi utilizada a Equação 1 para determinar o IVS.

$$IVS = \frac{(PU + PC + PI + PF + PE + PR)}{6} \quad (1)$$

2.2. Ameaça ambiental

A segunda etapa foi feita para a determinação da ameaça ambiental entre 1982 e 2012, levando em consideração os períodos de seca e cheia. Os dados de vazão (m^3s^{-1}) foram normalizados aplicando a Equação 2, variando de -1 a 1, onde os valores negativos referem-se aos eventos de seca, os valores positivos aos eventos de cheia e o zero refere-se a localidades sem risco por eventos extremos.

$$Q_n = \frac{Q_i - \bar{x}}{\sigma} \quad (2)$$

em que:

Q_n é a vazão normalizada,

Q_i é a vazão observada em um determinado ano,

$\bar{x}$ é a média aritmética e σ é o desvio padrão.

Os índices de ameaça de cheia foram encontrados a partir da média mais desvio padrão ($\bar{x} + \sigma$), e média mais 2*desvio padrão ($\bar{x} + 2*\sigma$); e os de ameaça de seca foi a partir da média menos desvio padrão ($\bar{x} - \sigma$), e média menos 2*desvio padrão ($\bar{x} - 2*\sigma$). A partir dos cálculos, os índices de ameaça foram classificados, conforme os itens a seguir:

- Sem Risco de Ameaça: Classificação “0” (zero);
- Ameaça Muito Baixa: Classificação de $\pm 0,1$ à $\pm 0,125$;
- Ameaça Baixa: Classificação de $\pm 0,126$ à $\pm 0,25$;
- Ameaça Moderada: Classificação de $\pm 0,26$ à $\pm 0,5$;
- Ameaça Alta: Classificação de $\pm 0,51$ à $\pm 0,75$; e
- Ameaça Muito Alta: Classificação de $\pm 0,76$ à ± 1 (um).

Obs.:

(-) refere-se à classificação para os eventos de seca; e

(+) para eventos de cheia

Para todos os valores de vazão normalizada entre $(\bar{x})$ e $(\bar{x} - \sigma)$, o evento é considerado de pouca seca; se os valores estiverem exatamente na faixa de $(\bar{x} - \sigma)$, o evento considerado é de seca moderada; se os valores estiverem entre $(\bar{x} - \sigma)$ e $(\bar{x} - 2*\sigma)$, o evento considerado é de seca extrema; e se os valores forem maiores ou iguais a $(\bar{x} - 2*\sigma)$, o evento é de seca altamente extrema. Fazendo as mesmas relações para o período de cheia, para os valores de vazão entre $(\bar{x})$ e $(\bar{x} + \sigma)$, o evento é considerado de pouca cheia; se os valores estiverem exatamente na faixa de $(\bar{x} + \sigma)$, o evento considerado é de cheia moderada; se os valores estiverem entre $(\bar{x} + \sigma)$ e $(\bar{x} + 2*\sigma)$; o evento considerado é de cheia extrema; e por fim, se os valores forem maiores ou iguais a $(\bar{x} + 2*\sigma)$, o evento é de cheia altamente extrema.

2.3. Ameaça ambiental

Essa etapa foi feita em função das anteriores, para a elaboração de uma matriz de risco a partir dos aspectos socioeconômicos e ambientais para cada município. A partir do IVS e da Ameaça ambiental encontrou-se o Risco socioeconômico e ambiental, conforme Equação 3.

$$Risco = IVS \times Ameaça \quad (3)$$

Após a determinação do Risco socioeconômico e ambiental, utilizou-se o Índice do Quadro 1 para indicar a variação do Índice de Risco de cada município, ou seja, Sem Risco (0), Risco Muito Baixo ($[0,125 \text{ à } 0,25[$), Risco Baixo ($[0,25 \text{ à } 0,50[$), Risco Moderado ($[0,5 \text{ à } 0,75[$), Risco Alto ($[0,75 \text{ à } 1[$) e Risco Muito Alto ($[1-\infty$).

Quadro 1. Índice de risco socioeconômico ambiental.

Vulnerabilidade (IVS)					Legenda de Risco:	
Ameaça		0	0,5	1		Sem Risco
	0	0	0	0		Risco Muito Baixo
	0,25	0	0,125	0,25		Risco Baixo
	0,50	0	0,25	0,5		Risco Moderado
	0,75	0	0,375	0,75		Risco Alto
	1	0	0,5	1		Risco Muito Alto

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na Figura 1, os indicadores que compõe o Índice de Vulnerabilidade Social (IVS) tiveram comportamento diferenciado nos estados, pois o diagnóstico foi semelhante somente entre o Amazonas e Pará, que são os mais densamente povoados, com IVS moderado (0,5) somente no indicador PI. Nos estados com menor densidade demográfica, Roraima, Acre e parte do Mato Grosso o IVS foi alto (1).

Na Figura 1, o indicador escolaridade (PE) apresentou vulnerabilidade entre 0 (zero), intensidade baixa, em Rondônia e Roraima, e 0,5, intensidade moderada, no Mato Grosso e Acre. Tal indicador é importante para diminuição da vulnerabilidade dos municípios, caminho ainda a ser alcançado pela maioria dos municípios da Amazônia. Entretanto, nas capitais a escolaridade não é o ponto mais crítico, porém, é um indicador decisivo, mostrado também nos estudos de Sena et al. (2012). Com o planejamento territorial, somente alguns dos indicadores de vulnerabilidade podem ser modificados, como o PE, PR e PU, que quando possuem uma classificação elevada aumentam a vulnerabilidade, conforme a Tabela 1.

O indicador rendimento (PR), como indicador de vulnerabilidade, também foi identificado em vários estudos, como o de Alves (2006) que encontrou alta vulnerabilidade social em áreas pobres com degradação ambiental, e o de Gonçalves et al. (2014) que também afirmaram ser o grupo com menor rendimento o que apresenta maior vulnerabilidade. Associado à vulnerabilidade socioeconômica, Pinho et al. (2015) estudaram a relação com os eventos meteorológicos, e concluíram que eles exacerbam os riscos, aumentando a vulnerabilidade do sistema, onde a pobreza é o índice que causa a mais alta vulnerabilidade, concordando com os dados encontrados na Figura 1.

O indicador de urbanização apresentou índice alto (1,0) em todos os estados, ou seja, em média 90% da população vive em áreas urbanas e quando essas áreas estão suscetíveis a eventos extremos, a população fica mais vulnerável, e com isso, correm mais riscos. Tanto Silva Dias et al. (2005) como Marengo et al. (2008) afirmam que a vulnerabilidade da população urbana é maior com valores fluviométricos mais elevados, ou seja, eventos extremos de cheia. Contudo, Sena et al. (2012), detectou que áreas urbanizadas com possibilidade de cheias possuem alta vulnerabilidade, ficando em uma situação ainda mais grave se a população tiver baixo rendimento.

O indicador PC pode ser modificado em menor escala através do controle de natalidade e, com isso, melhorando o índice de vulnerabilidade, porém o PF e o PI são indicadores que não podem ser modificados por nenhum tipo de programa ou políticas públicas. Assim, sempre serão indicadores preponderantes no aumento da vulnerabilidade da população.

O PI apresentou índices de baixo à moderado, conforme a Figura 1. Entretanto, as políticas para esse tipo de índice não buscam a diminuição da vulnerabilidade, pois não existe como fazê-lo, mas sim, melhorar a forma de adaptação que esse grupo terá para que a ameaça ambiental diminua o risco socioeconômico e ambiental.

Figura 1. Índice de Vulnerabilidade Socioeconômico nos estados da bacia Amazônica.

A Figura 2 representa o risco socioeconômico e ambiental para cada estado nos anos de estiagem e de enchente, e conforme os estudos de Gonçalves et al. (2014), Sena et al. (2012), Marengo et al. (2008) e Silva Dias et al. (2005), esses riscos são diferentes a cada evento extremo, devido não somente ao tipo do evento, mas também a sua frequência, intensidade, tempo e espaço de ocorrência.

Somente nos estados de Rondônia e Roraima, a seca prevaleceu nos municípios estudados, com 58% e 52%, respectivamente. Além disso, pode-se notar que esses estados são os que estão mais em risco do que os demais, seja pelas cheias ou secas, pois somente em 6% dos municípios, a população fica fora de risco. Já o estado do Pará é mais afetado pelas cheias, com 62% dos municípios, seguido pelo estado do Acre com 56%, Amazonas com 54% e Mato Grosso com 49%, comprovado, também em estudos como Sena et al. (2012), Marengo et al. (2008) e Silva Dias et al. (2005). Os estados do Acre e Mato Grosso são os que apresentaram menor risco à população com 19% e 17% dos municípios, respectivamente.

O risco socioeconômico e ambiental no Estado de Rondônia foi avaliado somente através do município de Porto Velho e pode-se notar, conforme a Figura 2, que a frequência de risco foi a menor quando comparada com os outros estados, pois apresentou 58% de risco muito

baixo de seca e 38% de risco muito baixo de cheia, e quando associado ao IVS moderado (0,5) (Figura 1), mostra que os eventos extremos afetam menos a população.

Somente no Estado do Amazonas o risco de cheia foi alto, porém quando se trata do risco alto de seca, mais estados são afetados, como em Roraima e Mato Grosso. Contudo, os estados com maior densidade demográfica são os que possuem maior risco socioeconômico e ambiental.

Se os riscos alto e moderado de cheia forem somados em todos os estados, a população com maior risco encontra-se no Amazonas, com 11% dos municípios estudados. Isso deve-se ao fato que o Amazonas possui um excesso de água em seu balanço hídrico, então com aumento das chuvas as cheias são mais frequentes, indo ao encontro dos estudos de Sena et al. (2012) que também afirmam que as zonas mais vulneráveis estão relacionadas principalmente com as inundações. O Estado do Pará apresenta 7% dos municípios com risco de cheia moderada, que também apresenta um excesso de água em seu balanço hídrico.

Quando se analisa a época de seca, percebe-se que no Mato Grosso ocorreu a maior intensidade de risco moderado de seca e risco alto de seca, com 5% dos municípios. Isso se deve muito ao tipo de clima da região que é árido, conseqüentemente ocorrendo um maior déficit de água no balanço hídrico na região.

Analisando, separadamente cada município da Figura 3, percebe-se que nenhum dos 47 municípios dos 6 estados apresentaram risco socioeconômico e ambiental maior que o índice moderado (0,5), tanto em eventos de seca como em eventos de cheia. No Amazonas, conforme mostra a Figura 3, nos municípios de Santo Antônio do Içá, Manicoré e Manacapuru, em média, a população não apresenta riscos relacionados aos eventos extremos de seca, entretanto, apresentam risco moderado (0,5) de cheia. E nos municípios de Jutai e Envira, a população não sofreu risco com relação aos eventos de cheia. Como já mencionado anteriormente, o estado do Amazonas é o mais influenciado pelas cheias. Entretanto, dos 25 municípios estudados no Amazonas, 64% foram mais afetados pelos riscos socioeconômicos e ambientais devido às secas. Isso prova que existem variações muito grandes ao longo do Rio Amazonas, motivo pelo qual torna-se foco de estudos de vários cientistas, como mostrado por Gonçalves et al. (2014), Filizola et al. (2014), Sena et al. (2012) e Alves (2006), entre outros.

Na sub-bacia do Rio Negro, todos os municípios estudados apresentaram ameaça de cheia em 2009, quando ocorreu uma das maiores enchentes das últimas décadas. No Estado do Pará e Amazonas esse cenário foi o mesmo, pois, todos os municípios também apresentaram ameaça de cheias, indo ao encontro dos estudos de Marengo et al. (2012) onde as enchentes de 2009 foram muito intensas no norte e leste da Bacia Amazônica. Já em 2012, outro ano de cheia intensa, os municípios da Amazônia ocidental não apresentaram resultados tão afirmativos, porém os municípios do Noroeste, que ficam no rio Negro, mostraram essa intensa cheia, corroborando com os estudos de Satyamurty et al. (2013) e Marengo et al. (2013).

Na cidade de Manaus, 99% da população vive em áreas urbanizadas e 35% na pobreza, conforme o IBGE (2010), porém a escolaridade é elevada com o IVS moderado. A ameaça ambiental possui um índice baixo na cidade de Manaus, ou seja, os eventos extremos não afetam substancialmente, fazendo com que o risco socioeconômico e ambiental não seja tão elevado. Essa afirmação vai ao encontro dos estudos de Pinho et al. (2015) pois eles afirmam que são as regiões mais remotas e não as capitais, por apresentarem infraestrutura básica eficaz, que apresentam maior vulnerabilidade e com isso correm maiores riscos socioeconômicos e ambientais, ocasionando melhor qualidade de vida, que é o objetivo dos planos diretores dos municípios.

Figura 2. Risco socioeconômico e ambiental durante a estiagem e enchente.

Figura 3. Média do Risco socioeconômico e ambiental nos municípios da Bacia Amazônica.

Analisando as capitais dos outros estados, como Porto Velho (RO) (Figura 2), Boa Vista (RR) (Figura 3c) e Rio Branco (AC) (Figura 3d), o risco socioeconômico e ambiental foi pequeno, variando entre muito baixo e baixo tanto durante os períodos de seca como nos períodos de cheia, sendo contrário aos estudos de Sena et al. (2012), já que estes autores afirmam que as cheias causam mais riscos às populações.

Fazendo as análises dos riscos socioeconômico e ambiental para cada município, percebeu-se que no Pará (Figura 3b), 43% dos municípios apresentaram risco moderado durante as cheias e somente 28% durante as secas, e 72% obteve risco baixo na época seca e

57% de risco baixo na época cheia, perfil diferenciado de todos os outros estados, que apresentaram maior risco na época seca, resultado que vai de encontro ao de Sena et al. (2012).

Nos municípios do Estado do Pará, os Índices do IVS apresentaram valores de moderado (0,5) a alto (1,0), 100% desses municípios apresentaram índices altos de PU, PF e PR, conforme mostrado na Figura 1. As ameaças ambientais apresentaram índice moderado, e quando relacionado com o IVS alto, minimizou os riscos socioeconômicos e ambientais apresentados na Figura 3b.

Conforme a Figura 3, os municípios de Roraima foram os que apresentaram os menores riscos sócioeconômicos e ambientais, principalmente na época de cheia, e analisando a Figura 1, pode-se afirmar que a vulnerabilidade é o que mais afeta tais municípios e não a ameaça, pois o IVS foi alto (1).

No Acre, conforme a Figura 3d, os riscos socioeconômicos e ambientais apresentaram o mesmo perfil entre os eventos extremos de cheia e seca, pois 20% dos municípios obtiveram índices moderados e 80% de risco baixo, e relacionando com o IVS, na Figura 1, pode-se afirmar que a vulnerabilidade é a que mais afeta os riscos, sendo diferente dos municípios do Mato Grosso, já que os riscos sócioeconômicos e ambientais são mais afetados pelas ameaças de seca e cheia do que pela vulnerabilidade, indo de encontro aos estudos de Sena et al. (2012).

4. CONCLUSÕES

Vale destacar que se deve ter cuidado na utilização de indicadores nesse tipo de pesquisa, entretanto os dados do censo demográfico de 2010 do IBGE possui um escopo que proporcionou três dimensões ao IVS: infraestrutura urbana, capital humano e renda e trabalho, pontos essenciais para determinar a vulnerabilidade.

Todas as variações das componentes do balanço hídrico, como a vazão, precipitação e evaporação ocorrem no tempo e no espaço, e quando associadas com eventos extremos pluviométricos, ocasionam ameaças às populações, principalmente as com maior vulnerabilidade, causando assim riscos socioeconômicos e ambientais. A área mal urbanizada na Amazônia, quando associada com outros indicadores, principalmente ambientais, como eventos extremos de precipitação, pode causar danos irreversíveis à população, sendo assim, pode-se comprovar nos gráficos que a vulnerabilidade por área de urbanização foi alta, com índice chagando a 3. Entretanto, outros fatores também são responsáveis pela vulnerabilidade, como a pobreza, que em todos os estados foi elevada, com índice 3.

Assim, concluiu-se que nos municípios que são banhados pelo Amazonas a população possui um risco socioeconômico e ambiental de moderado a muito forte, devido a todos os estados possuírem um índice alto de vulnerabilidade quanto à acelerada e desordenada urbanização e à pobreza (1) e ameaça quanto às enchentes e estiagens também variando de moderada a alta (0,5 e 1). Ainda se pode afirmar que as cheias são as que provocam maiores riscos às populações, que os estados com maior vulnerabilidade são os com maior área espacial, Amazonas e Pará, e os estados com maior ameaça foram os menores espacialmente, Roraima e Acre.

A relação dos riscos de enchente e seca depende das características climáticas e tipo de vegetação em cada região. Rondônia e Roraima são os estados que mais sofrem com as queimadas, assim os maiores riscos são os da seca. Entretanto, entre os estados com maior dimensão, os riscos maiores são de enchentes. Por fim o estado do Mato Grosso, na Figura 3, apresenta mais municípios com risco de seca, pois encontra-se na parte central do Brasil, onde o clima é mais seco.

Assim, para que o risco socioeconômico e ambiental seja diminuído na região estudada, as políticas públicas devem ser aplicadas em todas as regiões, independentemente da localidade, sejam em função da urbanização, rendimento, escolaridade ou mesmo acontecimento de eventos extremos, pois a associação entre eles, provocam riscos elevados.

5. AGRADECIMENTOS

Agradecemos a Agência Nacional de Águas (ANA) e ao Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE) pela disponibilização dos dados utilizados nesse trabalho, além do Programa de Pós-graduação de Ciências Ambientais da Universidade Federal do Pará, Empresa Brasileira e Agropecuária (EMBRAPA) e Museo Emílio Goeldi (MPEG), pela oportunidade na conclusão do doutorado.

6. REFERÊNCIAS

- ACSELRAD, H.; HERCULANO, S.; PÁDUA, J. A. **A justiça ambiental e a dinâmica das lutas socioambientais no Brasil – uma introdução**. In: ACSELRAD, H.; HERCULANO, S.; PÁDUA, J. A. (Orgs.). **Justiça ambiental e cidadania**. Rio de Janeiro: Relume-Dumará; 2004. p. 14.
- ALVES, H. P. F. Vulnerabilidade socioambiental na metrópole paulistana: uma análise sócio-demográfica das situações de sobreposição espacial de problemas e riscos sociais e ambientais. **Revista Brasileira de Estudos da População**, v. 23, n. 1, p. 43-59, 2006. <http://dx.doi.org/10.1590/S0102-30982006000100004>
- AGÊNCIA NACIONAL DE ÁGUAS - ANA (Brasil). **Hidroweb**. Disponível em: <http://hidroweb.ana.gov.br/default.asp>. Acesso em: 02 jul. 2013.
- ARAUJO, R.; LÉNA, P. Da predação a sustentabilidade na Amazônia: a difícil metamorfose. In: ARAÚJO, R.; LÉNA, P. (Eds.). **Desenvolvimento sustentável e sociedades na Amazônia**. Belém: MPEG, CNPQ, PPG-7, 2010.
- ASSAD, L. Um planeta que parece cada vez mais inquieto. **Ciência e Cultura**, v. 63, n. 1, p. 9-11, 2011. <http://dx.doi.org/10.21800/S0009-67252011000100004>
- BRAGA, T. M.; OLIVEIRA, E. S. de; GIVISIEZ, G. H. N. Avaliação de metodologias de mensuração de risco e vulnerabilidade social a desastres naturais associados à mudança climática. **São Paulo em Perspectiva**, v. 20, n. 1, p. 81-95, 2006.
- BRAUCH, H. G. **Threats, challenges, vulnerabilities and risks in environmental and human security**. Bonn: UNU- EHS, 2005. 104 p.
- CARTIER, R.; BARCELLOS, C.; HÜBNER, C.; PORTO, M. F. Vulnerabilidade social e risco ambiental: uma abordagem metodológica para avaliação de injustiça ambiental. **Cadernos de Saúde Pública**, v. 25, n. 12, p. 2695-2704, 2009. <http://dx.doi.org/10.1590/S0102-311X2009001200016>
- ESPINOZA, J. C.; RONCHAIL, J.; GUYOT, J. L.; JUNQUAS, C.; VAUCHEL, P.; LAVADO, W. et al. Climate variability and extreme drought in the upper Solimões River (western Amazon Basin): Understanding the exceptional 2010 drought. **Geophysical Research Letters**, v. 38, p. 1-6, 2011. <http://dx.doi.org/10.1029/2011GL047862>

- ESTEVEES, C. J. O. Risco e vulnerabilidade socioambiental: aspectos conceituais. **Caderno IPARDES**, v. 1, n. 2, p. 62-79, 2011.
- FILIZOLA, N.; LATRUBESSE, E. M.; FRAIZY, P.; SOUZA, R.; GUIMARÃES, V.; GUYOT, J.-L. Was the 2009 flood the most hazardous or the largest ever recorded in the Amazon? **Geomorphology**, v. 2015, p. 99–105, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.geomorph.2013.05.028>
- FLECK, A. C.; WAGNER, A. A mulher como principal provedora do sustento econômico familiar. **Psicologia em Estudo**, 8, n. spe, p. 31-38, 755-783. 2003. <http://dx.doi.org/10.1590/S1413-73722003000300005>
- GONÇALVES, K. S.; SIQUEIRA, A. S. P.; CASTRO, H. A. de; HACON, S. S. Indicador de vulnerabilidade sociambiental da Amazônia Ambiental. O caso do município de Porto Velho, Rondônia, Brasil. **Ciência & Saúde Coletiva**, v. 19, n. 9, p. 3809-3817, 2014. <http://dx.doi.org/10.1590/1413-81232014199.14272013>
- GUIMBERTEAU, M.; RONCHAIL, J.; ESPINOZA, J. C.; LENGAINNE, M.; SULTAN, B.; POLCHER, J. et al. Future changes in precipitation and impacts on extreme streamflow over Amazonian sub-basins. **Environmental Research Letters**, v. 8, n. 1, p. 1748-9326, 2013.
- INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA - IBGE. **Censo 2010**. 2010. Disponível em: <http://www.ibge.gov.br/home/>. Acesso em: 02 ago 2013.
- KATAYAMA, T. Lifelines in urban areas: To what extent can their importance during disasters be justified? In: **DISASTER MANAGEMENT IN METROPOLITAN AREAS FOR THE 21st CENTURY**. 1993, Nagoya. **Proceedings...** Nagoya: UN, 1993. p. 295-303.
- LEAL, S. V.; SOUZA, E. B. Desastres naturais sobre a Amazônia e Nordeste Brasileiro associados às enchentes e inundações: o caso de 2009. In: **ENCONTRO SUL-BRASILEIRO DE METEOROLOGIA**, 4., 2011, Pelotas-RS. **Anais...** Pelotas: SBMET, 2011.
- MARENGO, J. A.; LINCOLN, M.; ALVES, W.; SOARES, R.; RODRIGUEZ, D. A.; CAMARGO, H. et al. Two Contrasting Severe Seasonal Extremes in Tropical South America in 2012: Flood in Amazonia and Drought in Northeast Brazil. **Journal of Climatology**, v. 26, 2013. <https://doi.org/10.1175/JCLI-D-12-00642.1>
- MARENGO, J. A.; TOMASELLA, J.; SOARES, W. R.; ALVES, L. M.; NOBRE, C. A. Extreme climatic events in the Amazon basin. **Theoretical and Applied Climatology**, v. 107, p. 73–85, 2012. <http://dx.doi.org/10.1007/s00704-011-0465-1>
- MARENGO, J. A.; NOBRE, C. A.; TOMASELLA, J.; OYAMA, M. D.; OLIVEIRA, G.V.S.; OLIVEIRA, R. et al. The Drought of Amazonia in 2005. **Journal of Climatology**, v. 21, n. 1, 2008. <https://doi.org/10.1175/2007JCLI1600.1>
- O'RIORDAN, T.; STOLL-KLEEMANN, S. **Biodiversity, sustainability, and human communities**: protecting beyond the protected. Cambridge; New York: Cambridge University Press, 2002.
- PARRY, L.; PERES, C. A.; DAY, B.; AMARAL, S. Rural–urban migration brings conservation threats and opportunities to Amazonian water sheds. **Conservation Letters**, v. 3, p. 251–259, 2010. <http://dx.doi.org/10.1111/j.1755-263X.2010.00106.x>

- PINHO, P. F.; MARENGO, J. A.; SMITH, M. S. Complex socio-ecological dynamics driven by extreme events in the Amazon. **Regional Environmental Change**, v. 15, p. 643–655, 2015. <http://dx.doi.org/10.1007/s10113-014-0659-z>
- ROLIM, P. A. M.; SANTOS, D. M.; ROCHA, E. J. P. Variabilidade da precipitação na Amazônia: implicações socioeconômicas. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE METEOROLOGIA, 14., 2006, Florianópolis. **Anais...** Rio de Janeiro: SBMET, 2006.
- QUARANTELLI, E. L.; POPOV, K. **Proceedings of the United States-Former Soviet Union Seminar on Social Science Research on Mitigation for and Recovery from Disaster and Large Scale Hazards, Volume I: The American Participation**. Newark: Disaster Research Center; University of Delaware, 1994.
- SATYAMURTY, P.; COSTA, C. P. W.; MANZI, A. O.; CANDIDO, L. A. A quick look at the 2012 record flood in the Amazon Basin. **Geophysical Research Letters**, v. 40, p. 1396–1401, 2013. <http://dx.doi.org/10.1002/grl.50245>
- SENA, J. A.; FREITAS, M. A. V.; BERRÊDO, D.; FERNANDES, L. C. Evaluation of Vulnerability to Extreme Climatic Events in the Brazilian Amazonia: Methodological Proposal to the Rio Acre Basin. **Water Resources Management**, v. 26, p. 4553–4568, 2012. <http://dx.doi.org/10.1007/s11269-012-0166-2>
- SILVA DIAS, M. A. F.; COHEN, J. C. P.; GANDU, A. W. Interações entre nuvens, chuvas e a biosfera na Amazônia. **Acta Amazônica**, v. 35, n. 2, p. 215-222, 2005. <http://dx.doi.org/10.1590/S0044-59672005000200011>
- SZLAFSZTEIN, C.; MARQUES, O.; MAIA, H.; PRETTE, M.; FISCHENICH, P.; ALTIERI, F. **Referências metodológicas para mapeamento de riscos naturais na Amazônia: mapeando as vulnerabilidades**. Brasília: MMA/GTZ, 2010. 60 p.

Ocorrência de um molusco invasor (*Melanoides tuberculata*, Müller, 1774), em diferentes sistemas aquáticos da bacia hidrográfica do Rio Sorocaba, SP, Brasil

doi:10.4136/ambi-agua.1971

Received: 25 Jul. 2016; Accepted: 21 Jun. 2017

Cecília Maria de Paula¹; Adriane Almeida Vaz¹;
Ariane Almeida Vaz¹; Gisele Pires Pelizari¹;
Heidi Marcela Suarez Robayo²; Thaís Deluno Garcia¹;
Daniely Avelino¹; Giuliano Grici Zacarin¹;
Welber Senteio Smith^{1*}

¹Universidade Paulista (UNIP), Sorocaba, SP, Brasil

Laboratório de Ecologia Estrutural e Funcional

²Universidade de São Paulo (USP), São Carlos, SP, Brasil

Programa de Pós-Graduação em Ciências da Engenharia Ambiental,

Centro de Recursos Hídricos e Ecologia Aplicada

*Autor correspondente: e-mail: welber_smith@uol.com.br,

ceci_mdpa@hotmail.com, adriane_almvaz@hotmail.com, ariane_almvaz@hotmail.com,

giselepelzbio@gmail.com, hmsr_@hotmail.com, tata_delunoGarcia@hotmail.com,

danielyavelino@uol.com.br, gzacarin@yahoo.com.br

RESUMO

No Brasil e no estado de São Paulo existem poucos levantamentos sobre a presença do gastrópode *Melanoides tuberculata* (Müller, 1774). Os moluscos invasores representam uma importante ameaça às espécies nativas, em consequência da sua agressividade na competição pelo uso dos habitats e dos diferentes recursos. *Melanoides tuberculata* é originário da Ásia e África e a sua introdução no Brasil data da década de 60. Estudos recentes ressaltam a importância de realizar novas pesquisas sobre a distribuição espacial desta espécie e seu possível impacto à biodiversidade. O presente estudo documenta a ocorrência da espécie *Melanoides tuberculata* na bacia hidrográfica do rio Sorocaba, sua abundância e distribuição espacial em 5 sistemas aquáticos em diferentes estágios de conservação. As amostragens foram realizadas nos meses de junho de 2013 até agosto de 2014, onde foram registrados 522 indivíduos, dos quais 67% foram encontrados no Rio Verde, localizado na zona de amortecimento da Floresta Nacional de Ipanema. Os resultados mostraram que esta espécie pode estar amplamente distribuída na bacia principalmente em locais com substrato arenoso, mata ripária degradada e sujeito a lançamento de esgoto. Deve ser ressaltada ainda a correlação com valores de temperatura da água mais altos, o que pode estar ligado à ausência de sombreamento propiciado pela mata ripária. O controle na proliferação desta espécie, deve ser realizado pela melhoria da qualidade ambiental do ambiente aquáticos uma vez que a erradicação se torna inviável por remoção física.

Palavras-chave: caramujo aquático, córregos, espécies introduzidas, impactos, invasão biológica.

Occurrence of the invasive mollusc *Melanoides tuberculata* (Müller, 1774) in different aquatic systems of the Sorocaba River Basin, Brazil

ABSTRACT

There are few surveys in Brazil of the presence of the gastropod *Melanoides tuberculata* (Müller, 1774). Invasive mollusks pose a major threat to native species as a result of their aggressive competition for habitat use and various resources. Native to Asia and Africa, *Melanoides tuberculata* was introduced to Brazil in the 1960's. Recent studies have discussed the importance of conducting further research on the spatial distribution of this species and its possible impact on biodiversity. Sampling was conducted from June 2013 to August 2014, and a total of 522 individuals was recorded; 67% of these were found in the Rio Verde River, located in the buffer zone of the Ipanema National Forest. The results showed that this species may be widely distributed in the basin, especially in places with sandy soil, degraded riparian zones, and areas where sewage is discharged. It is important to note the correlation of the distribution with higher water temperatures, which may be related to the absence of shading of riparian forests. Control of the proliferation of this species, which has a high attack potential, must be accomplished by improving quality of the aquatic environment, since eradication by physical removal is unfeasible.

Keywords: biological invasion, freshwater snails, impacts, introduced species, stream.

1. INTRODUÇÃO

Com a crescente globalização e o consequente aumento do fluxo de mercadorias e pessoas, espécies aquáticas e terrestres têm sido transferidas acidental ou deliberadamente para áreas fora de sua distribuição geográfica natural, onde podem encontrar condições ambientais adequadas para sua sobrevivência, tornando-se abundantes e dominantes (Everett, 2000; Rosa et al., 2010). Isso é agravado, devido à degradação ambiental dos ecossistemas (Pimentel et al., 2001), que muitas vezes favorece as invasoras.

O fluxo natural das águas auxilia na dispersão dos organismos invasores em sistemas aquáticos (Okumura, 2006). Por isso, os ambientes de água doce estão altamente sujeitos às invasões de organismos exóticos já que apresentam grande facilidade para a dispersão pelo próprio fluxo d'água (Welcomme, 1988). Além disso, outros mecanismos facilitam a sua dispersão, como algumas espécies de aves que podem levar moluscos em seus pés ou plumagem, ou mesmo através do canal alimentar ou incrustações em embarcações, que pode ser uns dos principais vetores para as invasões biológicas (Silva e Barros, 2011).

Em 2006 o Ministério do Meio Ambiente produziu um "Informe Nacional sobre espécies exóticas invasoras no Brasil". O resultado foi uma lista de 543 espécies invasoras no território nacional, sendo documentadas 49 espécies para águas continentais, sendo 4 espécies de moluscos. A Secretaria do Meio Ambiente do estado de São Paulo constituiu um Grupo de Trabalho (Resoluções SMA 033/2009 e 050/2009. São Paulo, 2009) com a incumbência de elaborar proposta de estratégia estadual para espécies exóticas e invasoras. O documento insere a espécie *Melanoides tuberculata* na categoria I, a qual indica as espécies que o uso; posse ou domínio; transporte, soltura ou translocação; propagação (cultivo, criação ou qualquer forma de reprodução) e comércio; doação ou aquisição não podem ser realizados. Exceções configuram o uso de espécimes mortos (por exemplo, consumo ou uso como matéria prima) ou para pesquisa científica. Em seu anexo I o documento se refere a ocorrência da espécie em ambientes lênticos na Bacia do Baixo Tietê e Tiete-Batalha.

Acredita-se que o mecanismo mais provável de introdução da espécie alvo do presente estudo foi a libertação desses organismos antes usados em aquários, como sugerido por Vaz et

al. (1986). Deve ser salientado, que rápidos processos de invasão também estão em andamento por outras espécies de moluscos, como o bivalve asiático *Corbicula fluminea* e o mexilhão dourado *Limnoperna fortunei* (Rocha et al., 2011).

O *Melanoides tuberculata* (Muller, 1774) é um gastrópode nativo do norte e leste da África e sudeste da Ásia, sendo observado pela primeira vez no Brasil na cidade de Santos, SP (Vaz et al., 1986; Abílio, 1997). Desde então tem sido encontrado em diversos estados brasileiros (Fernandez et al., 2003; Thiengo et al., 2007), como Goiás (Rocha-Miranda e Martins-Silva, 2006.), Minas Gerais (Pinto e Melo, 2010; Souza et al., 2006), Brasília (Paula-Andrade et al., 2012), Rio Grande do Norte (Santos e Eskinazi-Sant'Anna, 2010), Paraíba (Abílio e Watanabe, 1998), Pernambuco (Souza et al., 2010) e Espírito Santo (Vaz et al., 1986).

No estado de São Paulo além de Santos, há também relatos dessa espécie desde 1980 em Ribeirão Preto (Vaz et al., 1986). Além disso, foi uma das espécies dominantes encontrada no reservatório de Salto Grande em Americana, SP (Pamplim et al., 2005) e nas represas do médio e baixo rio Tietê (Suriani et al., 2007; Rocha et al., 2011). Com a grande ocorrência deste organismo no Brasil e especialmente no estado de São Paulo, é de grande importância fornecer informações da ocorrência e da sua distribuição espacial, sendo informações úteis para o controle da sua dispersão. Portanto, o objetivo deste trabalho foi descrever a ocorrência do gastrópode invasor *Melanoides tuberculata*, sua abundância e distribuição espacial em diferentes sistemas aquáticos pertencentes a bacia hidrográfica do Rio Sorocaba, SP, Brasil, investigando fatores que favoreçam a sua invasão.

2. MATERIAL E MÉTODOS

A bacia do Rio Sorocaba situa-se na sub-área conhecida por Médio Tietê, da qual é a segunda maior bacia hidrográfica (Figura 1). Está localizada no trecho superior do Planalto Atlântico e parte na Depressão Periférica, nos afloramentos do grupo Tubarão na bacia sedimentar do Paraná, abrangendo 22 municípios (Smith, 2003).

Figura 1. Bacia hidrográfica do rio Sorocaba, SP, Brasil.

Foram inventariados 5 corpos d'água (Figura 2) totalizando 24 pontos, baseado em informações prévias da ocorrência de moluscos invasores. Nas distintas áreas foram realizadas diferentes campanhas entre os meses de junho de 2013 a agosto de 2014, com uma

campanha no Ribeirão do Ferro (fe1, fe2 e fe3) no mês de agosto de 2014, duas campanhas no rio Ipanema (ip1, ip2, ip3, ip4 e ip5) nos meses de janeiro e agosto de 2014, quatro campanhas, nos meses de junho a dezembro de 2013 no rio Verde (ve1, ve2, ve3, ve4, ve5, ve6 e ve7), quatro campanhas no córrego Campininha (ca1, ca2, ca3 e ca4) entre os meses de janeiro e julho de 2014 e cinco campanhas nos meses de abril a agosto de 2014 no Córrego Itaguaraguaiaú localizado no Parque Chico Mendes (ch1, ch2, ch3, ch4 e ch5).

Figura 2. Corpos d' água estudados: (A) Ribeirão do Ferro; (B) Rio Verde; (C) Rio Ipanema; (D) Barramento do Córrego Itaguaraguaiaú.

Para a caracterização ambiental dos sistemas aquáticos foram mensuradas as seguintes variáveis limnológicas: pH, condutividade elétrica, oxigênio dissolvido e temperatura da água, usando uma sonda multi-parâmetro da marca Oakton 600 Series Water proof Portable Meters. Além disso, foi obtido para cada ponto a profundidade, largura, tipo de substrato e a condição da mata ripária (degradada ou conservada). As amostragens foram feitas com uma rede "d", com malha de 500 micras. Após a coleta, as amostras foram transferidas em sacos plásticos contendo água do próprio local para triagem dos organismos vivos, facilitando desta forma a visualização. Todas as coletas foram realizadas através da autorização para atividades com finalidade científica SISBIO número 43708-2.

A triagem dos organismos foi realizada no laboratório de Ecologia Estrutural e Funcional da Universidade Paulista, *Campus* Sorocaba. O material recolhido foi lavado em peneira com malha de 500 micras e colocado em bandeja branca em local bem iluminado. A identificação dos gastrópodes foi feita através das características das conchas utilizando as chaves taxonômicas de Barbosa (1995) e Souza e Lima (1997).

Para a análise dos dados, a partir de uma matriz de correlação, foi utilizada uma análise de componentes principais (ACP), cuja técnica de ordenação visa arranjar as amostras em um menor número de dimensões, enfatizando os maiores padrões de variações em suas respostas, produzindo máxima informação sobre os padrões e similaridades ecológicas (Digby e Kempton, 1987). Esta técnica reduz a dimensão dos dados sem perder informações, dando ênfase aos maiores padrões de variações. Os melhores resultados são obtidos quando as variáveis originais são altamente correlacionadas (Manly, 1986). A ACP auxiliou na geração de hipóteses, utilizando os dados ambientais e a abundância de indivíduos obtida em cada

ponto de coleta (Digby & Kempton, 1987). O procedimento consistiu em: (1) definir os novos eixos de direção e comprimento pelo cálculo dos autovetores e autovalores da matriz de correlação entre as variáveis limnológicas e abundância; (2) calcular a correlação entre as variáveis e os eixos principais para a formação dos respectivos eixos; (3) calcular as coordenadas dos pontos observados nos novos eixos. Foram desconsiderados os valores inferiores a 0,4, para analisar apenas as maiores contribuições, com a finalidade de evitar erros nas interpretações dos resultados.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A comparação dos sistemas aquáticos estudados mostrou diferenças nas características ambientais avaliadas. O Ribeirão do Ferro (Fe) localizado na Floresta nacional de Ipanema apresentou largura entre um e dois metros e profundidades sempre inferiores a um metro. O substrato é predominantemente rochoso e arenoso com material orgânico de origem alóctone como folhas, galhos e outros. Suas águas possuem alta transparência, apresentando boa oxigenação. Apresentam características similares nos três pontos caracterizados, sendo estes completamente recobertos por densa vegetação nativa e baixa vegetação introduzida, com pouca interferência antrópica. O rio Ipanema (Ip) também localizado na Floresta Nacional de Ipanema, teve 5 pontos amostrados apresentando baixa profundidade, largura acima de 3 metros, substrato pedregoso, presença de galhos no leito e vegetação ripária relativamente abundante. O Rio Verde (Ve) localizado no município de Araçoiaba da Serra foi avaliado em 7 pontos de coleta. Apresentou baixa profundidade, largura entre 1 e 2 metros, substrato predominantemente arenoso, provavelmente procedente de assoreamento devido a antropização de suas margens, tendo a sua mata ripária degradada (Tabela 1).

Tabela 1. Pontos de amostragem e caracterização dos ambientes estudados.

Código	Denominação	Município	Localização Geográfica	Caracterização
Fe	Riacho Ribeirão do Ferro	Iperó	23° 25'58,14"S 47° 37'27,27"W	Mata ciliar conservada, sedimento de rocha e areia, sistema lótico
Ip	Rio Ipanema	Araçoiaba da Serra	23° 42'01,58"S 47° 59'33,11"W	Mata ciliar conservada, sedimento de rocha e areia, sistema lótico
Ve	Rio Verde	Araçoiaba da Serra	23° 44'40,67"S 47° 59'11,38"W	Mata ciliar degradada, sedimento de areia, sistema lótico
Ca	Córrego da Campininha	Sorocaba	23° 22'35" S 47° 28'03" W	Mata ciliar degradada, sedimento de lodo e areia, sistema lótico
Ch	Córrego Itaguaraguaiaú	Sorocaba	23° 30'06"S 47° 27'29"W	Mata ciliar degradada, sedimento de lodo e areia, sistema lêntico

O córrego da Campininha (Ca) apresentou largura e profundidades sempre inferiores a dois metros, substrato predominantemente arenoso, apresentando folhas e galhos depositados no leito. Suas águas são turvas, apresentando baixos valores de oxigenação em alguns trechos. Os pontos amostrados se mostraram alterados, e não conservam suas características naturais principalmente devido à degradação da vegetação ripária desencadeada pela monocultura de eucalipto. O córrego Itaguaraguaiaú localizado no parque Natural Chico Mendes (Ch)

apresenta-se represado, possuindo mata riparia em estado inicial, com predominância de eucaliptos nas áreas marginais, substrato lodoso e arenoso (Tabela 1).

Os resultados relativos às variáveis físicas e químicas são apresentados na Tabela 2. De forma geral, os pH de todos os pontos apresentaram valores semelhantes, estando enquadrados no CONAMA nº 357/2005 que 6 a 9. Os valores médios de condutividade variaram entre 172,55 $\mu\text{S/cm}$ e 183,68 $\mu\text{S/cm}$ no Ribeirão do Ferro, 121,5 $\mu\text{S/cm}$ e 123,9 $\mu\text{S/cm}$ no Rio Ipanema, 81,55 $\mu\text{S/cm}$ e 84,3 $\mu\text{S/cm}$ no Rio Verde, 69,0 $\mu\text{S/cm}$ e 79,5 $\mu\text{S/cm}$ no Córrego da Campininha e 82,7 $\mu\text{S/cm}$ e 88,2 $\mu\text{S/cm}$ no Parque Chico Mendes. Apesar do CONAMA nº 357/2005 não estipular valores para condutividade, os valores encontrados apresentaram-se altos quando comparados a outros sistemas aquáticos similares.

Tabela 2. Médias das variáveis físicas e químicas da água nos diferentes sistemas aquáticos estudados.

Local	Ponto	pH	Condutividade $\mu\text{S/cm}$	Oxigênio Dissolvido mg L^{-1}	Temperatura $^{\circ}\text{C}$	Profundidade metros	Largura metros
Ribeirão do Ferro	fe1	6,56	183,68	6,32	17,48	0,28	3,34
	fe2	6,50	183,06	6,44	17,42	0,22	2,40
	fe3	6,20	172,55	6,21	17,56	0,48	2,45
Rio Ipanema	ip1	6,67	123,60	12,75	18,20	0,80	2,30
	ip2	6,46	123,90	7,00	19,10	0,75	1,80
	ip3	7,01	122,40	6,41	17,80	0,85	3,50
	ip4	6,57	121,50	8,20	16,40	0,70	2,50
	ip5	6,78	123,50	6,34	18,40	0,26	1,80
Rio Verde	ve1	6,90	81,55	9,10	24,70	0,64	2,77
	ve2	6,80	82,55	9,25	24,50	0,95	1,65
	ve3	7,00	82,55	8,75	24,40	0,17	1,50
	ve4	7,15	82,95	9,10	24,60	0,19	1,90
	ve5	7,10	83,50	9,05	23,50	0,23	1,70
	ve6	6,85	82,70	9,05	23,70	0,25	1,80
	ve7	6,90	84,30	8,95	23,70	0,50	2,30
Córrego da Campininha	ca1	6,50	79,50	4,70	21,90	0,75	2,15
	ca2	6,50	69,00	5,10	21,60	0,30	1,23
	ca3	6,80	70,20	5,10	21,80	0,30	1,55
	ca4	6,90	70,60	5,30	21,70	1,80	5,40
Córrego Itaguaraguaiaú	ch1	6,20	83,50	5,40	23,80	1,20	6,30
	ch2	6,30	84,20	5,50	23,40	0,80	5,40
	ch3	6,50	86,50	5,60	23,60	1,30	4,80
	ch4	6,20	88,20	5,40	22,80	0,80	3,20
	ch5	6,30	82,70	5,50	22,80	0,26	1,80

O oxigênio dissolvido esteve acima de 5 mg L^{-1} em quase todos os pontos amostrados, evidenciando a boa oxigenação. O córrego da Campininha (ca) foi o que apresentou os menores valores de oxigênio dissolvido ficando entre 4,7 e 5,3. Apenas 1 ponto (ca1) entre todos os avaliados apresentou valor menor que 5,0 mg L^{-1} (CONAMA nº 357/2005). Foram evidenciadas temperaturas altas no Rio Verde, Córrego da Campininha e o Parque Chico Mendes, com temperaturas de entre 21,6 $^{\circ}\text{C}$ e 24,7 $^{\circ}\text{C}$, e temperaturas menores nos rios

Ribeirão do Ferro e Ipanema com temperaturas de no máximo 18,4°C. Isso é explicado pela mata ripária mais conservada nesses dois últimos, que aumenta o sombreamento e diminui a temperatura mesmo nas épocas mais quentes.

Foi coletado um total de 522 indivíduos da espécie *Melanoides tuberculata*. No Rio Verde um total de 352 indivíduos foram capturados. O ponto ve1 foi o que apresentou a maior abundância de indivíduos e a maior degradação de suas margens. No córrego Itaguaraguaiaú foram coletados 135 indivíduos, no Ribeirão do Ferro, foram registrados 23 indivíduos enquanto que no Rio Ipanema foi obtida a menor abundância, um total de 10 indivíduos. O baixo número de indivíduos coletados no Rio Ipanema pode ser um indicativo de que a introdução de *M. tuberculata* nessa área seja recente, além de apresentar condições que podem não ser tão favoráveis para o desenvolvimento desta espécie. O córrego da Campininha foi o único local que não apresentou nenhum espécime (Figura 3).

Figura 3. Abundância de *M. tuberculata* em cada um dos pontos amostrais.

De acordo com a Análise de Componentes Principais (Tabela 3) o eixo 1 foi forte e positivamente relacionado com substrato rochoso e mata conservada, e negativamente relacionado com condutividade, temperatura, substrato arenoso, mata degradada e abundância de *M. tuberculata*. No eixo 2 as variáveis pH, oxigênio dissolvido, cascalho e abundância de *M. tuberculata* com valores positivos, e profundidade e largura com valores negativos foram as mais significativas. A ACP mostrou existir uma forte relação entre locais degradados e maiores abundâncias de *M. tuberculata*. Em resumo locais com substrato rochoso e mata ripária conservada apresentam baixa abundância da espécie, enquanto locais com altas temperaturas da água, com substrato arenoso e mata ripária degradada apresentam alta abundância de *M. tuberculata*. De Marco Junior (1999) e Martins-Silva e Barros (2001) afirmam ser sua característica marcante o fato de colonizar áreas impactadas por atividades

antrópicas, principalmente locais de águas rasas, com substrato de granulometria fina e rico em detritos orgânicos. Outros autores como De Marco Junior et al. (1999) e De Sousa Souto et al. (2011) associam a ocorrência da *M. tuberculata* com áreas poluídas ou degradadas.

Tabela 3. Resultado da Análise de Componentes Principais: valores obtidos para os atributos em cada componente principal com as duas maiores porcentagens de variâncias.

	PC 1	PC 2
pH	-0,10902	0,47108
Condutividade	-0,38058	0,027015
Oxigênio dissolvido	0,07681	0,35026
Temperatura	0,42937	-0,00694
Abundância	0,25628	0,10903
Areia	0,18323	-0,2467
Cascalho	-0,15833	0,23546
Rocha	-0,39975	0,13803
Mata Degradada	0,41395	0,021127
Mata Conservada	-0,41395	-0,021127
Profundidade	0,073154	-0,54071
Largura	-0,14432	-0,46273

Considerando o eixo 1 na análise de componentes principais, os pontos situados à esquerda correspondem aos mais conservados, apresentando correlação positiva com a condutividade, substrato rochoso e mata ripária conservada e negativa com abundância de *M. tuberculata*. A direita estão os pontos que apresentaram correlação positiva com substrato arenoso, mata ripária degradada, temperatura e abundância do gastrópode (Figura 4).

Os resultados mostraram que as características físicas e químicas dos sistemas aquáticos estudados contribuíram para a ocorrência e abundância da espécie. Isto porque por ser uma espécie altamente invasiva, uma característica marcante é sua capacidade de colonizar áreas impactadas por atividades antrópicas, principalmente locais de águas rasas, com substrato de granulometria fina e rico em detritos orgânicos (Martins-Silva e Barros, 2001; Okumura, 2006). Estudos realizados por Kock e Wolmarans (2009) também relacionaram a abundância de *M. tuberculata* em ambientes com substratos lamacentos ou arenosos e em temperaturas de 25°C em média. *M. tuberculata* é uma espécie muito tolerante e prolífica. Possui grande capacidade migratória e fácil adaptação, tornando-se bem estabelecida em todos os tipos de substrato e em corpos de água com diferentes graus de trofia e poluição (Suriani et al., 2007). Do Nascimento Filho et al. (2014) afirmam, que esse gastrópode ocorre em todos os tipos de ambientes (rios, lagos e reservatórios) e sua predominância pode ser explicada pelo fato de apresentar características como: abundância de jovens durante todo o ano, baixa taxa de mortalidade, alta capacidade migratória e de dispersão e a capacidade de se estabelecer, nos mais diversos substratos, o que corrobora com o encontrado pelo presente estudo.

Figura 4. Análise de Componentes Principais, com os dados ambientais e abundância de *Melanoides tuberculata* em diferentes pontos amostrados.

O grande número de indivíduos encontrados no Rio Verde indica que a espécie encontra-se bem estabelecida no local. Não foram encontradas outras espécies de gastrópodes nos sete pontos amostrados, o que pode estar relacionado ao fato de que espécies invasoras exercem efeitos sobre as espécies nativas, sendo uma das principais causas da diminuição da biodiversidade, além de perda ou modificação de habitats nativos (Mack et al., 2000; Farani 2013). O número de indivíduos encontrados pode estar relacionado também ao fato de que as fêmeas dessa espécie podem se reproduzir por partenogênese, fato esse que agrava a proliferação desordenada e o torna um grande competidor (Farani, 2013), além de indicar também um provável impacto na comunidade bentônica como consequência da competição por alimento e por espaço (Lucca, 2003).

Fernandez et al. (2003) documentaram o declínio e o desaparecimento de algumas espécies de planorbídeos depois da introdução de *M. tuberculata*, o que pode explicar a presença apenas dessa espécie de molusco aquático em muitos dos pontos analisados por este estudo. Além disso, a maior abundância de *M. tuberculata* no Rio Verde pode ser devido ao maior impacto sofrido por este: ocupação urbana às margens, acentuada erosão, substrato formados predominantemente por areia, lançamento de esgoto, além de muitos pontos de assoreamento. É interessante a baixa abundância do molusco no córrego da Campininha, pois o mesmo apresenta alterações principalmente físicas devido ao assoreamento e a vegetação ripária. Possivelmente a restauração da vegetação que está sendo realizada atualmente e as medidas para conter a erosão deste córrego podem contribuir para que a espécie tenha dificuldade em colonizar o córrego. Abílio et al. (2007) afirmam que o fato de não ocorrer registro deste gastrópode em alguns locais estudados por eles está associado ao grau de isolamento desses corpos aquáticos e à não existência de um rio ou riacho que abasteça estes ambientes, uma vez que este gastrópode se encontra amplamente disperso.

A ocorrência de *M. tuberculata* em unidades de conservação da bacia hidrográfica do rio Sorocaba deve ser vista com preocupação e medidas devem ser tomadas para controle e erradicação. De Sousa Souto et al. (2011) também reforçam essa questão alertando que a ocorrência da espécie em duas áreas de conservação em Sergipe indica um sinal de alerta para os planos de gestão nestes ambientes.

4. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Estudos da malacofauna da bacia do Rio Sorocaba e o conhecimento das espécies invasoras são importantes ferramentas para que se possam traçar planos de ações visando o controle de *M. tuberculata* e a conservação da biodiversidade nativa da bacia. A ocorrência de *M. tuberculata* nas diferentes áreas estudadas, incluindo a zona de amortecimento da Flona de Ipanema e na própria unidade de conservação representa um sério risco às espécies nativas, podendo provocar perda de biodiversidade local, além da proliferação desta espécie a sistemas aquáticos conectados. Além disso, os resultados apresentados fornecem informações importantes da distribuição espacial de *M. tuberculata* e os principais fatores que regulam a sua abundância.

5. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à Vice-Reitoria de Pós-Graduação e Pesquisa, UNIP, à Floresta Nacional de Ipanema (ICMBio) e à Prefeitura Municipal de Sorocaba, especialmente à Secretaria do Meio Ambiente, pelo apoio e auxílio no projeto.

6. REFERÊNCIAS

- ABÍLIO, F. J. P. **Aspectos- bio-ecológicos da fauna malacológica, com ênfase a *Melanoides tuberculata* Müller, 1774 (Gastrópode, Thiaridae) em corpos aquáticos do Estado da Paraíba.** 1997. 151 f. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 1997.
- ABÍLIO, F. J. P.; WATANABE, T. Ocorrência de *Lymnaea columella* Say, 1817 (Gastropoda: Lymnaeidae), hospedeiro intermediário da *Fasciola hepatica*, para o Estado da Paraíba, Brasil. **Revista de Saúde Pública**, v. 32, n. 2, p. 185-186, 1998.
- ABÍLIO, F. J. P.; RUFFO, T. L. de M.; DE SOUZA, A. H. F. F.; FLORENTINO, H. DA S.; OLIVEIRA JUNIOR, E. T. de; MEIRELES, B. N. et al. Macroinvertebrados bentônicos como bioindicadores de qualidade ambiental de corpos aquáticos da caatinga. **Oecologia Australis**, v. 11, n. 3, p. 397-409, 2007.
- BARBOSA, F. S. **Tópicos em Malacologia Médica.** Rio de Janeiro: Fiocruz, 1995. 314 p.
- DE MARCO JUNIOR, P. Invasion by the introduced aquatic snail *Melanoides tuberculata* (Müller, 1774) (Gastropoda: Prosobranchia: Thiaridae) of the Rio Doce State Park, Minas Gerais, Brazil. **Studies on Neotropical Fauna and Environment**, v. 34, n. 3, p. 186-189, 1999. <https://doi.org/10.1076/snfe.34.3.186.8908>
- DE SOUSA SOUTO, L.; BRITO, M. F. G.; ROSA, L. C. da. *Melanoides tuberculatus* (Müller, 1774): a new threat to the conservation of native aquatic species in Sergipe, Brazil. **Scientia Plena**, v. 7, n. 4, 2011.
- DIGBY, P. G. N.; KEMPTON, R. A. **Multivariate Analysis of Ecological Communities.** London: Chapman and Hall, 1987.
- DO NASCIMENTO FILHO, S. L.; VIANA, G. F. S.; GOMES, R. L. M. Inventário da malacofauna límnic de três grandes reservatórios do sertão de Pernambuco, Brasil. **Scientia Plena**, v. 10, n. 11, p. 1-7, 2014.
- EVERETT, R. A. Patterns and pathways of biological invasions. **Trends in Ecology & Evolution**, v. 15, n. 5, p. 177-178, 2000.

- FARANI, G. L. **Tolerância do gastrópode bioinvasor *Melanoides tuberculatus* (müller, 1774) à salinidade**. 2013. 29f. Monografia (Bacharelado em Ciências Biológicas) - Instituto de Biologia, Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2013.
- FERNADEZ, M. A.; THIENDO, S. C.; SIMONE, L. R. L. Distribution of the introduced freshwater snail *Melanoides tuberculatus* (Gastropoda: Thiaridae) in Brazil. **The Nautilus**, v. 117, n. 3, p. 78-82, 2003.
- KOCK, K. N. DE; WOLMARANS, C. T. Distribution and habitats of *Melanoides tuberculata* (Müller, 1774) and *M. victoriae* (Dohrn, 1865) (Mollusca: Prosobranchia: Thiaridae) in South Africa. **Water SA**, v. 35, n. 5, p. 713-720, 2009. <http://dx.doi.org/10.4314/wsa.v35i5.49197>
- LUCCA, J. V. **Análise comparativa da densidade e estrutura em tamanho de *Melanoides tuberculata* em quatro lagoas no Parque Estadual do Rio Doce, MG**. In: CENTRO DE ECOLOGIA APLICADA, ESCOLA DE ENGENHARIA DE SÃO CARLOS. **Workshop Impacto da Piscicultura e da introdução de espécies exóticas nas Bacias Hidrográficas**. Itirapina, 2003.
- MACK, R. N.; SIMBERLOFF, D.; LONSDALE, W. M.; EVANS, H.; CLOUT, M.; BAZZAZ, F. A. Biotic invasions: causes, epidemiology, global consequences, and control. **Ecological Applications**, v. 10, n. 3, p. 689-710, 2000. [http://dx.doi.org/10.1890/1051-0761\(2000\)010\[0689:BICEGC\]2.0.CO;2](http://dx.doi.org/10.1890/1051-0761(2000)010[0689:BICEGC]2.0.CO;2)
- MANLY, B. J. **Multivariate statistical methods: a primer**. London: Chapman & Hall, 1986. 281p.
- MARTINS-SILVA, M.; BARROS, M. Occurrence and distribution of freshwater molluscs in the Riacho Fundo Creek Basin, Brasília, Brazil. **Revista de Biologia Tropical**, v. 49, n. 3, p. 864-870, 2001.
- OKUMURA, D. **Estudos ecológicos e ecotoxicológicos de *melanoides tuberculata*, espécie exótica para a região neotropical**. 2006. 159f. Dissertação (Mestrado) - Universidade de São Paulo, São Carlos, 2006.
- PAULA-ANDRADE, C.; PINTO, H. A.; COSCARELLI, D.; VIDIGAL, T. H. D. A.; MELO, A. L. The natural infection of *Melanoides tuberculata* (Müller, 1774) (Mollusca: Gastropoda) by *Centrocestus formosanus* (Nishigori, 1924) (Platyhelminthes: Trematoda) in Paranoá lake, Brasília, Brazil. **Brazilian Journal of Biology**, v. 72, n. 2, p. 419-420, 2012. <http://dx.doi.org/10.1590/S1519-69842012000200026>
- PAMPLIN, P. A. Z.; ROCHA, O.; MARCHESE, M. Riqueza de espécies de Oligochaeta (Annelida, Clitellata) em duas represas do rio Tietê (São Paulo). **Biota Neotropica**, v. 5, n. 1, p. 63-70, 2005. <http://dx.doi.org/10.1590/S1676-06032005000100007>
- PAULA-ANDRADE, C.; PINTO, H. A.; COSCARELLI, D.; VIDIGAL, T. H. D. A.; MELO, A. L. The natural infection of *Melanoides tuberculata* (Müller, 1774) (Mollusca: Gastropoda) by *Centrocestus formosanus* (Nishigori, 1924) (Platyhelminthes: Trematoda) in Paranoá lake, Brasília, Brazil. **Brazilian Journal of Biology**, v. 72, n. 2, p. 419-420, 2012. <http://dx.doi.org/10.1590/S1519-69842012000200026>
- PIMENTEL, D.; MCNAIR, S.; JANECKA, J.; WIGHTMAN, J.; SIMMONDS, C.; O'CONNELL, C. et al. Economic and environmental threats of alien plant, animal, and microbe invasions. **Agriculture, Ecosystems & Environment**, v. 84, p. 1-20, 2001. [https://doi.org/10.1016/S0167-8809\(00\)00178-X](https://doi.org/10.1016/S0167-8809(00)00178-X)

- PINTO, H. A.; MELO, A. L. de. *Melanoides tuberculata* (Mollusca: Thiaridae) as an intermediate host of *Centrocestus formosanus* (Trematoda: Heterophyidae) in Brazil. **Revista do Instituto de Medicina Tropical de São Paulo**, v. 52, n. 4, p. 207-210, 2010. <http://dx.doi.org/10.1590/S0036-46652010000400008>
- ROCHA, O.; ESPINDOLA, E. L. G.; RIETZLER, A. C.; FENERIC-VERANI, N.; VERANI, J. R. Animal invaders in São Paulo state reservoirs. **Oecologia Australis**, v. 15, n. 3, p. 631-642, 2011. <http://dx.doi.org/10.4257/oeco.2011.1503.14>
- ROCHA-MIRANDA, F.; MARTINS-SILVA, M. J. Primeiro registro do gastrópode africano invasor *Melanoides tuberculatus* (Gastropoda: Prosobranchia: Thiaridae) na Bacia do Rio Paranã, GO, Brasil. **Brazilian Journal of Biology**, v. 66, n. 4, p. 1109-1115, 2006. <http://dx.doi.org/10.1590/S1519-69842006000600018>
- ROSA, L. C.; SOUTO, L. S.; BRITO, M. F. Ocorrência do molusco exótico invasor *Melanoides tuberculatus* na Lagoa Azul, APA Litoral Sul, Sergipe, Brasil. In: ENCONTRO DE RECURSOS HÍDRICOS EM SERGIPE, 3., 24-26 mar. 2010, Aracaju. **Trabalhos...** Aracaju: SRH; EMBRAPA Tabuleiros Costeiros, 2010. 4p.
- SANTOS, C. M.; ESKINAZI-SANT'ANNA, E. M. The introduced snail *Melanoides tuberculatus* (Muller, 1774) (Mollusca: Thiaridae) in aquatic ecosystems of the Brazilian Semiarid Northeast (Piranhas-Assu River basin, State of Rio Grande do Norte). **Brazilian Journal of Biology**, v. 70, n. 1, 2010. <http://dx.doi.org/10.1590/S1519-69842010000100003>
- SÃO PAULO. Secretaria do Meio Ambiente **Espécies exóticas invasoras**: proposta de estratégia para abordar a questão. São Paulo, 2009.
- SILVA, E. C. da; BARROS, F. Macrofauna bentônica introduzida no Brasil: lista de espécies marinhas e dulcícolas e distribuição atual. **Oecologia Australis**, v. 15, n. 2, p. 326-344, 2011. <http://dx.doi.org/10.4257/oeco.2011.1502.10>
- SMITH, W. S. **Os peixes do Rio Sorocaba**: a história de uma bacia hidrográfica. Sorocaba: TCM Comunicação, 2003. 164 p.
- SOUZA, C. P.; LIMA, L. C. **Moluscos de interesse parasitológico do Brasil**. 2. ed. Belo Horizonte: Fundação Oswaldo Cruz; Centro de Pesquisas René Rachou, 1997. 79 p.
- SOUZA, M. A. A.; BARBOSA, V. S.; JONES, O. A.; BOCANEGRA, S.; SOUZA-SANTOS, R.; PAREDES, H. et al. Aspectos ecológicos e levantamento malacológico para identificação de áreas de risco para transmissão da esquistossomose mansoni no litoral norte de Pernambuco, Brasil. **Iheringia, Série Zoológica**, v. 100, n. 1, p. 19-24, 2010.
- SOUZA, M. A. A.; SOUZA, L. A.; MACHADO-COELHO, G. L. L.; MELO, A. L. Levantamento malacológico e mapeamento das áreas de risco para transmissão da esquistossomose mansoni no município de Mariana, Minas Gerais, Brasil. **Revista de Ciências Médicas e Biológicas**, v. 5, n. 2, p. 132-139, 2006. <http://dx.doi.org/10.9771/cmbio.v5i2.4120>
- SURIANI, A. L.; FRANÇA, R. S.; ROCHA, O. A malacofauna bentônica das represas do médio rio Tietê (São Paulo, Brasil) e uma avaliação ecológica das espécies exóticas invasoras, *Melanoides tuberculata* (Müller) e *Corbicula fluminea* (Müller). **Revista Brasileira de Zoologia**, v. 24, p. 21-32, 2007.

- THIENGO, S. C.; FERNANDEZ, M. A.; MATTOS, A. C.; BARBOSA, A. F. Dispersão do molusco introduzido *Melanoides tuberculatus* (Muller, 1774) (Gastropoda: Thiaridae) no Brasil. **Tópicos em Malacologia-Ecos do XVIII Encontro Brasileiro de Malacologia**. Rio de Janeiro: Sociedade Brasileira de Malacologia, 2007. p. 101-106.
- VAZ, J. F.; TELES, H. M. S.; CORREA, M. A.; LEITE, S. P. S. Ocorrência no Brasil de Thiara (*Melanoides tuberculatus*) Müller, 1774, (Gastropoda, Prosobranchia), primeiro hospedeiro intermediário de *Clonorchissinensis* (Cobbold, 1875) (Trematoda, Platyhelminthes). **Revista de Saúde Pública**, v. 20, n. 4, p. 318-322, 1986. <http://dx.doi.org/10.1590/S0034-89101986000400008>
- WELCOMME, R. L. **International introductions of Inland aquatic species**. Rome: FAO, 1988. 318 p. (Fisheries Paper, no 294)

Vulnerabilidade e mudanças climáticas: análise socioambiental em uma mesorregião da Amazônia

doi:10.4136/ambi-agua.2017

Received: 30 Sep. 2016; Accepted: 13 Jun. 2017

**Marcos Ronielly da Silva Santos* ; Maria Isabel Vitorino;
Marcia Aparecida da Silva Pimentel**

Universidade Federal do Pará (UFPA), Belém, PA, Brasil
Departamento de Geociências

*Autor correspondente: e-mail: mronielly@yahoo.com.br,
vitorino@ufpa.br, mapimentel@ufpa.br

RESUMO

O estudo da vulnerabilidade socioambiental associado às mudanças climáticas é uma das temáticas mais discutidas pela comunidade científica internacional. Os efeitos das mudanças do clima sobre a sociedade têm origem em diferentes causas, e sua análise deve levar em consideração os contextos cultural, econômico e social de uma população. Deste modo, os estudos envolvendo riscos associados a eventos extremos de clima devem ser feitos de forma integrada e interdisciplinar. Neste contexto, a presente pesquisa visa contribuir para análise da vulnerabilidade na mesorregião metropolitana de Belém, com vistas à redução dos efeitos causados pelas mudanças climáticas e sociais. Para tanto, se aplicou o Índice de Vulnerabilidade Geral (IVG), com base em indicadores socioeconômicos, epidemiológicos e climáticos no período de 2000 a 2010. Os resultados mostram que o município de Belém apresentou o maior valor de IVG (0,61), com alta vulnerabilidade, apresentando os maiores índices de vulnerabilidade climática (1,00) e epidemiológica (0,76). Em contrapartida o município de Bujaru apresentou uma baixa vulnerabilidade, com o valor do IVG (0,14), explicada pelo valor mínimo do índice de vulnerabilidade climática (0,00) e baixos índices de vulnerabilidade epidemiológica (0,03) e socioeconômica (0,38). Espera-se que este estudo possa subsidiar a gestão de políticas públicas para os municípios, e motivar estudos da vulnerabilidade socioambiental na região amazônica, com abordagem interdisciplinar.

Palavras-chave: clima, Belém, risco.

Vulnerability and climate change: socio-environmental analysis in a mesoregion of Amazonia

ABSTRACT

The study of socio-environmental vulnerability associated with climate change is one of the topics most discussed by the international scientific community. The effects of climate change on society stem from different causes and effects; their analysis must take into account the cultural, economic and social context of a population. Thus, studies involving risks associated with extreme weather events must be done in an integrated and interdisciplinary way. In this context, the present research aims to contribute to vulnerability analysis in the metropolitan mesoregion of Belém, with a view to reducing the effects caused by climate and social changes. In order to do so, the General Vulnerability Index (GVI) was applied, based on

socioeconomic, epidemiological and climatic indicators from 2000 to 2010. The results found that the municipality of Belém had the highest value of GVI (0.61), indicating a high vulnerability, presenting the highest indexes of climatic (1.00) and epidemiological (0.76) vulnerability. On the other hand, the municipality of Bujaru has a low vulnerability, with a GVI value of 0.14, explained by the minimum value of the index of climate vulnerability (0.00) and low indices of epidemiological (0.03) and socioeconomic vulnerability (0.38). We expect that this study may support the management of public policies for the municipalities and encourage studies of socio-environmental vulnerability in the Amazon region, with an interdisciplinary approach.

Keywords: Belém, climate, risk.

1. INTRODUÇÃO

Estudos científicos em vulnerabilidade e adaptação às mudanças climáticas vêm se expandindo nas últimas décadas, devido a grande ocorrência de eventos extremos que afetam diretamente a sociedade humana. Logo, torna-se necessário o conhecimento aprofundado dos possíveis moduladores das vulnerabilidades socioambientais das regiões (Brasil, 2005; Confalonieri et al., 2009; Tibúrcio e Corrêa, 2012). A abordagem do tema da vulnerabilidade no âmbito deste estudo foi feita por meio do conceito clássico de risco, entendido como a probabilidade da ocorrência de um efeito adverso ao bem estar social (Wisner, 2009).

Blaikie et al. (1994) e O'Brien et al. (2013) afirmam que a vulnerabilidade está diretamente associada à capacidade de um grupo em resistir a efeitos nocivos e a perigos, com a possibilidade de se recuperar facilmente. Assim, a vulnerabilidade envolve uma combinação de fatores que determinam o grau, em que um grupo é colocado em risco por um evento discreto e identificável na natureza e/ou sociedade. O conceito de vulnerabilidade socioambiental ascendeu-se amplamente a partir dos anos 80, por diversos teóricos que estabeleceram uma relação de causa e efeito, gerada entre a natureza e a sociedade (D'Ercole, 1994; Maior e Cândido, 2014).

Nesta perspectiva, as mudanças climáticas ganham grande visibilidade, pois trazem profundas implicações sociais, econômicas, políticas e ambientais; interferindo diretamente no grau e/ou percepção de vulnerabilidade socioambiental. Segundo o Painel Intergovernamental de Mudanças Climáticas (IPCC, 2012), as alterações no clima global irão influenciar diretamente na vida das populações dada por diferentes impactos. Neste segmento o Brasil publicou o Plano Nacional sobre Mudança do Clima – PNMC, almejando pôr em prática ações para mitigar os impactos negativos das mudanças climáticas sobre as populações, a fim de criar condições internas para o enfrentamento de suas consequências.

A Amazônia é uma região brasileira que sofre e interfere diretamente nas mudanças do clima, contribuindo diretamente para a emissão de vapor de água para a atmosfera e consequentemente na umidade atmosférica, precipitação e escoamento superficial (Marengo, 2006). O clima da Amazônia é modulado pela interação de diversos fenômenos oceano-atmosfera, e por sistemas atmosféricos que atuam em diferentes escalas espaço-temporais. A precipitação é a variável climatológica mais estudada na região, pois se relaciona com outras características físicas, como a temperatura e umidade (Moraes, 2005; Albuquerque et al., 2010).

A mesorregião metropolitana de Belém se localiza na Amazônia oriental e possui aproximadamente 3 milhões de habitantes, neste subespaço têm sido registrados nos últimos 20 anos, as mais altas taxas de ocupação humana na Amazônia (Castro, 2003; IBGE 2010).

Belém é a capital do estado do Pará, e apresenta um acumulado médio anual de 3001 mm de chuva, com uma variação de 300 a 450 mm durante os meses do período chuvoso, se caracterizando como uma das regiões mais chuvosas da Amazônia (Sodré e Rodrigues, 2013).

Segundo Tavares e Mota (2012) em Belém foram registrados 50 eventos extremos de precipitação, somente no período chuvoso em 20 anos, o aumento no número de eventos extremos de precipitação em uma região é uma das consequências das mudanças no clima.

Neste contexto, é importante o desenvolvimento de estudos que correlacionem metodologias visando mensurar a vulnerabilidade socioambiental, atrelada a componente climática (alto índice de precipitação) e a social (alta densidade demográfica), tendo ambas caráter interdisciplinar (Iwama et al., 2016). A exemplo, vários autores como Deschamps et al. (2009), Alves (2009) e Almeida (2010) desenvolveram pesquisas e metodologias com uso de índices e indicadores para tentar medir o grau de vulnerabilidade socioambientais nos centros urbanos, considerando essas áreas como fontes de pesquisa para estes estudos, pois provocam a concentração de grandes contingentes populacionais, econômicos e ambientais em pequenos espaços urbanos.

O presente trabalho busca mensurar por meio do Índice de Vulnerabilidade Geral (IVG) a vulnerabilidade em uma mesorregião amazônica, com base em indicadores socioeconômicos, epidemiológicos e climáticos, levando em consideração a importância da mesorregião metropolitana de Belém por deter 34% da população do estado do Pará em apenas 0,6% do território estadual. Considerando que a ocorrência de eventos extremos de precipitação em centros urbanos, pode elevar os índices de vulnerabilidades em suas múltiplas facetas, deixando a sociedade mais exposta aos riscos socioeconômicos, epidemiológicos e climáticos, provocando mudança na relação sociedade-natureza e nos indicadores socioambientais.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1. Caracterização da área de estudo

A pesquisa abrange a mesorregião metropolitana de Belém, localizada no Nordeste do Estado do Pará, nas coordenadas 0°39'49,72''S e 47°17'03,41''W (Figura 1).

Figura 1. Mapa de localização da área de estudo, com destaque para a mesorregião metropolitana de Belém.

A mesorregião é formada por onze (11) municípios: Ananindeua, Barcarena, Belém, Benevides, Bujaru, Castanhal, Inhangapi, Marituba, Santa Barbará do Pará, Santa Isabel do Pará e Santo Antônio do Tauá. Estes municípios compreendem uma área territorial de 6.890,336 km², com população estimada em 2.554.874 habitantes e densidade demográfica de 370,7 hab/km² (IBGE, 2010).

A região de estudo possui a classificação climática Afi (tropical úmido), segundo classificação de Köppen é caracterizado por chuvas abundantes durante todo o ano, com período mais chuvoso entre dezembro e maio, e menos chuvoso de junho a novembro, com médias climáticas anuais de 26°C de temperatura, 85% de umidade relativa do ar e 2870 mm de precipitação pluviométrica anual. A circulação atmosférica local é comandada pelos alísios de NE, desde o Anticiclone dos Açores, responsável pela formação da Massa Equatorial Atlântica (mEa), portadora de abundantes chuvas convectivas (IBGE, 1990).

2.2. Índice de Vulnerabilidade Geral (IVG)

O IVG foi apresentado no Brasil pelo Ministério de Ciência e Tecnologia e publicado em 2005 em um relatório com o resultado de três anos de pesquisas executadas pela Fundação Oswaldo Cruz (Fiocruz) (Brasil, 2005). Trata-se de uma metodologia aplicada para a avaliação quantitativa da vulnerabilidade por meio da análise de indicadores em três dimensões: socioeconômica, epidemiológica e climática.

O IVG é um índice composto, que agrega diferentes variáveis e associa a cada município da mesorregião de estudo uma medida comparativa (valor numérico) com respeito a sua vulnerabilidade. O IVG é construído pela média aritmética de três outros índices: o Índice de Vulnerabilidade Socioeconômica (IVSE), o Índice de Vulnerabilidade Epidemiológica (IVE) e o Índice de Vulnerabilidade Climática (IVC), de modo que seu valor varia entre 0 e 1, onde o valor 0 identifica menor vulnerabilidade e o valor 1, maior vulnerabilidade (Brasil, 2005; Confalonieri et al., 2009).

2.2.1. Índice de Vulnerabilidade Socioeconômica (IVSE)

O IVSE foi desenvolvido com o objetivo de correlacionar vários indicadores socioeconômicos num indicador sintético. Estes indicadores têm como objetivo concentrar o maior número de informação numa única variável, permitindo comparar elementos, indivíduos ou unidades tanto a nível transversal como temporal. A construção do IVSE consiste em quatro etapas:

Primeira etapa: selecionar os indicadores utilizados e agrupá-los em dimensões. Neste trabalho foram considerados 10 (dez) indicadores distribuídos em 05 (cinco) categorias, cujas definições estão disponíveis no site <http://cidades.ibge.gov.br>, a saber:

- 1- Demografia: densidade demográfica (hab./km²) e o grau de urbanização (%);
- 2- Renda: população acima de 10 anos com rendimento mensal de ½ a 1 salário mínimo (%) e população acima de 10 anos com rendimento mensal de 2 a 3 salários mínimos (%);
- 3- Educação: população acima de 10 anos de idade sem instrução e ensino fundamental incompleto (%) e população acima de 10 anos de idade com ensino médio completo e ensino superior incompleto (%);
- 4- Saneamento: domicílios que possuem e não possuem abastecimento de água (%), esgotamento sanitário (%) e coleta de resíduos (%);
- 5- Saúde: taxa de mortalidade infantil com menos de 01 (um) ano de idade (%) e esperança de vida ao nascer (%).

Os valores dos indicadores foram retirados do censo demográfico 2010, do Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE) e do atlas de desenvolvimento humano no Brasil, também referente ao ano de 2010, disponível em <http://atlasbrasil.org.br> (IBGE, 2010).

Segunda etapa: classificar e padronizar os indicadores segundo sua relação com o conceito de vulnerabilidade apresentado neste estudo, de forma que seus valores variem entre 0 e 1. Se o valor alto do indicador representa uma situação de menor vulnerabilidade, deve-se utilizar a equação tipo 1. Se o valor baixo do indicador representa uma situação de menor vulnerabilidade, deve-se utilizar a equação tipo 2. Nesta etapa tende-se a desconsiderar as dimensões dos indicadores, tornando-os adimensionais, a partir das seguintes Equações 1 e 2.

$$\text{Tipo 1: } Ip = \frac{Máximo_I - I_{observado}}{Máximo_I - Mínimo_I} \quad (1)$$

$$\text{Tipo 2: } Ip = \frac{I_{observado} - Mínimo_I}{Máximo_I - Mínimo_I} \quad (2)$$

em que:

Ip é cada um dos 10 indicadores analisados; $I_{observado}$ é o valor observado do indicador I ;

$Mínimo_I$ é o menor valor observado do indicador I ; e $Máximo_I$ é o maior valor observado I .

Terceira etapa: construir um índice sintético por dimensão (demografia, renda, educação, saneamento e renda), dado pela média aritmética simples dos indicadores analisados.

Quarta etapa: desenvolver o IVSE por meio da média aritmética simples dos resultados das dimensões.

2.2.2. Índice de Vulnerabilidade Epidemiológica (IVE)

O IVE foi construído com o propósito de sintetizar, as informações contidas num grupo de três doenças de veiculação hídrica em um único indicador, levando em consideração a relação entre clima – inserindo eventos extremos de chuva e surtos de endemias. As doenças selecionadas são: Dengue, Leptospirose e Hepatite A. A escolha dessas endemias está relacionada à alta incidência de vetores e casos associados a enchentes e inundações na mesorregião de estudo (Travassos da Rosa et al., 2000; Gonçalves et al., 2016).

A construção do IVE constitui-se de três etapas, diferenciando-se dos métodos utilizados por Brasil (2005) e Tibúrcio e Corrêa (2012), pois optou-se não atribuir pesos diferenciados a cada endemia, entendendo que as mesmas devem ser postas de forma iguais na verificação do IVE.

Primeira etapa: Escolha dos indicadores a serem utilizados. Nesta etapa, verificam-se, as informações disponíveis e discute-se a forma de agregá-las à informação individual de cada variável no índice. Nesta pesquisa optou-se por: 1 – Taxa de incidência; 2 – Número de internação/ Número de internação da mesorregião; 3 – Número de óbitos/ Número de óbitos da mesorregião e 4 – Custo de internação/ Custo de internação da mesorregião. Os dados que compõem os indicadores foram fornecidos pela Secretaria de Estado de Saúde Pública (SESPA) e pela Diretoria Desenvolvimento de Acompanhamento dos Serviços de Saúde (DDASS) retidos pela fonte SIH/DATASUS, compreendendo os anos de 2000 a 2010.

Segunda etapa: Padronizar os indicadores de acordo com a Equação 3.

$$\text{Tipo 3: } Ip = \frac{I_{observado} - Mínimo_I}{Máximo_I - Mínimo_I} \quad (3)$$

Terceira etapa: Construir o índice sintético de cada epidemia por meio da média aritmética simples dos indicadores padronizados.

2.2.3. Índice de Vulnerabilidade Climática (IVC)

O IVC é apresentado com o objetivo de classificar os municípios conforme o número (%) de meses que apresentam os níveis extremos de precipitação. Em outras palavras, os eventos extremos representam uma maior exposição da sociedade à vulnerabilidade socioeconômica e epidemiológica. A construção do IVC consiste em duas etapas:

Primeira etapa: reconhecer os valores “extremos”. Neste trabalho, a avaliação de valores extremos adotou os seguintes critérios: “extremo alto” é um valor observado quando a precipitação for maior que a soma do terceiro quartil mais 1,5 vezes a distância interquartil da amostra considerada. Por outro lado, “extremo baixo” é um valor observado quando a precipitação for menor que a soma do primeiro quartil menos 1,5 vezes a distância interquartil da amostra (Magalhães e Lima, 2002). Os valores foram observados a partir da construção de boxplot (diagramas de caixa), uma ferramenta comum e simples para a identificação de valores extremos, que considera a assimetria e a variabilidade de um determinado conjunto de dados (Triola, 2008).

Segunda etapa: consideração da porcentagem de meses que apresentam acumulados de precipitação extremos, calculado a partir da seguinte Equação 4.

$$\text{Tipo 4: } IVC = \frac{P_{\text{observada}} - \text{Mínimo}}{\text{Máximo} - \text{Mínimo}} \quad (4)$$

em que:

$P_{\text{observada}}$ refere-se ao valor da porcentagem de meses com precipitação extrema alta;

Mínimo refere-se ao menor valor observado de meses com precipitação extrema, e

Máximo refere-se ao maior valor observado de meses com precipitação extrema.

Os dados utilizados para a construção dos boxplot foram retirados das séries mensais de precipitação, dados pela técnica CPC MORPHing technique (CMORPH), que consiste em uma estimativa de precipitação, dada pela leitura de microondas passivas por satélite geoestacionário. Esses dados são estimados e especializados sob áreas que não possuem estações e/ou pluviômetros de medição superficial (Joyce et al., 2004). Os dados climáticos compreendem uma resolução espacial de 8 por 8 quilômetros em pontos de grade sobre a área de estudo e uma resolução temporal de cada 30 minutos durante o período de janeiro de 2000 a dezembro de 2010.

2.2.4. Análise estatística

Os municípios foram agrupados em três grupos: alta, média e baixa vulnerabilidade segundo suas homogeneidades, utilizando-se a técnica estatística de análise hierárquica de cluster, a qual consiste em um processo de partição de população heterogênea em vários subgrupos mais homogêneos, buscando agrupar elementos de dados baseando-se na similaridade entre eles (Zaiane e Oliveira, 2003). A medida de similaridade entre dois elementos adotada foi a distância euclidiana, utilizando o método da ligação entre grupos ou ligação por média, que trata o espaço entre dois conglomerados como a média das distâncias entre todos os pares de elementos que podem ser formados com os elementos comparados. (Mingoti, 2005).

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Tabela 1 mostra os valores dos índices sintéticos de cada dimensão analisada (socioeconômica, epidemiológica e climática), bem como os valores padronizados de cada indicador ou variável que compuseram os referidos índices.

Tabela 1. Índices de vulnerabilidade por municípios e indicadores padronizados.

Município	Demografia	Renda	Educação	Saneamento	Renda	IVSE	Dengue	Leptospirose	Hepatite	IVE	IVC	IVG
Ananindeua	0,00	0,04	0,06	0,31	0,06	0,09	0,59	0,18	0,19	0,31	0,71	0,37
Barcarena	0,45	0,10	0,50	0,49	0,26	0,35	0,20	0,06	0,08	0,11	0,57	0,34
Belém	0,27	0,14	0,00	0,00	0,00	0,08	0,48	0,97	0,84	0,76	1,00	0,61
Benevides	0,35	0,35	0,48	0,48	0,29	0,39	0,25	0,05	0,10	0,13	0,14	0,22
Bujaru	0,47	0,01	0,46	0,45	0,55	0,38	0,08	0,02	0,01	0,03	0,00	0,14
Castanhal	0,11	0,35	0,48	0,43	0,20	0,31	0,06	0,04	0,14	0,08	0,42	0,27
Inhangapi	0,00	0,89	0,44	0,80	0,00	0,42	0,02	0,00	0,08	0,03	0,14	0,20
Marituba	0,21	0,22	0,32	0,51	0,36	0,32	0,24	0,20	0,13	0,19	0,00	0,17
Sta Barbará	0,48	0,35	0,68	0,19	0,48	0,43	0,07	0,00	0,10	0,05	0,57	0,35
Sta Isabel	0,20	0,41	0,63	0,60	0,29	0,42	0,30	0,05	0,10	0,15	0,57	0,38
Sto Antônio	0,31	0,36	0,70	0,58	0,92	0,57	0,10	0,01	0,07	0,06	0,42	0,35

A priori, no intuito de melhor compreender os resultados da análise, a mesma será feita de forma integrada por meio do mapa de vulnerabilidade geral e posteriormente de forma separada em cada uma das dimensões analisadas, a fim de, especificar qual índice ou indicador elevou a vulnerabilidade na categoria pesquisada.

A Figura 2 apresenta o mapa de vulnerabilidade geral. Neste, o município de Belém mostrou o maior valor de IVG (0,61) (Tabela 1), designando uma alta vulnerabilidade, carregado pelos altos índices de vulnerabilidade climática (1,00) e epidemiológica (0,76). Segundo Mendonça (2005), acredita-se que as correlações dos fatores climáticos e epidemiológicos elevam a vulnerabilidade de populações humanas em face de condições extremas. Neste caso, o alto IVC apresentado por Belém está associado com a grande quantidade de chuva precipitante no município, oriundo da interação de escalas e sistemas precipitantes locais (Matos e Cohen, 2016). O alto IVE deve-se ao grande número de casos das endemias. Os registros dessas endemias bem como os outros fatores que compõem o índice apresentaram valores máximos para o município de Belém, devido ao fato deste ser a capital do estado do Pará e apresentar-se como município de referência estadual, promovendo a notificação dos municípios adjacentes.

Observa-se também que há uma diferença significativa entre os valores de IVG de Belém em comparação aos demais municípios, denotando que o IVC e IVE contribuíram significativamente para o aumento da vulnerabilidade geral do município, tornando-se as duas principais dimensões que elevam a vulnerabilidade socioambiental. Em contrapartida o município de Bujaru mostra o menor valor do IVG (0,14), elucidando uma baixa vulnerabilidade nas dimensões analisadas, isto pode ser explicado pelo mínimo valor de IVC (0,00) e baixos índices do IVE (0,03) e IVSE (0,38).

Figura 2. Mapa de vulnerabilidade geral da mesorregião metropolitana de Belém, referente a uma década.

A Figura 3 mostra que o município de Santo Antônio do Tauá foi considerado de alta vulnerabilidade a partir dos indicadores utilizados, pois obteve o mais elevado valor de IVSE da mesorregião (0,57), indicando que em relação aos demais municípios é o que têm a pior situação de vulnerabilidade para esta categoria. O alto índice de Santo Antônio do Tauá pode ser explicado pelos altos valores apresentados nas dimensões de educação, com a segunda maior população acima de 10 anos sem instrução e na dimensão de saúde, com 49% da população com esperança de vida abaixo dos 70 anos.

Figura 3. Mapa de vulnerabilidade socioeconômica da mesorregião metropolitana de Belém, referente a uma década.

Em contrapartida, os municípios de Belém e Ananindeua apresentam os menores índices de vulnerabilidade socioeconômica de 0,08 e 0,09, respectivamente. O baixo IVSE de Belém explica-se, pois a cidade tem um dos maiores graus de urbanização do estado (99,1%), a menor taxa da população acima de 10 anos sem instrução e ensino incompleto (32,6%), e 53,4% dos domicílios possui abastecimento de água encanada, com esgoto sanitário e coleta de lixo.

Outra variável que se mostrou bastante relevante para o baixo IVSE foi à dimensão da saúde, considerando a menor taxa de mortalidade infantil (16,1%) e a maior esperança de vida ao nascer (74,3%) dentre os municípios estudados. Conforme corrobora o estudo de Pereira e Vieira (2016), analisando a sustentabilidade da região metropolitana de Belém, os mesmos municípios (Belém e Ananindeua) apresentaram os melhores índices de desenvolvimento humano municipal, quando analisados indicadores semelhantes.

A Figura 4 mostra o mapa de vulnerabilidade epidemiológica. Nele, observa-se que o município de Belém elucida a maior vulnerabilidade epidemiológica (0,76), este valor elevado deve-se ao índice de leptospirose (0,97) e hepatite A (0,84). A leptospirose em Belém registrou 76% dos óbitos, 90% das internações e 70% nos investimentos para internação, se comparada aos demais municípios da mesorregião. O alto índice de hepatite A está associado aos 73% do número de óbitos, 72% do número de internação e 40% nos investimentos em internações registradas durante os onze anos de estudo para o município de Belém.

Figura 4. Mapa de vulnerabilidade epidemiológica da mesorregião metropolitana de Belém, referente a uma década.

A alta vulnerabilidade de Belém é resultado da diminuição e/ou à não notificação dos indicadores analisados nos municípios, que apresentaram uma baixa vulnerabilidade epidemiológica. A cidade de Belém se apresenta como centro de referência em saúde, levando a população dos municípios adjacentes a se estabelecerem na cidade. De acordo com Deschamps et al. (2009), a falta de infraestrutura nas cidades pode elevar a vulnerabilidade. Neste caso, a boa infraestrutura hospitalar presente na capital condiciona a notificação de casos dos municípios com pouca infraestrutura.

Em oposição, 9 municípios da mesorregião (Barcarena, Benevides, Bujaru, Castanhal, Inhangapi, Marituba, Santa Barbara do Pará, Santa Isabel do Pará e Santo Antônio do Tauá)

apresentam uma baixa vulnerabilidade, tendo seu IVE próximo de 0,033 e 0,300. Esse resultado deve-se principalmente aos valores dos índices de dengue, considerando o menor valor para o município de Castanhal (0,06), como consequência da baixa incidência, em torno de 8% da população. Os baixos valores de leptospirose para os municípios de Santa Bárbara do Pará e Inhangapi (0,00) foram obtidos pela ausência de notificação (Pará, 2016). Os municípios de Bujaru e Santo Antônio do Tauá apresentaram os menores índices de Hepatite A (0,01 e 0,07), respectivamente, registrando ambos apenas 1% das internações durante os anos pesquisados.

A Figura 5 apresenta o mapa da vulnerabilidade climática dos municípios da mesorregião metropolitana de Belém. Nele destaca-se o município de Belém, que apresenta uma alta vulnerabilidade climática (1,00), possuindo 5,30% das 132 observações. Estudos de Tavares e Mota (2012) mostram que somente a cidade de Belém apresentou mais de 50 eventos extremos de precipitação em apenas 20 anos. O extremo positivo de chuva registrado em Belém, no mês de setembro de 2000, pode estar associado ao efeito do El Niño-Oscilação Sul (ENOS) em sua fase fria (La Niña). Este fenômeno provoca maiores quantidades de precipitação na Amazônia (De Souza et al., 2000). Neste mesmo ano, foi registrado o maior número de casos confirmados de leptospirose no município de Belém (Pará, 2016).

O outro evento extremo negativo, que significa chuva abaixo do padrão sazonal, aconteceu em janeiro (período chuvoso) de 2005, ano da fase quente do ENOS (El Niño). Todavia, segundo Marengo et al. (2008), as causas de seca e a redução de precipitação para a Amazônia no ano de 2005 estão associadas a três possíveis fatores: (1) o Atlântico norte tropical anormalmente mais quente do que o normal, (2) a redução na intensidade do transporte de umidade pelos alísios de nordeste em direção ao sul da Amazônia durante o pico da estação de verão, e (3) a diminuição do movimento vertical sobre esta parte da Amazônia, resultando num reduzido desenvolvimento convectivo e reduzida precipitação.

Noutro sentido, os municípios de Benevides, Bujaru, Inhangapi e Marituba chamaram atenção por apresentarem os menores valores, com percentuais nos meses extremos de precipitação (0,75% das 132 observações) e seu IVC variando em torno de 0,00 e 0,14 (Tabela 1).

Figura 5. Mapa de vulnerabilidade climática da mesorregião metropolitana de Belém, referente a uma década.

4. CONCLUSÃO

Nota-se que a dimensão mais acentuada para o aumento do Índice de Vulnerabilidade Geral foi a condição climática, apresentando resultado expressivo para 07 dos 11 municípios (Ananindeua, Barcarena, Belém, Castanhal, Santa Barbará do Pará, Santa Isabel do Pará e Santo Antônio do Tauá), tornando-se a principal contribuinte para o aumento da vulnerabilidade geral. As principais conclusões do estudo, considerando os mais baixos e os mais altos índices, são:

- O município de Santo Antônio do Tauá tem uma alta vulnerabilidade socioeconômica, motivada pela baixa escolaridade e esperança de vida. Em contrapartida, os municípios de Belém e Ananindeua têm uma baixa vulnerabilidade socioeconômica da mesorregião, vista a partir dos indicadores utilizados, conduzida pelo elevado grau de urbanização e alta escolaridade.

- O município de Belém é o mais vulnerável às epidemiologias estudadas, principalmente à leptospirose e Hepatite A, influenciado também pela melhor infraestrutura comparada aos demais municípios. Todos os municípios adjacentes a Belém e Ananindeua tiveram uma baixa vulnerabilidade Epidemiológica, promovidos pelos baixos índices de dengue e nulidade dos dados.

- A vulnerabilidade climática é mais alta no município de Belém, pois apresentou os maiores percentuais de eventos extremos promovidos por moduladores climáticos. Em compensação, a baixa vulnerabilidade nos municípios de Bujaru e Marituba foi promovida pela não ocorrência de eventos extremos de precipitação durante o período analisado.

- A escala temporal dos dados analisados pode interferir nos valores dos índices e, consequentemente, na condição da vulnerabilidade socioeconômica, epidemiológica e climática.

5. AGRADECIMENTOS

À Coordenação de aperfeiçoamento pessoal do Ensino Superior (CAPES).

6. REFERÊNCIAS

- ALBUQUERQUE, M. F.; SOUZA, E. B.; OLIVEIRA, M. do C. F.; SOUZA JÚNIOR, J. A. de. Precipitação nas mesorregiões do estado do Pará: climatologia, variabilidade e tendências nas últimas décadas (1978-2008). **Revista Brasileira de Climatologia**, ano 6, n. 6, p. 151-163, 2010. <http://dx.doi.org/10.5380/abclima.v6i0.25606>
- ALMEIDA, L. Q. de. **Vulnerabilidade socioambiental de rios urbanos: bacia hidrográfica do Rio Maranguapinho região metropolitana de Fortaleza-Ceará**, 2010, 310f. Tese (Doutorado em Geografia) - Universidade Estadual Paulista, Rio Claro, 2010.
- ALVES, H. P. F. Metodologias de integração de dados sociodemográficos e ambientais para análise da vulnerabilidade socioambiental em áreas urbanas no contexto das mudanças climáticas. In: HOGAN, D.; MARANDOLA JR, E. (Orgs.). **População e mudança climática: dimensões humanas das mudanças ambientais globais**. Campinas: Núcleo de Estudos de População - NEPO/Unicamp; Brasília: UNFPA, 2009. p. 75-105.
- BLAIKIE, P. M.; CANNON, T.; DAVIS, I.; WISNER, B. **Atrisk: natural hazards, people's vulnerability, and disasters**. London: Routledge, 1994.

BRASIL. **Análise da vulnerabilidade da população brasileira aos impactos sanitários das mudanças climáticas**. Brasília, 2005.

CASTRO, E. Geopolítica da água e novos dilemas a propósito da Amazônia e seus recursos naturais. In: ARAGON, L. E.; CLÜSENER-GODT, M. (Orgs.) **Problemática do uso local e global da água da Amazônia**. Belém: NAEA, 2003. p. 334.

CONFALONIERI, U. E. C.; MARINHO, D. P.; RODRIGUEZ, R. E. Public health vulnerability to climate change in Brazil. **Climate Research**, v. 40, n. 23, p. 175-186, 2009. <https://doi.org/10.3354/cr00808>

D'ERCOLE, R. Les vulnérabilités des sociétés et des espaces urbanisés: concepts, typologie, modes d'analyse. **Revue de Géographie Alpine**. v. 82, n. 4, p. 87-96, 1994.

DE SOUZA, E. B.; KAYANO, M. T.; TOTA, J.; PEZZI, L.; FISCH, G.; NOBRE, C. On the influences of the El Niño, La niña and Atlantic Dipole Paterni on the Amazonian Rainfall during 1960-1998. **Acta Amazônica**, v. 30, n. 2, p. 305-318, 2000. <http://dx.doi.org/10.1590/1809-43922000302318>

DESCHAMPS, M. V.; DELGADO, P. R.; SUGAMOSTO, M.; DE ULHÔA CINTRA, A. P.; IGNÁCIO, S. A.; RODRIGUES, J. M. et al. **Vulnerabilidade socioambiental nas regiões metropolitanas brasileiras**. Fortaleza: Observatório das Metrópoles-IPPUR/FASE, 2009.

GONÇALVES, N. V.; DE ARAUJO, E. N.; DA SILVA SOUSA, J.; PEREIRA, W. M. M.; DO SOCORRO CARVALHO MIRANDA, C.; DA SILVIA CAMPOS, P. S. et al. Distribuição espaço-temporal da leptospirose e fatores de risco em Belém, Pará, Brasil. **Revista Ciência & Saúde Coletiva**, v. 21, n. 12. p. 3947-3955, 2016.

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA. **Censo demográfico**. Rio de Janeiro, 2010.

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA. **Projeto zoneamento das potencialidades dos recursos naturais da Amazônia Legal**. Rio de Janeiro, 1990. 212p.

INTERGOVERNMENTAL PANEL ON CLIMATE CHANGE. **Managing the risks of extreme events and disasters to advance climate change adaptation**: a special report of working Groups I and II of the IPCC. Cambridge: University Press, 2012. 582 p.

IWAMA, A. Y.; BATISTELLA, M.; DA COSTA FERREIRA, L.; ALVES, D. S.; DA COSTA FERREIRA, L. Risco, vulnerabilidade e adaptação às mudanças climáticas: uma abordagem interdisciplinar. **Ambiente & Sociedade**, v. 19, n. 2, p. 95-118, 2016.

JOYCE, R. J.; JANOWIAK, J. E.; ARKIN, P. A.; XIE, P. CMORPH: A method that produces global precipitation estimates from passive microwave and infrared data at high spatial and temporal resolution. **Journal of Hydrometeorology**, v. 5, p.487-503, 2004. [https://doi.org/10.1175/1525-7541\(2004\)005<0487:CAMTPG>2.0.CO;2](https://doi.org/10.1175/1525-7541(2004)005<0487:CAMTPG>2.0.CO;2)

MAGALHÃES, M.; LIMA, A.C. **Noções de probabilidade e estatística**. 4. ed. São Paulo: Editora da Universidade de São Paulo, 2002.

MAIOR, M. M. S.; CÂNDIDO, G. A. Avaliação das metodologias brasileiras de vulnerabilidade socioambiental como decorrência da problemática urbana no Brasil. **Caderno Metropolitano**, v. 16, n. 31, p. 241-264, 2014.

- MARENGO, J. A. On the hydrological cycle of the Amazon Basin: a historical review and current State-of-the-art. **Revista Brasileira de Meteorologia**, v. 21, n. 3a, p. 01-19, 2006.
- MARENGO, J. A.; NOBRE, C. A.; TOMASELLA, J.; OYAMA, M. D.; SAMPAIO DE OLIVEIRA, G.; DE OLIVEIRA, R. et al. The drought of Amazonia in 2005. **Journal of Climate**, v. 21, p. 495-516, 2008.
- MATOS, A. P.; COHEN, J. C. P. Circulação de brisa e a banda de precipitação na margem leste da baía do Marajó. **Ciência e Natura**, V. 38, p. 21-27, 2016. <http://dx.doi.org/10.5902/2179460X19814>
- MENDONÇA, F. Clima, tropicalidade e saúde: uma perspectiva a partir da intensificação do aquecimento global. **Revista Brasileira de Climatologia**, v. 1, n. 1, p. 110-112, 2005. <http://dx.doi.org/10.5380/abclima.v1i1.25231>
- MINGOTI, S. A. **Análise de dados através de métodos de estatística multivariada**: uma abordagem aplicada. Belo Horizonte: Editora UFMG, 2005.
- MORAES, B. C. Variação espacial e temporal da precipitação no estado do Pará. **Acta Amazônica**, v. 35, p. 207-214, 2005.
- O'BRIEN, K. L.; ERIKSEN, S.; NYGAARD, L. P.; SCHJOLDEN, A. Why different interpretations of vulnerability matter in climate change discourses. **Climate Policy**, v. 7, n. 1, p. 73-88, 2013. <https://doi.org/10.3763/cpol.2007.0706>
- PARÁ. Secretária de Estadual de Saúde Pública. **Dados epidemiológicos**. Belém, 2016.
- PEREIRA, F. da S.; VIEIRA, I. C. G. Expansão urbana da região metropolitana de Belém sob a ótica de um sistema de índices de sustentabilidade. **Revista Ambiente & Água**, v. 11, n. 3, p. 731-744, 2016. <http://dx.doi.org/10.4136/ambi.agua.1878>
- SODRÉ, G. R. C.; RODRIGUES, L. L. M. comparação entre estimativa da precipitação observada pela técnica CMORPH e estações meteorológicas do INMET em diferentes regiões do Brasil. **Revista Brasileira de Geografia Física**, v. 6, n. 2, p. 301-307, 2013.
- TAVARES, J. P. N.; MOTA, M. A. S. da. Condições termodinâmicas de eventos de precipitação extrema em Belém-PA, durante a estação chuvosa. **Revista Brasileira de Meteorologia**, v. 27, n. 2, p. 207-218, 2012.
- TIBÚRCIO, L. H.; CORRÊA, M. D. P. Análise da vulnerabilidade da microrregião de Itajubá por meio do IVG com vistas à mitigação dos impactos causados pelas mudanças climáticas. **Ambiente e Sociedade**, v. 15, n. 3, p. 123-139, 2012. <http://dx.doi.org/10.1590/S1414-753X2012000300008>
- TRAVASSOS DA ROSA, A. P. A.; VASCONCELOS, P. F. C.; TRAVASSOS DA ROSA, E. S.; RODRIGUES, S. G.; MONDET, B.; CRUZ, A. C. R. et al. Dengue Epidemic in Belém, Pará, Brazil, 1996-97. **Emerging Infectious Disease**, v. 6, n. 3, 2000. <https://dx.doi.org/10.3201%2F0603.000311>
- TRIOLA, M. F. **Introdução à estatística**. 10. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2008.
- WISNER, B. Vulnerability. **International Encyclopedia of Human Geography**, p. 176- 182, 2009.
- ZAIA, O. R.; OLIVEIRA, S. R. M. **On data clustering analysis**: scalability, constraints and validation. Edmonton: University of Alberta, 2003.

Regionalização da vazão Q_{95} : comparação de métodos para a bacia hidrográfica do Rio Taquari-Antas, RS

doi:10.4136/ambi-agua.2032

Received: 21 Oct. 2016; Accepted: 05 Jul. 2017

**Kássia Regina Bazzo* ; Hugo Alexandre Soares Guedes;
Andréa Souza Castro; Tirzah Moreira Siqueira;
Claudia Fernanda Almeida Teixeira-Gandra**

Universidade Federal de Pelotas (UFPel), Pelotas, RS, Brasil
Centro de Engenharias (CENG)

*Autor correspondente: e-mail: bazzokassia@gmail.com,
hugo.guedes@ufpel.edu.br, andreascastr@gmail.com,
tirzahmelo@hotmail.com, cfteixeira@ig.com.br

RESUMO

A baixa densidade espacial da rede hidrométrica nacional tem resultado em grandes limitações para a representação do comportamento dos recursos hídricos. Dessa forma, a regionalização de vazões é uma alternativa para melhor explorar os dados já existentes, transferindo informações de um local para outro dentro de uma área com comportamento hidrológico semelhante. Nesse sentido, o objetivo deste trabalho foi avaliar as estimativas da vazão mínima de permanência Q_{95} obtidas através dos métodos Tradicional e Conservação de Massas na bacia do Rio Taquari-Antas, pertencente ao Estado do Rio Grande do Sul, visando auxiliar o planejamento dos recursos hídricos, além de facilitar as tomadas de decisão em relação aos processos de outorga do direito de uso das águas. Como variável explicativa para a regressão matemática foi utilizada a área de drenagem proveniente do Modelo Digital de Elevação Hidrograficamente Condicionado (MDEHC). Foram obtidas as equações de regionalização da vazão de referência Q_{95} e as respectivas regiões hidrologicamente homogêneas para os dois métodos testados, sendo a magnitude dos erros relativos inerente às metodologias empregadas. Consideradas as particularidades deste trabalho, ambos os métodos avaliados apresentaram resultados satisfatórios na obtenção de modelos para estimativa da vazão Q_{95} , entretanto destaca-se que as técnicas aplicadas não substituem as informações hidrológicas obtidas com uma rede hidrométrica suficientemente densa.

Palavras-chave: recursos hídricos, regressão, siscorv.

Streamflow regionalization of Q_{95} : comparison of methods for the Taquari-Antas River Basin

ABSTRACT

The low density of the national hydrometeorological network has greatly limited the representation of the behavior of water resources. Thus, stream regionalization is an alternative to better exploit existing data, allowing the transfer of information from one location to another with similar hydrological behavior. The aim of this study was therefore to assess the estimates of the minimum Q_{95} flowrate obtained through the Traditional and Mass

Conservation methods in the basins of the Taquari-Antas River, in state of Rio Grande do Sul, with the aim of assisting water-resource management and facilitating decision-making in relation to the process of granting water-use permits. As an independent variable for the mathematical regression, we used the drainage area, extracted from a MDEHC. The regionalization equations of the reference flow Q_{95} and the respective hydrologically homogeneous regions were obtained for the two methods tested, being the magnitude of the relative errors inherent in the methodologies employed. Considering the peculiarities of this work, both assessed methods have shown satisfactory results in obtaining models to estimate the Q_{95} flowrate; however, it should be noted that the applied techniques do not replace hydrological information obtained with a sufficiently dense hydrometric network.

Keywords: regression, siscorv, water resources.

1. INTRODUÇÃO

O gerenciamento de recursos hídricos tem como objetivo solucionar os conflitos resultantes do uso intensivo da água, consequência do crescimento econômico e populacional, e preservar as funções hidrológicas, biológicas e químicas dos ecossistemas, assim como garantir que esse recurso se mantenha com oferta adequada (Cruz e Tucci, 2008). Para isso, a outorga do direito de uso da água, instrumento da Lei Federal nº 9.433 de 1997, que institui a Política Nacional de Recursos Hídricos, tem como objetivos assegurar o controle quantitativo e qualitativo dos usos da água e o efetivo exercício dos direitos de acesso (Brasil, 1997).

No Rio Grande do Sul, segundo o Decreto nº 37.033/1996, os valores referentes aos parâmetros técnicos necessários para orientar as outorgas devem ser estabelecidos pelos Planos de Bacias Hidrográficas (Rio Grande do Sul, 1996). Para a bacia hidrográfica do Rio Taquari – Antas, a vazão mínima de referência é a Q_{95} , vazão de permanência que é igualada ou superada em 95% do tempo.

Em países como o Brasil, cujas dimensões são continentais, o monitoramento dos rios muitas vezes acaba não abrangendo todas as áreas de interesse (Melati, 2016), tendo como consequências desafios preponderantes na estimativa da disponibilidade de água superficial nas bacias hidrográficas. Desta maneira, preliminarmente, deve-se desenvolver estudos hidrológicos que maximizem as informações fluviométricas existentes e, em paralelo ao procedimento de outorga, desenvolver ações técnicas que mitiguem o efeito da carência de dados, ou, na situação ideal, que as eliminem (Silveira et al., 1998).

Dada esta necessidade, a técnica de regionalização surge como uma alternativa para a obtenção de informações hidrológicas em locais sem ou com poucos dados, baseando-se na similaridade espacial de algumas funções, variáveis e parâmetros que permitem essa transferência (Tucci, 2001). Wolff et al. (2014) agruparam em duas categorias as metodologias mais utilizadas para regionalizar vazões: a) metodologias que têm como princípio básico a utilização de equações de regressão aplicadas a regiões hidrológicamente homogêneas e; b) metodologias que utilizam técnicas de interpolação e extrapolação automáticas em ambiente de sistema de informações geográficas. Novaes et al. (2009), Costa et al. (2012) e Elesbon et al. (2015) desenvolveram estudos referentes à primeira categoria. Já Chaves et al. (2002) e Pruski et al. (2016) apresentaram resultados de regionalização que levaram em consideração o uso de sistemas de informações geográficas.

No tocante ao primeiro conjunto de metodologias estabelecido por Wolff et al. (2014), é fundamental relacionar a variável a ser regionalizada (dependente) com variáveis explicativas (independentes). As variáveis explicativas, as quais caracterizam as bacias hidrográficas, devem ser facilmente obtidas para não tornar a metodologia de regionalização complicada (Sousa, 2009). Sendo assim, os trabalhos de Chaves et al. (2002), Novaes et al. (2009),

Moreira e Silva (2014) e Beskow et al. (2016) utilizaram somente a área de drenagem como variável explicativa.

Frente aos diversos métodos de regionalização existentes e a necessidade da obtenção das informações hidrológicas de forma facilitada, é imperativo o estudo comparativo de metodologias de regionalização de vazões a fim de se obter a mais adequada às características regionais de cada bacia hidrográfica (Moreira e Silva, 2014). O método Tradicional (MT) é um dos mais difundidos para regionalização de vazões, e consiste no ajuste das regressões múltiplas entre a vazão e as características físicas e climáticas das bacias de drenagem para cada região hidrologicamente homogênea (Baena et al., 2004; Lisboa et al., 2008; Silva et al., 2009; Melati, 2016). Já o método da Conservação de Massas (MCM) trabalha com ajustes de regressões de equações não lineares que representam as vazões em função das variáveis explicativas para o rio principal e para cada afluente do rio principal (Novaes, 2005; Moreira e Silva, 2014). Esse método se diferencia do método Tradicional por induzir as equações a passarem pelo ponto de origem e pelo valor da vazão no ponto de deságue dos afluentes no rio principal. O método é fundamentado no pressuposto de que essa vazão, obtida pela equação de ajuste, a qual considera as informações de todas as estações fluviométricas situadas no rio, é mais representativa que a vazão obtida pontualmente para a seção considerada (Novaes, 2005).

Diante disso, o objetivo deste trabalho foi avaliar as estimativas da vazão mínima de permanência Q_{95} obtidas pela técnica de regionalização através dos métodos Tradicional e Conservação de Massas na bacia do Rio Taquari-Antas, pertencente ao Estado do Rio Grande do Sul, visando auxiliar o planejamento dos recursos hídricos, além de facilitar as tomadas de decisão em relação aos processos de outorga do direito de uso das águas.

2. MATERIAL E MÉTODOS

A bacia hidrográfica do Rio Taquari-Antas localiza-se no nordeste do Estado do Rio Grande do Sul (Figura 1), tendo como principal curso de água o Rio Taquari-Antas. O Rio Taquari-Antas nasce no extremo leste da bacia e recebe o nome de Antas até a foz do Rio Carreiro, onde passa a se chamar Taquari até a sua foz no Rio Jacuí, apresentando uma extensão total de 546 km (STE, 2012). Estão contidos na bacia, parcial ou totalmente, 118 municípios, totalizando uma população de 1.281.866 habitantes em uma área de 26.415 km² (IBGE, 2010).

Figura 1. Localização geográfica da bacia hidrográfica do Rio Taquari-Antas.

Segundo o Plano de Bacia Hidrográfica do Rio Taquari-Antas, elaborado em 2012 (STE, 2012), os setores que apresentam maiores demandas de água são a irrigação (48%), seguido de uso urbano (24%) e pecuária (18%), sendo que a demanda total da bacia é de $12,5 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$. Os meses de dezembro a março são os mais críticos em se tratando de uso dos recursos hídricos.

As informações das estações fluviométricas foram obtidas no Sistema de Informações Hidrológicas – HidroWeb e no Sistema Nacional de Informações sobre Recursos Hídricos – SNIRH, ambos pertencentes às plataformas da Agência Nacional de Águas (ANA, 2015). O software SisCAH 1.0, desenvolvido pelo Grupo de Pesquisas em Recursos Hídricos da Universidade Federal de Viçosa (Sousa et al., 2009), foi utilizado para a triagem e processamento inicial dos dados consistidos, assim como para a obtenção das curvas de permanência e da vazão Q_{95} observada. Para o pré-processamento dos dados foi necessário determinar o ano hidrológico da região em estudo. De acordo com Tucci (2001), o ano hidrológico na área de estudo possui início no mês de maio e término no mês de abril.

Visando abranger uma maior extensão territorial, foram selecionadas as estações com séries históricas consistidas com no mínimo 5 anos, conforme indicado por Tucci (2001), limite de falhas de 10% para cada ano hidrológico e independentemente de um período comum de dados. No total, 18 estações fluviométricas foram selecionadas (Tabela 1; Figura 2). A curva de permanência para obtenção da vazão Q_{95} foi calculada pelo método da série completa de dados, a qual utiliza todos os anos disponíveis na série de dados, que, segundo Cruz e Tucci (2008), possibilita a obtenção da curva de permanência empírica total. Para isso, foi utilizado o software SisCAH 1.0, que segue a metodologia descrita por Vogel e Fennessey (1994), onde as vazões são ordenadas de forma decrescentes em classes de acordo com a sua magnitude e associadas às frequências empíricas de não superação. Essas frequências são acumuladas e assim, com a obtenção da curva de permanência, é extraído o valor da vazão com 95% de permanência.

Tabela 1. Estações fluviométricas utilizadas no estudo.

Código	Nome da estação	Nome do rio	Latitude	Longitude
86100000	Passo do Gabriel	Rio Taquari-Antas	-28,8056	-50,495
86160000	Passo Tainhas	Rio Tainhas	-28,8681	-50,4561
86250000	Passo São Bernardo	Rio Taquari-Antas	-28,8667	-51,1167
86300000	Nova Roma	Rio Taquari-Antas	-28,9667	-51,35
86340000	Ponte Santa Rita	Rio Santa Rita	-28,2833	-51,2833
86360000	Rincão do Castelhanao	Rio Santa Rita	-28,5000	-51,3507
86410000	Passo Barra do Guaiaveira	Rio Turvo	-28,7392	-51,425
86420000	Ponte do Prata	Rio Prata	-28,6776	-51,6081
86440000	Passo do Prata	Rio Turvo	-28,8676	-51,4456
86470000	Ponte do Rio das Antas	Rio Taquari-Antas	-29,0456	-51,5669
86480000	Passo Migliavaca	Rio Carreiro	-28,6189	-51,8558
86500000	Passo Carreiro	Rio Carreiro	-28,8488	-51,8325
86510000	Muçum	Rio Taquari-Antas	-29,1672	-51,8686
86560000	Linha Colombo	Rio Guaporé	-28,9122	-51,9531
86580000	Santa Lúcia	Rio Guaporé	-29,1197	-51,9119
86700000	Ponte Jacaré	Arroio Jacaré	-29,1886	-51,9219
86720000	Encantado	Rio Taquari-Antas	-29,2344	-51,855
86745000	Passo do Coimbra	Rio Forqueta	-29,2161	-52,1456

No presente estudo optou-se por utilizar a área de drenagem como variável explicativa relacionada a vazão Q_{95} com intuito de obter um modelo de regressão simples e de fácil utilização (Silva et al., 2006; Melati, 2016). Para a determinação da área de contribuição de cada estação fluviométrica foi utilizado o Modelo Digital de Elevação (MDE) da Missão Topográfica Radar Shuttle (SRTM) com resolução espacial de 90 m, devido a fácil obtenção da imagem e por ser uma alternativa viável e prática na caracterização morfométrica de bacias hidrográficas (Guedes e Silva, 2012).

Figura 2. Distribuição espacial das estações fluviométricas utilizadas no estudo.

O MDE deve representar o relevo de forma fidedigna e assegurar a convergência do escoamento superficial para a rede de drenagem mapeada, garantindo, assim, a sua consistência hidrológica (Baena et al., 2004). Dessa forma, deve ser obtido um Modelo Digital de Elevação Hidrograficamente Condicionado (MDEHC), a partir do recondicionamento do MDE (Elesbon et al., 2011). Neste estudo adotou-se a metodologia descrita por Elesbon et al. (2011), sendo apresentada de forma esquemática na Figura 3.

Utilizou-se o software ArcGIS Desktop 10.0 (ESRI, 2016), por meio do módulo ArcHydro, em todas as etapas do recondicionamento. Esse processo envolve a utilização de uma base hidrográfica verdadeira, visando indicar ao modelo qual o caminho preferencial do escoamento. Neste estudo, utilizou-se a hidrografia mapeada pelas cartas do exército disponibilizada na escala 1:50.000 (Hasenak e Weber, 2010).

Figura 3. Organograma indicativo dos processos utilizados para o recondicionamento do MDE e determinação da área de drenagem no software ArcGIS por meio da extensão ArcHydro.

As vazões Q_{95} observadas em cada estação fluviométrica foram extraídas das curvas de permanência. Para a estimativa das regiões hidrologicamente homogêneas e das equações de regionalização da vazão Q_{95} para ambos os métodos avaliados foi utilizado o software SisCORV 1.0, também desenvolvido pelo Grupo de Pesquisas em Recursos Hídricos da Universidade Federal de Viçosa (Sousa, 2009). Foram utilizados dois métodos de regionalização de vazões: i) método tradicional; e ii) método da Conservação de Massas.

2.1. Método Tradicional

O método Tradicional (Eletrobrás, 1985; Tucci, 2001) é um dos mais difundidos para regionalização de vazões. Este método consiste no ajuste de regressões múltiplas entre a vazão e as características físicas e climáticas de cada região hidrologicamente homogênea (RHH), previamente determinada a partir da avaliação dos coeficientes estatísticos. O software SisCORV 1.0 realiza a regressão múltipla entre as variáveis através da relação linear, potencial, exponencial, logarítmica e recíproca, apresentando diversos parâmetros estatísticos para cada uma.

Dessa maneira, para a definição das RHH, as estações fluviométricas e suas áreas de drenagem foram agrupadas com base na distribuição geográfica e foram avaliados os diferentes modelos de regressão obtidos para cada agrupamento. As regiões foram consideradas homogêneas e foram estabelecidos os modelos de regressão quando atingidos os padrões estatísticos definidos, isto é, coeficiente de determinação (R^2) maiores que 0,90 e valores do erro padrão fatorial (σ_F) menores que 1. Esse processo foi realizado de forma iterativa, refazendo-se a combinação das áreas quando não alcançados esses parâmetros. Com as RHH e os modelos mais adequados de regressão para a bacia hidrográfica determinados, foram estabelecidas, portanto, as equações de regionalização e calculadas as vazões estimadas (Q_{est}).

2.2. Método da Conservação de Massas

O método da Conservação de Massas, desenvolvido por Pereira (2004) e aperfeiçoado por Novaes (2005), fundamenta-se no pressuposto de que a vazão na foz dos afluentes da bacia hidrográfica, estimada a partir do modelo de regressão para o rio principal, é mais

representativa do que a vazão obtida pontualmente para a seção considerada (Novaes, 2005). Nesse sentido, diferencia-se do método Tradicional por induzir as equações de regressão a passarem pelas vazões tanto nos pontos cujas estações estão localizadas, quanto nos pontos de deságue. No software SisCORV 1.0 são apresentados os modelos obtidos através da relação entre as variáveis potencial e exponencial, e os respectivos parâmetros estatísticos relacionados.

Para isso, esse procedimento deve iniciar nos afluentes de maior ordem e seguir para os de menor ordem. Primeiramente, com as variáveis explicativas definidas, foi obtido o modelo de regressão não linear para o rio principal. A partir deste modelo foram estimadas as vazões na foz dos afluentes que contenham ao menos uma estação fluviométrica, e foram determinadas as equações de regressão destes afluentes levando-se em consideração as vazões das estações fluviométricas e as estimadas nos pontos de deságue (Pereira, 2004; Novaes, 2005). Este método permitiu definir uma região hidrologicamente homogênea para cada afluente e outra para o rio principal, que no contexto do software SisCORV 1.0 são chamados de trechos.

A avaliação dos resultados foi realizada através da comparação das vazões Q_{95} estimadas pelos diferentes métodos (Q_{est}) com as vazões extraídas das séries históricas das estações fluviométricas (Q_{obs}). Os índices estatísticos utilizados foram o Erro Relativo (ER), Coeficiente de eficiência de Nash e Sutcliffe (CNS) (Nash e Sutcliffe, 1970) e Raiz do Erro Médio Quadrático (REMQ). Moriasi et al. (2007) apresentaram uma classificação para esse coeficiente, sendo: $CNS > 0,65$, o modelo é considerado muito bom; $0,54 < CNS < 0,65$, o modelo é considerado bom e; $0,5 < CNS < 0,54$, satisfatório.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na Tabela 2 estão apresentados os valores das vazões de permanência Q_{95} observadas, as áreas de drenagem estimadas para cada estação fluviométrica a partir do MDEHC, e a comparação com os valores das áreas de drenagem fornecidos pela ANA a partir do Erro Relativo Absoluto (ERA).

Tabela 2. Vazão Q_{95} e áreas de drenagem para cada estação fluviométrica utilizada no estudo.

Código	Q_{95} obs ($m^3 s^{-1}$)	Área MDEHC (km^2)	Área ANA (km^2)	ERA (%)
86100000	5,41	1652,60	1725	4,38
86160000	1,88	1030,55	1107	7,42
86250000	6,5	5990,51	6450	7,67
86300000	8,95	7118,43	7528	5,75
86340000	0,82	147,86	314	112,36
86360000	1,35	482,75	504	4,40
86410000	5,94	2563,23	2839	10,76
86420000	0,87	287,83	319	10,83
86440000	7,26	3317,44	3622	9,18
86470000	36,32	11544,38	12500	8,28
86480000	2,21	1180,08	1250	5,93
86500000	2,67	1676,52	1829	9,10
86510000	27,98	14824,93	15826	6,75
86560000	4,12	1853,32	1980	6,84
86580000	6,79	2266,86	2382	5,08
86700000	0,54	403,55	432	7,05
86720000	34,10	17672,63	19200	8,64
86745000	1,15	1184,30	780	34,14

Observa-se na Tabela 2 que as áreas de drenagem apresentaram ERA que variaram de 4,38 a 112,36%. O maior erro encontrado (112,36%) correspondeu à estação fluviométrica com a menor área de drenagem (86340000). A magnitude deste erro é justificada pela resolução da imagem de satélite utilizada, que foi de 90 metros. Conforme Baena et al. (2004), a obtenção das características morfométricas das bacias hidrográficas através de MDEHC é altamente influenciável pela escala das imagens utilizadas. Sugere-se para trabalhos com áreas menores a utilização de imagens de satélite com melhor resolução espacial.

De posse da base de dados condicionada, foram estabelecidas as equações de regressão utilizando-se como variável explicativa a área de drenagem obtida através do MDEHC. Dessa forma, no método Tradicional foram identificadas duas regiões hidrologicamente homogêneas (RHH 1 e RHH 2) para a bacia hidrográfica do Rio Taquari-Antas, conforme apresentado na Figura 4.

As equações de regionalização para cada RHH estabelecida estão apresentadas na Tabela 3, juntamente com os respectivos coeficientes de determinação (R^2) e erro padrão fatorial (σF), sendo a vazão calculada em $m^3 s^{-1}$ e a área de drenagem em km^2 . Para ambas as regiões homogêneas, o modelo de regressão que melhor representou a vazão Q_{95} estimada foi o potencial, assim como encontrado nos trabalhos de Lisboa et al. (2008) e Baena et al. (2004). Com essas equações é possível calcular a vazão de permanência Q_{95} para os diferentes rios de interesse contidos na respectiva região homogênea, e que não possuem monitoramento, desde que o ponto de interesse possua área de contribuição dentro da faixa de validade de aplicação das equações.

Figura 4. Regiões hidrologicamente homogêneas geradas pelo método Tradicional.

Tabela 3. Equações de regionalização para a vazão Q_{95} pelo método Tradicional.

RHH	Equação de Regionalização	Validade (km^2)	R^2	Erro Padrão
1	$Q_{95} = 0,0115.A^{0,7878}$	$147 < A < 11544$	0,90	0,3924
2	$Q_{95} = 0,00082.A^{1,097}$	$403 < A < 17672$	0,95	0,3382

Melati (2016) avaliou diferentes simulações de regressões para a obtenção de equações de regionalização da Q_{95} para a bacia hidrográfica do Rio Taquari-Antas. Em um dos seus resultados foi identificada uma região hidrologicamente homogênea a partir de nove estações fluviométricas e a área de drenagem como variável independente, e foi obtida uma equação de regressão com igual coeficiente angular e pequena variação no coeficiente exponencial em comparação com o obtido no presente estudo para a RHH 1, com área de abrangência aproximada e dez estações. Essa conformidade já era esperada, uma vez que foi utilizada a mesma metodologia para o presente trabalho. Em outra simulação, Melati (2016) identificou duas RHH, porém, diferentes das identificadas no presente estudo.

O resultado da utilização de diferentes estações fluviométricas para o agrupamento das regiões hidrologicamente homogêneas é observado nas áreas de validade de aplicação das equações, de modo que no trabalho de Melati (2016) foi de 790 km² a 19.043 km², e no presente estudo foi de 147,86 km² a 11.544,38 km² para a RHH 1, sendo, deste modo, diferentes. Em ambos os trabalhos foi identificada aproximadamente a mesma região indefinida, próximo ao exutório do Rio Taquari-Antas, conforme apresentado na Figura 4.

Lisboa et al. (2008), no estudo de regionalização da Q_{95} pelo método Tradicional para a bacia hidrográfica do Rio Paracatu, encontraram variações de 0,98 a 0,99, para os coeficientes de determinação, e 1,0733 a 1,2335 para o erro padrão fatorial. Já Baena et al. (2004) obtiveram erros padrões variando de 1,10 a 1,87 e R^2 de 0,96 a 0,99. Comparando com os valores de R^2 e σF observados no presente estudo para ambas as regiões homogêneas, é possível verificar a adequação das equações obtidas para modelar a vazão mínima de referência Q_{95} na bacia hidrográfica do Rio Taquari-Antas.

Na Tabela 4 são apresentados os modelos obtidos pelo método de Conservação de Massas. Foi estabelecida uma equação de regressão para cada curso d'água que continha ao menos uma estação fluviométrica. Verificou-se que, para todos os trechos, o modelo de regressão que melhor se ajustou foi o potencial, assim como no trabalho realizado por Moreira e Silva (2014) na regionalização da vazão $Q_{7,10}$ para a bacia do Rio Paraopeba.

Tabela 4. Equações de regionalização pelo método da Conservação de Massas.

Trecho	Estações Fluviométricas	Equação	Área de Validade (km ²)	R^2
Rio Taquari	6	$Q_{95} = 0,0016.A^{1,0191}$	$1652 < A < 17672$	0,77
Rio Tainhas	1	$Q_{95} = 0,9719.A^{0,1409}$	$1030 < A < 2113$	0,99
Rio Turvo	2	$Q_{95} = 0,9990.A^{0,2411}$	$3317 < A < 8442$	0,90
Rio Carreiro	2	$Q_{95} = 0,0004.A^{1,2016}$	$1676 < A < 2640$	0,97
Rio Guaporé	2	$Q_{95} = 0,9990.A^{0,1969}$	$2266 < A < 2344$	0,28
Rio Jacaré	1	$Q_{95} = 0,9975.A^{0,0279}$	$402 < A < 605$	0,99
Rio Forqueta	1	$Q_{95} = 0,9719.A^{0,2217}$	$1184 < A < 2880$	0,99
Rio da Prata	1	-	-	-
Rio Santa Rita	2	$Q_{95} = 0,0004.A^{1,3560}$	$147 < A < 1150$	0,98

A vazão no ponto de deságue dos afluentes foi calculada a partir da equação obtida para o rio principal. Quando há somente uma estação fluviométrica no afluente, e a vazão estimada no ponto de deságue é inferior a esta, a regressão pelo MCM é inviabilizada no software SisCORV, como observado na Tabela 4 referente ao Rio da Prata. Este fato é aceitável dado que, no geral, dista da realidade do comportamento dos rios.

Nos casos em que o rio apresenta duas ou mais estações fluviométricas e a vazão em uma delas é inferior à vazão a montante, o software SisCORV permite a obtenção das equações de

regressão, porém evidentemente com valores baixos de R^2 . Isso ocorreu no Rio Guaporé, cujo coeficiente de determinação obtido foi de 0,28. Nos demais rios, os coeficientes de determinação variaram de 0,77 a 0,99. Moreira e Silva (2014) obtiveram R^2 entre 0,82 a 0,99, indicando que os modelos obtidos no presente estudo são adequados para modelar as vazões mínimas nos referentes rios da bacia hidrográfica do Rio Taquari-Antas.

Os valores de vazão decrescentes ao longo dos afluentes estão relacionados a diversas incertezas no processo de regressão e obtenção das vazões mínimas. Uma destas incertezas são os erros envolvidos no modelo de regressão obtidos para o rio principal e utilizados para estimar a vazão na foz dos afluentes.

Da mesma forma, é preciso considerar as incertezas associadas no traçado da curva-chave ao se trabalhar com vazões mínimas. Segundo Santos et al. (2001), o traçado da curva, cujo objetivo é determinar a relação do nível de água e da vazão para as diferentes situações que podem ser encontradas no rio, é realizado a partir das medições diretas de vazões. Entretanto, para as vazões mínimas e máximas, há a necessidade de extrapolar a curva devido às poucas medições existentes nessas situações. As extrapolações, de acordo com os mesmos autores, são sempre de caráter duvidoso, cuja consequência é a propagação das incertezas nas estimativas dos quantis extremos, como a Q_{95} .

Na Tabela 5 estão apresentados os resultados comparativos entre os valores da Q_{95} observados e estimados pelos métodos Tradicional e Conservação de Massas para a bacia hidrográfica do Rio Taquari-Antas.

Tabela 5. Vazões de permanência Q_{95} observadas e estimadas pelos métodos utilizados no estudo.

Código	Método Tradicional				Método da Conservação de Massas		
	Q observada ($\text{m}^3 \text{s}^{-1}$)	Q estimada ($\text{m}^3 \text{s}^{-1}$)	Diferença absoluta ($\text{m}^3 \text{s}^{-1}$)	Erro Relativo (%)	Q estimada ($\text{m}^3 \text{s}^{-1}$)	Diferença absoluta ($\text{m}^3 \text{s}^{-1}$)	Erro Relativo (%)
86100000	5,41	3,95	1,46	27,00	3,05	2,36	43,65
86160000	1,88	2,72	0,84	-45,00	2,58	0,71	-37,70
86250000	6,50	10,89	4,39	-67,46	11,32	4,82	-74,11
86300000	8,95	12,47	3,52	-39,33	13,49	4,54	-50,75
86340000	0,82	0,59	0,23	28,14	0,35	0,47	57,29
86360000	1,35	1,50	0,15	-10,87	1,74	0,39	-29,06
86410000	5,94	5,58	0,36	6,12	6,63	0,69	-11,59
86420000	0,87	1,00	0,13	-14,47	-	-	-
86440000	7,26	6,83	0,43	5,88	7,05	0,21	2,84
86470000	36,32	18,25	18,07	49,75	22,08	14,24	39,20
86480000	2,21	1,94	0,27	12,06	1,96	0,25	11,11
86500000	2,67	2,86	0,19	-6,99	3,00	0,33	-12,20
86510000	27,98	31,21	3,23	-11,54	28,50	0,52	-1,84
86560000	4,12	3,19	0,93	22,60	4,40	0,28	-6,69
86580000	6,79	3,98	2,81	41,43	4,57	2,22	32,64
86700000	0,54	0,60	0,06	-11,73	1,18	0,64	-120,04
86720000	34,10	37,84	3,74	-10,98	34,08	0,02	0,05
86745000	1,15	1,95	0,80	-69,51	4,67	3,52	-305,45
Erro relativo absoluto médio (%)				26,71			49,18

Para o método Tradicional, verificou-se que as diferenças absolutas entre a vazão observada e a vazão calculada variaram de 0,06 a 18,06 m³ s⁻¹ nas estações fluviométricas de código 86700000 e 86470000, respectivamente. Já os valores dos erros relativos variaram de 5,89 a -69,51%. A estação 86745000 apresentou o maior erro relativo, entretanto a diferença absoluta observada foi de 0,80 m³ s⁻¹, indicando que a magnitude da vazão observada exerce maior influência sobre a magnitude do valor do erro relativo, em comparação com a diferença absoluta.

As maiores diferenças absolutas foram constatadas na estação 86470000. A estação apresenta a maior vazão observada (36,32 m³ s⁻¹), entretanto a sua localização no Rio Taquari-Antas é a jusante das estações 86510000 e 86720000, cujas vazões são menores. Esta discordância possivelmente está relacionada ao período base das séries históricas das referidas estações.

Tucci (2012), ao analisar uma série histórica de precipitação de 84 anos (1922–2006), observou que a menor média móvel foi na década de 40, indicando que foram anos muito secos, seguidos da década de 60. As séries históricas das estações 86510000 e 86720000 iniciam na década de 40, enquanto a série histórica da estação 86470000 inicia na década de 70, não abrangendo as duas maiores secas históricas registradas. A não inclusão dos eventos históricos de seca nessas estações podem ter influenciado o valor da Q_{95} observada.

Os valores da Q_{95} estimados pelas metodologias aplicadas, embora tenham apresentado grande dispersão em relação ao valor observado, podem ser considerados mais adequados para representar a Q_{95} da estação fluviométrica 86470000, uma vez que foi considerado na regressão as vazões extraídas das séries históricas das demais estações na mesma RHH que abrangeram esses eventos extremos.

No estudo de regionalização da vazão de permanência Q_{95} através do método Tradicional na bacia hidrográfica do Rio Paracatu realizado por Novaes et al. (2007), foram encontrados erros relativos que variaram de 0,6 a -175,6%, sendo os valores altos justificados em função da metodologia aplicada. O erro relativo absoluto (ERA) médio no presente estudo foi igual a 26,71%. Novaes et al. (2007) obtiveram ERA médio de 24,5%, e Silva et al. (2009), na regionalização de vazões mínimas para a bacia do São Francisco através do método Tradicional, obtiveram ERA médio de 26,8%, demonstrando que os resultados médios encontrados para a bacia hidrográfica do Rio Taquari-Antas são adequados.

Já para o método da Conservação de Massas, o ERA médio encontrado foi de 49,18%. Os erros relativos variaram de 2,84 a -305,45%. Os menores e maiores erros foram encontrados para as mesmas estações em ambos os métodos: 86440000 e 86745000, respectivamente. A estação 86745000, que apresentou maior erro, se localiza no Rio Forqueta, afluente a jusante da última estação fluviométrica utilizada na regressão do Rio Taquari. A equação de regressão do rio principal no método da Conservação de Massas, não passou pelo ponto de deságue do Rio Forqueta, justificando a alta magnitude do erro encontrado.

A estação fluviométrica 86440000, localizada no Rio Turvo e inserida na RHH1, apresentou os menores erros relativos para ambos os métodos. O coeficiente de determinação das equações de regionalização referentes a essa estação foi igual a 0,9 para o MT e para o MCM, contrastando com os coeficientes obtidos para a estação cujos erros relativos foram os maiores (86745000).

A Figura 5 apresenta a dispersão das vazões Q_{95} estimadas pelos diferentes métodos em relação à vazão observada. Para as menores magnitudes, observa-se que o método Tradicional apresentou maior precisão e menor dispersão em relação aos valores observados, entretanto para as maiores vazões o método da Conservação das Massas apresentou menor dispersão. As três estações fluviométricas com as maiores vazões encontram-se no Rio Taquari-Antas.

Figura 5. Dispersão das vazões estimadas pelos métodos Tradicional (MT) e Conservação de Massas (MCM).

Diversos estudos, como os de Novaes et al. (2007), Silva et al. (2009) e Moreira e Silva (2014), vem utilizando os índices estatísticos ERA e coeficiente de determinação para a avaliação dos modelos de regressão obtidos para a regionalização, contudo, há a necessidade da inclusão de mais índices estatísticos para a avaliação desses modelos visando garantir a qualidade e a confiabilidade dos resultados obtidos. Sendo assim, a Tabela 6 apresenta os índices Raiz do Erro Médio Quadrático (REMQ) e o coeficiente de Nash e Sutcliffe (1970) (CNS), obtidos a partir da comparação entre a Q_{95} observada e estimada.

Tabela 6. Comparação dos MT e MCM pelos índices estatísticos Raiz do Erro Médio Quadrático (REMQ) e Coeficiente de Nash-Sutcliffe (CNS).

Método Tradicional		Método da Conservação de massas	
REMQ ($\text{m}^3 \text{s}^{-1}$)	CNS	REMQ ($\text{m}^3 \text{s}^{-1}$)	CNS
4,69	0,824	4,00	0,876

O REMQ tem objetivo de mostrar a dimensão do erro da estimativa, sendo o valor nulo indicando uma previsão perfeita. Observa-se na Tabela 6 que os valores encontrados de REMQ para os métodos Tradicional e Conservação de Massas foram iguais a 4,69 e 4,00 $\text{m}^3 \text{s}^{-1}$, respectivamente. Os CNSs encontrados foram iguais a 0,824 e 0,876 para os métodos Tradicional e Conservação de Massas, respectivamente. Segundo a classificação de Moriasi et al. (2007), estes valores são considerados muito bons para representação das vazões, contudo, devido à sua proximidade, não são condicionais para a diferenciação da precisão entre as metodologias. Chaves et al. (2002), na comparação de uma metodologia proposta para regionalização de vazões com o método Tradicional para a bacia do Rio Itapicuru, na Bahia, encontraram Coeficiente de Nash e Sutcliffe igual a 0,725. Silva et al. (2009) encontraram, para os maiores erros relativos, valores de CNS próximos a unidade, demonstrando que essas formas de avaliação não estão necessariamente correlacionadas.

4. CONCLUSÃO

As equações de regressão obtidas pelos métodos Tradicional e Conservação de Massas para a regionalização da vazão de permanência Q_{95} para a bacia hidrográfica do Rio Taquari-Antas apresentaram-se adequadas em suas respectivas regiões hidrologicamente homogêneas, sendo indicado o seu uso. A magnitude dos erros relativos encontrados é inerente aos métodos aplicados, e as diferenças absolutas entre as vazões de cada estação fluviométrica demonstram a baixa dispersão dos valores.

Embora o método da Conservação de Massas tenha sido desenvolvido com o pressuposto de obter vazões mais representativas em comparação ao método Tradicional, por induzir a regressão a passar pelo ponto de deságue dos afluentes no rio principal, em afluentes sem estações fluviométricas não é possível obter equações de regionalização, limitando a utilização desse método.

Para o método Tradicional, foram identificadas duas regiões hidrologicamente homogêneas e suas respectivas equações de regionalização, além de uma região indefinida devido à extensa área com a ausência de estações fluviométricas próximo à foz do Rio Taquari. Esse método tende a ser mais utilizado devido a facilidade de aplicação das equações de regressão e maior área de abrangência em relação ao método da Conservação das Massas, além de permitir a obtenção da vazão de referência em qualquer ponto com área de drenagem conhecida dentro da respectiva RHH.

Embora os métodos aplicados tenham sido satisfatórios para a obtenção das vazões de referência em pontos sem dados históricos, cabe ressaltar que nenhuma metodologia é capaz de substituir dados consistidos provenientes de monitoramento. Dessa forma, salienta-se a necessidade de ampliar a rede hidrometeorológica no Brasil, no tocante às estações fluviométricas, visando subsidiar e aumentar a confiabilidade dos estudos relacionados à gestão de recursos hídricos.

5. REFERÊNCIAS

- AGÊNCIA NACIONAL DE ÁGUAS – ANA (Brasil). **Hidroweb – Sistema de Informações Hidrológicas**. Disponível em: <http://hidroweb.ana.gov.br/default.asp>. Acesso em: jul. 2015.
- BAENA, L. G. N.; SILVA, D. D. da; PRUSKI, F. F.; CALIJURI, M. L. Regionalização de vazões com base em modelo digital de elevação para a bacia do Rio Paraíba Do Sul. **Engenharia Agrícola**, v. 24, n. 3, p. 612–624, 2004.
- BESKOW, S.; MELLO, C. R. de; VARGAS, M. M.; CORRÊA, L. de L.; CALDEIRA, T. L.; DURÃES, M. S. F. et al. Artificial intelligence techniques coupled with seasonality measures for hydrological regionalization of Q_{90} under Brazilian conditions. **Journal of Hydrology**, v. 541, p. 1406–1419, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2016.08.046>
- BRASIL. Lei nº 9.433, de 8 de janeiro de 1997. Institui a Política Nacional de Recursos Hídricos, cria o Sistema Nacional de Gerenciamento de Recursos Hídricos, regulamenta o inciso XIX do art. 21 da Constituição Federal, e altera o art. 1º da Lei nº 8.001, de 13 de março de 1990, que modificou a Lei nº 7.990, de 28 de dezembro de 1989. **Diário Oficial [da] União**, Brasília, 09 jan. 1997.
- CHAVES, H. M. L.; VADAS, R. G.; OLIVEIRA, R. V. T. Regionalização de vazões mínimas em bacias através de interpolação em Sistemas de Informação Geográfica. **Revista Brasileira de Recursos Hídricos**, v. 7, n. 3, p. 43–51, 2002. <http://dx.doi.org/10.21168/rbrh.v7n3.p43-51>
- COSTA, A. S.; CARIELLO, B. L.; BLANCO, C. J. C.; PESSOA, F. C. L. Regionalização de curvas de permanência de vazão de regiões hidrográficas do estado do Pará. **Revista Brasileira de Meteorologia**, v. 27, n. 4, p. 413–422, 2012. <http://dx.doi.org/10.1590/S0102-77862012000400005>
- CRUZ, J. C.; TUCCI, C. E. M. Estimativa da Disponibilidade Hídrica Através da Curva de Permanência. **Revista Brasileira de Recursos Hídricos**, v. 13, n. 1, p. 111–124, 2008.

- ELESBON, A. A. A.; SOARES GUEDES, H. A.; SILVA, D. M. da; CASTRO E OLIVEIRA, I. de. Uso de dados SRTM e plataforma SIG na caracterização morfométrica da bacia hidrográfica do Braço Norte do Rio São Mateus - Brasil. **Revista Escola de Minas**, v. 64, n. 3, p. 281-288, 2011.
- ELESBON, A. A. A.; SILVA, D. D. da; SEDIYAMA, G. C.; GUEDES, H. A. S.; RIBEIRO, C. A. A. S.; RIBEIRO, C. B. de M. Multivariate statistical analysis to support the minimum streamflow regionalization. **Engenharia Agrícola**, v. 35, p. 838-851, 2015. <http://dx.doi.org/10.1590/1809-4430-Eng.Agric.v35n5p838-851/2015>
- ELETRORRÁS. **Centrais Elétricas Brasileiras**: metodologia para regionalização de vazões. Rio de Janeiro, 1985. 2v.
- ESRI. **Help on line**. Disponível em: <http://resources.esri.com/arcgisdesktop/>. Acesso em: mar. 2016.
- HASENAK, H.; WEBER, E. **Base Cartográfica Vetorial Contínua do Rio Grande do Sul**. 1. ed. Porto Alegre: UFRGS Centro de Ecologia, Laboratório de Geoprocessamento, 2010. 21 p. Escala 1:50.000.
- GUEDES, H. A. S.; SILVA, D. D. da. Comparison between hydrographically conditioned digital elevation models in the morphometric characterization of watersheds. **Engenharia Agrícola**, v. 32, p. 932-943, 2012. <http://dx.doi.org/10.1590/S0100-69162012000500012>
- INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA - IBGE. **Censo Demográfico**. 2010. Disponível em: <http://www.ibge.gov.br/>. Acesso em: mar. 2016.
- LISBOA, L.; MICHEL, C. M.; SILVA, D. D. da; PRUSKI, F. F. et al. Estimativa e regionalização das vazões mínimas e média na bacia do Rio Paracatu. **Engenharia Agrícola**, v. 16, p. 471-479, 2008. <http://dx.doi.org/10.13083/1414-3984.v16n04a11>
- MELATI, M. D. Regressões simples e robusta na regionalização da vazão Q95 na Bacia Hidrográfica do Taquari-Antas. **Ciencia e Natura**, v. 38, p. 722-739, 2016. <http://dx.doi.org/10.5902/2179-460X19116>
- MOREIRA, M. C.; SILVA, D. D. da. Análise de Métodos para Estimativa das Vazões da Bacia do Rio Paraopeba. **RBRH - Revista Brasileira de Recursos Hídricos**, v. 19, n. 2, p. 313-324, 2014.
- MORIASI, D. N.; ARNOLD, J. G.; VAN LIEW, M. W.; BINGNER, R. L.; HARMEL, R. D.; VEITH, T. L. Model evaluation guidelines for systematic quantification of accuracy in watershed simulations. **Transactions of the ASABE**, v. 50, n. 3, p. 885-900, 2007. <http://dx.doi.org/10.13031/2013.23153>
- NASH, J. E.; SUTCLIFFE, J. V. River flow forecasting through conceptual models: a discussion of principles. **Journal of Hydrology**, v. 10, p. 282-290, 1970. [https://doi.org/10.1016/0022-1694\(70\)90255-6](https://doi.org/10.1016/0022-1694(70)90255-6)
- NOVAES, L. F. de et al. Gestão de recursos hídricos: uma nova metodologia para a estimativa das vazões mínimas. **Engenharia na agricultura**, v. 17, n. 1, p. 62-74, 2009.
- NOVAES, L. F. de. **Modelo para a Quantificação da Disponibilidade Hídrica na Bacia do Paracatu**. 2005. 104 f. Tese (Magister Scientiae) - Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2005.

- NOVAES, L. F. de; PRUSKI, F. F.; QUEIROZ, D. O. de; RODRIGUEZ, R. del G.; SILVA, D. D. da; RAMOS, M. M. Avaliação do desempenho de cinco metodologias de regionalização de vazões. **Revista Brasileira de Recursos Hídricos**, v. 12, n. 2, p. 51-61, 2007.
- PEREIRA, S. B. **Evaporação no lago de Sobradinho e disponibilidade hídrica no rio São Francisco**. 2004. 104 f. Tese (Doctor Scientiae) - Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2004.
- PRUSKI, F. F.; RODRIGUEZ, R. D. G.; PRUSKI, P. L.; NUNES, A. de A.; REGO, F. S. Extrapolation of regionalization equations for long-term average flow. **Engenharia Agrícola**, v. 36, n. 5, p. 830-838, 2016. <http://dx.doi.org/10.1590/1809-4430-Eng.Agric.v36n5p830-838/2016>
- RIO GRANDE DO SUL. Decreto nº 37.033, de 21 de novembro de 1996. Regulamenta a outorga do direito de uso da água no Estado do Rio Grande do Sul, prevista nos arts. 29, 30 e 31 da Lei nº 10.350, de 30 de dezembro de 1994. **Diário Oficial [da] União**, Brasília, 22 nov. 1996. Disponível em: <http://www.legislacao.sefaz.rs.gov.br/>. Acesso em: abr. 2016.
- SANTOS, I. I.; FILL, H. D.; SUGAI, M. R.; VON B. BUBA, H.; KISHI, R. T.; MARONE, E. et al. **Hidrometria Aplicada**. Curitiba: Instituto de Pesquisas para o Desenvolvimento, 2001. 372 p.
- SERVIÇO TÉCNICO DE ENGENHARIA S. A. – STE. **Plano de bacia do rio Taquari-Antas**. Brasília: Comitê de Gerenciamento de Bacia Hidrográfica do Rio Taquari-Antas, 2012.
- SILVA, A. M. da; OLIVEIRA, P. M. de; MELLO, C. R. de; PIERANGELI, C. Vazões mínimas e de referência para outorga na região do Alto Rio Grande, Minas Gerais. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 10, n. 2, p. 374-380, 2006.
- SILVA, D. D. da; MARQUES, F. de A.; LEMOS, A. F. Avaliação de metodologias de regionalização de vazões mínimas de referência para bacia do Rio São Francisco. **Engenharia na agricultura**, v. 17, p. 392-403, 2009.
- SILVEIRA, G. L. da; ROBAINA, A. D.; GIOTTO, E.; DEWES, R. Outorga para uso dos recursos hídricos: aspectos práticos e conceituais para o estabelecimento de um sistema informatizado. **Revista Brasileira de Recursos Hídricos**, v. 3, p. 5-16, 1998. <http://dx.doi.org/10.21168/rbrh.v3n3.p5-16>
- SOUSA, H. T. **Sistema computacional para regionalização de vazões**. 2009. 86 f. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2009.
- TUCCI, C. E. M. Regionalização de vazões. In: TUCCI, C. E. M. **Hidrologia: ciência e aplicação**. 2. ed. Porto Alegre: Editora da UFRGS, 2001.
- TUCCI, C. E. M. **Secas no Rio Grande do Sul**. 2012. Blog do Tucci. Publicação online. Disponível em: <http://rhama.net/wordpress/?p=293>. Acesso em: 05 out. 2016.
- VOGEL, R. M.; FENNESSEY, N. M. Flow duration curves I: new interpretation and confidence intervals. **Water Resources Planning Management**, v. 120, n. 4, p. 485-504, 1994. [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)0733-9496\(1994\)120:4\(485\)](https://doi.org/10.1061/(ASCE)0733-9496(1994)120:4(485))

WOLFF, W.; DUARTE, S.; MINGOTI, R. Nova metodologia de regionalizaÇão de vazões, estudo de caso para o Estado de São Paulo. **Revista Brasileira de Recursos Hídricos**, v. 19, p. 21–33, 2014. <http://dx.doi.org/10.21168/rbrh.v19n4.p21-33>

Contaminação viral e bacteriana em águas subterrâneas na porção aflorante do Aquífero Guarani, município de Ivoti, RS

doi:10.4136/ambi-agua.2068

Received: 20 Dec. 2016; Accepted: 03 Jul. 2017

**Roger Bordin da Luz; Rodrigo Staggemeier*; Leila Xavier Sinigaglia Fratta;
Larisse Longo; Rafael Schutz; Mayra Cristina Soliman; Mariana Kluge;
Rafael Bandeira Fabres; Guilherme Corrêa Schenkel; Fabrício Prestes Bruni;
Juliane Deise Fleck; Simone Ulrich Picoli; Fernando Rosado Spilki**

Universidade Feevale (FEEVALE), Novo Hamburgo, RS, Brasil
Instituto Ciências da Saúde

*Autor correspondente: e-mail: rodrigostaggemeier@feevale.br,
rbdaluz@gmail.com, lfratta@gmail.com, larisselongo@hotmail.com,
rafaschutz@yahoo.com.br, mayra_soliman@hotmail.com,
marianakluge@hotmail.com, rafafabres@hotmail.com,
chimbicas@hotmail.com, fabricio.bruni@hotmail.com,
julianefleck@feevale.br, simonepi@feevale.br,
fernandors@feevale.br

RESUMO

O abastecimento de água do município de Ivoti provém unicamente de origem subterrânea. A potabilidade da água subterrânea do município foi avaliada através da análise de marcadores bacterianos (*Escherichia coli* e coliformes totais) e virais (adenovírus, enterovírus e rotavírus) de contaminação. Vinte e sete amostras de água provenientes de poços artesianos, poços cavados e fontes foram coletadas entre fevereiro e abril de 2011. A determinação do número mais provável (NMP) de *E. coli* e coliformes totais em 100 mL foi realizada pelo método dos tubos múltiplos. Os marcadores virais foram analisados em alíquotas de 500 mL por reação em cadeia da polimerase (PCR). Coliformes totais foram encontrados em 66,6% das amostras. A contaminação encontrada para coliformes termotolerantes foi de 25,9%, 40,7% para adenovírus e 22,2% para rotavírus. Nenhuma amostra apresentou enterovírus. A presença de coliformes e de vírus nas amostras indica contaminação fecal da água subterrânea no local de estudo, situado na porção aflorante do Aquífero Guarani e alerta para a necessidade de precaução quanto ao uso destes mananciais para abastecimento público, captação individual e cultivo de hortaliças.

Palavras-chave: adenovírus, *Escherichia coli*, enterovírus, rotavírus.

Viral and bacterial contamination in groundwater from the Guarani Aquifer's recharge area, Ivoti municipality, RS

ABSTRACT

The water supply of the municipality of Ivoti comes solely from an underground source. The potability of groundwater in the municipality was evaluated by analyzing bacterial (*Escherichia coli* and total coliforms) and viral (adenovirus, enterovirus and rotavirus) markers for contamination. Twenty-seven water samples from artesian wells, dug wells and springs were collected between February and April 2011. The determination of the most probable number

(MPN) of *E. coli* and total coliforms in 100 mL was performed by the multiple-tube method. Viral markers were analyzed in 500 mL aliquots by polymerase chain reaction (PCR). Total coliforms were found in 66.6% of samples. Contamination found for *E. coli* was 25.9%, 40.7% for adenovirus and 22.2% for rotavirus. Enterovirus was not found. The presence of coliform bacteria and viruses in the samples indicates fecal contamination of groundwater at the study site, located in the recharge portion of the Guarani Aquifer and suggests the need of caution regarding the use of these water sources for public water supply, individual water catchment and farming.

Keywords: adenovirus, enterovirus, *Escherichia coli*, rotavirus.

1. INTRODUÇÃO

O município de Ivoti (RS), com população de 19.877 habitantes (IBGE, 2011) e com abastecimento de água de origem unicamente subterrânea, está localizado sobre a porção aflorante do Sistema Aquífero Guarani (SAG). O SAG é a principal reserva de água doce da América do Sul, estendendo-se por territórios uruguaios (3,8%), paraguaios (6,1%), argentinos (19,1%) e brasileiros (71%) (OEA, 2009). As áreas de afloramento do aquífero, onde a água das chuvas se infiltra para as camadas profundas do solo, representam regiões onde o aquífero se encontra mais vulnerável à contaminação, uma vez que os solos mais permeáveis têm baixa capacidade de reter poluentes (IPT, 2011). Estudos anteriores apontaram uma discrepância entre a demanda e a oferta, com evidentes impactos sobre a disponibilidade hídrica do Aquífero nesta localidade (Coelho et al., 2004). Ainda, a inadequada ocupação do solo e manejo de poluentes podem comprometer a qualidade da água subterrânea (Gomes, 2008). A soma dos riscos de sustentabilidade pode vir a inviabilizar a utilização futura das captações subterrâneas do aquífero (Heine et al., 2011).

Problemas de disponibilidade e a proposta da companhia de abastecimento de buscar como alternativa fontes de água superficial para abastecer o município provocaram protestos da população e a recente municipalização do sistema. A escassez de água superficial e crescentes conflitos sobre seu uso, aliados à dificuldade de obtenção de água doce de outras fontes, tornam o uso de água subterrânea uma alternativa mais atrativa. A água presente na superfície percola o solo e rochas, formando grandes reservatórios subterrâneos em aquíferos. Até os anos 70 acreditava-se que as águas subterrâneas eram mais puras do que águas superficiais, devido à sua limpidez, e protegidas naturalmente de contaminação (Colvara et al., 2009). Parte dessa presunção mantém-se atualmente, por parte da população geral, e as águas captadas dessas fontes frequentemente não passam por nenhum tipo de tratamento ou descontaminação (Amaral et al., 2003; Schijven et al., 2010).

Todavia, águas subterrâneas nem sempre são uma alternativa mais viável do ponto de vista da qualidade higiênico-sanitária. As águas de poços, mesmo cristalinas, sem odor e aparentemente próprias para consumo, podem conter microrganismos patogênicos (Colvara et al., 2009). É crescente o número de surtos infecciosos transmitidos por via hídrica e de estudos reportando a presença ou traços de contaminantes e patógenos, dentre bactérias, vírus entéricos e protozoários, em águas subterrâneas urbanas e rurais. Na literatura são relatadas contaminações bacterianas por *E. coli*, *Clostridium perfringens* e *Enterococcus*; virais por adenovírus (AdV), enterovírus (EV), rotavírus (RV), vírus da hepatite A, norovírus, e echovírus; além de protozoários e contaminação por uso de pesticidas ou resíduos industriais (De Serres et al., 1999; Fout et al., 2003; Borchardt et al., 2007; Naik et al., 2007; Ribeiro et al., 2007; Colvara et al., 2009; Ogorzaly et al., 2010; Razzolini et al., 2011a; 2011b). O consumo da água contaminada pode causar desde doenças entéricas e hepatites, até o óbito (Schijven et al., 2010; Lenaerts et al., 2008).

A contaminação dos aquíferos ocorre principalmente pela precipitação e infiltração de aterros sanitários, utilização de fossas sépticas como destinação final de esgoto urbano e perdas de volume no transporte ou entupimento de trechos da rede de condutos pluviais. Além destas, a contaminação pode ocorrer por infiltrações de redes de esgoto e percolação a partir de lagoas de estabilização, infiltrações de compostos industriais, vazamentos de tanques de combustível, uso de fertilizantes e tanques de reservas de resíduos animais e migração de microrganismos através do solo. Poços artesianos ou cavados construídos desordenadamente não apresentam revestimentos, filtros ou elementos de proteção sanitária, podendo servir de aporte para contaminantes via escoamento superficial e paredes permeáveis (Piranha e Pacheco, 2004). Ainda que a fonte de água seja potável, a qualidade da água pode ficar comprometida no transporte até o ponto de uso, caso não haja tratamento da água e limpeza periódica do local de armazenamento (Amaral et al., 2003).

A legislação brasileira estabelece as bactérias do grupo coliforme como principal parâmetro microbiológico de potabilidade (Brasil, 2011). Essas bactérias, porém, não são representativas de outros microrganismos com perfis de sobrevivência diferentes. Sua presença ou ausência não apresenta correlação com outras bactérias patogênicas, protozoários, parasitas ou vírus entéricos (Wong et al., 2009). Vírus entéricos, como os AdV, família *Adenoviridae*, gênero *Mastadenovirus*, EV, ordem *Picornavirales*, família *Picornaviridae*, gênero *Enterovirus*, ou os RV, família *Reoviridae*, subfamília *Sedoreovirinae*, gênero *Rotavirus*, apresentam-se como adequados indicadores auxiliares de contaminação fecal, uma vez que são transmitidos por via fecal-oral e são de veiculação hídrica, podem ser encontrados ao longo de todo ano e estão presentes, com frequência, em amostras ambientais contaminadas por escoamento urbano ou rural. Possuem resistência aos tratamentos convencionais de água e esgoto, elevada persistência (Jiang et al., 2001) e a presença desses três vírus já foi demonstrada em águas superficiais e subterrâneas de Porto Alegre, Caxias do Sul, Pelotas, Santa Maria e diversos outros municípios do Rio Grande do Sul (RS) (Luz et al., 2012; Oliveira et al., 2012; Vecchia et al., 2012a; Vecchia et al., 20012b). As partículas virais têm facilidade de penetração e migração através solo, podendo ser transportadas por distâncias superiores à um quilômetro ou adentrar lençóis freáticos pelo escoamento superficial de águas contaminadas, atingindo águas subterrâneas através de poços e aberturas naturais ou artificiais (De Serres et al., 1999; Piranha e Pacheco, 2004). Esses vírus possuem dose infectante extremamente baixa e capacidade de persistirem viáveis por mais de um ano (Ogorzaly et al., 2010).

O presente trabalho buscou avaliar, por parâmetros microbiológicos clássicos previstos na Portaria MS 2914/2011, coliformes totais (CT) e *E. coli*, e pela detecção de adenovírus (AdV), enterovírus (EV) e rotavírus (RV), a qualidade e segurança microbiológica da água subterrânea em uma localidade onde o recurso hídrico oriundo de porções do SAG é a fonte exclusiva de abastecimento público e frequentemente utilizado no cultivo de hortaliças.

2. MATERIAL E MÉTODOS

Entre fevereiro e abril de 2011, vinte e sete amostras de água de diferentes poços artesianos (com maior profundidade e sem necessidade de bombeamento da água), poços cavados (com menor profundidade e necessidade de maquinária para a retirada da água) e fontes (vertentes com brotamento de água subterrânea) no perímetro de Ivoti, RS, foram coletadas assepticamente em alíquotas de 500 e 100 mL e permaneceram sob refrigeração até serem processadas. A amostragem deu-se por conveniência, buscando abranger as áreas mais densamente povoadas no ambiente rural e no núcleo urbano do município. A pesquisa foi feita nos meses de fevereiro a abril, por ser esta uma época de regularidade do regime hídrico da região; os poços amostrados não recebiam cloração e não há informação quanto à outorga do

uso da água no Departamento de Recursos Hídricos do RS (DRH-RS), à exceção dos poços voltados ao uso industrial. Os pontos de coleta estão representados na Figura 1.

Figura 1. Pontos de Coleta, Ivoti, RS, Brasil.

Para a análise viral, as alíquotas de 500 mL foram concentradas por adsorção-eluição, conforme metodologia descrita por Katayama et al. (2002), com pequenas modificações. Brevemente 0,6 mg de $MgCl_2$ foram adicionados em cada amostra e o pH foi ajustado à $5 \pm 0,5$ com solução HCl 10%. As amostras foram filtradas através de membranas de nitrocelulose negativamente carregadas (0,45 micra, 47 mm de diâmetro; HA millipore, EUA). As membranas foram lavadas com 87,5 mL de H_2SO_4 0,5 mM e 2,5 mL de NaOH 1 mM. O conteúdo final foi neutralizado com 12,5 μL de H_2SO_4 50 mM e 12,5 μL de tampão Tris-EDTA 100x. O filtrado foi armazenado em freezer a $-80^\circ C$. O DNA viral foi extraído com kit de extração RTP DNA/RNA Virus Mini Kit (Invitex®, Alemanha), conforme instruções do fabricante. Para a análise de EV e RV, vírus de RNA, a síntese do DNA complementar foi realizada com o kit High Capacity cDNA Reverse Transcription Kit (Applied Biosciences®, EUA), inibidor de RNase (Applied Biosciences®) e iniciadores randômicos, conforme instruções do fabricante. As reações em cadeia da polimerase (PCR) transcorreram com os seguintes iniciadores e condições: (1) AdV,; iniciadores VTB2-R e VTB2-F, descritos por Wolf et al. (2010); $98^\circ C$ por 7 min, 40 ciclos a $94^\circ C$ por 1 min, $55^\circ C$ por 1 min, $72^\circ C$ por 1 min; (2) EV, iniciadores ENT-F1, descrito por Tsai et al. (1993) e ENT-F2, por Vecchia et al. (2012a); $98^\circ C$ por 5 min, 35 ciclos a $94^\circ C$ por 1 min, $56^\circ C$ por 1 min, $72^\circ C$ por 1 min; (3) RV, iniciadores ROTAFEEVALE-FW e ROTAFEEVALE-REV, descritos por Vecchia et al. (2012b); $94^\circ C$ por 5 min, 40 ciclos a $94^\circ C$ por 1 min, $54^\circ C$ por 1 min (decaindo $0,5^\circ C$ a cada ciclo subsequente), $72^\circ C$ por 1 min. Em todas as reações, a elongação ocorreu por 7 min a $72^\circ C$. Poliovírus tipo 1 (cepa Sabin), fornecido pelo Dr. Carlos Nozawa; AdV humano tipos 2 e 5, fornecidos pela Dr.ª Célia Barardi e RV humano isolado de amostra clínica (Vecchia et al., 2012a) foram usados como controles positivos; Água ultrapura foi usada como controle negativo. As reações foram realizadas em termociclador (MultiGene, Labnet International,

EUA). O produto da PCR foi corado com fluoróforo Blue Green (LGCBio, Brasil) e analisado por eletroforese em gel de agarose 2%. A visualização dos amplicons de AdV, EV e RV, de 101 pares de bases (pb), 116 pb e 160 pb, respectivamente, ocorreu sob luz ultravioleta. As análises foram realizadas no Laboratório de Microbiologia Molecular, da Universidade Feevale, Novo Hamburgo, RS.

A determinação dos números mais prováveis (NMP) de CT e *E. coli* foi realizada através da metodologia dos tubos múltiplos, segundo o método preconizado pela APHA (1995), no Laboratório de Biomedicina, da Universidade Feevale, Novo Hamburgo, RS. A detecção presuntiva de CT foi realizada em Caldo Lactosado e a confirmatória em Caldo Verde Brilhante e Bile 2%. A detecção de *E. coli* foi realizada em Caldo E.C., seletivo para o crescimento de *Escherichia coli*. As amostras foram incubadas à $35 \pm 2^\circ\text{C}$ por 48 horas e $44,5 \pm 0,2^\circ\text{C}$ por 24 horas, nos testes para CT e *E. coli*, respectivamente. Os resultados dos tubos positivos foram interpretados segundo a Tabela de NMP/dL.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Das 27 amostras analisadas, 18 (66,6%) foram positivas para CT e sete (25,9%) para *E. coli*. Para AdV, 11 (40,7%) amostras analisadas foram positivas, e seis (22,2%) para RV. Nenhuma amostra foi positiva para EV. Dos 17 poços que apresentaram contaminação por *E. coli*, AdV ou RV, 14 destinam-se à consumo humano e um à irrigação. Os resultados estão apresentados na Tabela 1.

A portaria 2914/2011 do Ministério da Saúde estipula a ausência de *E. coli* em 100 mL de água como padrão microbiológico da água para consumo humano (Brasil, 2011). As análises apontam que 1/4 dos poços testados não atendem a este padrão, por apresentarem contaminação por *E. coli*. O consumo de água contaminada por material fecal pode representar riscos e agravos à saúde. Praticamente 67% das amostras apresentaram presença de CT, indicando falha da integridade do sistema de distribuição de água do município no período analisado. Dados mais recentes sugerem melhoria no reservatório e rede de distribuição, uma vez que em 2012 menos de 1% de amostras testadas apresentou resultado fora do padrão (SNIS, 2014), embora a quantidade de amostras analisadas esteve abaixo do limite mínimo recomendado pela portaria 2914/2011. Não há dados sobre *E. coli* no SNIS, uma vez que o município não realiza tratamento de água e tratamento de esgoto.

A legislação brasileira é vaga em relação à presença e monitoramento de vírus entéricos na água, constando apenas como recomendação ou análise em caso de surtos. A frequência da contaminação viral de água subterrânea encontrada é consideravelmente superior à de outros países, como Coreia do Sul (Park et al., 2010), EUA (Ogorzaly et al., 2010) ou África (Verheyen et al., 2009), com contaminação em 3,2%, 11,6% e 12,9% dos poços analisados, respectivamente, porém está de acordo com outros estudos realizados no Brasil. Em São Paulo, houve contaminação em 53,3% dos poços em área rural (Piranha e Pacheco, 2004) e 66,6% de contaminação em aquífero freático de um cemitério (Matos e Pacheco, 2002). Em trabalho realizado no estado de Santa Catarina, todos os poços analisados em uma área de produção suinícola apresentaram AdV humano e suíno (Garcia et al., 2012). No Estado do Rio Grande do Sul, no município de Tenente Portela, a presença de AdV na porção de confinamento do SAG demonstrou contaminação em 100% dos pontos amostrados em fazendas de produção leiteira (Spilki et al., 2013), podendo indicar contaminação proveniente das áreas de recarga do aquífero. O município de Riozinho apresentou contaminação por AdV e RV em 50% dos poços de propriedades rurais e em Rolante, 66,6% e 55,5%, respectivamente (Staggemeier et al., 2015). Em amostras provenientes do município de Taquara (RS), a frequência de contaminação era de 66,6% para RV, 50% para AdV e 16,6% para EV (dados não publicados).

Tabela 1. Resultados das análises de coliformes totais (CT), *E. coli*, Adenovírus (AdV), Enterovírus (EV) e Rotavírus (RV) em amostras de água subterrânea, Ivoti (RS).

Identificação	CT (NMP/dL)	<i>E. coli</i> (NMP/dL)	AdV	EV	RV	Utilização da água
Amostra 1 – Poço Cavado	>1.100	<3	Positivo	Negativo	Negativo	Criação de aves
Amostra 2 – Poço Artesiano	240	9,1	Negativo	Negativo	Negativo	Consumo
Amostra 3 – Poço Cavado	>1.100	460	Positivo	Negativo	Negativo	Consumo/ Limpeza Industrial
Amostra 4 – Poço Artesiano	1.100	<3	Negativo	Negativo	Negativo	Consumo
Amostra 5 – Poço Artesiano	9,1	3,6	Positivo	Negativo	Negativo	Consumo
Amostra 6 – Fonte	460	460	Positivo	Negativo	Negativo	Consumo
Amostra 7 – Poço Artesiano	93	<3	Positivo	Negativo	Negativo	Limpeza Industrial
Amostra 8 – Fonte	19	<3	Negativo	Negativo	Negativo	Consumo
Amostra 9 – Fonte	1.100	<3	Positivo	Negativo	Negativo	Consumo
Amostra 10 – Fonte	1.100	21	Negativo	Negativo	Negativo	Consumo
Amostra 11 – Poço Artesiano	<3	<3	Negativo	Negativo	Negativo	Consumo
Amostra 12 – Poço Artesiano	43	<3	Positivo	Negativo	Negativo	Consumo
Amostra 13 – Poço Artesiano	<3	<3	Positivo	Negativo	Positivo	Consumo
Amostra 14 – Poço Artesiano	<3	<3	Positivo	Negativo	Negativo	Irrigação
Amostra 15 – Poço Artesiano	<3	<3	Negativo	Negativo	Positivo	Consumo
Amostra 16 – Poço Artesiano	23	<3	Negativo	Negativo	Positivo	Consumo
Amostra 17 – Poço Artesiano	<3	<3	Positivo	Negativo	Positivo	Consumo
Amostra 18 – Poço Artesiano	<3	<3	Negativo	Negativo	Negativo	Consumo
Amostra 19 – Poço Artesiano	240	9,1	Negativo	Negativo	Positivo	Consumo
Amostra 20 – Poço Artesiano	<3	<3	Positivo	Negativo	Negativo	Consumo
Amostra 21 – Poço Artesiano	3	<3	Negativo	Negativo	Negativo	Consumo
Amostra 22 – Poço Artesiano	93	<3	Negativo	Negativo	Negativo	Consumo
Amostra 23 – Poço Artesiano	<3	<3	Negativo	Negativo	Negativo	Consumo
Amostra 24 – Poço Cavado	150	<3	Negativo	Negativo	Negativo	Limpeza
Amostra 25 – Poço Artesiano	29	3,6	Negativo	Negativo	Negativo	Consumo
Amostra 26 – Poço Cavado	53	<3	Negativo	Negativo	Positivo	Limpeza
Amostra 27 - Fonte	<3	<3	Negativo	Negativo	Negativo	Consumo

Mesmo sem valor epidemiológico e sem parâmetros legais de comparação, os resultados do estudo, associados aos da literatura, demonstram contaminação fecal (Abbaszadegan et al., 1999) e comprometimento da água do SAG. A crescente depleção nos níveis de água subterrânea em Ivoti (Heine et al., 2011) e a contaminação demonstrada podem colocar em

risco à segurança hídrica do RS e do Brasil se considerarmos que as águas da região são drenadas sem tratamento para a Bacia do Rio Caí, um dos principais componentes da região hidrográfica do Lago Guaíba, e que a área afetada é uma das principais áreas de recarga da maior reserva de água subterrânea da América do Sul. Apenas o isolamento da superfície e filtração natural durante a percolação da água aos aquíferos, não parecem ser capazes de garantir a potabilidade. Medidas de proteção são necessárias para a manutenção da qualidade natural das águas e sustentabilidade do aquífero (IPT, 2011; Heine et al., 2011). A portaria, como se apresenta, aparenta ser propositalmente esparsa de modo a manter um sistema ininterrupto de abastecimento urbano que não causa ônus corporativos e não prioriza a qualidade da água e saúde pública (Hupffer et al., 2013). Evidencia-se, portanto, a necessidade de uma legislação que acompanhe os desenvolvimentos científicos na área da saúde e ambiental e a elaboração de um plano de desenvolvimento, proteção ambiental e gestão do SAG, tanto em âmbito estadual, quanto nacional.

4. CONCLUSÃO

Os resultados de contaminação por *E. coli*, AdV e RV, demonstram impacto por poluição fecal nas águas subterrâneas do município de Ivoti. A filtração natural do solo em regiões de recarga não é capaz de garantir a potabilidade da água e é recomendado o tratamento prévio ao consumo. O disciplinamento da ocupação territorial, abertura e manutenção de poços, investimentos em saneamento e legislação mais eficaz se fazem necessários para manter a sustentabilidade do SAG. O monitoramento de indicadores microbiológicos clássicos e auxiliares é recomendado para que medidas corretas de preservação do aquífero possam ser tomadas.

5. REFERÊNCIAS

- ABBASZADEGAN, M. et al. A Strategy for Detection of Viruses in Groundwater by PCR. **Applied and Environmental Microbiology**, v.65, n. 2, p. 444-449, 1999.
- AMARAL, L. A. et al. Água de consumo humano como fator de risco à saúde em propriedades rurais. **Revista de Saúde Pública**, v. 37, n. 4, p. 510-514, 2003. <http://dx.doi.org/10.1590/S0034-89102003000400017>
- AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION - APHA. **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**. 19th ed. Nova York, 1995.
- BORCHARDT, M. A. et al. Human Enteric Viruses in Groundwater from a Confined Bedrock Aquifer. **Environmental Science & Technology**, v.41, n.18, p.6606-6612, 2007. <http://dx.doi.org/10.1021/es071110+>
- BRASIL. Ministério da Saúde. Portaria Nº 2914, de 12 e dezembro de 2011. Dispõe sobre os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade. **Diário Oficial [da] União**, Brasília, n. 239, 14 dez. 2011, seção 1, p. 39-46.
- COELHO, O. G. W. et al. Estimativa da variação de armazenamento do sistema aquífero Guarani em Ivoti-RS: uma aplicação de técnicas de geoprocessamento no planejamento do abastecimento público. **Acta Geológica Leopoldensia**, p. 1-11, 2004.
- COLVARA, J. G. et al. Avaliação da contaminação de água subterrânea em poços artesianos no sul do Rio Grande do Sul. **Brazilian Journal of Food Technology**, II SSA, 2009.

- DE SERRES, G. et al. Molecular confirmation of hepatitis A virus from well water: epidemiology and public health implications. **The Journal of Infectious Disease**, v. 179, n. 1, p. 37-43, 1999. <http://dx.doi.org/10.1086/314565>
- FOUT, G. S. et al. A multiplex reverse transcription-PCR method for detection of human enteric viruses in groundwater. **Applied and Environmental Microbiology**, v.69, n.6, p.3158-3164, 2003. <http://dx.doi.org/10.1128/AEM.69.6.3158-3164.2003>
- GARCIA, L. A. et al. Surveillance of human and swine adenovirus, human norovirus and swine circovirus in water samples in Santa Catarina, Brazil. **Journal of Water and Health**, v.10, n.3, p.445-452, 2012. <http://dx.doi.org/10.2166/wh.2012.190>
- GOMES, M. A. F. **Uso agrícola das áreas de afloramento do Aquífero Guarani no Brasil: implicações para a água subterrânea e propostas de gestão com enfoque agroambiental**. Brasília: EMBRAPA, 2008. 417p.
- HEINE, C. A. et al. Avaliação preliminar da sustentabilidade do Sistema Aquífero Guarani no município de Ivoti – RS. **Águas Subterrâneas**, n. 1, p. 1-9, 2011.
- HUPFFER, H. M. et al. A flacidez da legislação brasileira em relação aos patógenos emergentes 3. **Revista de Direito Ambiental**, v. 69, p. 315-333, 2013. <http://bdjur.stj.jus.br/dspace/handle/2011/77898>
- INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA - IBGE. **Censo Demográfico 2010**. Rio de Janeiro, 2011.
- INSTITUTO DE PESQUISAS TECNOLÓGICAS - IPT. **Subsídios ao plano de desenvolvimento e proteção ambiental da área de afloramento do sistema aquífero Guarani no estado de São Paulo**. São Paulo, 2011.
- JIANG, S. et al. Human Adenoviruses and Coliphages in Urban Runoff-Impacted Coastal Waters of Southern California. **Applied and Environmental Microbiology**, v. 67, n. 1, p. 179-184, 2001. <http://dx.doi.org/10.1128/AEM.67.1.179-184.2001>
- KATAYAMA, H. et al. Development of a Virus Concentration Method and Its Application to Detection of Enterovirus and Norwalk Virus from Coastal Seawater. **Applied and Environmental Microbiology**, v. 68, n. 3, p. 1033-1039, 2002. <http://dx.doi.org/10.1128/AEM.68.3.1033-1039.2002>
- LENAERTS, L. et al. Clinical features and treatment of adenovirus infections. **Reviews in Medical Virology**, v. 18, n. 6, p. 357-374, 2008. <http://dx.doi.org/10.1002/rmv.589>
- LUZ, R. B. et al. Presença de partículas virais infecciosas em amostras de água de diferentes tipos e localidades do Rio Grande do Sul, Brasil. **Revista Brasileira de Biociências**, v. 10, n. 1, p. 103-106, 2012.
- MATOS, B.; PACHECO, A. Avaliação da ocorrência e do transporte de microrganismos no aquífero freático do cemitério de Vila Nova Cachoeirinha, município de São Paulo. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ÁGUAS SUBTERRÂNEAS, 12., 2002, Florianópolis. **Livro de resumos...** Florianópolis, 2002. p. 1-21.
- NAIK, P. K. et al. Groundwater pollution around an industrial area in the coastal stretch of Maharashtra State, India. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 132, n. 1-3, p. 207-233, 2007. <http://dx.doi.org/10.1007/s10661-006-9529-6>

- ORGANIZAÇÃO DOS ESTADOS AMERICANOS - OEA. **Aquífero Guarani**: programa estratégico de ação. Brasília, 2009. 424 p.
- OLIVEIRA, L. K. et al. Enteric viruses in water samples from Brazilian dairy farms. **Agricultural Water Management**, v. 111, p. 34-39, 2012. <http://dx.doi.org/10.1016/j.agwat.2012.05.001>
- OGORZALY, L. et al. Occurrence, Survival, and Persistence of Human Adenoviruses and F-Specific RNA Phages in Raw Groundwater. **Applied and Environmental Microbiology**, v. 76, n. 24, p. 8019-8025, 2010. <http://dx.doi.org/10.1128/AEM.00917-10>
- PARK, S. H. et al. Human Enteric Viruses in Groundwater. **Food and Environmental Virology**, v. 2, n. 2, p. 69-73, 2010. <http://dx.doi.org/10.1007/s12560-010-9029-2>
- PIRANHA, J. M.; PACHECO, A. Vírus em águas subterrâneas usadas para abastecimento de comunidades rurais do município de São José do Rio Preto (SP). In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ÁGUAS SUBTERRÂNEAS, 13., 2004, Cuiabá. **Livro de resumos...** Cuiabá: DNPM, 2004. p. 1-15.
- RAZZOLINI, M. T. P. et al. Quality of water sources used as drinking water in a Brazilian peri-urban area. **Brazilian Journal of Microbiology**, v. 42, n. 2, p. 560-566, 2011a. <http://dx.doi.org/10.1590/S1517-83822011000200021>
- RAZZOLINI, M. T. P. et al. Risk of Giardia infection for drinking water and bathing in a peri-urban area in São Paulo, Brazil. **International Journal of Environmental Health Research**, v. 21, n. 3, p. 1-13, 2011b. <http://dx.doi.org/10.1080/09603123.2010.533367>
- RIBEIRO, M. L. et al. Contaminação de águas subterrâneas por pesticidas: avaliação preliminar. **Química Nova**, v. 30, n. 3, p. 688-694, 2007. <http://dx.doi.org/10.1590/S0100-40422007000300031>
- SCHIJVEN, J. F. et al. Vulnerability of unconfined aquifers to virus contamination. **Water Research**, v.44, p.1170-1181, 2010. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2010.01.002>
- SISTEMA NACIONAL DE INFORMAÇÕES SOBRE SANEAMENTO - SNIS. **Série Histórica – Informações e indicadores municipais consolidados**. 2014. Disponível em: www.cidade.gov.br/serieHistorica. Acesso em: 1 nov. 2014.
- SPIILKI, F. R. et al. Detection of adenovirus, rotavirus and enterovirus in water samples collected on dairy farms from Tenente Portela, Northwest of Rio Grande do Sul, Brazil. **Brazilian Journal of Microbiology**, v. 44, n. 3, p. 953-957, 2013. <http://dx.doi.org/10.1590/S1517-83822013000300046>
- STAGGEMEIER, R. et al. Animal and human enteric viruses in water and sediment samples from dairy farms. **Agricultural Water Management**, v. 152, p. 135–141, 2015. <http://dx.doi.org/10.1016/j.agwat.2015.01.010>
- TSAI, Y. L. et al. Simple method of concentrating enteroviruses and hepatitis A virus from sewage and ocean water for rapid detection by reverse transcriptase-polymerase chain reaction. **Applied and Environmental Microbiology**, v. 59, n. 10, p. 3488-3491, 1993.
- VECCHIA, A. D. et al. First description of Adenovirus, Enterovirus, Rotavirus and Torque teno virus in water samples collected from the Arroio Dilúvio, Porto Alegre, Brazil. **Brazilian Journal of Biology**, v. 72, n. 2, p. 1-7, 2012a.

- VECCHIA, A. D. et al. Assessment of enteric viruses in a sewage treatment plant located in Porto Alegre, southern Brazil. **Brazilian Journal of Biology**, v. 72, n. 4, p. 839-846, 2012b.
- VERHEYEN, J. et al. Detection of Adenoviruses and Rotaviruses in Drinking Water Sources Used In Rural Areas of Benin, West Africa. **Applied and Environmental Microbiology**, v. 75, n. 9, p. 2798-2801, 2009. <http://dx.doi.org/10.1128/AEM.01807-08>
- WONG, M. et al. Evaluation of public health risks at recreational beaches in Lake Michigan via detection of enteric viruses and a human-specific bacteriological marker. **Water Research**, v. 43, n. 4, p. 1137-1149, 2009. <http://dx.doi.org/10.1016/j.watres.2008.11.051>
- WOLF, S. et al. Viral Multiplex Quantitative PCR Assays for Tracking Sources of Fecal Contamination. **Applied and Environmental Microbiology**, v. 76, n. 5, p. 1388-1394, 2010. <http://dx.doi.org/10.1128/AEM.02249-09>