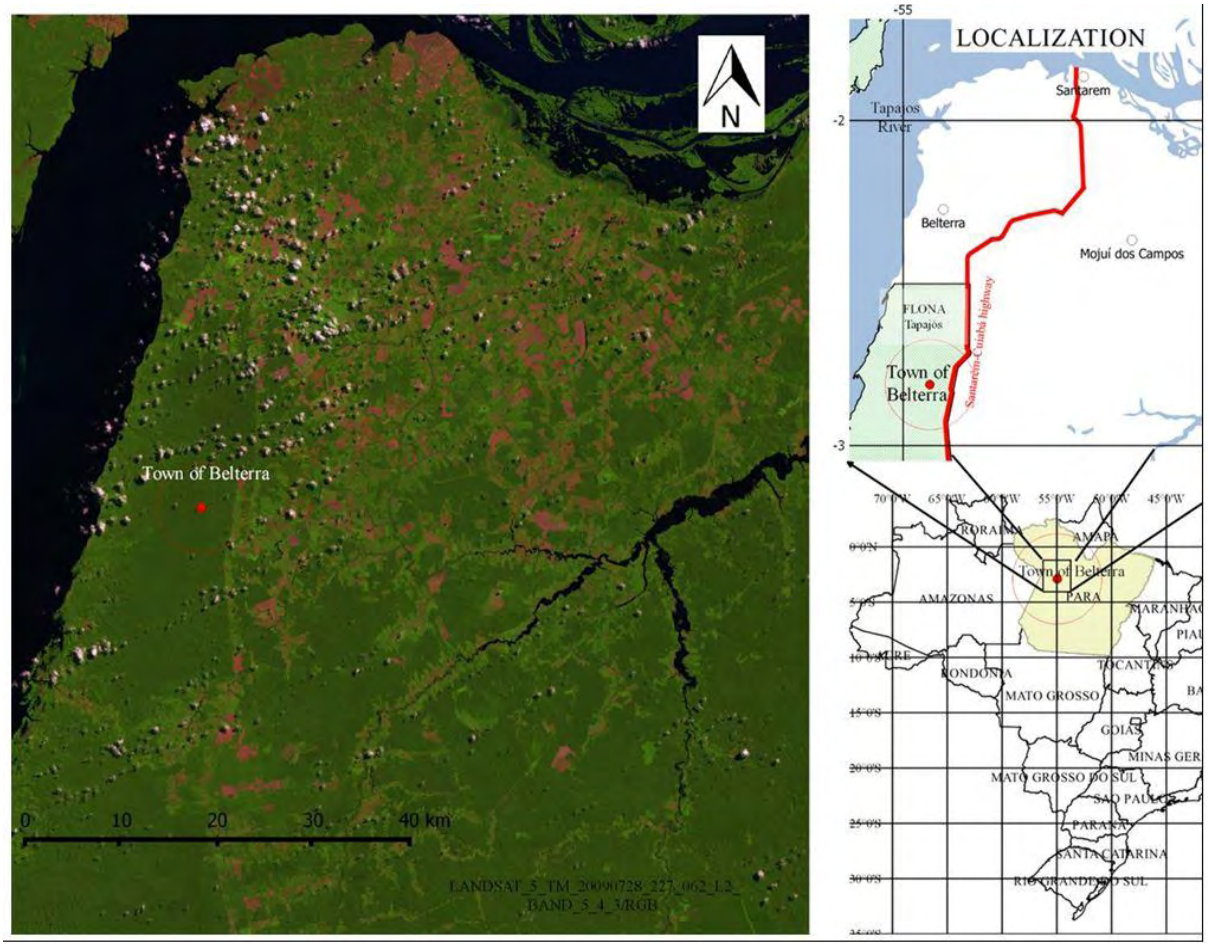
UNIVERSIDADE DE TAUBATÉ
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS AMBIENTAIS

Revista Ambiente & Água
An Interdisciplinary Journal of Applied Science



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

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
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
Ehsan Noroozinejad Farsangi	International Institute of Earthquake Engineering and Seismology(IIEES), Farmanieh, Tehran, Iran
Gabriel Constantino Blain	Instituto Agronômico 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
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
Massimo Raboni	Polytechnic University of Milan, Milan, 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
Sergio Francisco de Aquino	Universidade Federal de Ouro Preto, UFOP, 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**
Reference Editor	Liliane Castro, **Bibliotecária** - CRB/8-6748**, Taubaté, BR**
Layout Editors	Vera L. F. Batista, **IPABHi** & Getulio T. Batista, **UNITAU, BR**
Technical Support	Tiago dos Santos Agostinho, **LAGEO**, **UNITAU, BR**

Library catalog entry by SIBi – Sistema Integrado de Bibliotecas / UNITAU

Revista Ambiente & Água - An Interdisciplinary Journal of Applied Science / Instituto de Pesquisas Ambientais em Bacias Hidrográficas. Taubaté. v. 10, n. 2 (2006)- Taubaté: IPABHi, 2015

Quadrimestral — 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:

Soybean and rice croplands lie to the east of the site location. Image from Landsat 5, day 28/07/2009, using false color of 5, 4, and 3 bands (RGB). The color pink represents pasture and cropland.

Source: OLIVEIRA JUNIOR, R. C. et al. Chemical analysis of rainfall and throughfall in the Tapajós National Forest, Belterra, Pará, Brazil. **Rev. Ambient. Água,** Taubaté, vol. 10 n. 2, p. 263-285, 2015. http://dx.doi.org/10.4136/ambi-agua.1552

EDITORIAL

	Benefits and legacy of the water crisis in Brazil ***doi:10.4136/ambi-agua.1629*** Marcelo dos Santos Targa; Getulio Teixeira Batista	234-239

ARTICLES

01	**Scaling of ammonia stripping towers in the treatment of groundwater polluted by municipal solid waste landfill leachate: study of the causes of scaling and its effects on stripping performance** ***doi. 10.4136/ambi-agua.1567*** Paolo Viotti; Renato Gavasci	240-252
02	**Characterization of automotive shredder residues before and five years after landfill disposal** ***doi. 10.4136/ambi-agua.1570*** Lucian Ionel Cioca; Larisa Ivascu	253-262
03	**Chemical analysis of rainfall and throughfall in the Tapajós National Forest, Belterra, Pará, Brazil** ***doi. 10.4136/ambi-agua.1552*** Raimundo Cosme de Oliveira Junior; Michael Meier Keller; José Francisco da Fonseca Ramos; Troy Patrick Beldini; Patrick Michael Crill; Plinio Batista de Camargo; Joost van Haren	263-285
04	**Rapid method for determination of glyphosate in groundwater using high performance liquid chromatography and solid-phase extraction after derivatization** ***doi. 10.4136/ambi-agua.1548*** Valdir Eduardo Olivo; Andréia Tansini; Fábio Carasek; Dórys Cordenuzzi; Suellen Fernandes; Marcio Antônio Fiori; Alex Fragoso; Jacir Dal Magro	286-297
05	***Chironomus* larvae (Chironomidae: Diptera) as water quality indicators along an environmental gradient in a neotropical urban stream** ***doi. 10.4136/ambi-agua.1533*** Nadja Gomes Machado; Danielle Christine Stenner Nassarden; Francyele dos Santos; Isabelle Christina Gonçalves Boaventura; Gregory Perrier; Fernanda Silveira Carvalho de Souza; Eucarlos de Lima Martins; Marcelo Sacardi Biudes	298-309
06	**Determination of toxicity assays, trophic state index, and physicochemical parameters on Piracicaba River and Itapeva Stream** ***doi. 10.4136/ambi-agua.1387*** Larissa de Assunção Rodrigues; Nádia Hortense Torres; Valdemar Luiz Tornisielo; Luiz Fernando Romanholo Ferreira; Lucineide Aparecida Maranho	310-317
07	**Photodynamic inactivation of Escherichia coli by methylene blue and malachite green under red LED light** ***doi. 10.4136/ambi-agua.1571*** Guilherme K. F. Hasegawa; Josmaria Lopes de Morais; Marlene Soares; Adriane M. de Freitas	318-326
08	**Modelación matemática del transporte de oxadixyl en suelos de cultivo de cebolla** ***doi. 10.4136/ambi-agua.1565*** María José Martínez Cordón; Marta Isabel Aldana Castañeda; Jairo Arturo Guerrero Dallos	327-337

09	**Mecanismos informales de asignación y reasignación de aguas públicas e ineficacia del derecho en el oeste árido argentino** ***doi. 10.4136/ambi-agua.1537*** Liber Martin; Mauricio Pinto	338-349
10	**Evaluación de cambio de cobertura vegetal y uso de suelo en la cuenca del río Tecolutla, Veracruz, México; periodo 1994-2010** ***doi. 10.4136/ambi-agua.1539*** Ana Karen Osuna-Osuna; José De Jesús Díaz-Torres; José De Anda-Sánchez; Edgardo Villegas-García; Juan Gallardo-Valdez; Gustavo Davila-Vazquez	350-362
11	**Variabilidade do índice de área foliar em campos naturais e floresta de transição na região Sul do Amazonas** ***doi. 10.4136/ambi-agua.1490*** Walleson Higor Corrêa Jordão; Fabrício Berton Zanchi; Domkarlykisom Mahamede Moraes Ferreira; Caio Henrique Patrício Pagani; Flávio J. Luizão; Juliana Rocha Duarte Neves; Miqueias Lima Duarte	363-375
12	**Avaliação de membranas para o tratamento de água proveniente do processo de extração de petróleo** ***doi. 10.4136/ambi-agua.1578*** Silvio Edegar Weschenfelder; Cristiano Piacsek Borges; Juacyara Carboneli Campos	376-385
13	**Avaliação de desempenho ambiental de sistemas para fornecimento de água quente para uso doméstico** ***doi. 10.4136/ambi-agua.1364*** Luiz Alexandre Kulay; Rafael Selvaggio Viñas; Ivanildo Hespanhol	386-401
14	**Avaliação de métodos de baixo custo para medição de vazão em córregos** ***doi. 10.4136/ambi-agua.1293*** Luiz Henrique Maldonado; Edson Cezar Wendland; Rodrigo de Melo Porto	402-412
15	**As águas minerais no Brasil: uma análise do mercado e da institucionalidade para uma gestão integrada e sustentável** ***doi. 10.4136/ambi-agua1357.*** Pedro dos Santos Portugal Júnior; Bastiaan Philip Reydon; Nilton dos Santos Portugal	413-430
16	**Caracterização morfométrica das sub-bacias no município de Xapuri: subsídios à gestão territorial na Amazônia Ocidental** ***doi. 10.4136/ambi-agua.1426*** Éllen Albuquerque Abud; João Luiz Lani; Edson Alves de Araújo; Eufran Ferreira do Amaral; Nilson Gomes Bardales; Elpídio Inácio Fernandes Filho	431-441
17	**Sistemas Alagados Construídos em Batelada: remoção de Demanda Bioquímica de Oxigênio e regulação de pH no tratamento de efluentes de laticínios** ***doi. 10.4136/ambi-agua.1511*** Henrique Vieira de Mendonça; Celso Bandeira de Melo Ribeiro; Alisson Carraro Borges; Ronaldo Rocha Bastos	442-453
18	**Uso de sementes de Moringa oleifera na remoção da turbidez de água para abastecimento** ***doi. 10.4136/ambi-agua.1439*** Gustavo Lopes Muniz; Francinete Veloso Duarte; Suelaine Barbosa de Oliveira	454-463
19	**Carcinofauna como indicador da integridade biótica de um ambiente estuarino no litoral de Santa Catarina, Brasil** ***doi. 10.4136/ambi-agua.1540*** Fabiane Fisch; Joaquim Olinto Branco; João Thadeu de Menezes	464-478

Ambiente & Água - An Interdisciplinary Journal of Applied Science
ISSN 1980-993X – doi:10.4136/1980-993X
www.ambi-agua.net
E-mail: ambi.agua@gmail.com

Benefits and legacy of the water crisis in Brazil

doi:10.4136/ambi-agua.1629

Marcelo dos Santos Targa; Getulio Teixeira Batista

Universidade de Taubaté, Taubaté, SP, Brasil
Programa de Pós-Graduação em Ciências Ambientais
E-mail: targa.marcelo@gmail.com, gtbatista@gmail.com

ABSTRACT

In this editorial, we reflect on the benefits and legacy of the water crisis in Brazil between 2013 and 2014, which affected the water supply in many regions and especially in the southeast region, with emphasis on the conflict between the states of São Paulo and Rio de Janeiro over the right to use the water of the Paraíba do Sul River Basin. We analyze the current state of water resource management, the integrated use of water and energy and possible solutions to expand the availability of fresh water.

Keywords: environmental science, management, scarcity, water resources.

Benefícios e legados da crise da água no Brasil

RESUMO

No presente editorial procurou-se refletir sobre os benefícios e legados da crise hídrica no Brasil entre 2013 e 2014 que afetou o abastecimento de água em várias regiões e em especial na região Sudeste com ênfase no conflito pelo direito de uso da água da bacia do Rio Paraíba do Sul entre os estados de São Paulo e Rio de Janeiro. Procurou-se fazer nesse sentido uma análise do estágio atual da gestão de recursos hídricos, do uso integrado da água e da energia e as possíveis soluções para ampliação da disponibilidade de água para abastecimento.

Palavras-chave: ciências ambientais, escassez, gestão, recursos hídricos.

1. DISCUSSION

Of all water on Earth, 97.3% is salty and only 2.7% is fresh. Of the fresh water, 1.95% is in the form of polar cap ice, 0.60% is underground water and only 0.15% is in rivers and lakes. Brazil has about 18% of the total freshwater on the planet, with water availability of 48 million liters per inhabitant-year of the most readily available forms as in rivers and lakes (UNESCO, 2012), but 80% of the water is concentrated in the Pantanal and Amazon regions that include only 20% of the population. On the other hand, the remaining 20% of water is available in the Southeast, South and Northeast regions, which concentrate 78% of the population (IBGE, 2011). Only 28% of 100 Brazil's largest cities have satisfactory water availability (ABES, 2013).

In terms of governance, public policies to promote industry, agriculture and trade benefit the population in terms of accessibility to goods and services. In Brazil, these policies have been directed to support specific economic sectors, such as the automotive and electronics

industries, which promote the consumption of water, energy and food and increase pressure on natural resources.

The census of 2010 showed that 84% of Brazil's population lives in urban areas (IBGE, 2011) and faces pollution problems caused by domestic sewage, since only 56% of urban areas have a sewage collection network.

Long-term planning of water management and power generation is necessary in order to ensure the availability of energy and water for human consumption, animal husbandry, irrigated agriculture and industry. Although improvements have occurred in water, sewerage, energy and food production in the last 20 years, they have occurred at the expense of opening new areas with the slashing and burning of forests and soil has been rendered impermeable, decreasing water infiltration and causing rapid runoff, soil erosion and depletion, with the consequent sedimentation of rivers and degradation of underground water supplies.

Brazil, with one of the largest global reserves of water, began to have unexpected water shortages between 2012 and 2013 in various regions. This would normally be expected only in the semiarid region in the Northeast. The incidence of drought events in Brazil has been so severe that 1,485 municipalities, 27% of all municipalities in the country, have declared a state of emergency due to the occurrence of drought in 2013 (ANA, 2015a).

The semiarid region of Brazil, comprising nearly one fifth of Brazil's area (970,000 km²), covers eight states (Maranhão, Piauí, Ceará, Rio Grande do Norte, Paraíba, Pernambuco, Alagoas, Sergipe and Bahia) and the northeast of Minas Gerais state, and it includes 12% of the country's population. This region was called "Drought Polygon" in 1936 and in 2013 and 2014 it again faced severe lack of rain. The proposed solution of drilling wells has been ineffective because the wells' flows are low and the water has high salt content. The use of tanks that store water collected from the roofs of houses in a normal rainy season situation has made it possible for a household in the field to accumulate 7-15 cubic meters of water, enough to ensure 50 liters per resident per day for up to 300 days a year (Cirilo et al., 2010). The construction of underground dams on local properties has been important in increasing the aquifers' supply in order to compensate for the low vegetative cover and fast runoff. On the other hand, water has been transported over long distances, as seen by the ongoing construction of integrated channels in the São Francisco transposition system; however this action, when completed, may help to relieve densely populated places such as cities and places with high concentrations of irrigated fields, but it will not relieve isolated rural properties.

In the semi-arid northeast, 97% of cities issued at least one emergency decree due to drought in 2013. The highest concentration of emergency decrees (90%) occurred in the states of Ceará, Rio Grande do Norte, Piauí, and Paraíba. The catchment area of the Parnaíba River had the highest percentage of municipalities that have decreed a state of emergency by reason of drought in 2013, with 91% of the municipalities issuing decrees, followed by the Eastern Northeast Atlantic and San Francisco watersheds, with 83% and 61%, respectively (ANA, 2015a).

Water scarcity has become a reality in several Brazilian states. There was great notoriety in the media regarding the lack of rain in the Southeast between 2013 and 2014, when 43% of the population of the states of São Paulo, Rio de Janeiro, Minas Gerais and Espírito Santo had shortages of water supply, especially in urban areas. This drought, considered the worst in 80 years, severely affected the lives of approximately 20 million inhabitants of the Metropolitan Region of São Paulo (MRSP).

Organized water management has come only lately to Brazil, having begun in São Paulo in 1991. A national water policy was subsequently established by Federal Law 9433/1997, following the water resources policy model of São Paulo (Law 7663/1991). Its precepts include adopting the river basin as the planning and management unit, based on decentralized,

participatory and integrated management, with the recognition that water is a public resource of economic value and that its use, in addition to being charged for, shall be shared by all users, considering the priorities of regional development and environmental protection.

The pioneer management system of water resources of the State of São Paulo in Brazil is based on three interdependent levels: the State Water Resources Plan, drawn from the major river basin plans and updated every four years; the State Fund for Water Resources, known as FEHIDRO, established with funding from various sources, including water use fees; and finally, the consultative and deliberative boards, made up of equal numbers of representatives of state, cities and civil society that are members of the State Water Resources Council and the Watershed Committees (CBHs).

The State of São Paulo was divided into 22 Water Resource Management Units (UGRHI) and the Basin of the Paraíba do Sul River called UGRHI 2.

The basin of the Paraíba do Sul River has an area of approximately 62,074 km², covers 184 municipalities, 88 in Minas Gerais, 57 in Rio de Janeiro and 39 in São Paulo. This Committee was a pioneer on the national scene in 2003, when it established a water usage fee and determined that the resulting revenue be used in restoration projects for the basin itself. A permit is required and a fee is charged for uptake, consumption and effluent discharge of any water volume greater than 1.0 Ls^{-1}. This fee was established after extensive discussions between the government and the various sectors of users and civil organizations represented in the Committee for Integration of the Paraíba do Sul River Basin (CEIVAP), in order to improve the quantity and quality of water in the basin (ANA, 2015b).

The Paraíba do Sul Basin, of relevance in the national outlook, is located between the major industrial and population centers of the country and the management of its water resources involves multiple and often competing interests, especially regarding the transposition of 160 $m^3 s^{-1}$ to the Guandu River Basin for power generation and other uses. In the Guandu River, the water is used to dilute effluents, to impede a saline ocean fringe (30 $m^3 s^{-1}$), to support industry and to supply about nine million inhabitants in the metropolitan area of Rio de Janeiro (RMRJ) (INEA, 2014).

The notoriety of the Paraíba do Sul Basin became even more evident when, in March 2014, the government of the State of São Paulo announced that it would strengthen the supply of Cantareira System, the main supply system in the MRSP, by interconnecting with the Paraíba do Sul System. This interconnection would be made by pumping a maximum of 5 $m^3 s^{-1}$ in a two-way mode in order to supply the two systems as needed.

The Cantareira System consists of the Jaguari, Jacareí, Cachoeira, Atibainha, Paiva Castro and Águas Claras reservoirs; of these, Jaguari and Cachoeira are under federal control, while the others are controlled by the state. The first four together function as a "single container" or "equivalent system" with a total of 1,459 million cubic meters, of which 973 million cubic meters (67% of total volume) are within the normal operating range for consumption and can be removed by gravity. These reservoirs are filled by the tributaries of the Rio Piracicaba. In this equivalent system, the Jaguari and Jacarei reservoirs form a single reservoir. The tunnels and channels of the Cantareira System divert water from some rivers in the Piracicaba River Basin to the Rio Juqueri, performing a transposition into the basin of the Upper Tietê. The waters of the Rio Juqueri are then captured in the Paiva Castro reservoir. From there, the water is pumped to the Águas Claras reservoir, where it is treated by the Água Guaraú Water Treatment Plant to supply about 45% of the São Paulo metropolitan region (ANA, 2015).

The lack of rain in the Cantareira system caused one of the most important and emblematic conflicts over water use. On one hand is São Paulo, with the need to supply water for human consumption (priority 1 - highest); on the other hand is Rio de Janeiro with a water

use permit for power generation (priority 2). After power generation, this water is used for the RMRJ supply from the Rio Guandu, for which it has no permit.

Although the National Water Agency (ANA) has been created to regulate multiple uses of water, this water shortage was critical in both technical and political terms because it preceded the presidential and state elections of 2014. Thus, in early November 2014 the Supreme Court (STF) was needed to mediate a solution that took into account the interests of the three states (SP, RJ, and MG). A solution to the conflict was reached in late November, when the Supreme Court concluded an agreement between the three states the government of São Paulo was authorized to initiate procedures for the interconnection of the Cantareira system with the Paraíba do Sul Basin waters. The definition of a new operational rule for the Paraíba do Sul System in early 2015 was a major achievement. Objective definitions of water use management in times of drought and rain minimized the conflict, with the sequence of drawdown from downstream to upstream of the basin, thus expanding storage in the Paraibuna and Jaguari reservoirs in the state of São Paulo.

One technical aspect that also must be considered, and not least in terms of shared use in the Paraíba do Sul Basin, is the fact that the LIGHT company, which generates electric power in the state of Rio de Janeiro, does not pay for the use of water on the grounds that it already transfers compensation funds for the flood areas according to the terms of Federal Law nº 7.990/1989. However, although the legislation provides that hydropower generation is not considered a consumptive use, it is only possible because of the derivation of water by pumping from the Paraíba do Sul River.

The residential sector consumes a large portion of the urban water supply and has great potential for improving conservation. In the MRSP during the water crisis, there were all sorts of individual actions, such as the collection of rain and bath water, hand washing, reuse of previously discarded water from clothing and dishwashing machines, for use in toilet flushing, washing sidewalks and floors, and the irrigation of landscaping, gardens and house plants. Subsequently, the Company of São Paulo State Water Supply (SABESP) has awarded a 30% bonus to users that reduce their monthly consumption by 20%, but has also imposed a surcharge of 40 to 100% on users that exceeded average water consumption by 20% or more (SABESP, 2015).

There must be a government program to stimulate companies to exchange domestic hydraulic systems, including the use of toilets with low-flush, double flow, taps with self-closing drives and nozzle aerators to reduce water demand in the residential sector based on technology already available in Brazil. Another important point concerns the electrical equipment using water for showers, clothing and dishwashing machines, because they use water twice, i.e., first when they are used in the residence and secondly when the water is used to generate energy, as hydropower is the largest source of electricity in the country (over 70%).

One issue that raised deep concern in this water crisis is the high rate of water loss that occurs primarily during distribution by the Water Supply Systems (WSS) in Brazil. While the national average has been reduced from 45.6% in 2004 to 37% in 2013, the values in some states are still very high, reaching regional averages as high as 50.8% in the North; 45.0% in the Northeast; 35.1% in the South; and 33.4% in the Southeast. However, the target goal for 2030 is to reduce these losses in the WSS to 31% (Brasil, 2014), a figure that can be considered quite modest, especially for those regions experiencing human supply crises due to water scarcity. There are opportunities for major cost reductions in electricity and water through the reduction of water loss in the distribution networks. This reduction will reduce costs by reducing the energy consumption, chemicals for water treatment, etc., and existing facilities could increase the supply of water, without expanding the production system (Tsutiya, 2001).

At the international level, there is the example of the New York City supply system, in which more than 90 kilometers of pipes are changed each year after leaks are detected by sonar. Combined with other measures, such as Payment for Environmental Services (PES) to optimize treatment, they were able to reduce the costs by one-third compared with 25 years ago, even though the population has increased by 1 million.

Society's way of life in relation to natural resources is often discussed in various aspects, especially when facing frightening facts such as global climate change or, in a smaller time scale, the water crisis, realities to which both people and governments must adapt (UNDP 2006), especially in developing countries, where resources for investment are always limited. Priority should be placed on water conservation measures associated with a good management plan (Vairavamoorthy and Mansoor, 2006). Research and international experience have demonstrated the efficiency of PES initiatives and the need to implement them. In Brazil, both the public and private sectors of water managers have shown a gain in awareness of PES initiatives. The restoration of the Atlantic Forest, fostered by PSAs initiatives to create ecological corridors, etc., can improve water infiltration and help to recharge aquifers. With a prognosis of low precipitation in the country in 2015 and the fact that various basins of the Southeast experienced only about 50% of the predicted rainfall for the period from January to March 2015, the situation will be aggravated in the near future.

2. FINAL REMARKS

A crisis promotes reflection. The water crisis that Brazil has experienced since 2013, and which is expected to be exacerbated in the summer of 2015, has the benefit of inducing a comprehensive and conscious awareness on the part of the vast majority of the population that water is a finite resource which must be preserved, and that its management involves all sectors of society. The recent water shortages brought awareness to the country's entire population due to the catastrophic dimensions reported in the daily news. We must now determine which steps should be taken at the governmental level (structural) and at the individual level for the expansion and maintenance of water availability. Long-term planning is essential for its management and sustainability. Furthermore, it became apparent to society that public planners must recognize that the growth limit has been reached in many large Brazilian cities. Society asks to what extent it is correct to import resources from another region to accommodate growth in an area that no longer has those resources simply to keep that area growing.

We must think broadly; after all, water resources transcend boundaries and go beyond the limits of basins and regions. Thus, it is essential to control deforestation in the Amazon, since it is known that the Amazon forest plays an important role in rainfall in the Midwest and Southeast regions of Brazil. Brazil has been building dams in areas with high biological and cultural biodiversity, such as the Amazon, against the global trend in which the dismantling of dams has been a reality for recovering riparian ecosystems and aquatic fauna (Grable, 2014).

It is paradoxical to have simultaneous crises of water scarcity and excess as in the case of the metropolitan region of São Paulo. The crisis in Brazil reflects what occurs worldwide as summarized in the World Water Vision Report of the World Water Council (http://www.worldwatercouncil.org/library/archives/water-crisis/): "There is a water crisis today. But the crisis is not about having too little water to satisfy our needs. It is a crisis of managing water so badly that billions of people - and the environment - suffer badly".

3. REFERENCES

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL - ABES. **Perdas em sistemas de abastecimento de água**: diagnóstico, potencial de ganhos com sua redução e propostas de medidas para o efetivo combate. São Paulo, 2013. 45p.

AGÊNCIA NACIONAL DE ÁGUAS ANA (Brasil). **Conjuntura dos recursos hídricos 2014**. Brasília, 2015a. 107p.

AGÊNCIA NACIONAL DE ÁGUAS ANA (Brasil). **Conjuntura dos recursos hídricos 2014**: encarte especial sobre a crise hídrica. Brasília, 2015b. 30p

BRASIL. Ministério das Cidades. **Plano Nacional de Saneamento Básico PLANSAB**. Brasília, DF, 2014. 220p. Available in: <http://www.cidades.gov.br>. Access in: March 20, 2015.

CIRILO, J. A.; MONTENEGRO, S. M. G. L.; CAMPOS, J. N. B. A questão da água no semiárido brasileiro. In: BICUDO, C. E. DE M.; TUNDISI, J. G.; SCHEUENSTUHL, M. C. B. (Org.). **Águas do Brasil**: análises estratégicas. 1. ed. São Paulo: Academia Brasileira de Ciências, 2010. v. 1, p. 81-91.

COMPANHIA DE SANEAMENTO BÁSICO DO ESTADO DE SÃO PAULO - SABESP. **A seca persiste, continue economizando**. São Paulo, 2015. 2p. Available in: <http://site.sabesp.com.br>. Access in: March 20, 2015.

GRABLE, J. After the flood. **Earth Island Journal**, Winter 2014. Available in: <http://www.earthisland.org/journal/index.php/eij/article/after_the_flood>, 2014. Access in: March 22, 2015.

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA IBGE. **Censo demográfico 2010**: características da população e dos domicílios. Rio de Janeiro, 2011. Available in: <http://www.ibge.gov.br/home/estatistica/populacao/censo2010>. Access in: March 22, 2015.

INSTITUTO ESTADUAL DO MEIO AMBIENTE INEA (Rio de Janeiro). **Proposta paulista de transposição do rio Paraíba do Sul e segurança hídrica do estado do Rio de Janeiro**. Rio de Janeiro, March, 2014. 20p.

TSUTIYA, M. T. **Redução do custo de energia elétrica em sistemas de abastecimento de água**. 1. ed. São Paulo: ABES, 2001.

UNITED NATIONS DEVELOPMENT PROGRAMME UNDP. **Beyond scarcity**: power, poverty and the global water crisis. New York, 2006. 421p. (Human Development Report 2006). Available in: <http://www.undp.org/content/undp/en/home/librarypage/hdr/human-development-report-2006.html>. Access in: March 23, 2015.

UNITED NATIONS EDUCATION, SCIENTIFIC AND CULTURAL ORGANIZATION UNESCO. **Managing Water under Uncertainty and Risk**. UNESCO, Parte 2. wwdr4, 2012. p. 230 – 370. Available in: <http://www.unesco.org>. Access in: March 22, 2015.

VAIRAVAMOORTHY, K.; MANSOOR, M. A. M. Demand management in developing countries. In: BUTLER, D.; ALI MEMON, F. (Ed.). **Water demand management**. London: IWA Publishing, 2006. 361 p.

Ambiente & Água - An Interdisciplinary Journal of Applied Science
ISSN 1980-993X – doi:10.4136/1980-993X
www.ambi-agua.net
E-mail: ambi.agua@gmail.com

Scaling of ammonia stripping towers in the treatment of groundwater polluted by municipal solid waste landfill leachate: study of the causes of scaling and its effects on stripping performance

doi: 10.4136/ambi-agua.1567

Received: 20 Nov. 2014; Accepted: 25 Dec. 2014

Paolo Viotti[1*]; Renato Gavasci[2]

[1]University of Rome "La Sapienza", Rome, Italy
Department of Civil, Buildings and Environmental Engineering
[2]University of Rome "Tor Vergata", Rome, Italy
Department of Civil Engineering and Computer Science Engineering
[*]Corresponding author: e-mail: paolo.viotti@uniroma1.it,
gavasci@ing.uniroma2.it

ABSTRACT

This paper documents the causes of the scaling of stripping towers used for the treatment of groundwater polluted by the leachate from an old municipal solid waste (MSW) landfill in northern Italy. The effects of the scaling on the stripping performance are also reported. The whole process consists of a coagulation-flocculation pre-treatment at pH > 11, followed by an ammonia stripping stage, after heating the water to 38°C in order to improve removal efficiency. The stripped ammonia is recovered by absorption with sulfuric acid, producing a 30% solution of ammonium sulfate (reused as a base fertilizer). The effluent air stream is recirculated to the stripping towers (closed loop systems) in order to avoid an excessive temperature drop inside the packings, mainly in winter, with consequent loss of efficiency and risk of icing. The progressive scaling of the packing has resulted in a loss of ammonia removal efficiency from an initial value of 98% (clean packing) down to 80% after six months of continuous operation, necessitating a chemical cleaning. Optimum conditions for design and operation of the stripping process are also documented.

Keywords: ammonia stripping, aquifer reclamation, landfill leachate, packing.

Incrustação das torres de arraste de amônia no tratamento de águas subterrâneas poluídas pelo chorume de aterro de resíduos sólidos urbanos: estudo das causas da incrustação e seus efeitos na eficiência de extração

RESUMO

O artigo relata as causas de incrustação nos materiais de enchimento das torres de arraste no tratamento de águas subterrâneas poluídas pelo chorume de um antigo aterro de resíduos sólidos urbanos no norte da Itália. Também relata os efeitos da incrustação sobre a eficiência de extração de amoníaco. O processo de tratamento é constituído numa primeira etapa de coagulação-floculação a pH > 11 e subsequente remoção da amônia em torres de arraste após

o aquecimento das águas residuais a 38°C para melhorar a eficiência da remoção. A amônia foi recuperada por absorção com o ácido sulfúrico, com a produção de uma solução a 30% de sulfato de amônia reutilizado como fertilizante de base. O fluxo de ar que sai das colunas de absorção é recirculado nas torres de arraste (circuito fechado de recirculação do ar) para evitar quedas excessivas de temperatura no interior das torres, sobretudo no inverno, resultando em perda de eficácia e risco de formação de gelo. A incrustação progressiva do enchimento das torres resultou em uma perda de eficiência de remoção de amoníaco a partir do valor inicial de 98% (enchimento limpo) até 80% depois de seis meses de funcionamento contínuo, necessitando de lavagem química. O artigo também documenta as condições ótimas para o projeto e a operação do processo de extração de amoníaco.

Palavras-chave: extração de amoníaco, incrustação calcária, lixiviados de aterro sanitário, recuperação de aquífero.

1. INTRODUCTION

Scientific literature documents many cases of groundwater pollution due to the leachate generated by landfills of municipal solid waste (MSW) and similar waste (Raboni et al., 2015; Rada et al., 2014b; Regadío et al., 2012; Torretta et al., 2014). The quality of the leachate is mainly characterized by the relevant presence of ammonia, organic compounds and heavy metals. Leachate treatment can be performed with various biological and physical-chemical processes and a combination of different techniques is required due to the complex quality of the wastewater. One of the major problems of such treatments is the removal of the very high concentrations of ammonia which remain rather stable throughout the life of the landfill. As is known, biological processes are widely used in the treatment of wastewaters with medium-low ammonia concentrations. The most typical applications are in sewage treatment (Eramo et al., 1994; Farabegoli et al., 2003; Raboni et al., 2014a; 2013a; 2014b; 2014c; Renou et al., 2008; Sun et al., 2012; Torretta et al., 2013b), but several applications to leachate treatment are known (Torretta et al., 2013a). Great interest is currently directed to biological processes for the treatment of waste air streams contaminated by ammonia and other volatile compounds (Copelli et al., 2012; Rada et al., 2014a; Torretta et al., 2013a).

There are several physical-chemical processes for ammonia removal from leachate, including air stripping, precipitation as magnesium ammonium phosphate (struvite), photochemical and electrochemical processes, ion-exchange, membrane processes, chemical oxidation and adsorption. However, most such treatments are still at an experimental level. A special mention should be made of the stripping process, due to its numerous applications for the removal of ammonia as well as other volatile compounds. In several cases, the stripping process has been considered the optimal solution to achieve a high removal efficiency together with ammonia recovery by a subsequent chemical absorption (Campos et al., 2013; Ferraz et al., 2013; Yilmaz et al., 2010).

MSW landfill leachate is also characterized by a significant presence of hardness. This presence, associated with high alkalinity can easily lead to scaling in the ammonia stripping processes. Scaling results in a reduction of the efficiency of the stripping process, requiring complex washing operations with acidic solutions. This paper specifically studies the scaling phenomenon and its effects on ammonia removal efficiency.

2. MATERIALS AND METHODS

2.1. The treatment plant

Figure 1 shows the simplified diagram of the physical-chemical process for the treatment of polluted groundwater (Raboni et al., 2013b). The plant is composed of two parallel lines.

Highly contaminated groundwater (Q =160 $m^3 h^{-1}$) is first treated by coagulation-flocculation, dosing 41% and 35% solutions of ferric chloride and sodium hydroxide, respectively (pH increase up to pH > 11, converting the ammonium ions into free ammonia in order to aid the subsequent stripping process). The effluent of the coagulation-flocculation step is heated to a temperature of 38°C (by means of the landfill biogas) in order to improve the efficiency of ammonia stripping. This pre-heating was determined by the need to achieve highly efficient ammonia removal in order to comply with the standards for the final discharge into the nearby waterway. The stripping air (flow rate 120,000 $Nm^3 h^{-1}$ for each line) flows through the towers in countercurrent to the water.

The two stripping towers (one tower per line) are made of concrete with an inner lining in polypropylene and have an internal diameter of 5.5 m and a 12 m packing height (Pall rings), divided into two consecutive stages to avoid excessive loads on the rings and to prevent crushing.

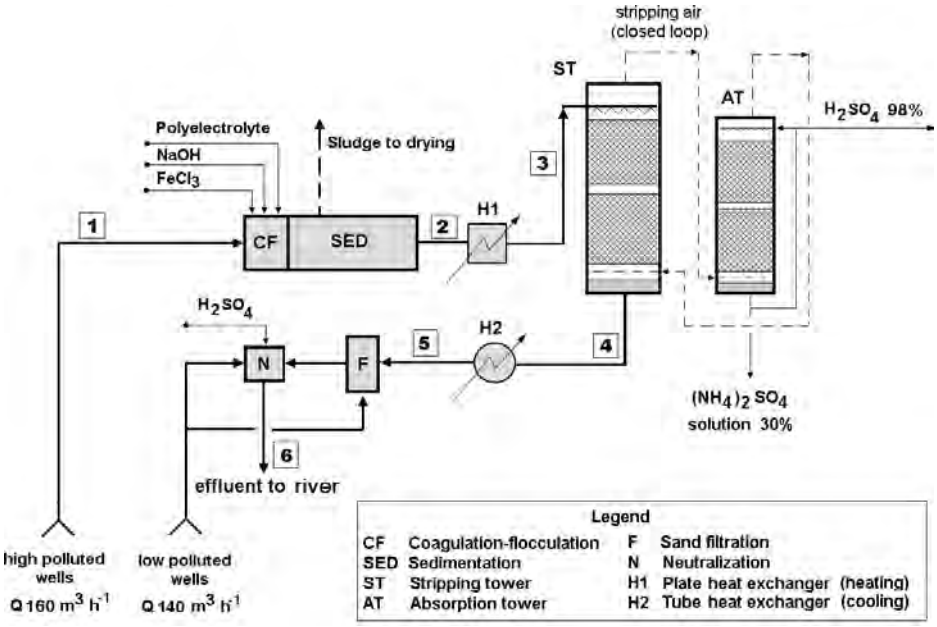


Figure 1. Diagram of the physical-chemical process for the treatment of polluted groundwater.

All of the plant's operating conditions (e.g. water temperature; hydraulic load; stripping air flow rate) and construction features (e.g. packing height; type of packing) were defined by preliminary tests carried out on a small pilot plant.

The outgoing air from the stripping towers, enriched with ammonia, feeds the absorption towers (two towers per line), which are made of polypropylene, with an internal diameter of 3.6 m and a 9 m packing height. A countercurrent recirculating absorbent solution of sulfuric acid is fed to the towers. The bottom flow of the absorption towers consists of a 30% ammonium sulfate solution (approximately 2,500 kg d^{-1} as pure ammonium sulfate), which is reused as base fertilizer. The top air flow is recirculated to the stripping tower (closed circuit between the stripping and the absorption units). The liquid effluent from the stripping towers is cooled (with heat recovery) and then filtered through sand beds prior to the final pH neutralization and discharge to the watercourse. Weakly contaminated groundwater (Q = 140 $m^3 h^{-1}$) is fed through this final stage of filtration and neutralization, giving the added benefit of reducing the consumption of the neutralizing acid.

The average performances of the plant with regards to the main pollution parameters are summarized in Table 1.

Table 1. Summary of the performance of the experimental plant (data reported as mean, *m*, and standard deviation, *sd*, in brackets).

Parameter	Raw groundwater	After coagulation-flocculation	After stripping towers	Final effluent to river
COD [mg L^{-1}]	370.7 (75.5)	180.8 (48.9)	150.5 (43.3)	77.5 (15.3)
NH_3 [mg L^{-1}]	199.0 (101.2)	120.5 (43.5)	20.5 (8.3)	9.2 (3.7)
Cl^- [mg L^{-1}]	155.2 (25.9)	430.3 (52.2)	410.1 (51.8)	210.4 (32.3)
Fe [μg L^{-1}]	350.2 (96.7)	85.8 (18.8)	55.8 (10.2)	17.3 (6.8)
Ni [μg L^{-1}]	93.0 (26.9)	49.6 (15.7)	43.5 (15.1)	32.1 (8.8)
Zn [μg L^{-1}]	25.5 (14.1)	1.3 (8.2)	9.6 (3.7)	5.1 (2.2)

2.2. Research main lines and analytical methods

The research has been focused on two main aspects:

a. Assessment of the extent and the causes of the scaling phenomenon of the two stripping towers. For this purpose, analytical determinations of hardness (total, calcium, and magnesium) and alkalinity (total, phenolphthalein, as well as the share of total hardness in caustic, bicarbonate and carbonate) were carried out at the six sampling points (Figure 1). For each sampling point, pH and temperature were also measured and the Langelier Saturation Index (LSI) and the Ryznar Stability Index (RSI) were calculated as indicators of the precipitation potential of the water (Degrémont, 2007). In a period of six months, 35 samples were collected and analyzed for each point.

b. Checking the effects of the scaling on the performance of the stripping towers. For this purpose, the variation in the efficiency of ammonia removal of a single tower was evaluated over a period of six months, during which the initially clean tower progressively reached the highest level of scaling, just before the chemical cleaning. The same efficiency was also evaluated as a function of the liquid rate and the air/liquid ratio, with both the clean and scaled towers.

Average daily values, standard deviations and minimum-maximum range were obtained and shown in the illustrative graphs of the various analyzed parameters.

Official standard methods for the Examination of Water and Wastewater were adopted for sampling and analysis (Clesceri et al., 1998).

Temperature and pH were measured continuously with fixed probes (± 0.1 accuracy for T and ± 0.05 accuracy for pH).

3. RESULTS AND DISCUSSION

3.1. Extent and causes of scaling

Figure 2 shows the water hardness in the six sampling points of the treatment plant.

First of all, it can be observed that in the raw water the calcium hardness was dominant (81% of the total). In the initial stage of the coagulation-flocculation process a high reduction of the total hardness (90%) was achieved, due to the precipitation at pH > 11.0 of $CaCO_3$ and $Mg(OH)_2$ according to the following reactions (1), (2) and (3):

$$Ca(HCO_3)_2 + 2\,NaOH \rightarrow \mathbf{CaCO_3} + Na_2CO_3 + 2\,H_2O \quad (1)$$

$$Mg(HCO_3)_2 + 4\,NaOH \rightarrow \mathbf{Mg(OH)_2} + 2\,Na_2CO_3 + 2\,H_2O \quad (2)$$

$$MgCl_2 + 2\,NaOH \rightarrow \mathbf{Mg(OH)_2} + 2\,NaCl \quad (3)$$

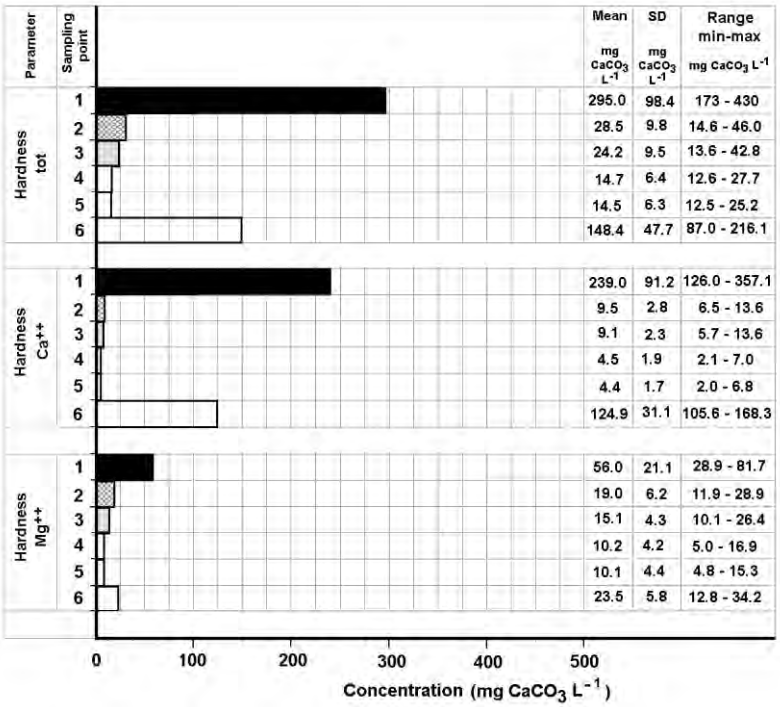


Figure 2. Water hardness, as total, calcium and magnesium, in the six sampling points (data as mean, standard deviation and range min-max).

Despite this drastic hardness reduction a further precipitation, within the plates heat exchanger HE1 and especially over the packing of the stripping towers has been observed. This is due to the heating of the water (to 38°C) and to the high water alkalinity, essentially caustic and carbonate as a consequence of the high water pH (Figure 3).

Indeed, the increase in temperature causes a lowering of the solubility product K_{sp} of precipitates (for $CaCO_3$: $K_{sp} = 3.2933 \cdot 10^{-9}$ mol^2 L^{-2} at 25°C, while $K_{sp} = 2.6708\ 10^{-9}$ mol^2 L^{-2} at 38°C) (Green and Perry, 2007; Lide, 2004), and the high alkalinity favors the achievement of the same K_{sp} level (despite the small concentration of the residual hardness).

In the graph of Figure 2 it can be observed that the precipitation of the residual hardness started in the plate heat exchanger HE1 and was completed inside the stripping towers. However, a further effect of post-precipitation, though much smaller, was also found in the heat exchanger HE2 downstream of the stripping towers and in the subsequent centrifuge pumps feeding the water to the final stage of sand filtration and neutralization. This result was observed despite the lowering of both water temperature to 25.2°C and pH to 10.67 in the output of the stripping towers. Total hardness increased in the final effluent, simply due to the mixing with the weakly contaminated groundwater.

The precipitation of calcium carbonate is governed by the following equilibria (4), (5) and (6):

$$Ca^{2+} + CO_3^{2-} \rightleftarrows CaCO_{3(l)} \rightleftarrows CaCO_{3(s)} \qquad K_{sp} = [Ca^{2+}] \cdot [CO_3^{2-}] \tag{4}$$

$$CO_3^{2-} + H^+ \rightleftarrows HCO_3^- \qquad K_{a2} = \frac{[CO_3^{2-}] \cdot [H^+]}{[HCO_3^-]} \tag{5}$$

$$HCO_3^- + H^+ \rightleftarrows H_2CO_3 \qquad K_{a1} = \frac{[HCO_3^-] \cdot [H^+]}{[H_2CO_3]} \tag{6}$$

where:

K_{a1} and K_{a2} are the equilibrium constants.

Combining the three equations, the following correlation between the solubility of Ca^{2+} and the hydrogen ion concentration (and consequently the water pH) is obtained (7):

$$[Ca^{2+}]^2 = K_{sp} \cdot \left(1 + \frac{[H^+]}{K_{a2}} + \frac{[H^+]^2}{K_{a2} \cdot K_{a1}}\right) \quad (7)$$

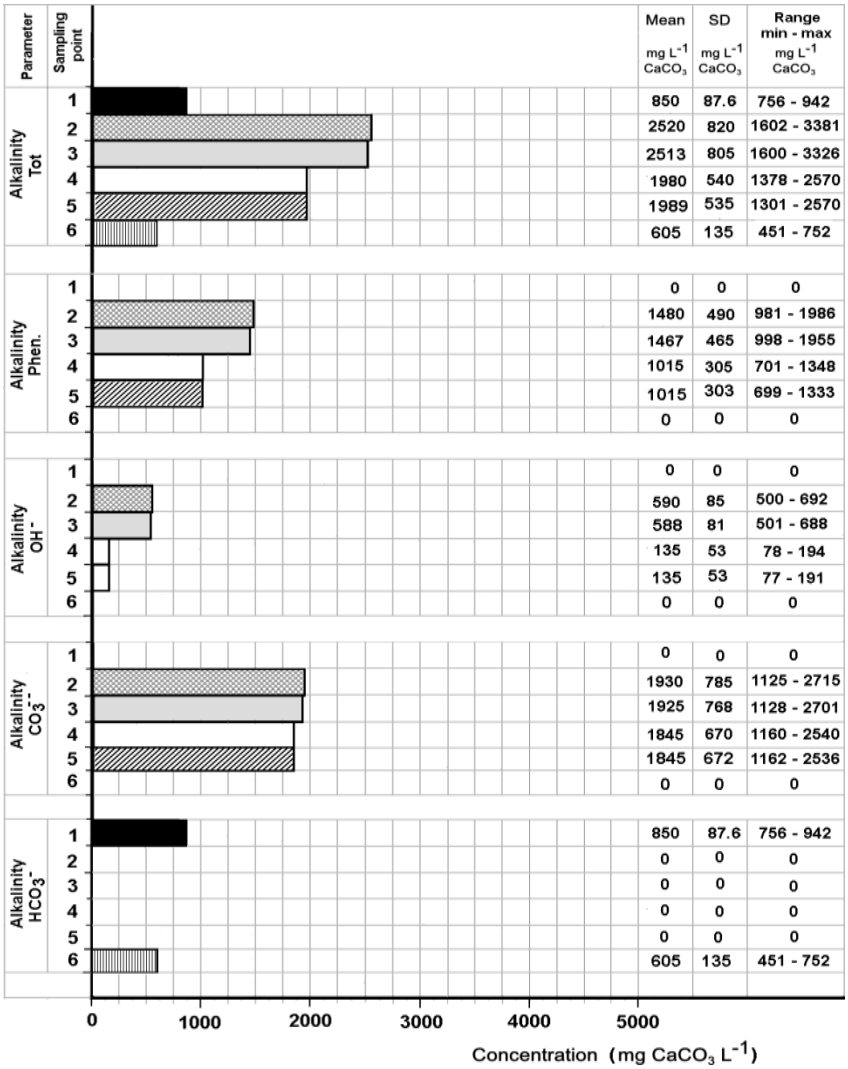


Figure 3. Alkalinity values (total, phenolphtaleine, caustic, carbonate, bicarbonate) at the six sampling points (data as mean, standard deviation and range min-max).

The level of scaling reached in the plates heat exchanger HE1 has imposed periodic chemical washings with hydrochloric acid solutions. The same kind of washing was necessary for the removal of the even heavier scaling of the packing of the stripping towers (periodicity of chemical washing of about six months).This scaling has mostly affected the upper area of the packing because of three factors: higher concentrations of hardness and alkalinity in the water at the top of the stripping tower; higher temperature (38°C, compared with the outlet, 25.2°C); higher pH (11.3, compared with the outlet, 10.67).

The variation of the temperature profile along the stripping tower is determined by the cooling induced by the stripping air coming from the absorption tower (closed-loop recirculation of the air). This air has an acidic character and therefore influences the vertical pH profile along the tower. The trend of pH and temperature in the six sampling points of the plant is shown in the graph of Figure 4.

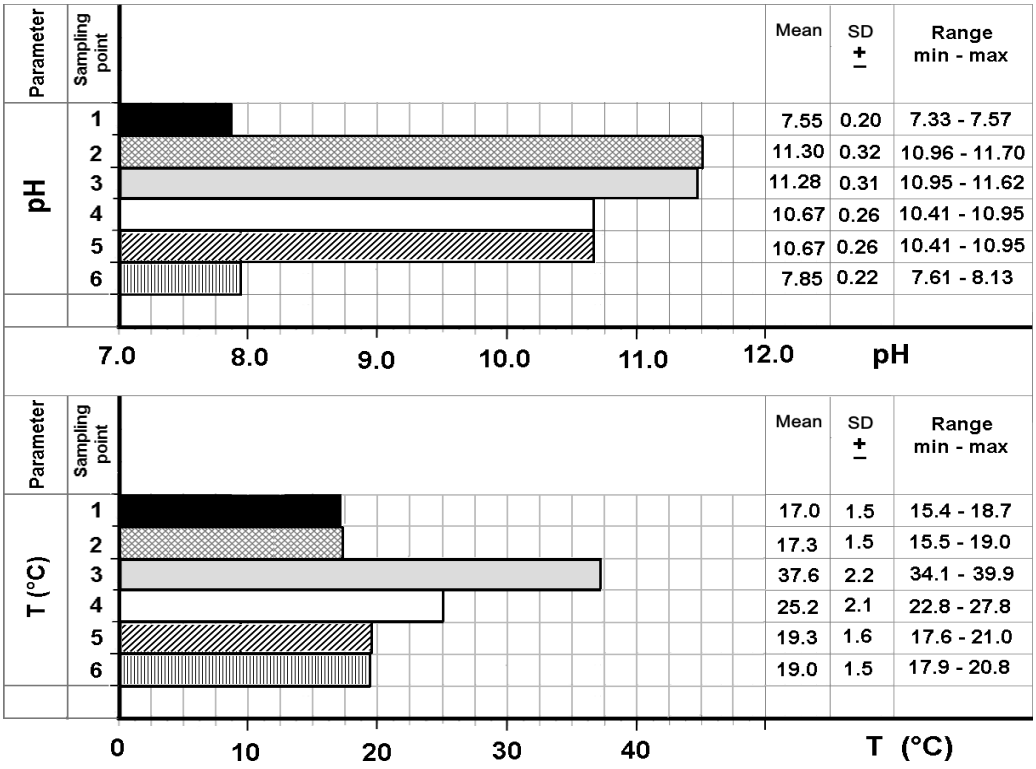


Figure 4. pH and temperature at the six sampling points (data as mean, standard deviation and range min-max).

The progressive scaling of the packing resulted in an increase of the weight of the single Pall rings up to seven fold the original weight (clean Pall rings) and in a relevant reduction of the interfacial surface area (over 40%).

In order to assess the potential scaling of the water, the LSI and the RSI were calculated for the six sampling points (Figure 5).

The LSI, traditionally used for this type of evaluation, is represented by the following expression (8):

$$LSI = pH - pH_s = pH - \left[\left(pK_{a2} - pK_{sp} \right) + pCa^{2+} + pAlk \right] \quad (8)$$

where:

pH is the real pH of the water and

pH_s is the saturation pH.

$LSI < 0$ indicates aggressive water, while $LSI > 0$ indicates a scaling character of the water.

As pH_s contains a dependence from both the salinity of the water and temperature (dependence in the constants K_{a2} and K_{sp}) the LSI was easier calculated by using the Langelier-Hoover abacus (Degrémont, 2007).

The RSI, which has always positive values, is defined by the following expression (9):

$$RSI = 2 \cdot pH_s - pH \quad (9)$$

Although less used due to its empirical character, the *RSI* has the advantage of being well correlated with the water's tendency to form scale or to be aggressive, as follows:

RSI = 4-5 - high scaling

RSI = 5-6 - scaling

RSI = 6-7 - weak scaling

RSI = 7-8 - aggressive

RSI = 8-9 - very aggressive

RSI > 9 - strongly aggressive

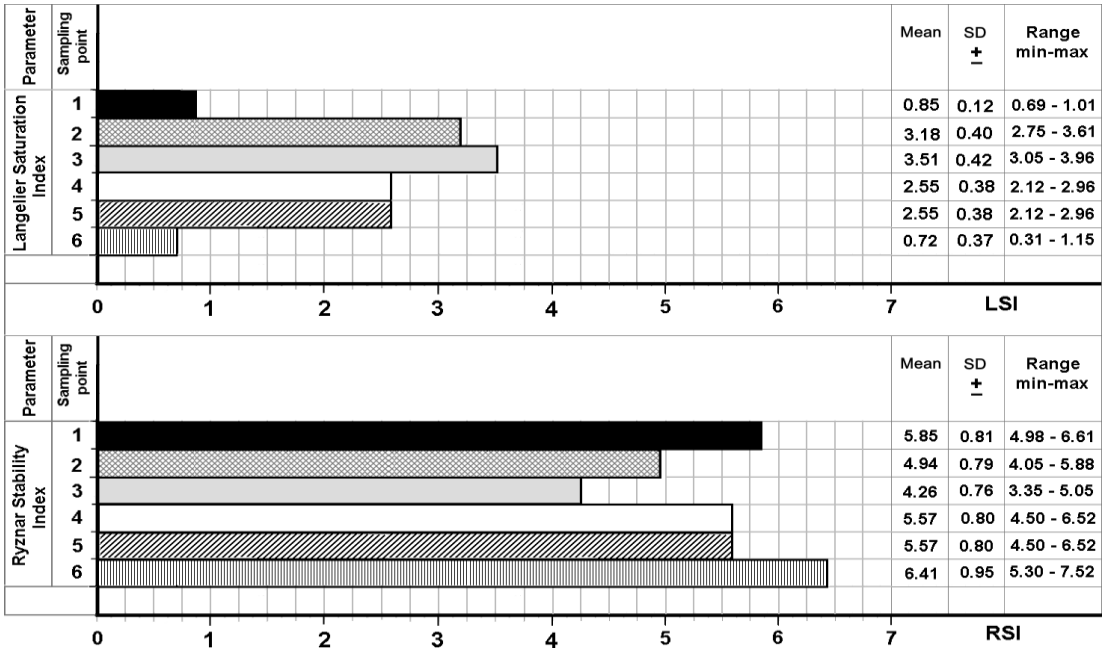


Figure 5. Values of the Langelier Saturation Index and Ryznar Stability Index calculated for the six sampling points (data as mean, standard deviation and range min-max).

The values calculated for both these indices prove the "*high scaling"* potential of the water fed into the stripping tower (*LSI* = 3.51 and *RSI* = 4.26, as mean) and only "*scaling"* for the outlet water (*LSI* = 2.55 and *RSI* = 5.57, as mean), confirming the highlighted effects of scaling along the plant. Only the final effluent downstream of the neutralization regains values of the indexes close to equilibrium (*LSI* = 0.72 and *RSI* = 6.41, as mean).

3.2. Effects of the scaling on the stripping performance

Figure 6 shows the evolution of ammonia removal efficiency of the stripping towers during six months of continuous operation with a liquid rate of 2.1 $m^3 h^{-1} m^{-2}$ and an air/water ratio of 2,400 $Nm^3 m^{-3}$.

The efficiency undergoes a progressive reduction from the initial value of 98% (clean packing) down to the value of 80%, at which the tower has been subjected to chemical cleaning to remove the scaling. The curve has an increasing gradient due to the fact that the progressive scaling determines not only a reduction of the interfacial surface area of packing, but also determines an increase of the head losses with consequent gradual reduction of the air flow, and then the air /liquid ratio.

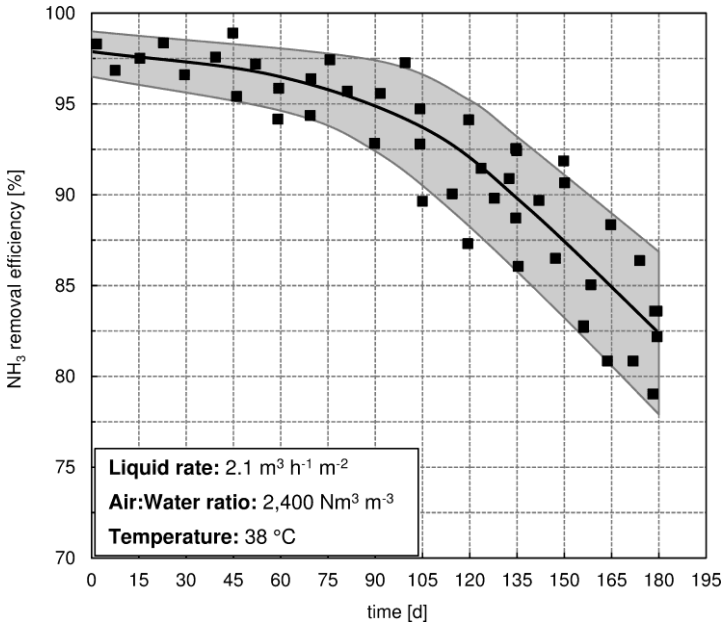


Figure 6. Variation of the ammonia removal efficiency during six months of continuous operation, showing the effect of the progressive scaling (mean value and 95% interval of confidence).

Figure 7 shows the efficiency of ammonia stripping as a function of the liquid rate, as regards the clean towers (at 38°C and 32°C) and the towers at the highest level of scaling (at 38°C).

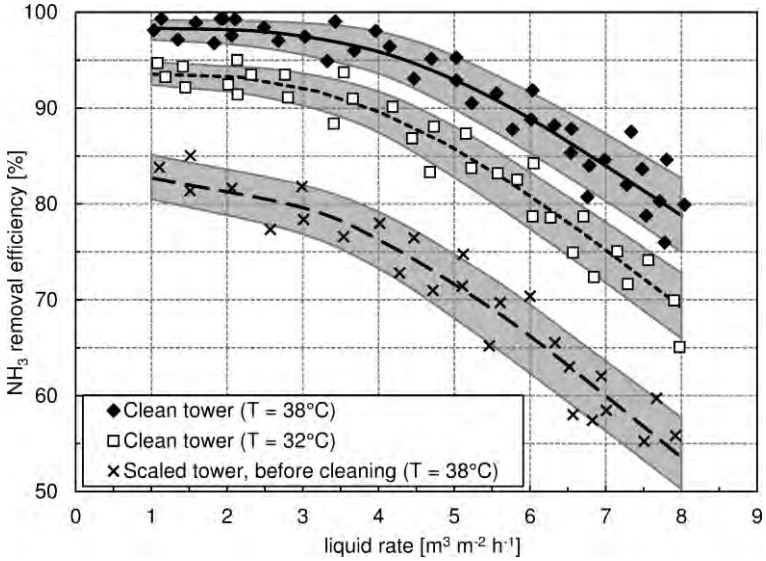


Figure 7. Ammonia removal efficiency as a function of the liquid rate in clean stripping tower (at 38°C and 32°C) and in stripping tower at the highest level of scaling (38°C).

The comparison of the curves allows an immediate assessment of the impact of the temperature and scaling on the ammonia removal efficiency.

Figure 8 shows the same efficiency as a function of the air/liquid ratio, always with reference to clean towers and towers at the highest level of scaling.

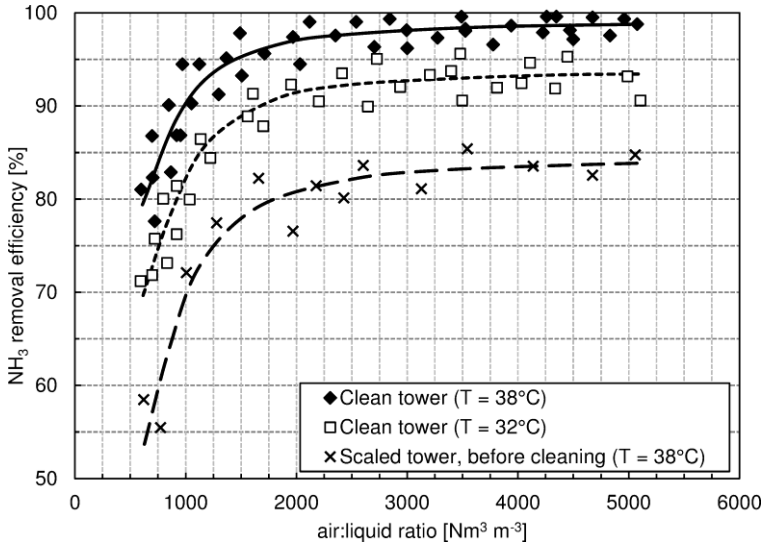


Figure 8. Ammonia removal efficiency as a function of the air/liquid ratio in clean stripping tower (at 38°C and 32°C) and in stripping tower at the highest level of scaling (38°C).

The observation of the curves in Figures 7 and 8 highlights the following points:

– for the achievement of high ammonia removal efficiencies (higher than 95%) it is necessary to operate with liquid rates below 4.5 $m^3 m^{-2} h^{-1}$ and with air/liquid ratios over 1,500 $Nm^3 m^{-3}$ (at 38°C);

– due to the problem of scaling, a highly efficient stripping continuous process is achievable only with two or more parallel stripping towers in order to cope with the progressive loss of efficiency of the scaled towers and the off-service periods for the chemical washing.

4. CONCLUSIONS

The physical-chemical process studied, consisting of coagulation-flocculation at pH > 11 followed by the water heating at 38°C and ammonia stripping (with subsequent recovery of ammonia by absorption with a sulfuric acid solution) showed severe scaling issues (mainly limestone) over the stripping towers packing, with an increase in weight of the single components (Pall rings) up to seven times the original weight. The scaling has mostly affected the upper zone of the tower because of three factors: higher concentrations of hardness and alkalinity in the water at the top of the stripping tower; inlet water temperature higher than the outlet one (38°C respect to 25.2°C); and inlet water pH higher than the outlet one (11.28 respect to 10.67). The temperature profile along the tower was determined by the cooling action of the stripping air coming from the ammonia absorption towers (closed-loop air recirculation), while pH profile was influenced by the acid character of the air recirculated to the stripping towers.

The scaling effects were well highlighted by the Langelier and Ryznar saturation indexes.

The progressive scaling produced an 18% loss in ammonia removal efficiency (from 98% to 80%) caused by the reduction of both the packing interfacial surface (up to 40%) and the air/water ratio (due to the increase in head losses). As a consequence of the scale build-up, a periodic (every six months) chemical washing of the stripping towers with a 30% hydrochloric acid solution was carried out.

The results of this study demonstrate the real possibility of achieving high ammonia removal efficiencies (higher than 95%) operating the stripping towers at 38°C with liquid

rates below 4.5 $m^3 m^{-2} h^{-1}$ and air/water ratios above 1,500 $Nm^3 m^{-3}$. However, a highly efficient continuous process is achievable only with two or more parallel stripping towers in order to cope with the progressive loss of efficiency (due to scale build-up) and the off-service periods for chemical washing.

5. REFERENCES

CAMPOS, J. C.; MOURA, D.; COSTA, A. P.; YOKOYAMA, L; ARAUJO, F. V. D. F; CAMMAROTA, M. C. Evaluation of pH, alkalinity and temperature during air stripping process for ammonia removal from landfill leachate. **Journal of Environmental Science and Health - Part A Toxic/Hazardous Substances and Environmental Engineering**, v. 48, n.9, p. 1105-1113, 2013. http://dx.doi.org/10.1080/10934529.2013.774658

CLESCERI, L. S.; GREENBERG, A. E.; EATON, A. D. **Standard methods for the examination of water and wastewater.** 20th ed. Washington DC: APHA, 1998.

COPELLI, S.; TORRETTA, V.; RABONI, M.; VIOTTI, P.; LUCIANO, A.; MANCINI, G. Improving biotreatment efficiency of hot waste air streams: Experimental upgrade of a full plant. **Chemical Engineering Transactions**, v. 30, p. 49-54, 2012. http://dx.doi.org/10.3303/CET1230009

DEGRÉMONT. **Water treatment handbook**. 7th ed. Degrémont, 2007.

ERAMO, B.; GAVASCI, R.; MISITI, A.; VIOTTI, P. Validation of a multisubstrate mathematical model for the simulation of the denitrification process in fluidized bed biofilm reactors. **Water Science and Technology**, v. 29, n. 10-11, p. 401-408, 1994.

FARABEGOLI, G.; GAVASCI, R.; LOMBARDI, F.; ROMANI, F. Denitrification in tertiary filtration: Application of an up-flow filter. **Journal of Environmental Science and Health - Part A Toxic/Hazardous Substances and Environmental Engineering**, v. 38, n. 10, p. 2169-2177, 2003. http://dx.doi.org/10.1081/ESE-120023349

FERRAZ, F. M.; POVINELLI, J.; VIEIRA, E. M. Ammonia removal from landfill leachate by air stripping and absorption. **Environmental Technology**, v. 34, n. 15, p. 2317-2326, 2013. http://dx.doi.org/10.1080/09593330.2013.767283

GREEN, D.; PERRY, R. **Perry's chemical engineers' handbook**. 8th ed. New York: McGraw-Hill Education, 2007.

LIDE, D. R. **CRC handbook of chemistry and physics.** 85th ed. Boca Raton: CRC Press; Taylor & Francis, 2004.

RABONI, M.; GAVASCI, R.; URBINI, G. UASB followed by sub-surface horizontal flow phytodepuration for the treatment of the sewage generated by a small rural community. **Sustainability**, v. 6, n. 10, p. 6998-7012, 2014a. http://dx.doi.org/10.3390/su6106998

RABONI, M.; TORRETTA, V.; URBINI, G. Influence of strong diurnal variations in sewage quality on the performance of biological denitrification in small community wastewater treatment plants (WWTPs). **Sustainability**, v. 5, n. 9, p. 3679-3689, 2013a. http://dx.doi.org/10.3390/su5093679

RABONI, M.; TORRETTA, V.; URBINI, G.; VIOTTI, P. Automotive shredder residue: a survey of the hazardous organic micro-pollutants spectrum in landfill biogas. **Waste Management and Research**, v. 33, n. 1, p. 48-54, 2015. http://dx.doi.org/10.1177/0734242X14559300

RABONI, M.; TORRETTA, V.; VIOTTI, P.; URBINI, G. Experimental plant for the physical-chemical treatment of groundwater polluted by municipal solid waste (MSW) leachate, with ammonia recovery. **Revista Ambiente & Agua**, v. 8, n. 3, p. 22-32, 2013b. http://dx.doi.org/10.4136/ambi-agua.1250

RABONI, M.; TORRETTA, V.; VIOTTI, P.; URBINI, G. Calculating specific denitrification rates in pre-denitrification by assessing the influence of dissolved oxygen, sludge loading and mixed-liquor recycle. **Environmental Technology**, v. 35, n. 20, p. 2582-2588, 2014b. http://dx.doi.org10.1080/09593330.2014.913690

RABONI, M.; TORRETTA, V.; VIOTTI, P.; URBINI, G. Pilot experimentation with complete mixing anoxic reactors to improve sewage denitrification in treatment plants in small communities. **Sustainability**, v. 6, n. 1, p. 112-122, 2014c. http://dx.doi.org/10.3390/su6010112

RADA, E. C.; RABONI, M.; TORRETTA, V.; COPELLI, S.; RAGAZZI, M., CARUSON, P. Removal of benzene from oil refinery wastewater treatment plant exchausted gases with a multi-stage biofiltration pilot plant. **Revista de Chimie**, v. 65, n. 1, p. 68-70, 2014a.

RADA, E.C.; RAGAZZI, M.; IONESCU, G.; MERLER, G.; MOEDINGER, F.; RABONI, M. Municipal solid waste treatment by integrated solutions: energy and environmental balances. **Energy Procedia**, v. 50, p.1037-1044, 2014b. http://dx.doi.org/10.1016/j.egypro.2014.06.123

REGADÍO, M.; RUIZ, A. I.; DE SOTO, I. S.; RODRIGUEZ RASTRERO, M.; SÁNCHEZ, N.; GISMERA, M. J. Pollution profiles and physicochemical parameters in old uncontrolled landfills. **Waste Management**, v. 32, n. 3, p. 482-497, 2012. http://dx.doi.org/10.1016/j.wasman.2011.11.008

RENOU, S.; GIVAUDAN, J. G.; POULAIN, S.; DIRASSOUYAN, F.; MOULIN, P. Landfill leachate treatment: review and opportunity. **Journal of Hazardous Materials**, v. 150, n. 3, p. 468-493, 2008. http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.09.077

SUN, G.; ZHU, Y.; SAEED, T.; ZHANG, G.; LU, X. Nitrogen removal and microbial community profiles in six wetland columns receiving high ammonia load. **Chemical Engineering Journal**, v. 203, p. 326-332, 2012. http://dx.doi.org/ 10.1016/j.cej.2012.07.052

TORRETTA, V.; IONESCU, G.; RABONI, M.; MERLER, G. The mass and energy balance of an integrated solution for municipal solid waste treatment. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON WASTE MANAGEMENT AND THE ENVIRONMENT, 7., 12-14 May 2014, Ancona, Italy. **WIT Transactions on Ecology and the Environment**, v. 180, p. 151-161, 2014a. http://dx.doi.org/10.2495/WM140131

TORRETTA, V.; RABONI, M.; COPELLI, S.; CARUSON, P. Application of multi-stage biofilter pilot plants to remove odor and VOCs from industrial activities air emissions. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON ENERGY AND SUSTAINABILITY, 4., 19-21 Jun 2013, Bucharest, Romania. **WIT Transactions on Ecology and the Environment**, v. 176, p. 225-233, 2013a. http://dx.doi.org/102495/ESUS130191

TORRETTA, V.; URBINI, G.; RABONI, M.; COPELLI, S.; VIOTTI, P.; LUCIANO, A. Effect of powdered activated carbon to reduce fouling in membrane bioreactors: a sustainable solution. Case study. **Sustainability**, v. 5, n. 4, p. 1501-1509, 2013b. http://dx.doi.org/10.3390/su5041501

YILMAZ, T.; AYGÜN, A.; BERKTAY, A.; NAS, B. Removal of COD and colour from young municipal landfill leachate by Fenton process. **Environmental Technology**, v. 31, n. 14, p. 1635-1640, 2010. http://dx.doi.org/10.1080/09593330.2010.494692

Ambiente & Água - An Interdisciplinary Journal of Applied Science
ISSN 1980-993X – doi:10.4136/1980-993X
www.ambi-agua.net
E-mail: ambi.agua@gmail.com

Characterization of automotive shredder residues before and five years after landfill disposal

doi: 10.4136/ambi-agua.1570

Received: 28 Nov. 2014; Accepted: 06 Mar. 2015

Lucian Ionel Cioca[1*]; Larisa Ivascu[2]

[1]"Lucian Blaga" University of Sibiu (LBUS), Sibiu, Romania
Department of Industrial Engineering and Management
[2]Politehnica University of Timisoara (PUT), Timisoara, Romania
Department of Management
[*]Corresponding author: e-mail: lucian.cioca@ulbsibiu.ro, larisa.ivascu@upt.ro

ABSTRACT

The paper illustrates the results of an extensive analytical characterization study of automotive shredder residues (ASR), also known as "fluff". The analyses concerned material fractions and their content, with special reference to heavy metals (e.g. Cd, Cr, Hg, Pb, Cu) and arsenic. Elution tests on the original materials were also conducted. Moreover, chemical concentrations of ASR samples after about five years' landfill residence was assessed, in order to verify possible changes resulting from both in-situ leaching and organic matter degradation phenomena. Results show that lead seems to be the most critical element in view of possible ASR acceptance in non-hazardous waste landfills because of its high concentration in raw waste and, especially, of its proven leachability characteristics.

Keywords: automotive shredder residue, elution test, fluff, heavy metal, landfill, leachate.

Caracterização dos resíduos sólidos de automóveis desmantelados antes e depois da disposição em aterro sanitário

RESUMO

O artigo ilustra os resultados de um amplo estudo de caracterização analítica dos resíduos sólidos de automóveis desmantelados, também conhecido como "fluff". As análises foram focadas sobre a composição do resíduo e o conteúdo químico das frações individuais, com especial referência aos metais pesados (Cd, Cr, Hg, Pb, Cu) e arsênico. Também foram realizados testes de eluição sobre os resíduos e frações. Além disso, foi avaliada a composição química de amostras dos resíduos após cerca de cinco anos de permanência no aterro sanitário, para se verificar o nível de alterações devido à lixiviação in-situ e aos fenômenos de degradação da matéria orgânica. Os resultados mostram que o chumbo parece ser o elemento mais crítico, tendo em vista a possível aceitação deste tipo de resíduo sólido em aterros

sanitários licenciados como resíduos não perigosos, por causa de sua alta concentração nos resíduos brutos e, principalmente, por suas características comprovadas de lixiviação.

Palavras-chave: aterros sanitários, chorume, fluff, resíduos de automóveis, metais pesados, teste de eluição.

1. INTRODUCTION

The end-of life vehicles' (ELVs) treatment process involves a preliminary manual separation of potentially dangerous materials (e.g., batteries, fuel, lubricating oils, tires) followed by shredding and mechanical recovery of recyclable materials, e.g., iron, other metals, plastics (Panaitescu et al., 2008; Cioca et al., 2010). What remains after this step, usually termed “Automotive Shredder Residue (ASR),” "auto fluff', or simply "fluff', amounts to about 25% of the weight of the original vehicle, and it is generally landfilled, although some thermal processes are applied (Vermeulen et al., 2011; Mancini et al., 2014). Landfilling of ASR, and of solid waste in general (Rada et al., 2010) entails significant environmental and health issues mainly due to leachate and biogas production. The main pollutants of leachate are organic compounds, ammonia, and heavy metals. Several combinations of biological processes for ammonia and BOD removal (Farabegoli et al.; 2003; Chiavola et al.; 2010; Raboni et al.; 2013; 2014a; 2014b) with physical-chemical processes for COD, heavy metals and the same ammonia (Raboni et al.; 2013) are generally used for leachate treatment. The biogas produced by ASR landfills is a rather small fraction of the total production of biogas, which in Europe amounts to approximately 10 Mtoe y^{-1} (Raboni and Urbini, 2014). However, it is characterized by the presence of hazardous organic compounds classified as PAHs and VOCs (Panaitescu et al.; 2008; Raboni et al.; 2015) which are present in the atmosphere of many cities (Ravindra et al., 2013; Torretta et al., 2013b). Due to its high toxicity, many efforts are directed towards the removal of these compounds from waste air streams and in particular biological processes seem very promising (Copelli et al., 2012; Rada et al., 2014a; Torretta et al., 2013a; Ivascu and Cioca, 2014).

There is ongoing debate on the hazardousness of ASR, so that in some cases they are disposed of in landfill for hazardous wastes, while in other cases are disposed of in the same landfill as MSW (Rada et al., 2014b; Torretta et al., 2014). This issue is influenced by available ASR recovery technologies and, more recently, also by changes in vehicles' design, which is more and more oriented toward high material recovery efficiency for ELVs, and alternative engines or fuels (Torres et al., 2013) with the aim of minimizing environmental impact. Such trends are also influenced by European legislation (Directive EC/2000/53 on end-of life vehicles), which promotes suitable vehicle designs in order to facilitate component recovery and recycling. The same Directive foresees that, by January 2015, recovery and recycling targets shall rise to 95% and 85%, respectively, in order to reduce the role of landfilling.

Literature reports several references concerning ASR chemical-physical characterization, but no results have been found regarding their release of heavy metals after a few years of landfilling.

This paper shows the results obtained by an extensive analytical characterization of ASR samples produced by different Romanian car dismantling companies. Material composition as well as chemicals contents (e.g. heavy metals, arsenic) of both ASR and leachate obtained by standard leachability tests were measured. Moreover, analyses of ASR samples after about five years of landfill residence were carried out, in order to assess changes in their chemical composition after the occurrence of rainwater leaching and organic degradation processes. Such information can also be useful to understand the environmental impact of this type of

waste in a landfill, and to assess the feasibility of landfill mining practices for the recovery of components to be reintroduced in the recycling market. The paper considers the characterization of this waste after a long period spent in the landfill.

2. MATERIALS AND METHODS

ASR generated at several car dismantling companies, located in an industrial area of central Romania, was first collected and mixed; numerous samples were then collected using the quartering method.

Seventy ASR samples were subjected to batch leaching tests using de-ionized water as extractant: the liquid-to-solid ratio was 10 L kg^{-1} total solids (TS). Eluates and washed materials were analyzed in order to evaluate the concentrations of heavy metals (Cd, Cr, Hg, Pb, Cu) of interests, in addition to As.

For the characterization of waste, 70 further samples of raw ASR were separated into 7 classes such as: rubber; plastics; paddings; fabrics; metals; others (e.g. paper, rope, wood, leather); fines (residues smaller than 20 mm). These samples were submitted to the same tests described for the ASR samples (heavy metals as well arsenic detection in waste and eluate).

Finally, 48 core samples of waste were obtained from 15 boreholes in landfills exclusively dedicated to ASR disposal coming from the very same car dismantling companies, where this waste had been disposed for more than five years. Drilling was performed using the cable-tool percussion technique without circulating fluids in order to obtain chemically undisturbed samples. Sampling depths, ranging from 10 to 25 m (maximum landfill depth: 30 m), corresponded to the estimated position of ASR that was landfilled approximately 6 years before. Afterwards, representative waste samples were taken from the collected core samples to determine their Cd, Cr, Hg, Pb, Cu and As content.

Analyses of wastes were made according to standard methods (USEPA, 2014). Analyses of water were made according to Official standard methods for the Examination of Water and Wastewater (APHA et al., 2012).

Statistical analysis of the results was performed in order to estimate mean *(m)*, standard deviation *(s)* and coefficient of variation *(CV = s/m)*.

3. RESULTS AND DISCUSSION

3.1. ASR composition

The average composition of analyzed ASR (Figure 1) shows a preponderance of the "fines" fraction, 40.1% in weight (average value), as found elsewhere in literature, 34-66% (Cossu et al., 2012). The second most common component is rubber (average value: 19.6% wt), followed by plastics (average value: 13.1% wt). Proportions of metals are very low (average value: 5.1% wt), a fact indicating good separation efficiency of the dismantling process. Such results depend on the degree of shredding and on the material recovery efficiency of the various car dismantling companies.

Moreover, ASR composition shows generally a huge variability: coefficients of variation are greater than 0.50 for all the fractions, except for rubber and metals.

3.2. Chemicals content of ASR and eluates

3.2.1. Raw waste analysis

The chemical analysis of raw ASR (Figure 2a) shows a significant presence in all samples of lead (5,805 mg kg_{TS}^{-1}), copper (2,290 mg kg_{TS}^{-1}) and chromium (278 mg kg_{TS}^{-1}). In a few samples, arsenic and mercury were also found: their concentration was low but quite

variable (*CV* was equal to 1.36 and 1.82, respectively). Leachability test results (Figure 2b) emphasize strong leaching of cadmium (about 5% on average of the total amount found in the raw ASR) even in the face of the small number of positive tests (20%). Also, lead and chromium showed leaching potential (1.25 and 0.82%, respectively of the total amount found in the raw ASR) in all samples, while arsenic and mercury concentrations were always below the detection limits.

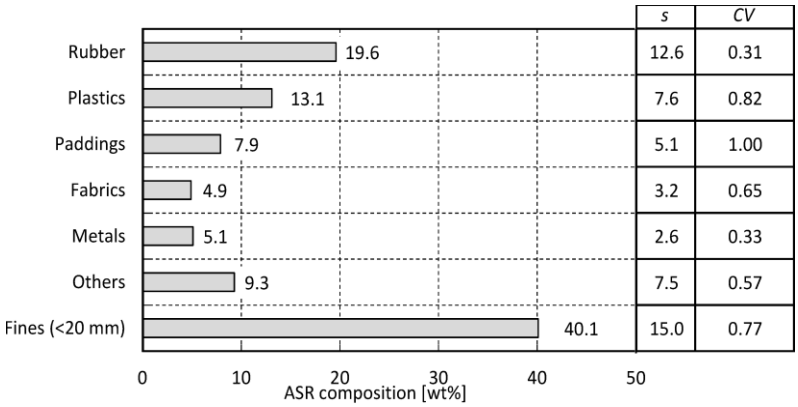


Figure 1. Composition of raw ASR (bars represents the average value, while *s* and *CV* are the standard deviation and the coefficient of variation, respectively).

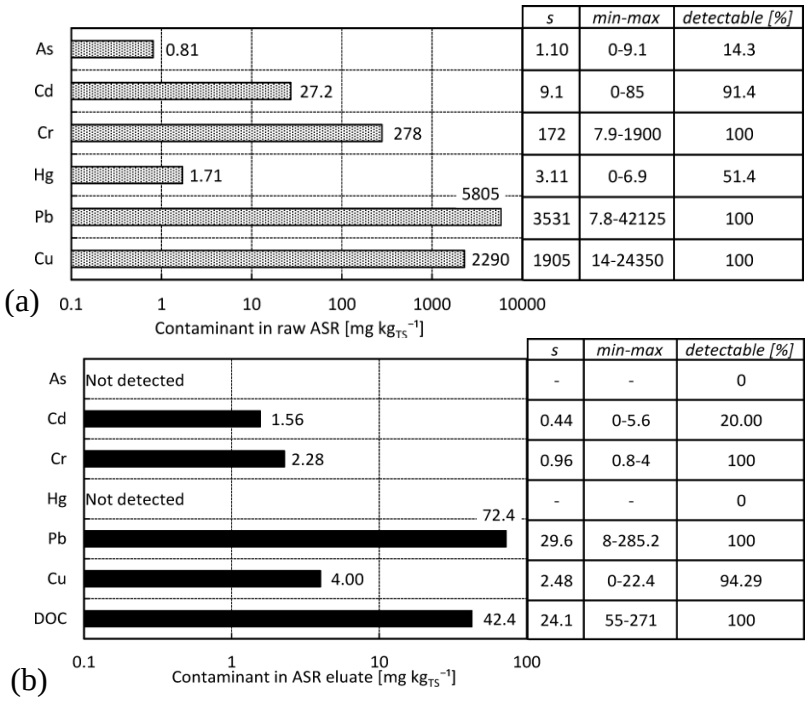


Figure 2. Chemical content in the raw ASR samples (a) and respective eluates (b). Bars represent the average value, while the tables report: standard deviation (s); range (*min-max*); percentage of samples with concentrations above the instrument detection limit *(% detectable*).

3.2.2. Single materials analysis

Figures 3, 4 and 5 represent the results found of the single materials composing the raw ASR and their respective eluates.

Chemical analysis of individual material fractions shows that the "fines" fraction is the major carrier of some contaminants (Figure 5).

As seen for the whole raw ASR (Figure 2a), lead has the highest concentration in every ASR fraction (range: 881-7,120 mg kg_{TS}^{-1}) except for metals, of which copper is the highest one. The presence of lead can be explained by the presence of battery fragments or electrolytes, lead-based pigments, weldings, bearings, stabilizers for plastics and rubber. The high concentration of copper in the metallic fraction is most likely due to cable residuals, which were found in the waste.

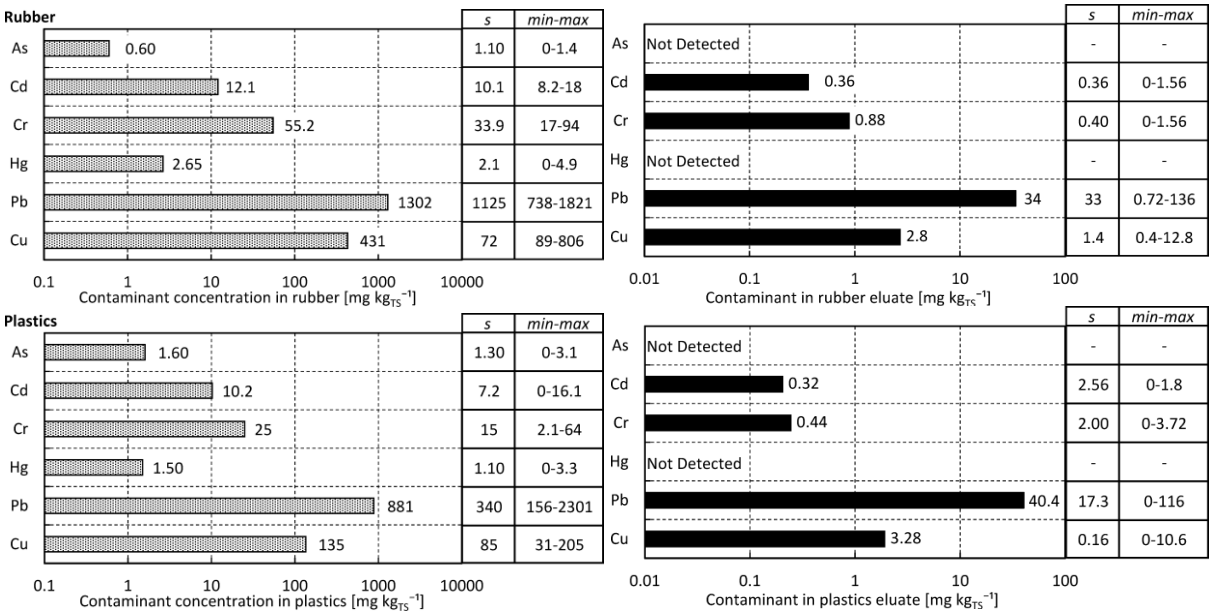


Figure 3. Contaminants concentration in rubber and plastics (left) including the respective eluates (right).

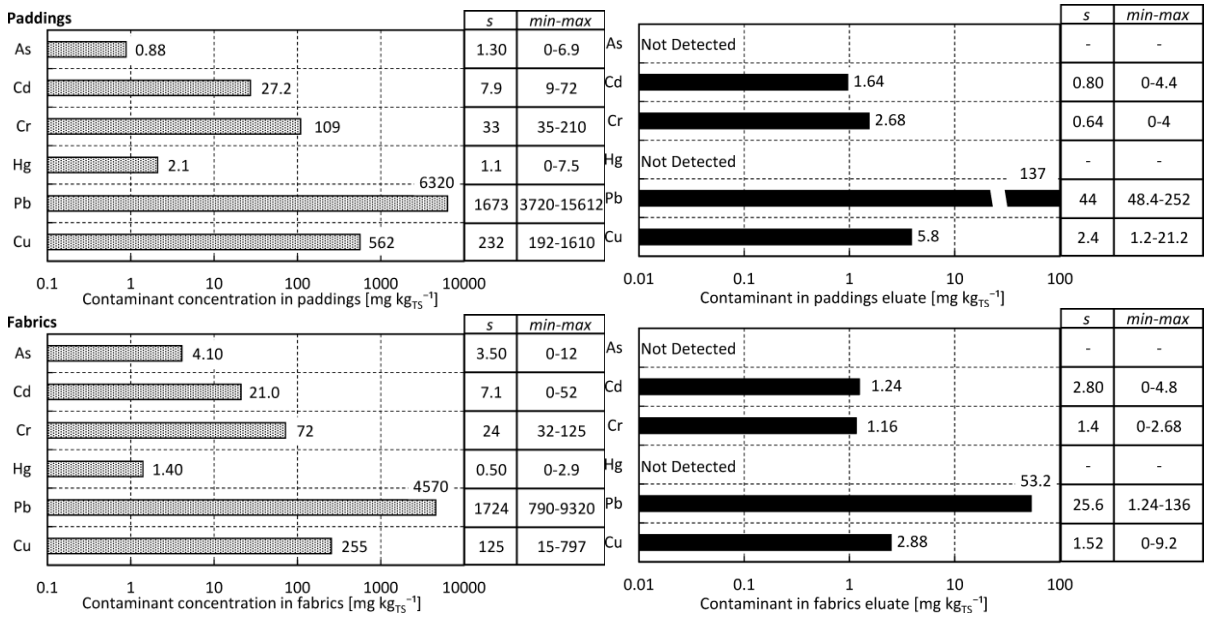


Figure 4. Contaminants concentration in paddings and fabrics (left) including the respective eluates (right).

Concerning the eluates, lead is the most mobile pollutant, especially in paddings (Figure 4), followed by copper. Arsenic and mercury were not detected in the ASR eluate

fractions. The widespread presence of such heavy metals in all fractions is likely to be determined by the "fines" and the contaminated fluids' (e.g. battery electrolytes) dispersion into the ASR. This outcome validates the treatment solution proposed by some authors, which consists of ASR washing prior to landfilling (Cossu et al., 2012).

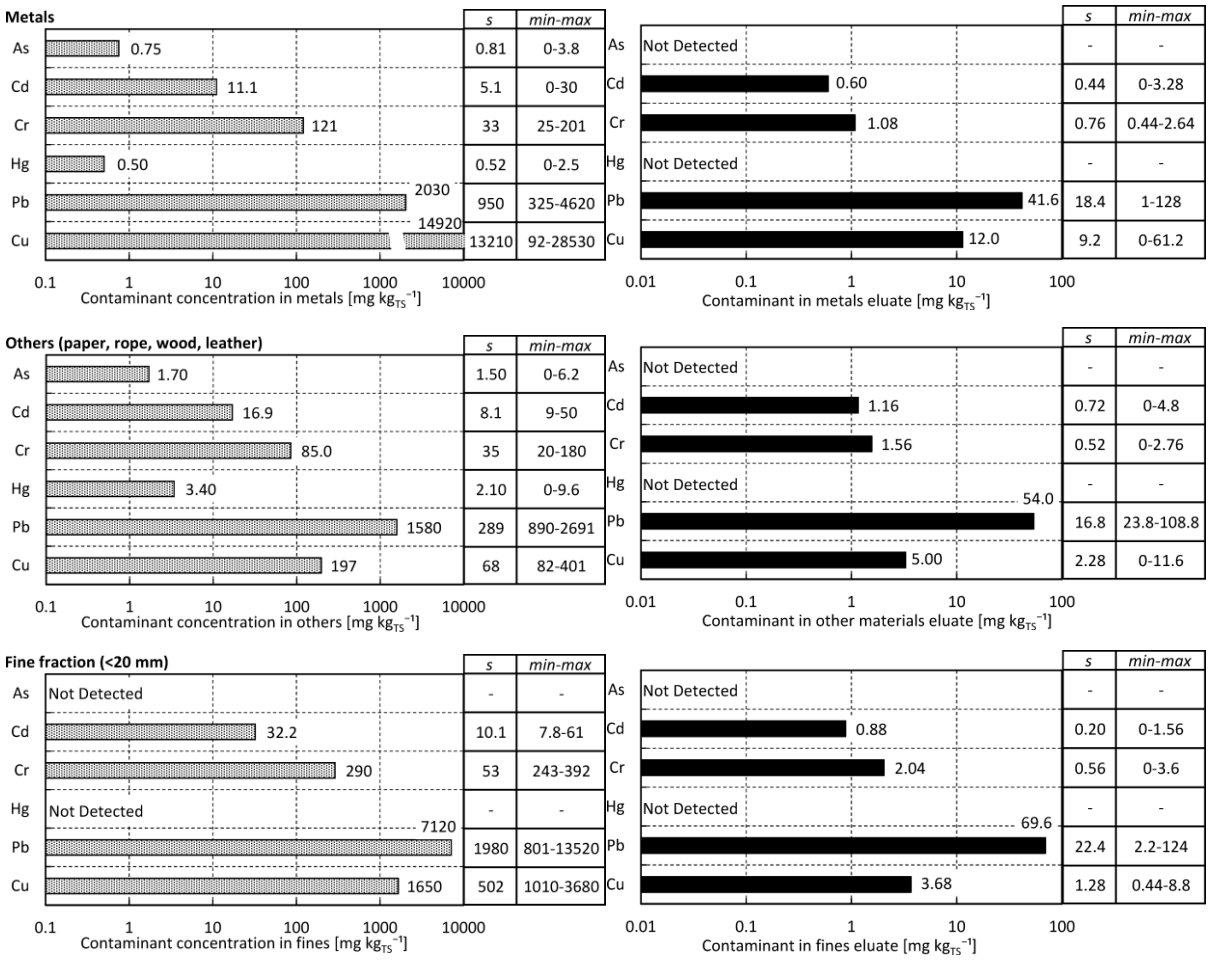


Figure 5. Contaminants concentration in metals, other materials and fine fraction (left) including the respective eluates (right).

3.3. Chemical content in samples five years after landfill disposal

Figure 6 shows the concentration frequency histograms concerning the three most significant pollutants found in ASR samples cored five years after landfilling: cadmium, copper and lead. Cadmium concentration has a typical normal distribution (Figure 6a), while both copper and lead have a lognormal one (Figure 6b and 6c). Such findings demonstrate the homogeneous presence of the heavy metals in the ASR waste, which could be justified by the following phenomena: percolating lead-batteries liquids; water leaching, which distributes the "fines" (the most polluted fraction) into the waste. Comparing the results to the average concentrations found in the original raw ASR (Figure 2a), lead seems to have undergone the major leaching effect (just less than 60% of loss on average), while cadmium and copper had not been mobilized at all (less than 2% of loss on average).

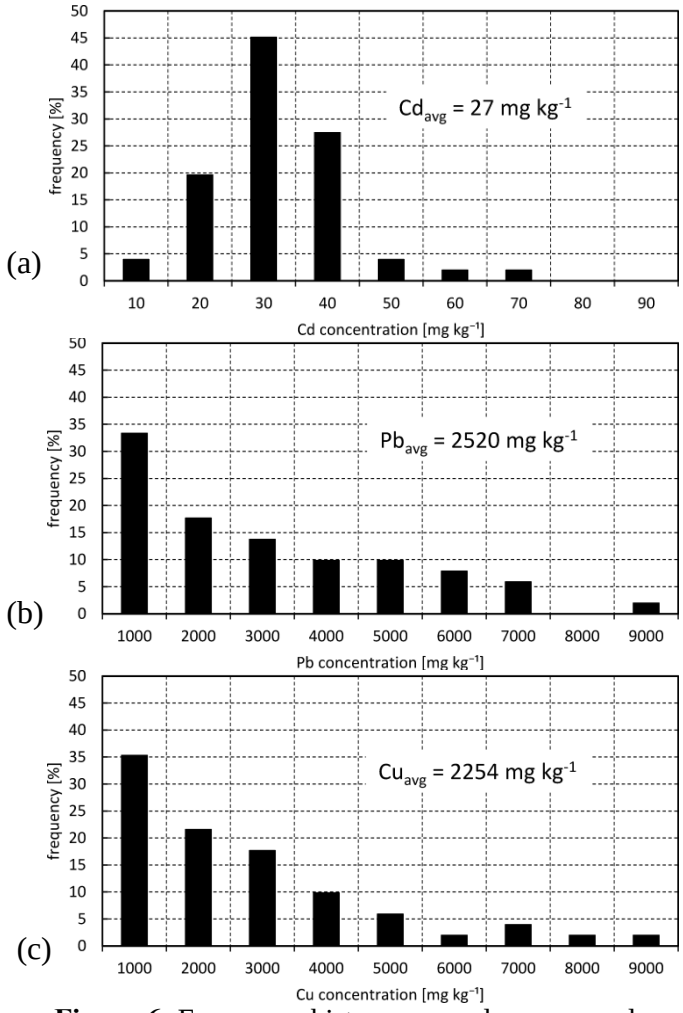


Figure 6. Frequency histograms and average values for cadmium (a), lead (b) and copper (c) concentration in ASR samples after 5 years of landfilling.

4. CONCLUSIONS

Analyses carried out on automotive shredder residues samples before landfill disposal revealed a preponderant presence of the "fines" fraction (particles smaller than 20 mm) in which most contaminants are also concentrated. Their composition showed an enormous variability (coefficient of variation greater than 0.5, except for "fines"). Moreover, "fines" were found dispersed and absorbed in all fractions, paddings in particular.

Lead is the most abundant heavy metal, with average and peak concentrations of 5,805 and 42,125 mg kg_{TS}^{-1}, respectively. Significant presence of copper and cadmium was also found. Leachability tests with de-ionized water prove that lead is the most critical element that may preclude the acceptance of automotive shredder residue in non-hazardous waste landfills, according to European regulations. Lead was found in 100% of the examined eluate samples, at mean and maximum concentrations of about 72 and 285 mg kg_{TS}^{-1}, respectively.

Tests on cored samples after about five years from landfill disposal also confirmed the strong leaching of lead, likely due to "fines" washing and the anomalous presence of lead-battery fragments or liquids.

Analyses confirm the critical issues connected with the disposal of automotive shredder residues in non-hazardous landfills, due to a high presence of heavy metals (mainly: lead; secondarily: copper and cadmium) and the possibility of their significant release over time, as

confirmed by elution tests on raw and "seasoned" ASR. A possible solution may entail the adoption of more careful recovery and recycling processes (e.g. ASR washing prior to landfilling), as well as more efficient "fines" separation before the landfill disposal of residues.

5. REFERENCES

AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION – APHA; AMERICAN WATER WORKS ASSOCIATION – AWWA; WATER ENVIRONMENTAL FEDERATION - WEF. **Standard methods for the examination of water and wastewater.** 22th ed. Washington, DC, 2012.

CHIAVOLA, A.; BACIOCCHI, R.; GAVASCI, R. Biological treatment of PAH-contaminated sediments in a Sequencing Batch Reactor. **Journal of Hazardous Materials**, v. 184, n. 1-3, p. 97-104, 2010. http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.08.010.

CIOCA, L. I.; MORARU, R.; BABUT G. Occupational risk assessment: a framework for understanding and practical guiding the process in Romania. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON RISK MANAGEMENT, ASSESSMENT AND MITIGATION RIMA'10, 2010, Bucharest. **Proceedings…** Bucharest: Universitatea Politehnica, 2010. p. 56-61

COPELLI, S.; TORRETTA, V.; RABONI, M.; VIOTTI, P.; LUCIANO, A.; MANCINI, G. Improving biotreatment efficiency of hot waste air streams: Experimental upgrade of a full plant. **Chemical Engineering Transactions**, v. 30, p. 49-54, 2012. http://dx.doi.org/10.3303/CET1230009.

COSSU, R.; LAI, T.; PIVNENKO, K. Waste washing pre-treatment of municipal and special waste. Journal of Hazardous Materials, v. 65-72, p. 207–208, 2012. http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.07.121.

FARABEGOLI, G.; GAVASCI, R.; LOMBARDI, F.; ROMANI, F. Denitrification in tertiary filtration: Application of an up-flow filter. **Journal of Environmental Science and Health - Part A Toxic/Hazardous Substances and Environmental Engineering**, v. 38, n. 10, p. 2169-2177, 2003. http://dx.doi.org/10.1081/ESE-120023349.

IVASCU, L.; CIOCA, L. I. Opportunity risk: integrated approach to risk management for creating enterprise opportunities. **Advances in Education Research**, v. 49, n. 1, p. 77-80, 2014.

MANCINI, G.; VIOTTI, P.; LUCIANO, A.; RABONI, M.; FINO, D. Full scale treatment of ASR wastes in a modified rotary kiln. **Waste management**, v. 34, n. 11, p. 2347-2354, 2014. http://dx.doi.org/10.1016/j.wasman.2014.06.028.

PANAITESCU, D.; IORGA, M.; CIUCU, A.; SERBAN, S.; CRUCEAN, A.; BERCU, C. New methods for recycling plastic materials from end-of-life vehicles. **WSEAS Transactions on Environment and Development**, v. 4, n. 12, p. 1009-1108, 2008.

RABONI, M.; TORRETTA, V.; VIOTTI, P.; URBINI, G. Experimental plant for the physical-chemical treatment of groundwater polluted by municipal solid waste (MSW) leachate, with ammonia recovery. **Revista Ambiente & Água**, v. 8, n. 3, p. 22-32, 2013. http://dx.doi.org/10.4136/ambi-agua.1250.

RABONI, M.; URBINI G. Production and use of biogas in Europe: a survey of current status and perspectives. **Revista Ambiente & Água**, v. 9, n. 2, p. 191-202, 2014. http://dx.doi.org/10.4136/ambi-agua.1324.

RABONI, M.; TORRETTA, V.; VIOTTI, P.; URBINI, G. Pilot experimentation with complete mixing anoxic reactors to improve sewage denitrification in treatment plants in small communities. **Sustainability**, v. 6, n. 1, p. 112-122, 2014a. http://dx.doi.org/10.3390/su6010112.

RABONI, M.; TORRETTA, V.; VIOTTI, P.; URBINI, G. Calculating specific denitrification rates in pre-denitrification by assessing the influence of dissolved oxygen, sludge loading and mixed-liquor recycle. **Environmental Technology**, v. 35, n. 20, p. 2582-2588, 2014b. http://dx.doi.org/10.1080/09593330.2014.913690.

RABONI, M.; TORRETTA, V.; URBINI, G.; VIOTTI, P. Automotive shredder residue: a survey of the hazardous organic micro-pollutants spectrum in landfill biogas. **Waste Management and Research**, v. 33, n. 1, 2015. http://dx.doi.org/10.1177/0734242X14559300.

RADA, E. C.; ISTRATE, I. A.; PANAITESCU, V.; RAGAZZI, M.; CIRLIORU, T.; APOSTOL, T. A comparison between different scenarios of Romanian municipal solid waste treatment before landfilling. **Environmental Engineering Management Journal**, v. 9, n. 4, p. 589-596, 2010.

RADA, E. C.; RABONI, M.; TORRETTA, V.; COPELLI, S.; RAGAZZI, M .; CARUSON, P. Removal of benzene from oil refinery wastewater treatment plant exchausted gases with a multi-stage biofiltration pilot plant. **Revista de Chimie**, v. 65, n. 1, p. 68-70, 2014a.

RADA, E. C.; RAGAZZI, M.; IONESCU, G.; MERLER, G.; MOEDINGER, F.; RABONI, M.; TORRETTA, V. Municipal Solid Waste treatment by integrated solutions: Energy and environmental balances. **Energy Procedia**, v. 50, p.1037-1044, 2014b. http://dx.doi.org/10.1016/j.egypro.2014.06.123.

RAVINDRA, K.; SOKHI, R.; VAN GRIEKEN, R. Atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons: Source attribution, emission factors and regulation. **Atmospheric Environment**, v. 42, n. 13, p. 2895-2921, 2013. http://dx.doi.org/10.1016/j.atmosenv.2007.12.010.

TORRES, E. A.; CERQUEIRA, G. S.; FERRER, T. M.; QUINTELLA, C. M.; RABONI, M.; TORRETTA, V. et al. Recovery of different waste vegetable oils for biodiesel production: a pilot experience in Bahia State, Brazil. **Waste management**, v. 33, p. 2670-2674, 2013. http://dx.doi.org/10.1016/j.wasman.2013.07.030.

TORRETTA, V.; RABONI, M.; COPELLI, S.; CARUSON, P. Application of multi-stage biofilter pilot plants to remove odor and VOCs from industrial activities air emissions. In: Int. Conf. on Energy and Sustainability, 4. 19-21 Jun 2013, Bucharest, Romania. **WIT Transactions on Ecology and the Environment**, v. 176, p. 225-233, 2013a. http://dx.doi.org/10.2495/ESUS130191.

TORRETTA, V.; IONESCU, G.; RABONI, M.; MERLER, G. The mass and energy balance of an integrated solution for municipal solid waste treatment. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON WASTE MANAGEMENT AND THE ENVIRONMENT, 7., 12-14 May 2014, Ancona, Italy. **WIT Transactions on Ecology and the Environment**, v. 180, p. 151-161, 2014. http://dx.doi.org/10.2495/WM140131.

TORRETTA, V.; RABONI, M.; COPELLI, S.; RADA, E. C.; RAGAZZI, M.; IONESCU, G. et al. Application of strategies for particulate matter reduction in urban areas: an Italian case. **UPB Scientific Bulletin, Series D: Mechanical Engineering**, v. 75, n. 4, p. 221-228, 2013b.

UNITED STATES. Environmental Protection Agency - USEPA. **Test methods for evaluating solid waste, physical/chemical methods, SW-846**. Available in: <http://www.epa.gov/osw/hazard/testmethods/sw846>. Access in: Nov. 2014.

VERMEULEN, I.; VAN CANEGHEM, J.; BLOCK, C.; BAEYENS, J.; VANDECASTEELE, C. Automotive shredder residue (ASR): reviewing its production from end-of-life vehicles (ELVs) and its recycling, energy or chemicals' valorisation. **Journal of Hazardous Materials**, v. 190, n. 8-27, 2011. http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.02.088.

Ambiente & Água - An Interdisciplinary Journal of Applied Science
ISSN 1980-993X – doi:10.4136/1980-993X
www.ambi-agua.net
E-mail: ambi.agua@gmail.com

Chemical analysis of rainfall and throughfall in the Tapajós National Forest, Belterra, Pará, Brazil

doi: 10.4136/ambi-agua.1552

Received: 28 Oct. 2014; Accepted: 05 Feb. 2015

Raimundo Cosme de Oliveira Junior[1*]; Michael Meier Keller[2]; José Francisco da Fonseca Ramos[3]; Troy Patrick Beldini[4]; Patrick Michael Crill[5]; Plinio Batista de Camargo[6]; Joost van Haren[7]

[1]Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (EMBRAPA), Santarém, PA, Brasil
Núcleo de Apoio a Pesquisa e Transferência-Médio Amazonas (NAPT MA)
[2]United States Forest Service (USFS), Washington, D.C., USA
[3]Universidade Federal do Pará (UFPA), Belém, PA, Brasil
[4]Universidade Federal do Oeste do Pará (UFOPA), Santarém, PA, Brasil
[5]Stockholm University, Stockholm, Sweden
[6]Centro de Energia Nuclear na Agricultura (CENA/USP), Piracicaba, SP, Brasil
[7]University of Arizona Biosphere 2, Tucson, AZ, USA
[*]Corresponding author: e-mail: raimundo.oliveira-junior@embrapa.br, mmkeller@gmail.com, jframos@gmail.com, tpbeldini@yahoo.com, patrick.crill@geo.su.se, pcamargo@cena.usp.br, joosttucson@gmail.com

ABSTRACT

The Tapajós National Forest (FLONA Tapajós) has 600,000 hectares of protected forest, and is situated 50 km south of the city of Santarém, Pará, Brazil, a port city of 250,000 inhabitants that is located at the confluence of the Tapajós and Amazon Rivers. There is a lot of farmland in the region, which offers many opportunities to study changes in land use. Selective wood harvesting is one type of land use that is particularly important to the economy of Santarém. Wet and dry deposition of organic material can be an important source of nutrients for plants, and this is especially true when the soil is poor, which is the case in Santarém-Belterra plateau region, the study area of this research. In this region, the natural atmospheric deposition of nutrients is often enhanced by the burning of biomass, which releases a large part of the above-ground biomass nutrients into the atmosphere. The objectives of this study were: 1 - estimate the total wet deposition via direct precipitation and through the canopy, including dry deposition; 2 - verify potential sources of nutrients found in the total wet deposition and dry deposition; and 3 - investigate the effects of coverage vegetation on nutrient content in precipitation and throughfall. The study was conducted in FLONA Tapajós at km 67 of Santarém- Cuiabá Highway, south of the city of Santarém. The study area consisted of a portion of 100 x 100 m transects divided into 10 x 10 m plots. The area was located next to a meteorological tower 65 m tall that measures various climate parameters such as rainfall, wind speed and direction, solar radiation, temperature and humidity, among others. Direct precipitation (PD) and internal precipitation (IP) collectors consisted of 2 L polyethylene bottles with a 115 mm diameter funnel. Samples were collected weekly from April 2003 to March 2006. The volume of the sample was measured individually for each collector (25 traps for internal precipitation and 4 for direct precipitation). The conclusions that can be drawn from this study are: 1 - the dry season has the highest variation

in ion flux; 2 - seasonality has a strong influence on the concentration of basic cations; 3 - dry deposition is one of the most important ways that nutrients are acquired in FLONA Tapajos; 4 - there is a significant inflow of nutrients Cl and Na due to intensive grain farming nearby; 5 - dry deposition is the most important process for the enrichment of water that reaches the forest floor; 6 - principal component analysis facilitates the interpretation and characterization of rainwater and in this study shows the influence of anthropogenic sources such as agriculture, biomass burning, and dust.

Keywords: Amazon region, nutrient cycling, tropical forest.

Análise química da água de chuva incidente e interceptada na Floresta Nacional do Tapajós, Belterra, Pará, Brasil

RESUMO

A Floresta Nacional do Tapajós (FLONA Tapajós) possui 600 mil hectares de floresta protegida, e está situada a 50 km ao sul da cidade de Santarém, Pará, Brasil, uma cidade portuária de 250 mil habitantes, localizada na confluência dos rios Tapajós e Amazonas. Há abundância de terras agrícolas na região, que oferecem muitas oportunidades para estudar mudanças no uso da terra, e um tipo de uso da terra, a colheita seletiva de madeira, é particularmente importante para a economia de Santarém. A deposição úmida e seca pode ser uma importante fonte de nutrientes para as plantas, e isto é especialmente verdade quando os solos são pobres, o que é o caso na região do planalto Santarém-Belterra, a área de estudo da presente investigação. Nesta região, a deposição de nutrientes atmosférico natural é reforçada pela frequente queima de biomassa que libera uma grande parte dos nutrientes da biomassa acima do solo para a atmosfera. Os objetivos deste estudo foram: 1) Estimar a deposição úmida total via precipitação direta e através da copa, incluindo a deposição seca; 2) Verificar potenciais fontes de nutrientes encontrados na deposição úmida total e deposição seca; e, 3) Verificar possíveis efeitos da cobertura vegetal no teor de nutrientes na precipitação e precipitação interna. Este estudo foi realizado na FLONA Tapajós no km 67 da rodovia Santarém - Cuiabá, ao sul da cidade de Santarém. A área de estudo consistiu de uma parcela de 100 x 100 m dividida em transectos de 10 x 10 m que foi localizada próximo de uma torre meteorológica de 65 m que com medidas de vários parâmetros climáticos, como precipitação, velocidade e direção do vento, radiação solar incidente e temperatura e umidade do ar, entre outros. Coletores de precipitação direta (PD) e de precipitação interna (PI) consistiram de frascos de 2 L de polietileno com um funil de diâmetro de 115 mm. As amostras foram coletadas semanalmente durante abril de 2003 a março de 2006. O volume da amostra foi medido individualmente para cada coletor (25 coletores para a precipitação interna e 4 para a precipitação direta). As conclusões que podem ser tiradas a partir deste estudo são: 1) A estação seca apresenta a maior variação no fluxo de íons; 2) A sazonalidade exerce uma forte influência sobre a concentração de cátions básicos; 3) A deposição seca é um das mais importantes caminhos para a entrada de nutrientes na FLONA Tapajós; 4) Há uma entrada significativa de macronutrientes, Cl e Na da agricultura de grãos intensivo nas proximidades; 5) Deposição seca é o processo mais importante para o enriquecimento de água que atinge o chão da floresta; 6) A análise de componentes principais facilita a interpretação e caracterização de águas pluviais e, neste estudo, mostra a influência de fontes antropogênicas como a agricultura, queima de biomassa, e poeira.

Palavras-chave: ciclagem de nutrientes, floresta tropical, região amazônica.

1. INTRODUCTION

The Tapajós National Forest (FLONA Tapajós) has 600,000 ha of protected forest, and is situated 50 km to the south of the city of Santarém, Pará, Brazil, a port city of 250,000 habitants situated at the confluence of the Tapajós and Amazon Rivers.

The Santarém-Belterra Plateau, an area of 400,000 hectares (Oliveira Junior and Correa, 2001), has experienced land use change for the last 15 years due to the conversion of forest to grassland or forest to grain agriculture, and most commonly, of pasture to grain agriculture (Cohenca, 2005; Gardner et al., 2013). Today the region has about 47,000 ha with mechanized agriculture of rice, soy and corn (Pará, 2011). According to Venturieri et al. (2007), from the late 90s and early 2000s, the region of the Lower Amazon, specifically the municipalities of Santarém and Belterra, began to experience a new occupational process based on the use of mechanized agriculture.

Tropical rainforests represent a type of ecosystem that has a large influence on hydrologic processes (Jeten, 1996). The trees intercept a large part of the rainfall on the forest, a portion of which evaporates, and the portion that reaches the forest floor is determined by the intensity of the canopy and by its drainage characteristics (Jeten, 1996).

This internal circulation involves the transfer of nutrients from the vegetation to the soil through the process of canopy leaching, defined as rainfall on the canopy that passes through it and reaches the soil surface by directly falling or through stem flow (Parker, 1983). In these steps of internal circulation there is little if any intervention of decomposing microorganisms, but upon reaching the litter layer microorganisms play an important role in internal nutrient circulation (Manokaran, 1980). This process is continuous and most likely involves the recycling of nutrients over many years.

Although much research has been conducted on rainfall chemistry in temperate ecosystems, in these regions the studied forests are often monoculture plantations or forests of low species diversity, making extrapolation to highly species diverse forests difficult (Whitmore, 1975; Lloyd and Marques, 1988). In Brazil, we have some known studies about this issue in Rondonia (Germer et al., 2012) and Amazonas State (Cornu et al., 1998; Schroth et al., 2001; Honório et al., 2010).

As described by Casartelli et al. (2008), the chemistry of precipitation is a concern in developing countries because it is an efficient mechanism of removing pollutants from the air. The majority of studies published in Brazil about the chemistry of precipitation have been conducted in the south and the southeast, and in areas with a high emission from industrial and urban activities (Gonçalves et al., 2000; De Mello, 2001; Lara et al., 2001; Rocha et al., 2003; Tresmondi et al., 2003; Migliavacca et al., 2004, Souza et al., 2007). Stallard and Edmond (1981), Lesack and Melack (1991) e Honório (2010) studied rainstorms in the Amazon region looking at solute contribution to the biogeochemistry cycle in order to explain nutrient input to the ecosystem.

Dry and wet deposition can be an important nutrient source for plants, and this is especially true when soils are poor in nutrients, which is the case in the region of the Santarém-Belterra Plateau, the study area of this research. In this region, natural atmospheric nutrient deposition is enhanced by frequent biomass burning, which releases a large part of the nutrients in the above-ground biomass to the atmosphere (Kauffman et al., 1994).

The objectives of this study were: 1- to estimate total wet deposition in rainfall and throughfall, including dry deposition; 2- to verify potential nutrient sources found in the total wet deposition and dry deposition; and 3- verify possible effects of vegetative cover on nutrient content in precipitation and throughfall.

2. MATERIAL AND METHODS

2.1. Study area

This study was conducted in the FLONA Tapajós at km 67 of the Santarém-Cuiabá Highway to the south of the city of Santarém, in the town of Belterra, western Pará State, Brazil, with geographical coordinates 02º 54' 23" south and 54º 57' 31" west (Figure 1).

Geologically, the Belterra Region is situated in the central portion of the Amazonian sedimentary basin, with the majority of its territory in the superior section of the Alter-do Chão Formation (Brasil, 1976; Embrapa, 1983; Oliveira Junior and Correa, 2001). Soils are highly weathered, deep, well-drained, kaolinitic, and classified by Oliveira Junior and Correa (2001) as Dystrofic Yellow Latosols e Dystrofic Yellow Argisols in the Brazilian Taxonomy, and in the American taxonomy as Oxisol (Haplustox) and Ultisol. The depth of the water table is approximately 120 m.

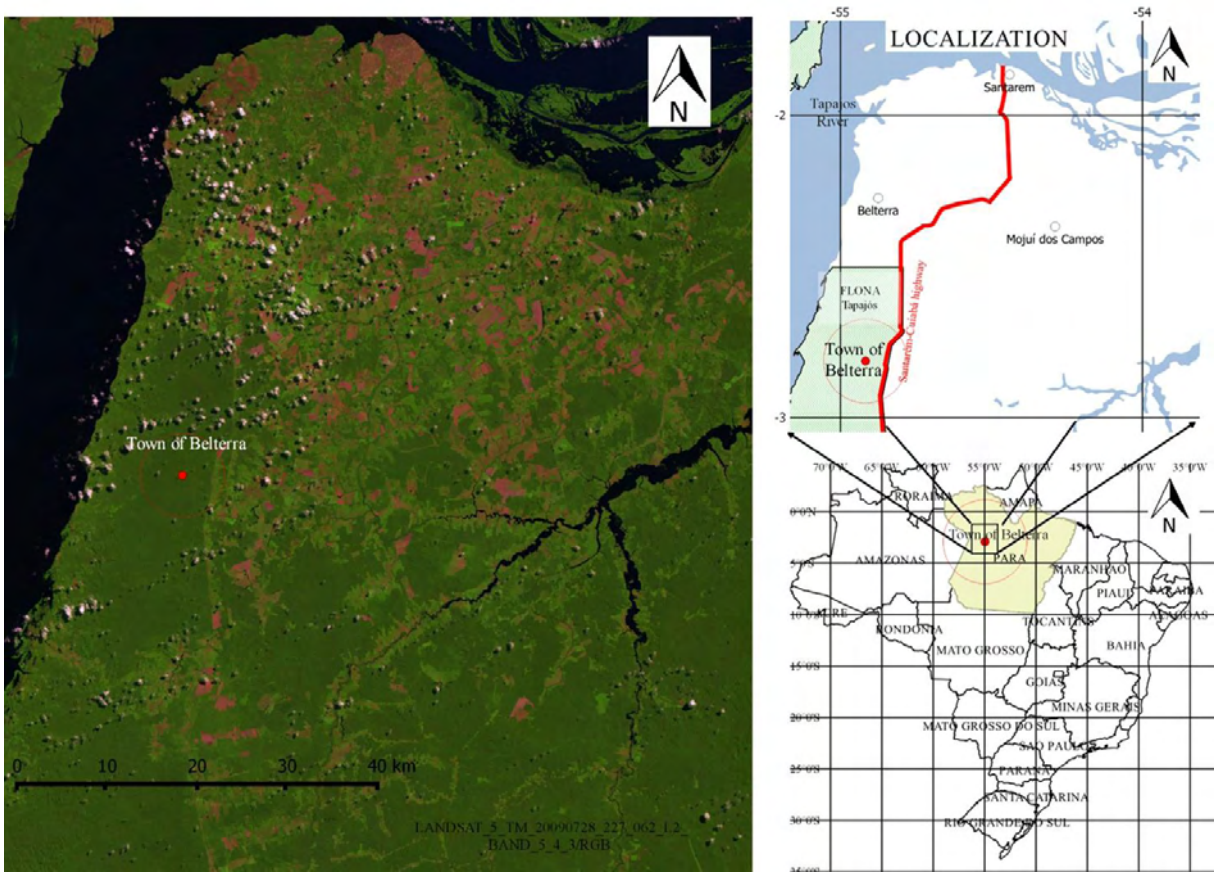


Figure 1. Soybean and rice croplands lie to the east of the site location. Image from Landsat 5, day 28/07/2009, using false color of 5, 4, and 3 bands (RGB). The color pink represents pasture and cropland.

The climate of the region is hot and humid year-round, and is classified as type Am in the Köppen classification system. Average, maximum, and minimum annual temperatures oscillate between 25-26, 30-31, and 21-23 °C, respectively, while annual precipitation is around 2,000 mm, with an irregular distribution during two seasons, with the rainy season occurring between December and June wherein 70% of annual precipitation is concentrated (Bastos, 1972; Embrapa, 1983; Parrota et al., 1995).

Figure 2 demonstrates clear pattern of a well-defined dry season starting at the end of June and ending in the month of December, a pattern that accompanies the normal climatic tendency of the last 30 years in Belterra (INMET, 1984).

Several distinct moist and wet forest types are found within the boundaries of the FLONA Tapajós, with *terra firme* forest constituting approximately 33% of the forest area (Henriques et al., 2003). The equatorial evergreen seasonal forest is dominated by floristic species that are evergreen but with leaves that are slightly smaller than most evergreen species due to leaf abscission during the dry season (Parrota et al., 1995). In this forest, canopy heights range from approximately 30 to 40 m, and there are trees that reach 50 m or more in height (Lefsky et al., 2005), with an understory rich in palms. Our study was conducted in *terra firme* forest on gently undulating upland terrain characterized by emergent species such as *Bertholletia excelsa, Couratari* spp., *Dinizia excelsa*, *Hymenaea coubaril, Manilkara huberi, Parkia* spp., *Pithecellobium* spp. and *Tabebuia serratiolia*.

2.2. Sampling

The study area consisted of a 100 x 100 m plot divided into transects of 10 x 10 m that were placed within a 100m radius of a 65 m meteorological tower which collects meteorological variables such as precipitation, wind velocity and direction, incident solar radiation, and air temperature and humidity, among others.

Two L polyethylene bottles with a funnel of 115 mm diameter were used to collect direct precipitation (PD) on the canopy and throughfall (PI). The opening of the funnel was 1m above the soil surface for PI while it was 46m above for PD. Each sampling bottle was protected with aluminum foil to prevent the penetration of light and the growth of microorganisms, and nylon screen (0.5 mm mesh) was placed in the funnel hole to prevent the entry of insects and litterfall; weekly washing with distilled and de-ionized water was done for all bottles and funnels. Due to great variability in throughfall (Lloyd and Marques, 1988; Tobón Marin et al., 2000), and due to the structure of the tree canopy, multiple data collections are necessary when studying forest canopy rainfall interception. In order to minimize this effect, collectors were randomly dispersed in the study area each week (using EXCEL function RANDOM), with the desired effect of reducing the standard deviation of samples (Lloyd and Marques, 1988; Jetten, 1996; Tobón Marin et al., 2000).

Samples were collected weekly from April 2003 to March 2006, totaling 156 samples. Sample volume was recorded individually for each collector (25 collectors for throughfall and 4 for rainfall).

2.3. Analytic procedures

After collection, the samples were transported to the laboratory located 70 km from the study site in Santarém, where, on the same day, pH and conductivity were measured, and then the samples were filtered using cellulose acetate membranes (Millipore Corporation, Bedford, MA), with 0.22 μm pore diameter.

The 25 weekly throughfall samples were bulked to form two composite samples, and five aliquots were taken from each of these composite samples and placed in 100 mL Nalgene flasks and stored in a freezer for posterior chemical analysis that was done on a monthly basis.

pH was measured in unfiltered samples using a pH-Tester 3 Cole-Parmer 59000-30 (Cole-Parmer Instrument Company) with a glass electrode which was calibrated weekly using standard solutions of pH 4.0, 7.0, and 10.0. Electrical conductivity was also measured in unfiltered samples using a conductivity meter (Cole-Parmer Instrument Company) calibrated using known solution concentrations (Oakton Inc., USA) following the same procedure used for the pH readings.

Dissolved ions (Ca^{+2}, Mg^{+2}, K^{+}, Na^{+}, Cl^{-}, PO_4^{-3} and SO_4^{-2}) were analyzed using liquid ion chromatography Dionex DX-120 (Dionex Inc., USA). Cations were measured with a Dionex column CS12 with methanosulfuric acid as an eluente, while anions were measured using a Dionex column AS14 with carbonate and bicarbonate as an eluente. The precision of these

analyses, here defined as values ≥ 10^{-4} mg L, was less than 10%, and accuracy was tested comparing standards of Dionex, Inc.

All samples for which the volume of precipitation was less than 1 mm each week (this represents about 16 mm of a total of 2000 mm annual volume, and is an insignificant value in this study) were discarded (no chemical analyses were conducted); but these volumes nevertheless were included in the total volume of precipitation. This was done because the capacity for saturation of forest vegetation is estimated at 0.8-1.2 mm (Jeten, 1996; Lloyd and Marques, 1998), and 16% of the collected samples were discarded for this reason.

Interceptation (I) was calculated according to Equation 1:

$$I = ((PD-PI)/PD)*100 \quad (1)$$

The fluxes F (Fpi or Fpd) were calculated, in kg ha^{-1} $year^{-1}$, according to Equation 2, by multiplying the average monthly concentration by precipitation volume (direct and throughfall) and dividing by 100:

$$F\ (Fpi\ or\ Fpd) = [X] * P\ (PI\ or\ PD) / 100 \quad (2)$$

where :

X is a concentration of nutrient.

The calculation for net total flux (FL) was made using the Equation 3.

$$FL = throughfall\ flux - rainfall\ flux \quad (3)$$

The enrichment factor (FE) was calculated using the Equation 4 (bellow) proposed by Gordon et al. (2000).

$$FE = Cpi / Cpd \quad (4)$$

where:

Cpi is the throughfall nutrient concentration and

Cpd is the rainfall nutrient concentration.

Dry deposition (DS) was determined using the Equation 5 proposed by Zeng et al. (2005).

$$DS = DDF * rainfall\ nutrient\ concentration \quad (5)$$

where:

DDF is the dry deposition factor using sodium as a tracer.

DDF is calculated using Equation 6.

$$DDF = (PI_l/DU)_{Na} \quad (6)$$

where:

PI is net throughfall and DU is wet deposition of the sodium ion.

To predict the contribution of dry deposition of basic cations to the forest the equation of Sverdrup et al. (1990) was used (Equation 7):

$$CBT = DDS_{Na}\ (DU_{Ca} + DU_{Mg} + DU_K) \quad (7)$$

where:

DU_{Ca}, DU_{Mg} and DU_K are wet deposition for Ca^{+2}, Mg^{+2} e K^+, respectively.

Statistical analyses were done using the software Statistica (STATSOFT, INC.). Average elemental concentrations were compared using T-tests, and principal components analysis

(PCA) were used to compare relationships between different ions and also data variability (Hopke, 1985). This process is a simplified representation of the data that identifies relationships between the variables and suggests possible sources of these elements (Seto et al., 2000; Topcu et al., 2002; Astel et al., 2004). PCA produces a linear combination of the variables which explains a large part of the variance in the data. This combination represents the factors that are obtained when a matrix is computed between the variables. The normalized varimax rotation mode was used in this study.

3. RESULTS

3.1. Rainfall and throughfall

During the wet season, here defined as consecutive months with a volume ≥ 100 mm, the quantity of rainfall was 1977.5±128.0 mm (minimum=88 mm (June) and maximum=687 mm (May)), while in the dry season the volume was 634.5±73.0 mm (minimum=28 mm (Sep.) and maximum=189 mm (Nov.)) (Figure 2). For throughfall the volumes were 1524.6±87.2 mm for the wet season and 480.5±50.7 mm for the dry season. Monthly averages for rainfall and throughfall presented significant differences between wet and dry seasons ($p<0.001$). Average interception during the study was 19% in the wet season (minimum=5% (May) and maximum=40% (June)) and dry season (minimum=2% (Sep.) and maximum=48% (Aug.)).

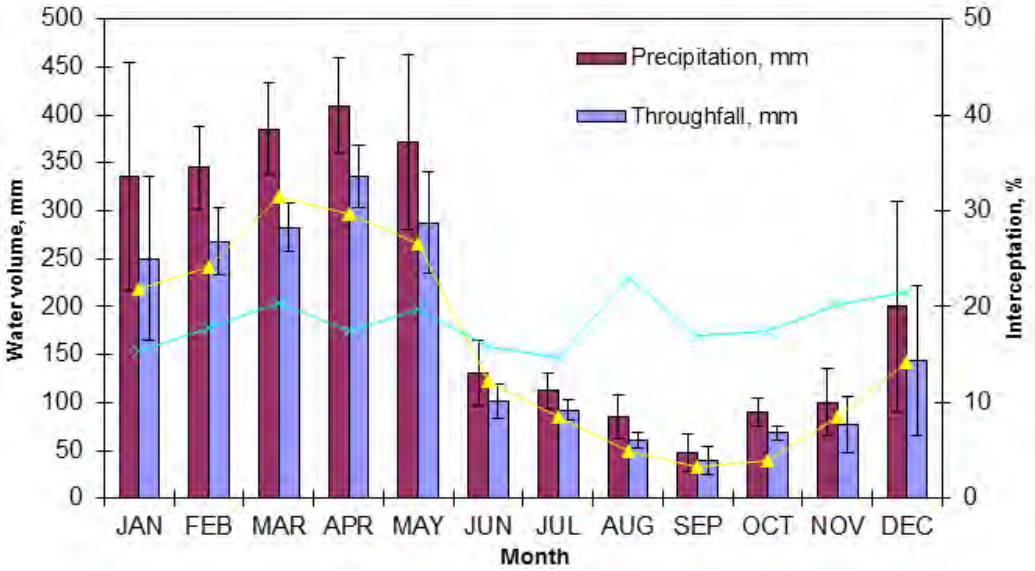


Figure 2. Rainfall and throughfall, average for three years, FLONA Tapajós. Precipitation average over 18 years in Belterra. Interception average over 3 years. Bars are standard error of the mean during study years.

3.2. pH and electrical conductivity

The results show that the pH of rainfall and throughfall slightly decreases at the beginning of the dry season and then increases during the wet season (Table 1). The pH values in direct precipitation were statistically different than those for throughfall ($p<0.01$). The pH values in throughfall were slightly more alkaline than this from direct precipitation (Table 1). During the rainy season and soon after it ends, there is a slight acidification in rainwater, a process that is absent for all the dry season samples.

The values for electrical conductivity (EC) presented large variation during the study period (Table 1). The largest values always occurred in the weeks with less precipitation, and there was an increase in total ion concentration in throughfall. During the wet season the largest values occurred in weeks with more precipitation, with a corresponding decrease in total ion concentration in throughfall.

Values of pH in throughfall were slightly more alkaline in the direct precipitation (Table 1), with values in PD varying from 5.0 to 6.4 (Oct.) and in PI from 5.0 to 6.9 (July).

3.3. Nutrient flux

The flux of phosphate in direct precipitation was higher from December to May, strongly decreasing during June to November, which, in the study region, corresponds to the wet and dry seasons, respectively (Table 1). The total annual flux was 5.44±3.60 kg ha^{-1} year. The flux of this ion in throughfall showed the same seasonal pattern as in direct precipitation, with an annual flux of 10.40±5.32 kg ha^{-1} year (Table 1).

In direct precipitation, chloride and sulfate had annual average flux of 3.33±1.30 kg ha^{-1} per year and 7.07±4.81 kg ha^{-1} per year, respectively, with monthly values varying from 0.001 to 0.61 kg ha^{-1} for chloride, and 0.001 to 1.50 kg ha^{-1} for sulfate (Table 1). In throughfall, these fluxes varied monthly for chloride (0.001 to 2.04 kg ha^{-1}) and 0.79 a 3.14 kg ha^{-1} for sulfate, respectively, with annual values of 11.52±6.73 kg ha^{-1} per year for chloride and 19.51±9.861 kg ha^{-1} per year for sulfate.

With respect to cations in direct precipitation, potassium varied monthly from 0.08 to 8.44 kg ha^{-1}; magnesium from 0.04 to 1.66 kg ha^{-1}; and calcium from 0.34 to 2.05 kg ha^{-1}, while sodium presented variation from 0.25 to 1.36 kg ha^{-1}. In throughfall, monthly flux was 2.09 to 5.05 kg ha^{-1} for potassium, 0.73 to 2.74 kg ha^{-1} for magnesium, 1.08 to 4.19 kg ha^{-1} for calcium, and for sodium 0.82 to 2.54 kg ha^{-1}.

Net nutrient flux in the FLONA Tapajós (Table 1) shows that during the wet season the ions sulfate, sodium, magnesium and calcium presented high values, indicating the effect of the quantity of precipitation in the cycling of these elements in the study area.

Table 1 shows that during the rainy season there was no absorption of ions by the vegetation, except for K^+.

During the dry season, ionic inputs followed the following sequence: $K^+ > PO_4^{-3} > Cl^- > Na^+ > SO_4^{-2} > Mg^{+2} > Ca^{+2}$, with values between 14.31 kg ha^{-1} and 3.22 kg ha^{-1} for potassium and calcium, respectively (Table 1). Ion concentration in throughfall during the wet season followed the sequence $Mg^{+2}>K^+>>PO_4^{-3}>Cl^-Ca^{+2}>SO_4^{-2}>Na^+$, and during the dry season it was $SO_4^{-2}>Cl^->>K^+>Mg^{+2}>PO_4^{-3}>>Na^+>Ca^{+2}$.

The sulfate ion presents a rate of internal cycling on the order of 13 kg ha^{-1} $year^{-1}$ (Table 2), a value that is eight times higher than the average reported for several polluted regions of Europe (2.2 kg ha^{-1} $year^{-1}$), and for less-polluted regions in the USA in hardwood forests.

Also in Table 2, the importance of dry deposition is demonstrated through the contribution of leaching of the forest vegetation, and these data also support the hypothesis of excess application of fertilizers in nearby grain agriculture.

T-tests for element concentration in throughfall were not significant between the wet and dry seasons for phosphate, and with the exception of sulfate, all other ions showed significant differences ($p<0.01$). For direct precipitation, only chloride, sodium, and calcium ions showed significant differences ($p<0.01$). Elemental flux of Cl^- was significant for throughfall ($p<0.05$), and for direct precipitation ($p<0.01$) between seasons.

The coefficient of variation for both seasons and for the entire study period, in general, shows that during the dry season there is a lower variation in elemental flux, indicating that precipitation is a decisive factor in the variation of these elements. There was also a lower elemental flux in throughfall with the exception of the chloride, sodium, and calcium ions.

When seasons are compared, the ions chloride and sodium present larger values in throughfall during the dry season, while chloride and calcium present larger flux in direct precipitation during this season.

Table 1. Nutrients fluxes, pH and electrical conductivity (plus/minus mean standard error) in FLONA Tapajós, in precipitation and throughfall, during the study period (3 years). ND = Not Detected.

Precipitation									
Month	PO_4^{-3}	K^+	Mg^{+2}	Ca^{+2}	Na^+	Cl^-	SO_4^{-2}	pH	CE µS cm^{-1} µS cm^{-1}
				kg ha^{-1}					
Jan	0.40±0.33	2.50±1.55	1.66±1.06	0.95±0.04	0.67±0.30	0.61±0.50	1.03±0.84	5.7±0.45	44.6±27.60
Feb	0.82±0.67	2.28±1.83	0.43±0.23	0.34±0.22	1.36±0.32	0.004±0.003	0.69±0.50	6.1±0.33	8.1±0.84
Mar	0.52±0.37	2.01±1.25	0.39±0.11	0.83±0.54	0.33±0.27	0.01±0.01	0.57±0.23	6.3±0.37	11.9±4.09
Apr	2.56±1.89	8.44±6.62	1.30±0.97	0.64±0.07	0.99±0.81	0.22±0.17	1.70±1.15	6.2±0.28	7.7±1.50
May	0.39±0.06	0.57±0.05	0.09±0.01	0.25±0.08	0.66±0.54	0.23±0.19	0.47±0.38	6.2±0.11	8.8±3.74
Jun	0.04±0.002	0.08±0.002	0.04±0.01	1.05±0.33	0.30±0.06	0.23±0.01	0.52±0.37	6.2±0.46	4.5±1.00
Jul	0.02±0.01	0.09±0.05	0.06±0.01	1.56±0.34	0.25±0.01	0.25±0.08	0.04±0.02	6.3±0.59	10.8±0.97
Aug	0.02±0.002	0.13±0.01	0.08±0.01	2.05±0.66	0.48±0.08	0.52±0.002	0.13±0.08	5.7±0.73	9.8±1.01
Sep	0.03±0.02	0.20±0.05	0.08±0.01	1.56±0.10	0.50±0.06	0.30±0.002	0.16±0.11	6.1±0.36	15.0±5.15
Oct	0.001±0.0005	0.63±0.14	0.16±0.01	0.79±0.25	0.36±0.08	0.18±0.10	0.001±0.0008	6.4±0.24	47.3±28.34
Nov	0.09±0.01	1.47±0.32	0.24±0.05	0.34±0.07	0.46±0.09	0.44±0.06	0.27±0.15	6.1±0.66	31.0±15.08
Dec	0.54±0.24	1.72±0.91	0.22±0.07	0.61±0.14	1.08±0.13	0.31±0.18	1.50±0.97	5.0±0.56	9.0±3.69
Throughfall									
Month	PO_4^{-3}	K^+	Mg^{+2}	Ca^{+2}	Na^+	Cl^-	SO_4^{-2}	pH	CE µS cm^{-1} µS cm^{-1}
				kg ha^{-1}					
Jan	0.31±0.24	2.32±1.03	0.73±0.32	1.32±0.53	0.96±0.39	1.00±0.81	2.90±1.87	5.0±0.65	65.6±37.81
Feb	1.30±0.28	2.76±0.22	0.81±0.32	1.39±0.61	0.82±0.67	0.07±0.06	3.14±2.07	6.5±0.19	17.3±2.25
Mar	0.28±0.22	2.98±0.15	1.61±0.22	2.72±0.26	0.85±0.70	ND	1.64±1.34	6.3±0.16	23.6±4.57
Apr	1.30±0.55	2.58±0.72	1.35±0.01	2.25±0.08	2.54±2.08	1.73±1.41	1.93±0.74	6.3±0.17	21.3±2.78
May	3.05±1.51	2.35±0.52	1.63±0.20	2.80±0.24	1.21±0.99	0.62±0.50	1.01±0.78	6.4±0.23	21.2±2.31
Jun	0.17±0.03	2.09±0.04	0.80±0.04	1.08±0.10	1.03±0.22	0.33±0.22	1.12±0.78	6.6±0.21	24.2±3.30
Jul	0.15±0.11	2.34±0.26	0.85±0.02	1.17±0.11	1.09±0.01	0.78±0.55	0.79±0.43	6.9±0.21	50.2±17.09
Aug	0.14±0.05	2.73±0.11	0.96±0.04	1.19±0.21	1.17±0.02	2.04±0.12	1.94±0.14	6.1±0.35	60.5±14.00
Sep	0.23±0.17	2.47±0.37	0.75±0.11	1.02±0.05	1.06±0.18	1.31±0.49	0.70±0.25	6.2±0.66	44.0±16.29
Oct	1.27±0.70	3.12±0.65	1.05±0.25	1.25±0.15	1.55±0.45	1.66±1.17	1.36±0.91	6.2±0.44	82.7±18.75
Nov	1.49±0.98	2.83±1.02	1.03±0.44	1.32±0.44	1.23±0.50	ND	1.36±0.01	6.0±0.63	47.0±25.73
Dec	0.69±0.49	5.05±2.20	2.74±0.71	4.19±2.24	1.53±0.49	1.99±1.40	1.61±1.14	5.6±0.46	51.9±38.76

Table 2. Dry deposition flux, enrichment factor, and nutrients in liquid throughfall at the FLONA Tapajós site.

Nutrients	Dry Deposition			Enrichment Factor		Mean net throughfall		Total net throughfall
	Wet	Dry	Total					
	kg ha^{-1}			WET	DRY	WET	DRY	
Chloride	1.32	4.02	5.35	4.25	3.47	2.42	5.76	8.18
Phosphate	0.62	0.96	1.59	1.61	7.06	1.68	3.28	4.96
Sulphate	3.00	2.84	5.84	1.61	8.01	6.77	5.67	12.44
Sodium	3.64	4.50	8.15	1.07	1.88	3.10	4.49	7.59
Potassium	2.13	9.61	11.74	4.58	10.72	-0.79	14.31	13.51
Magnesium	1.37	2.01	3.38	6.81	8.94	3.03	6.55	9.58
Calcium	4.63	12.96	17.59	3.08	1.39	7.51	3.22	10.73

Wet = wet season; Dry = dry season; Total Dep. = total deposition (wet + dry); total net throughfall = (throughfall flux – precipitation flux); enrichment factor = (net flux / precipitation flux).

PCA with normalized varimax rotation (eigenvalue factors >1.0) identified three factors as potential sources of the measured elements in the FLONA Tapajós (Table 3), besides the Eigen values and commonality values. These three factors explain more than 75% of all the variance during the study period, with the factor fertilizers (Factor 1) being responsible for 40% of this explained variance. With respect to commonality, all factors except phosphate present significant values.

Table 3. Principal components analysis with variance and commonality values.

Nutrients	Factor 1	Factor 2	Factor3	Commonality
	Fert./lime	Burning/Fert.	Fert.	
Chloride	0.89	-0.08	-0.14	0.71
Nitrate	0.10	0.20	0.77	0.42
Phosphate	-0.04	-0.06	0.76	0.22
Sulphate	-0.02	0.90	0.24	0.85
Sodium	0.80	-0.08	-0.23	0.61
Amonium	0.07	0.93	-0.07	0.82
Potassium	0.67	0.16	0.58	0.85
Magnesium	0.83	0.18	0.32	0.91
Calcium	0.85	0.08	0.35	0.92
Variance	40.80	22.10	14.63	

4. DISCUSSION

4.1. Direct precipitation and throughfall

Throughfall was found to be a linear function of volume of precipitation, and the equation derived from the data (Throughfall = 6.91 + 0.74*PD, r^2 = 0.97) can be used to determine the capacity of the canopy to retain water, a value which is exceed as soon as there is any measureable throughfall. We determined the capacity of the canopy to retain water integrating this equation for throughfall = 0, which yielded the value of 9.3 mm, which is the minimum value of rainfall for which collected samples were accepted for analysis (Johannes et al., 1986).

The relationship between throughfall and direct precipitation showed a significant linear correlation (r^2= 0.96** and r^2= 0.98**, **=significant 1%), for the wet and dry seasons,

respectively. According to Forti and Neal (1992), this means that the loss through interception is sufficiently regular that the precipitation signal can still be observed in throughfall. This result is in agreement with Holwerda et al. (2006) from montane rainforest in Puerto Rico who showed very high correlations of throughfall with larger precipitation volumes.

The estimated average value for throughfall (95% significance level) as a percent of precipitation was 84±10% for the dry season, and 90±10% for the wet season, values that are similar to those of Lloyd and Marques (1988), Forti and Neal (1992), Dezzeo and Chacón (2006), and Vernimmen et al. (2007). Also, Asdak et al. (1998), working in a humid tropical forest in Indonesia that is similar to the FLONA Tapajós (580 stems/ha, canopy height of 48 m, precipitation= 3.566 mm year, altitude= 100-300 m), found average values for interception of 11.4%, similar to the value calculated in this study; MacJannet et al. (2007) also found similar values in tropical Australia.

4.2. Electrical conductivity and pH

According to Forti and Neal (1992), the acidity of rain water in tropical forests could be due to deposition of nitrate and sulfate from a source other than the oceans. For example, these authors cite Stallard and Edmond (1981), who state that reduced nitrogen from terrestrial sources and sulfur from terrestrial and marine sources are responsible for the elevated concentrations of nitrate and sulfate observed in deposition studies in the Amazon basin. These high concentrations are also found in the current study.

During the wet season there was a slight acidification in the direct precipitation, an effect that was not present in any of the dry season samples. A possible explanation for this could be the intense and inadequate use of fertilizers in nearby agricultural areas that release base cations to the atmosphere that are subsequently deposited in the forest.

The reference value usually used to compare acid precipitation to normal precipitation is pH 5.6, which is the pH resulting from the equilibrium between atmospheric CO_2 with rain water (Lima and Barbin, 1975; Prakasa Rao et al., 1995). In this study pH of precipitation was between 5.0 and 6.3 with an average of 6.0 for all samples. However, by analyzing average values between seasons the average pH of precipitation is 5.8 and 6.6 for wet and dry seasons, respectively, demonstrating the importance of alkaline particles in the atmosphere, especially during the dry season. This is a likely effect of residual organic matter left on the soil surface after the harvest of rice and soy (Table 4). The increase of alkaline cations during the dry season is about 50% in comparison to the wet season, especially for calcium, which contributes four times more to pH than the other cations. This is an effect of the practice of liming the soils during this season.

Significant coefficients were found between electrical conductivity, precipitation, and throughfall, and similar results were found by Houbao et al. (1999) in tropical forest (Malaysia) in the rainy season. These significant regression coefficients demonstrate that EC is highly dependent on the ions present.

Table 4. pH values found in other locations and this study.

Locations	pH	Range	References
Amazonia	5.1	4.7 - 5.7	Stallard and Edmond (1981)
Amazonia	4.7	4.0 - 5.3	Forti and Moreira-Nordemann
Venezuela	4.6	3.8 - 6.2	Steinhardt and Fassbender
Venezuela	4.8	4.4 - 5.2	Galloway et al. (1982)
Turrialba	5.3	4.8 - 6.3	Hendry et al. (1984)
Trinidad	5.8	5.3 - 6.4	McDowell (1988)
Australia	4.8	4.2 - 5.4	Galloway et al. (1982)
Amazonia	6.4	5.5 - 7.3	This work

4.3. Net flux and enrichment factor

The enrichment factor (FE) for the analyzed elements followed the sequence $Mg^{+2} > K^{+} > Cl^{-} > Ca^{+2} > SO_4^{-2} > PO_4^{-3} > Na^{+}$, during wet season. In the dry season the sequence was $K^{+} > Mg^{+2} > SO_4^{-2} > PO_4^{-3} > Cl^{-} > Na^{+} > Ca^{+2}$. This factor provides a relative measure of the quantity of the material that has been leached from the vegetation and incorporated into the rain water as it passes across the vegetation surface (Forti et al., 2000). The enrichment of potassium in throughfall indicates that the largest proportion of this element is leached from the vegetation.

Net throughfall input of SO_4^{-2} results from canopy leaching, dry deposition, and stemflow, besides any other interactions with leaf surfaces. Leaf interaction can occur as inputs through leaching and runoff and as losses through leaf absorption. Under the assumption that leaf interaction is relatively insignificant, Table 2 indicates that dry deposition is the major source of sulfur in the FLONA Tapajós (Lindberg and Garten, 1988).

Table 2 shows that dry deposition is the principal process through which nutrients enter into the forest, principally calcium, sodium, chlorine and potassium. Using Equations 4 and 5, dry deposition of particulates was estimated for elements analyzed in this study (Table 2). These Equations (4 and 5) are widely used to estimate particulate dry deposition for many substances (Bredemeier, 1988; Godt and Weyer, 1989; Ivens, 1990; Zeng et al., 2005). It is important to remember that this equation assumes that there is no exchange between the vegetation and rain water percolating through the vegetation surface.

High sodium concentrations were observed (Table 2), and were higher than those generally in the Amazon region and in tropical forests (Franken et al., 1985; Forti and Neal, 1992; Cornu et al., 1998). We suggest that a large part of this sodium could be brought by easterly winds during the dry season passing over saline soils in areas to the east of our study area.

In general, Ca^{+2}, Mg^{+2} e K^{+} are subject to canopy leaching (Parker, 1983). This could significantly contribute to the flux of Ca^{+2}, Mg^{+2} in throughfall, especially in areas where there is a substantial input of NH_4^{+}, thus causing exchange between basic cations and NH_4^{+}. (Roelofs et al., 1985). This situation appears to be occurring in the FLONA Tapajós.

4.4. Nutrient fluxes

A positive and strong correlation (r = 0.95) between magnesium and calcium in throughfall (Figure 3) supports the hypothesis that the flux of these elements is coming from the same source, namely fertilizer and dolomitic lime applied in nearby agricultural fields, besides the normal contribution from dry deposition which causes the accumulation of these nutrients.

It is usually assumed that the concentration of potassium in throughfall is entirely due to canopy leaching, and therefore that the contribution of dry deposition is practically zero (Parker, 1983). However, we suggest that a substantial quantity of potassium reaches the forest through dry deposition due to the excess application of potassium-based fertilizers, principally potassium chloride, in the soy and rice crops located to the northeast of the FLONA Tapajós. Positive and significant r^2 shown in this study in precipitation and throughfall permits the inference that agriculture contributed to potassium deposition in the FLONA Tapajós.

According to Kaupenjohann (1997), the annual requirement for magnesium needed by forests to produce biomass and to account for measured canopy leaching is in the range of 3-30 kg ha^{-1} $year^{-1}$. In the current study, the flux of Mg^{+2} was 14 kg ha^{-1} $year^{-1}$. The stock of Mg in the above-ground biomass can often exceed the exchangeable pool in the soil, as in the

FLONA Tapajós. Given this situation, the input of Mg^{+2} in throughfall is of fundamental importance to the cycling of this cation in the forest ecosystem (Ambruster et al., 2002).

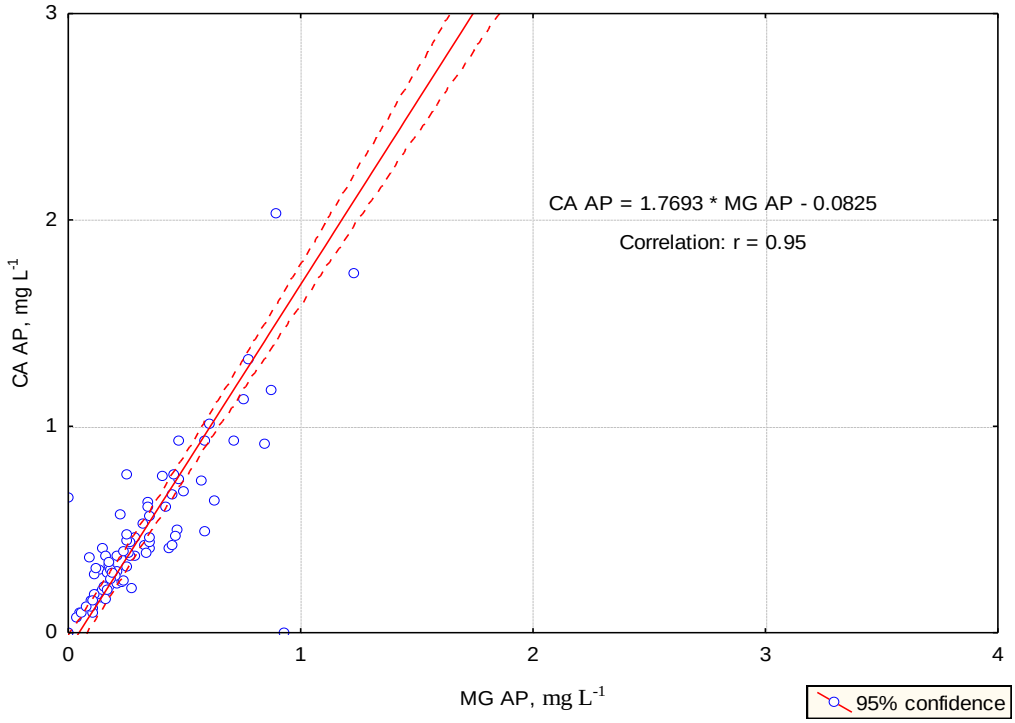


Figure 3. Positive and significant correlation of calcium x magnesium in throughfall during the study period (3 years). CA AP = Calcium in throughfall (mg L^{-1}); MG AP = Magnesium in throughfall (mg L^{-1}).

Since the largest source of Mg^{+2} in unfertilized forest soils (natural or native forests) is from atmospheric deposition and the weathering of parent material (Feger, 1997) and that the parent material of the FLONA Tapajós is poor in this element (Brasil, 1976), we can conclude that atmospheric deposition is the most important source of Mg^{+2} in this forest. Furthermore, analysis of NPK fertilizers used in the region found Mg^{+2} concentrations twice as high as those measured in this study.

Assuming that the input of Na^{+} is from marine sources, an element X also originating from a marine source should have the same ratio X:Na in dry deposition; if there are other important sources then this ratio will be lower than that originating from marine sources (Beier et al., 1992). Following this reasoning, the X:Na originating from marine sources is Na/K= 27.02; Na/Ca= 26.17; Na/Mg= 8.4, and Na/SO_4^{-2} = 3.97 (Franzen, 1990). Based on these assumptions, the input of marine-sourced elements from throughfall into the FLONA Tapajós is shown in Table 5. The data show 3.70; 11.90; 3.82 and 25.19%, for K^{+}, Mg^{+2}, Ca^{+2} and SO_4^{-2}, respectively. These results could be explained assuming a marine source, which would support the hypotheses of a large influence over the addition of these elements from the practices of fertilizer use and soil correction prevalent in intensive grain agriculture in the region. The ratios of K^{+} and Ca^{+2} are 73 and 39 times higher than those of seawater, while the ratio SO_4^{-2}/Na^{+} is four times higher. In addition, the highest values are found during the dry season, which contradicts Lesack and Melack (1991) and Stallard and Edmond (1981). In contrast to Lesack and Melack (1991), in the current study it is suggested that the emission from fertilizers excessively and incorrectly applied to nearby agricultural areas, coupled with the use of fire to clear areas, are the principal sources for the high values found in this study.

Table 5. The X/Na ratio showing the role of fertilizer and liming use near the forest.

Molar ratio	FLONA – km 67		FLONA km 67	Central Amazônia[1]	Sea water[2]
	Wet	Dry			
Cl^-/Na^+	0.32	0.65	0.45	1.1	1.80
SO_4^{-2}/Na^+	1.22	0.66	0.95	0.82	0.25
K^+/Na^+	3.98	1.35	2.70	0.08	0.12
Mg^{+2}/Na^+	0.93	0.27	0.64	0.20	0.12
Ca^{+2}/Na^+	1.01	2.19	1.47	0.18	0.04

Fonte: [1]Lesack and Melack (1991); [2]Schlesinger (1997). FLONA – km 67 is divided by season; FLONA km 67 represents the entire sampling period.

Atmospheric deposition has two principal sources: marine salts and mineral particles originating from dust from soil or mining operations, combustion, and other industrial processes; in this study we can also include intensive grain agriculture. Table 5 shows the small contribution from marine sources, calculated using the X:Na ratio, and since industrial processes are non-existent in the region the only other possibilities for atmospheric deposition are burning and the deposition of materials originating from grain agriculture as the principal source of SO_4^{-2}, Mg^{+2}, Ca^{+2} and K^+ in the FLONA Tapajós. Furthermore, the fact that the ratio Mg/Na (0.64) by is three times higher than the oceans (0.227), suggests that the input of Mg comes from the excessive use of fertilizers and correctives in grain agriculture in the region.

In this study, after the use of Equation 7, monthly values of F_{Na} were calculated, and CBT presented values of 51.6 and 56.1 kg ha^{-1} $year^{-1}$, during the years of the study, with an average contribution of 21.9% for sodium, 14.6% for potassium, and 7.0% for magnesium

Using data for precipitation and throughfall as a base, several models have been developed to estimate dry deposition, such as multiple regression models (Lovett et al., 1996; Fan and Hong 2001), and the Na-ratio approach (Bredemeier 1988), and also for cation leaching from canopies (Fan and Hong 2001; Zeng et al., 2005). In this study we used the method proposed by Ulrich (1983) (Table 6), which is based on several assumptions. Dry deposition and vegetation exchange of Ca^{+2}, Mg^{+2} and K^+ are calculated using (*a*) total deposition instead of just wet deposition; (*b*) particles containing these nutrients are deposited with the same efficiency as Na^+, and (*c*) the ratio of dry:wet deposition of these particles (Devlaeminck et al., 2004).

Table 6. Canopy leaching values in the FLONA Tapajós during two years.

Month	K	Mg	Ca
Year 1	5.37	3.95	-5.65
Year 2	-1.94	8.44	-8.65
Wet	-5.85	3.33	5.76
Dry	9.28	9.07	-20.06
Average	0.14	0.52	-0.60
TOTAL	3.43	12.40	-14.30

The dry deposition factor of the FLONA Tapajós (km 67) was higher during the dry season (2.70). Seasonal differences in dry deposition onto forest canopies are influenced by characteristics of the vegetation that, in large part, are linked to the scale and dimensions of the vegetation (Ivens, 1990). Canopy leaching of basic cations (K^+, Mg^{+2}, Ca^{+2}), demonstrates the role of absorption and emission of these nutrients (Table 6). When using the equation of Ulrich (1983), during the dry season, calcium is strongly absorbed by the vegetation (20 kg ha^{-1} $year^{-1}$), while potassium is absorbed during the wet season (6 kg ha^{-1} $year^{-1}$), and magnesium is emitted during both seasons. This is probably due to the measured high concentrations of this element, which surpass the absorption capacity of the vegetation.

Dry deposition differs among forests, depending on the characteristics of the element, and is generally higher than atmospheric inputs measured by collectors of total deposition (Lindberg et al., 1986; Hansen, 1995; Stoorvogel et al., 1997). For this reason, it is difficult to measure the proportion of canopy exchange and dry deposition in throughfall (Laclau et al., 2003). Using the qualitative method employed by Laclau et al. (2003), the change in the correlation coefficients between cations and anions as they pass through the forest canopy suggests that there is at least some ion exchange occurring with the canopy. In the FLONA Tapajós all cations were poorly correlated with Cl^-, NO_3^- e SO_4^{-2} in precipitation, while in throughfall there were strong and significant correlations, suggesting high levels of exchange within the canopy.

In an attempt to group the different factors influencing the chemistry of precipitation and throughfall, principal components analysis was used. The results show that the correlations are high between components of the same group, varying between 0.58 and 0.89, and explain more than 77% of the variation (Table 3). Factor 1, encompassing chloride, sodium, potassium, and magnesium, is clearly a signal representing fertilization and soil correction activities conducted in nearby intensive mechanized agricultural areas (Shen et al., 2013) wherein potassium chloride and dolomite lime are applied in the proportion of 400 and 2,000 kg ha, respectively.

Results for factor 2 (Table 3), ammonium sulfate, are in line with correlations that would be expected for fires from vegetation burning (Nardoto and Bustamante, 2003), and for use of sulfate fertilizers such as triple superphosphate, and also the transformation of urea into ammonium with subsequent hydrolysis and release to the atmosphere. The fact that the soil is naturally acidic could be brought up as a counterpoint to these results; however, the urea added to the soil after correction with lime elevates its pH to approximately 6.5, thus promoting the process of ammonification.

Factor 3 (Table 3), nitrate, phosphate, and potassium, exemplifies the role of particulate dry deposition from fertilizer application and subsequent emission, by the vegetation, of aerosols containing these elements, in agreement with data from Artaxo et al. (1990), Forti and Moreira-Nordeman (1991a), and Lesack and Melack (1991).

Communality values, with exception of those for phosphate, were elevated and significant. Communality expresses, for each element, the total percentage of the original variance explained by the three factors. The results show that phosphate has other sources that are not explained by the principal components analysis.

The correlation between potassium and chlorine also indicates a common origin in throughfall, and these data also support the hypothesis of excess application of fertilizers in nearby grain agriculture.

Finally, although the quantity of precipitation is an important factor in nutrient flux, especially for rainfall events of up to 10 mm (Tanner and Wong, 2000), it is not the variable responsible for the large variation measured in this study, demonstrating that local factors (Tanner and Fai, 2000), are anthropogenic (fires and application of fertilizers and soil

correctives, for example), and natural (saline soils) also of great importance to the chemical composition of precipitation in the FLONA Tapajós.

5. CONCLUSIONS

This research has shown that there is substantial seasonal variation in ion flux in this Amazonian forest, with seasonality exerting a strong influence on the concentration of basic cations and greater variation in ion flux in the dry season. Dry deposition throughfall is one of the most important paths for input of nutrients into the FLONA Tapajós, and is the most important process for the enrichment of water that reaches the forest floor. Principal components analysis showed the influence of anthropogenic sources such as agriculture, biomass burning, and dust, and that there is a significant input of macronutrients, Cl and Na from nearby intensive grain agriculture. Furthermore, the correlation between K and Cl in throughfall supports the hypothesis of deposition of these constituents into the forest due to excess application of fertilizers in nearby grain agriculture. These results clearly demonstrate the effects that mechanized agricultural practices can have on forests in this region, and suggest the need for modification of current agricultural management practices such as tillage and fertilizer application in order to avoid changes in water chemistry in neighboring forests.

6. ACKNOWLEDGMENT

The authors thank the TG-07 research group of the LBAECO project for funding of this work. We would also like to thank the Ecophysiology Laboratory at Embrapa, Belém, and Candido Moura and José Augusto for use of the UFPA laboratory. Finally, we thank field assistant Cleuton Pereira for his collaboration, patience and availability every day to go to the field. Work funded by TG-07 project (LBAECO); a chapter of the doctor degree of first author.

7. REFERENCES

AMBRUSTER, M. ; MACDONALD, J.; DISE, N. B.; MATZNER, E. Throughfall and output fluxes of Mg in European forest ecosystem: a regional assessment. **For. Ecol. Manage**, v. 164, p. 137-47, 2002. http://dx.doi.org/10.1016/S0378-1127(01)00606-5

ARTAXO, P.; MAENHAUT, W.; STORMS, H.; VAN GRIEKEN, R. Aerosol characteristics and sources for the Amazon basin during wet season. **J Geophys Res**, v. 95, n. D10, p. 16971-85, 1990. http://dx.doi.org/10.1029/JD095iD10p16971

ASDAK, C.; JARVIS, P. G.; GARDINGEN, P. V. Rainfall interception loss in unlogged and logged forest areas of Central Kalimantan, Indonesia. **J Hydrol**, v. 206, p. 237-244, 1998. http://dx.doi.org/10.1016/S0022-1694(98)00108-5

ASTEL, A.; MAZERSKI, J.; POLKOWSKA, Z.; NAMIE´SNIK, J. Application of PCA and time series analysis in studies of precipitation in Tricity (Poland**). Adv Environ Res**, v. 8, p. 337–349, 2004. http://dx.doi.org/10.1016/S1093-0191(02)00107-7

BASTOS, T. X. O estado atual dos conhecimentos das condições climáticas da Amazônia brasileira. In: IPEAN. **Zoneamento agrícola da Amazônia**. Belém, 1972. p. 68-122. (Boletim Técnico, 54).

BEIER, C.; GUNDERSEN, P.; RASMUSSEN, L. A new method for estimation of dry deposition of particles based on throughfall measurements in forest edge. **Atmos Environ**, v. 26A, n. 9, p. 1553-59, 1992. http://dx.doi.org/10.1016/0960-1686(92)90055-P

BRASIL. Departamento Nacional da Produção Mineral. Projeto RADAMBRASIL. **Folha SA – 21 – Santarém**: geologia, geomorfologia, solos, vegetação uso potencial da terra. Rio de Janeiro, 1976. 522 p. (Levantamento de Recursos Naturais, 10)

BREDEMEIER, M. Forest canopy transformation of atmospheric deposition. **Water Air Soil Pollut**, v. 40, p. 121-38, 1988. http://dx.doi.org/10.1007/978-94-009-0923-6_8

CASARTELLI, M. R.; MIRLEAN, N.; PERALBA, M. C.; BARRIONUEVO, S.; GÓMEZ-REY, M. X.; MADEIRA, M. An assessment of the chemical composition of precipitation and throughfall in rural-industrial gradient in wet subtropics (southern Brazil). **Environ Monit Assess**, v. 144, p. 105-116, 2008. http://dx.doi.org/10.1007/s10661-007-9949-y

COHENCA, D. A. **Expansão da fronteira agrícola e sua relação com o desmatamento detectado em imagens Landsat TM e ETM+ na região norte da BR-163, Pará entre os anos de 1999 a 2004**. 2005. 23 p. Monografia (Gestão e Manejo Ambiental em Sistemas Florestais) - Universidade Federal de Lavras, Santarém, 2005.

CORNU, S.; AMBROSE, J. P.; LUCAS, Y.; DESJARDINS, T. Origin and behavior of dissolved chlorine and sodium in Brazilian rainforest. **Water Resour**, v. 32, p. 1151-61, 1998. http://dx.doi.org/10.1016/S0043-1354(97)00298-4

DE MELLO, W. Z. Precipitation chemistry in the coast of the metropolitan region of Rio de Janeiro, Brazil. **Environ Pollut**, v. 114, p. 235-242, 2001. http://dx.doi.org/10.1016/S0269-7491(00)00209-8

DEVLAEMINCK, R.; SCHRIJVER, A.; HERMY, M. Variation in throughfall deposition across a deciduous beech (*Fagus sylvatica*) forest edge in Flanders. **Sci Total Environ**, v. 337, p. 241-252, 2004. http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2004.07.005

DEZZEO, N.; CHACÓN, N. Nutrient fluxes in incident rainfall, throughfall, and stemflow in adjacent primary and secondary forests of the Gran Sabana, southern Venezuela. **For Ecol Manage**, v. 234, p. 218-226, 2006. http://dx.doi.org/10.1016/j.foreco.2006.07.003

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA - EMBRAPA. Serviço Nacional de Levantamento e Classificação de Solos. **Levantamento de reconhecimento de média intensidade dos solos e avaliação da aptidão agrícola das terras do Pólo Tapajós**. Rio de Janeiro, 1983. 284 p. (Boletim de Pesquisa, 20)

FAN, H. B.; HONG, W. Estimation of dry deposition and canopy Exchange in Chinese fir plantations. **For Ecol Manag**, v. 130, p. 99-107, 2001. http://dx.doi.org/10.1016/S0378-1127(00)00469-2

FEGER, K. H. Biogeochemistry of Mg in forest ecosystems. In: HUTTL, R. F.; SCHAAF, W. (Eds.). **Magnesium deficiency in forest ecosystems.** Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 1997. p. 67-99.

FORTI, M. C.; BOULET, R.; MELFI, A. J.; NEAL, C. Hydrogeochemistry of a small catchment in northeastern Amazonia: a comparison between natural with deforested parts of the catchment (Serra do Navio, Amapa State, Brazil). **Water Air Soil Pollut**, v. 118, p. 263-79, 2000. http://dx.doi.org/10.1023/A:1005155706417

FORTI, M. C.; MOREIRA-NORDEMANN, L. M. An ion budget for a "terra firme" ecosystem in Central Amazonia. ln: BEAGA Jr., B. P. F.; FEMNANDEZ-.JOUREQUI, C. A. (Eds.). **Water management of the Amazon basin.** [S.l.]: ROSTLAC-UNESCO, 1991a. p. 13-18.

FORTI, M. C.; NEAL, C. Spatial variability of throughfall chemistry in a tropical rainforest (Central Amazonia, Brazil). **Sci Total Environ**, v. 120, p. 245-59, 1992. http://dx.doi.org/10.1016/0048-9697(92)90059-2

FORTI, M. C.; MOREIRA-NORDEMANN, L. M. Rainwater and throughfall chemistry in a "terra firme" rainforest-Central Amazonia. **J Geophys Res,** v. 96, p. 7415-21, 1991b. http://dx.doi.org/10.1029/90JD02170

FRANKEN, W.; LEOPOLDO, P. R.; BERGAMIN, H. Nutrient flow through natural waters in "terra firme" forest in Central Amazon. **Turrialba**, v. 35, p. 383-93, 1985.

FRANZEN, L. G. Transport, deposition and distribution of marine aerosols over southern Sweden during dry westerly stroms. **Ambio**, v. 19, p. 180-188, 1990. http://www.jstor.org/stable/4313690

GALLOWAY, J. N.; LIKENS, G. E.; KEENE, W. C.; MILLER, J. M. The composition of precipitation in a remote areas of the world. **J Geophys Res**, v. 87, p. 8771-86, 1982. http://dx.doi.org/10.1029/JC087iC11p08771

GERMER, S.; ZIMMERMANN, A.; NEILL, C.; KRUSCHE, A.V.; ELSENBEER, H. Disproportionate single-species contribution to canopy-soil nutrient flux in an Amazonian rainforest. **For. Ecol Manage**, v. 267, p. 40-49, 2012. http://dx.doi.org/10.1016/j.foreco.2011.11.041

GARDNER, T. A.; FERREIRA, J.; BARLOW, J.; LEES, A. C.; PARRY, L.; VIEIRA, I. C. et al. A social and ecological assessment of tropical land uses at multiple scales: the Sustainable Amazon Network. **Philos. Trans R Soc Lond B: Biol Sc**, v. 368, p. 20120166-20120166, 2013.

GODT, J.; WEYER, M. Input of sulphur and acidity in three spruce stands in the vicinity of a strong SO_2 source. In: GEORGII, H. W. (Ed.). **Mechanisms and effects of pollutant-transfer into forests.** New York: Kluwer Academic Publishers, 1989.

GONÇALVES, F. L. T.; MASSAMBANI, O.; BEHENG, K. D.; VAUTZ, W.; SCHILLING, M.; SOLCI, M. C. et al. Modelling and measurements of below cloud scavenging processes in the highly industrialized region of Cubatão-Brazil. **Atmos Environ**, v. 34, p. 4113-4120, 2000. http://dx.doi.org/10.1016/S1352-2310(99)00503-8

GORDON, A. M.; CHOURMOUZIS, C.; GORDON, A. G. Nutrient inputs in litterfall and rainwater fluxes in 27-years old red, black and white spruce plantations in Central Ontario, Canada. **For Ecol Manage**, v. 138, p. 65-78, 2000. http://dx.doi.org/10.1016/S0378-1127(00)00412-6

HENRIQUES, L. M. P.; WUNDERLE, Jr., J. M.; WILLIG, M. R. Birds of the Tapajos national forest, Brazilian Amazon: a preliminary assessment. **Ornit Neotrop**, v. 14, p. 1-32, 2003.

HANSEN, K. In-canopy throughfall measurements in Norway spruce: water flow and consequences for ion fluxes. **Water Air Soil Pollut**, v. 85, p. 2259-2264, 1995. http://dx.doi.org/10.1007/BF01186170

HENDRY, D. C.; BERISH, C. W.; EDGERTON, E. S. Precipitation chemistry at Turrialba, Costa Rica. **Water Res Res**, v. 20, p. 1677-84, 1984. http://dx.doi.org/10.1029/WR020i011p01677

HONÓRIO, B. A. D.; HORBE, A. M. C.; SEYLER, P. Chemical composition of rainwater in western Amazonia – Brazil. **Atmos Res**, v. 98, p. 416-425, 2010. http://dx.doi.org/10.1016/j.atmosres.2010.08.001

HOPKE, P. K. **Receptor modeling in environmental chemistry.** New York: Wiley, 1985. 454 p.

HOUBAO, F.; WEI, H.; ZHUANG, M.; KOSUKE, W. Acidity and chemistry of bulk precipitation, throughfall and stemflow in a Chinese fir plantation in Fujian, China. **For Ecol Manage**, v. 122, p. 243-48, 1999. http://dx.doi.org/10.1016/S0378-1127(99)00011-0

HOLWERDA, F.; SCATENA, F. N.; BRUIJNZEEL, L. A. Throughfall in a Puerto Rican lower montane rainforest: a comparison of sampling strategies. **J Hydrol**, v. 327, p. 5920602, 2006. http://dx.doi.org/10.1016/j.jhydrol.2005.12.014

INSTITUTO NACIONAL DE METEOROLOGIA – INMET (Brasil). **Normais climatológicas.** Rio de Janeiro, 1984. 125 p.

IVENS, W. P. M. F. **Atmospheric deposition onto forest: an analysis of the deposition variability by jeans of throughfall measurements.** 1990. 151p. PhD Thesis - Utrecht University, Utrecht, 1990.

JETTEN, V. G. Interception of tropical rain forest performance of a canopy water balance model. **Hydrol Process**, v. 10, p. 671-685, 1996. http://dx.doi.org/10.1002/(SICI)1099-1085(199605)10:5<671::AID-HYP310%3e3.0.CO;2-A

JOHANNES, A. H.; CHEN, Y. L.; DACKSON, K.; SULESKI, T. Modeling of throughfall chemistry and indirect measurement of dry deposition. **Water Air Soil Pollut**, v. 30, p. 211-216, 1986. http://dx.doi.org/10.1007/BF00305191

KAUFFMAN, J. B.; CUMMINGS, D. L.; WARD, D. E. Relationships of fire, biomass, and nutrient dynamics along a vegetation gradient in the Brazilian Cerrado. **J Ecol,** v. 82, p. 519–531, 1994. http://www.jstor.org/stable/2261261

KAUPENJOHANN, M. Tree nutrition. In: HUTTL, R. F.; SHAAF, W. (Eds.). **Magnesium deficiency in forest ecosystem**. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 1997.

LACLAU, J. P.; RANGER, J.; BOUILLET, J. P.; NZILA, J. D.; DELEPORTE, P. Nutrient cycling in a clonal stand of *Eucaliptus* and an adjacent savanna ecosystem in Congo. I. Chemical composition of rainfall, throughfall and stemflow solutions. **For Ecol Manage**, v. 176, p. 105-19, 2003. http://dx.doi.org/10.1016/S0378-1127(02)00280-3

LARA, L. B. L. S.; ARTAXO, P.; MARTINELLI, L. A.; VICTORIA, R. L.; CAMARGO, P. B.; KRUSCHE, A. et al. Chemical composition of rainwater and anthropogenic influences in the Piracicaba river basin, Southeast Brazil. **Atmos Environ**, v. 35, p. 4937-4945, 2001. http://dx.doi.org/10.1016/S1352-2310(01)00198-4

LEFSKY, M. A.; HARDING, D. J.; KELLER, M. M.; COHEN, W. B.; CARABAJAL, C. C.; ESPIRITO-SANTO, F. D. B. et al. Estimates of forest canopy height and aboveground biomass using ICESat. **Geoph Res Letters**, v. 32, p. L22S02, 2005. http://dx.doi.org/10.1029/2005GL023971

LESACK, L. F. W.; MELACK, J. M. The deposition, composition, and potential sources of major ionic solutes in rain of the Central Amazon basin. **Water Res Res**, v. 27, p. 2953-77, 1991. http://dx.doi.org/10.1029/91WR01946

LIMA, W. P.; BARBIN, D. Efeito de plantações de Eucaliptus e Pinus sobre a qualidade da água da chuva. **IPEF**, v. 11, p. 23-35, 1975.

LINDBERG, S. E.; LOVETT, G. M.; RICHTER, D. D.; JOHNSON, D. W. Atmospheric deposition and canopy interactions of major ions in a forest. **Sci**, v. 231, p. 141-145, 1986. http://dx.doi.org/10.1126/science.231.4734.141

LINDBERG, S. E.; GARTEN JR, T. Sources of sulphur in forest canopy throughfall. **Nature**, v. 336, p. 148-151, 1988. http://dx.doi.org/10.1038/336148a0

LLOYD, C. R.; MARQUES, A. E. O. Spatial variability of throughfall and stemflow measurements in Amazonian rainforest. **Agric For Meteor**, v. 42, p. 63-73, 1988. http://dx.doi.org/10.1016/0168-1923(88)90067-6

LOVETT, G. M.; NOLAN, S. S.; DRISCOLL, C. T.; FAHEY, T. J. Factors regulating throughfall flux in a New Hampshire forested landscape. **Canadian J For Res**, v. 26, p. 2134–2144, 1996. http://dx.doi.org/10.1139/x26-242

MACJANNET, D.; WALLACE, J.; REDDELL, P. Precipitation interception in Australian tropical rainforests: II. Altitudinal gradients of cloud precipitation, stemflow, throughfall and interception. **Hydrol Process**, v. 21, p. 1703-1718, 2007. http://dx.doi.org/10.1002/hyp.6346

MANOKARAN, N. The nutrient contents of precipitation, throughfall and stemflow in a lowland tropical rain forest in peninsular Malaysia. **The Malaysian For**, 43:266-289, 1980

MCDOWELL, W. H. Potential effects of acid deposition on tropical terrestrial ecosystem. In: RODHE, H.; HERRERA, R. (Eds.). **Acidification in tropical countries**. New York: Wiley, 1988. p. 117-139.

MIGLIAVACCA, D.; TEIXEIRA, E. C.; PIRES, M.; FACHEL, J. Study of chemical elements in atmospheric precipitation in South Brazil. **Atmos Environ**, v. 38, p. 1641-1656, 2004. http://dx.doi.org/10.1016/j.atmosenv.2003.11.040

NARDOTO, G. B.; BUSTAMANTE, M. M. C. Effects of fire on soil nitrogen dynamics and microbial biomass in savannas of Central Brazil. **Pesq Agropec Bras,** v. 38, p. 955–962, 2003. http://dx.doi.org/10.1590/S0100-204X2003000800008

OLIVEIRA JUNIOR, R. C.; CORREA, J. R. V. Caracterização dos solos do município de Belterra, Estado do Pará. Belém: Embrapa Amazônia Oriental, 2001. p. 1-39. (Documentos, 88).

PARÁ. Secretaria Estadual de Desenvolvimento Agropecuário e de Pesca - SAGRI. **Agricultura**. 2011. Available at: <http://www.sagri.pa.gov.br/pagina/agricultura>. Access: 23 April 2013.

PARKER, G. G. Throughfall and stemflow in forest nutrient cycle. **Adv Ecol Res**, v. 13, p. 55-133, 1983. http://dx.doi.org/10.1016/S0065-2504(08)60108-7

PARROTA, J. A.; FRANCIS, J. K.; ALMEIDA, R. R. **Trees of the Tapajós**: a photographic field guide. Río Piedras: USDA; Forest Service; International Institute of Tropical Forestry, 1995. 370 p.

PRAKASA RAO, P. S.; MOMIN, G. A.; SAFAI, P. D.; PILLAI, A. G. ; KHEMANI, L. T. Rain water and throughfall chemistry in the silent valley forest in south India. **Atmos Environ**, v. 29, p. 2025-2029, 1995. http://dx.doi.org/10.1016/1352-2310(94)00294-U

ROCHA, F. R.; SILVA, J. A. F.; LAGO, C. L.; FORNARO, A.; GUTZ, I. G. R. Wet deposition and related atmospheric chemistry in the Sao Paulo metropolis, Brazil, Part 1: major inorganic ions in rainwater as evaluated by capillary electrophoresis with contactless conductivity detection. **Atmos**, v. 37, p. 105-115, 2003. http://dx.doi.org/10.1016/S1352-2310(02)00722-7

ROELOFS, J. G. M.; KEMPERS, A. J.; HOUDIJK, A. L. F. M.; JANSEN, J. The effects of air-borne ammonium sulphate on *Pinus nigra* var.*maritime* in the Netherlands. **Plant Soil**, v. 84, n. 1, p. 45-56, 1985. http://dx.doi.org/10.1007/BF02197866

SCHLESINGER, W. H. **Biogeochemistry**: an analysis of global change. New York: Academic Press, 1997. 588 p.

SCHROTH, G.; ELIAS, M. E. A.; UGUEN, K.; SEIXAS, R.; ZECH, W. Nutrient fluxes in rainfall, throughfall and stemflow in tree-based land use systems and spontaneous tree vegetation of central Amazonia. **Agric Ecos Env**, v. 87, p. 37-49, 2001. http://dx.doi.org/10.1016/S0167-8809(00)00294-2

SETO, S.; OOHARA, M.; IKEDA, Y. Analysis of precipitation chemistry at a rural site in Hiroshima Prefecture, Japan. **Atmos Environ**, v. 34, p. 621-628, 2000. http://dx.doi.org/10.1016/S1352-2310(99)00166-1

SHEN, W.; REN, H.; JENERETTE, G.D.; HUI, D.; REN, H. Atmospheric deposition and canopy exchange of anions and cations in two plantation forests under acid rain influence. **Atmos Envir**, v. 64, p. 22-50, 2013. http://dx.doi.org/10.1016/j.atmosenv.2012.10.015

SOUZA, V. V.; DIAS, H. C. T.; COSTA, A. A.; OLIVEIRA JUNIOR, J. C. Análise da qualidade das águas das precipitações em aberto e efetiva em um fragmento secundário da mata atlântica, no município de Viçosa, MG. **R Árvore**, v. 31, n. 4, p. 737-743, 2007. http://dx.doi.org/10.1590/S0100-67622007000400019

STALLARD, R. F.; EDMOND, J. M. Geochemistry of the Amazon. 1. Precipitation chemistry and the marine contribution to the dissolved load at the time of peak discharge. **J Geophys Res**, v. 86, p. 9844-9858, 1981. http://dx.doi.org/10.1029/JC086iC10p09844

STEINHARDT, V.; FASSBENDER, H. W. Características y composición química de las lluvias de los Andes Occidentales de Venezuela. **Turrialba**, v. 29, p. 175-82, 1979.

STOORVOGEL, J. J.; VAN BREEMEN, N.; JANSEN, B. H. The nutrient input by Harmattan dust to a forest ecosystem in Côte d' Ivoire, Africa. **Biogeochemistry**, v. 37, p. 145-157, 1997. http://dx.doi.org/10.1023/A:1005734225727

SVERDRUP, H.; DE VRIES, W.; HENRIKSEN, A. **Mapping critical loads.** Report 1990:14. Copenhagen: Nordic council of Minister, 1990.

TANNER, P. A.; FAI, T. W. Small scale horizontal variations in ionic concentrations of bulk deposition from Hong Kong. **Water Air Soil Pollut**, v. 122, p. 433-448, 2000. http://dx.doi.org/10.1023/A:1005245222016

TANNER, P. A.; WONG, A. Y. S. Soluble trace metals and major ionic species in the bulk deposition and atmosphere of Hong Kong. **Water Air Soil Pollut**, v. 122, p. 261-279, 2000. http://dx.doi.org/10.1023/A:1005232313641

TOBÓN MARIN, C.; BOUTEN, W.; SEVINK, J. Gross rainfall and its partitioning into throughfall, stemflow and evaporation of intercepted water in four forest ecosystems in western Amazonia. **J Hydrol**, v. 237, p. 40-57, 2000. http://dx.doi.org/10.1016/S0022-1694(00)00301-2

TOPCU, S.; INCECIK, S.; ATIMTAY, A. T. Chemical composition of rainwater at EMEP station in Ankara, Turkey. **Atmos Res**, v. 65, p. 77-92, 2002. http://dx.doi.org/10.1016/S0169-8095(02)00072-8

TRESMONDI, A. C. L.; TOMAZ, E.; KRUSCHE, A. V. Deposições úmidas em Paulínia-SP e região. In: CONGRESSO INTERAMERICANO DE QUALIDADE DO AR - AIDIS, 3., 2003, Canoas, RS. **Proceedings...** 2003. Canoas: AIDIS, 2003. p. 45-49.

ULRICH, B. Interaction of forest canopies with atmospheric constituents: SO2, alkali and Herat alkali cations and chloride. In: ULRICH, B.; PANKKRATH, J. (Eds.). **Effects of accumulation of air pollutants in forest ecosystems.** Dordrecht: Reídle, 1983. p. 33-35

VENTURIERI, A.; COELHO, A. S.; THALES, M. C.; BACELAR, M. D. R. Análise da expansão da agricultura de grãos na região de Santarém e Belterra, Oeste do estado do Pará. In: SIMPÓSIO BRASILEIRO DE SENSORIAMENTO REMOTO, 13., 2007, Florianópolis. **Artigos...** São José dos Campos: INPE, 2007. p. 7003-7010. Available in: <http://marte.dpi.inpe.br/col/dpi.inpe.br/sbsr@80/2006/11.16.02.21/doc/7003-7010.pdf>. Access: 17 January 2015.

VERNIMMEN, R. R. E.; BRUIJNZEEL, L. A.; ROMDONI, A.; PROCTOR, J. Rainfall interception in three contrasting lowland forest types in Central Kalimantan, Indonesia. **J Hydrol**, v. 340, n. 3-4, p. 217-232, 2007. http://dx.doi.org/10.1016/j.jhydrol.2007.04.009

WHITMORE, T. C. **Tropical rain forest of the Ear East.** Oxford: Claredon Press, 1975.

ZENG, G. M.; ZHANG, G.; HUANG, G. H.; JIANG, Y. M.; LIU, H. L. Exchange of Ca^{2+}, Mg^{2+} and K^{+} and uptake of H^{+}, NH_4^{+} for the subtropical forest canopies influenced by acid rain in Shaoshan forest located in Central South China. **Plant Sci**, v. 168, p. 259-266, 2005. http://dx.doi.org/10.1016/j.plantsci.2004.08.004

Ambiente & Água - An Interdisciplinary Journal of Applied Science
ISSN 1980-993X – doi:10.4136/1980-993X
www.ambi-agua.net
E-mail: ambi.agua@gmail.com

Rapid method for determination of glyphosate in groundwater using high performance liquid chromatography and solid-phase extraction after derivatization

doi: 10.4136/ambi-agua.1548

Received: 18 Oct. 2014; Accepted: 18 Dec. 2014

Valdir Eduardo Olivo[1]; Andréia Tansini[1]; Fábio Carasek[1]; Dórys Cordenuzzi[1]; Suellen Fernandes[1]; Marcio Antônio Fiori[1]; Alex Fragoso[2]; Jacir Dal Magro[1*]

[1]Universidade Comunitária da Região de Chapecó (UNOCHAPECO), Chapecó, SC, Brasil
Programa de Pós-Graduação em Ciências Ambientais
[2]Universitat Rovira i Virgili (URV), Països Catalans, 26, Tarragona 43007, Espanha
Departament d'Enginyeria Química
[*]Corresponding author: e-mail: jacir@unochapeco.edu.br,
eduardo@baseamb.com.br, andreiata@unochapeco.edu.br, fabio_carasek@hotmail.com,
dorys@unochapeco.edu.br, suellencf@unochapeco.edu.br, fiori@unochapeco.edu.br,
alex.fragoso@urv.cat

ABSTRACT

The intensive use of pesticides in agriculture has prompted researchers to develop new methods for identifying these pollutants in water. This study sought to validate a high performance liquid chromatography (HPLC) method to determine the concentration of the pesticide glyphosate in groundwater samples by using solid-phase extraction (SPE) filters after derivatization with chloroformate 9-fluorenylmethoxycarbonyl (FMOC-Cl). For the HPLC method, we evaluated the following main validation parameters: linearity, specificity, precision, accuracy, robustness, and limits of detection and quantification. After validation of the method, we determined the concentration of glyphosate in samples from thirteen deep, tubular wells distributed in urban and rural areas in Chapecó, SC, Brazil. The solvent used in the extraction of excess FMOC-Cl was dichloromethane and subsequently filtration was performed on C18 SPE, and injected into the chromatograph column in amino polymer with fluorescence detection. The analytical curve made in ultrapure water was linear, with a correlation coefficient of 0.99. The limits of detection and quantification were 0.24 and 0.07 µg L^{-1}, respectively. Recovery tests in natural waters ranged from 90.37 to 101.70%. Glyphosate was detected in 5 of the thirteen wells evaluated. The highest concentration of glyphosate (6.80 µg L^{-1}) was detected in a countryside well, near the municipal water supply. Despite the low levels of glyphosate detected in our study, any amount present in groundwater samples is worrisome, as these molecules have low ground mobility.

Keywords: agriculture, chromatographic method, pesticides.

Método rápido para determinação de glifosato em água subterrânea usando cromatografia líquida de alta eficiência e extração em fase sólida após derivatização

RESUMO

O uso intensivo de agrotóxicos na agricultura alerta os pesquisadores a desenvolverem novos métodos de identificação destes poluentes em amostras de água. Este estudo teve como objetivo validar um método por cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) para determinar o agrotóxico glifosato em amostras de águas subterrâneas utilizando filtros de extração em fase sólida (SPE) após derivatização com cloroformato de 9-fluorenilmetoxicarbonil (FMOC-Cl). Para o método em CLAE, foram avaliados os principais parâmetros de validação: linearidade, especificidade, precisão, exatidão, robustez, limites de detecção e quantificação. Após validação do método foi determinada a concentração de glifosato em amostras de 13 poços tubulares profundos distribuídos na área urbana e rural no município de Chapecó, SC, Brasil. O solvente utilizado na extração do FMOC-Cl em excesso foi o diclorometano, posteriormente foi realizada filtragem em SPE C18 e injeção no cromatógrafo em coluna polimérica amino com detecção por fluorescência A curva analítica realizada em água ultrapura apresentou linearidade com coeficiente de correlação de 0,99. Os limites de quantificação e detecção foram de 0,24 e 0,07 μg L^{-1}, respectivamente. Os testes de recuperação em águas naturais variaram de 90,37 a 101,70 %. Dos 13 poços avaliados o glifosato foi detectado em cinco, sendo que a maior concentração de glifosato encontrada foi de 6,80 μg L^{-1} em um poço localizado na zona rural, próximo à nascente de abastecimento do município. Apesar dos baixos níveis de glifosato detectados em nossa pesquisa, é preocupante o aparecimento destas moléculas em amostras de águas subterrâneas considerando a baixa mobilidade desta molécula no solo.

Palavras-chave: agricultura, método cromatográfico, pesticidas.

1. INTRODUCTION

In 2012, herbicides were the second largest group of pesticides sold globally (Sindiveg, 2012). Among them, the primary and most popularly used is glyphosate [N-(phosphonomethyl) glycine], $C_3H_8NO_5P$. This powerful agrochemical is used to kill weeds that harm agricultural production, and its deleterious effects on the environment are evident in both aquatic and terrestrial ecosystems, as well as in humans (Amarante Jr. et al., 2002; Pinheiro et al., 2011).

Glyphosate is relatively small in size and has three polar functional groups: carboxyl, amino and phosphonate. The agrochemical has a long half-life, ranging from 49 to 70 days in water, which makes it persistent in soil. High solubility in water (12.000 mg L^{-1}) assists in the transport of glyphosate from terrestrial to aquatic environments. These molecules can be transported to both surface and groundwater, although groundwater samples have not been extensively investigated by the scientific community (Sanchís et al., 2011).

Glyphosate has low acute toxicity to animals because its biochemical mode of action negatively affects shikimic acid, which is found in plants but not in animals (Mirande et al., 2010).

According to data from SINDAG (National Union of Agricultural Products Industry), Brazil leads the world in herbicide and insecticide usage, and the western region of Santa Catarina State has extensive agricultural production in areas that permeate urban centers; this, along with the fact that margin strips of streams and springs are often not respected, causes these chemical compounds to spread easily to aquatic environments. Glyphosate also has

relatively low cost and high efficiency, which results in wide agricultural application. The possibility of resulting environmental contamination must be studied carefully, as there is evidence of harmful environmental effects after prolonged use (Souza et al., 2006).

There are various techniques for determination of glyphosate in environmental samples; however, its high solubility in water, insolubility in organic solvents and low volatility present analytical challenges (Hsu and Whang, 2009). Glyphosate also has high polarity and lacks a chromophore. Detection methods thus require adaptations utilizing derivatization reactions or alteration of some physical property that can be correlated to the amount of glyphosate in the sample (See et al., 2010).

Among the methods used by various authors, the most commonly used derivatization method involves use of FMOC-Cl (9-fluorenylmethyl chloroformate). High fluorescence derivatives can be formed by pre- or post-column derivatization with FMOC-Cl or mercaptoethanol ortho-phthalaldehyde (OPA), respectively (Nedelkoska and Low, 2004). FMOC-Cl can be used for derivatization for both primary and secondary amino groups, and unlike the post-column derivatization, there are no restrictions for mobile phase composition, and the derivation reaction can be better controlled outside of the column (Ghanem et al., 2007).

The Environmental Protection Agency (EPA) recommends technical HPLC with fluorescence detection for analysis of glyphosate, after undergoing column derivatization (USEPA, 2013). However, the pre-column derivatization technique based on 9-fluorenylmethyl chloroformate is currently being employed due to its speed and high sensitivity (Sanchís et al., 2011). To derive allies with this reagent, it is common to use solid phase extraction (SPE) cartridges. Chromatography instruments are used for retention of impurities, filtration processes and analysis. C-18 cartridges are used for extraction of hydrophobic or polar organic analytes in aqueous matrices.

The objectives of this study were (i) to validate the analytical method for rapid determination of glyphosate concentration in groundwater samples, (ii) to optimize the conditions for derivatization of glyphosate, applying SPE to increase the sensitivity of the method and (iii) to test the applicability of the proposed method by evaluating the presence of glyphosate in groundwater samples in Chapecó, SC, Brazil.

2. MATERIALS AND METHODS

2.1. Reagents

Glyphosate (purity 99.5%) was obtained from Chem Service (USA); HPLC grade acetonitrile was obtained from JT Baker (Mexico); and 9-fluorenylmethyl chloroformate (FMOC-Cl), potassium phosphate monobasic, potassium hydroxide (KOH), sodium tetraborate decahydrate and dichloromethane (Chromasolv Plus, 99.9% purity HPLC grade) were purchased from Sigma-Aldrich.

Borate buffer, pH 9 (0.125 M), was prepared with de-ionized water and pH was adjusted with KOH (6 M). The FMOC-Cl (0.005 M) solution was prepared by dissolving the reagent in acetonitrile. A standard glyphosate solution (1000 mg L^{-1}) was prepared, which was then used to prepare another standard solution of 1 mg L^{-1}. Dilutions were made to cover the range of 5 to 25 µg L^{-1}, all prepared with de-ionized water in polypropylene bottles to prevent any loss of glyphosate on glass surfaces. In this study, we used detection in µg L^{-1}. Water was de-ionized using the Milli-Q system (Millipore, USA). The mobile phase consisted of acetonitrile and phosphate buffer at pH 10, (60:40, v/v). pH was adjusted with 6 M KOH. Figure 1 illustrates the process from sample preparation to liquid chromatography measurement.

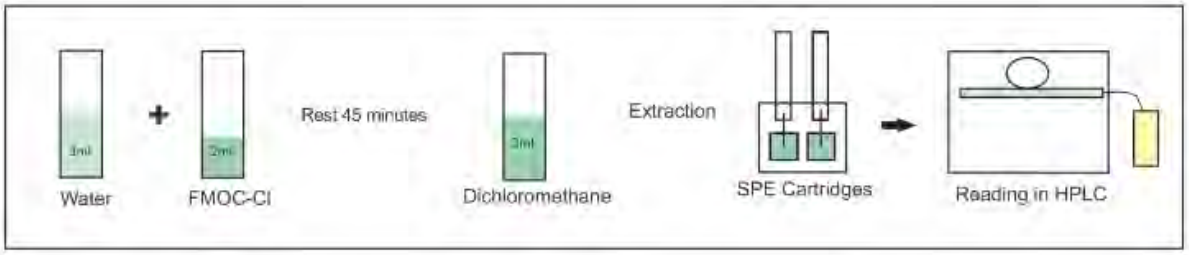


Figure 1. Sample preparation scheme for HPLC.

2.2. Equipment

The following equipment was used:

- HPLC ProStar 210/215 SDM 270VA. ProStar 410 Autosampler 200VA. ProStar 360 Fluorescence detector 200 VA.
- Analytical columns: NH2, 100A, 5µm, 4.6x2 of 50 mm Kromasil (Switzerland).
- Ultrasound Sonicator Ultra Cleaner 1400 of Unique (Brazil).
- C-18 SPE cartridge and Strata-55um, 70A from Phenomenex (Brazil).

2.3. Validation Method

We used the ANVISA (Brazil) guide to validate analytical and bioanalytical methods. This guide classifies our tests as Class 1. The following tests were performed: specificity, linearity, range, accuracy, repeatability, accuracy, robustness, limit of quantification and detection limit.

The determination of the calibration curve for glyphosate was performed using a polymeric amino column, with the mobile phase consisting of acetonitrile and phosphate buffer (60:40 v/v). The flow of the mobile phase was 0.7 mL min^{-1}, with isocratic method at room temperature. Fluorescence detection was set at a wavelength of 266 nm extinction and 315 nm emission, with a run time of 10 minutes.

The samples were prepared with de-ionized water, with different glyphosate aliquots (5 to 25 µg L^{-1}) to obtain the required concentrations. The total volume per concentration was brought up to 5 mL, after which 0.5 mL of borate buffer was added to maintain alkaline pH.

Derivatization occurred with the addition of 2 mL of FMOC-Cl (0.005 M). To avoid FMOC-Cl precipitation, a volume of water was added prior to reagent addition. The reaction was maintained at room temperature for the following reaction times: 30, 45 and 60 minutes. The excess FMOC-Cl was removed by extraction with 3 mL of dichloromethane, and the end of the supernatant was filtered using a SPE cartridge prior to injection into the HPLC column, as described in Section 2.5.

Specificity/selectivity: they were observed with the standard chromatogram and a sample analysis without glyphosate (blank). To secure and to avoid interference from other compounds in the sample, tests were conducted by passing samples of only water, buffer, FMOC-Cl and the mobile phase through the column, thus ensuring that the interfering peaks cannot be glyphosate.

Precision: it was evaluated through repeatability. It was determined by preparation, under the same conditions, of 9 analytical solutions of the sample at working concentration. Relative standard deviation (RSD) was considered acceptable, according to resolution 899/2003 ANVISA (Brasil, 2003).

Accuracy: it was assessed based on the degree of recovery, expressed as percentage of glyphosate solutions fortified with known amounts of glyphosate in triplicate, determined by the ratio between the experimental and theoretical average concentrations using Equation 1:

$$Accuracy = \frac{Experimental\ average\ concentration}{Theoretical\ average\ concentration} x\ 100 \quad (1)$$

Robustness: Tests for robustness were performed with slight variations in the analytical parameters, including the variation in mobile phase, mobile phase composition, temperature, and flow rate.

2.4. Groundwater analyses

After validation of analytical methods, samples were taken from deep wells within the boundaries of Chapecó, Brazil. Thirteen wells were chosen, and some points are located in a rural area with strong agricultural influence. The coordinates described herein are depicted in the UTM system WGS 84 22J area (Figure 2).

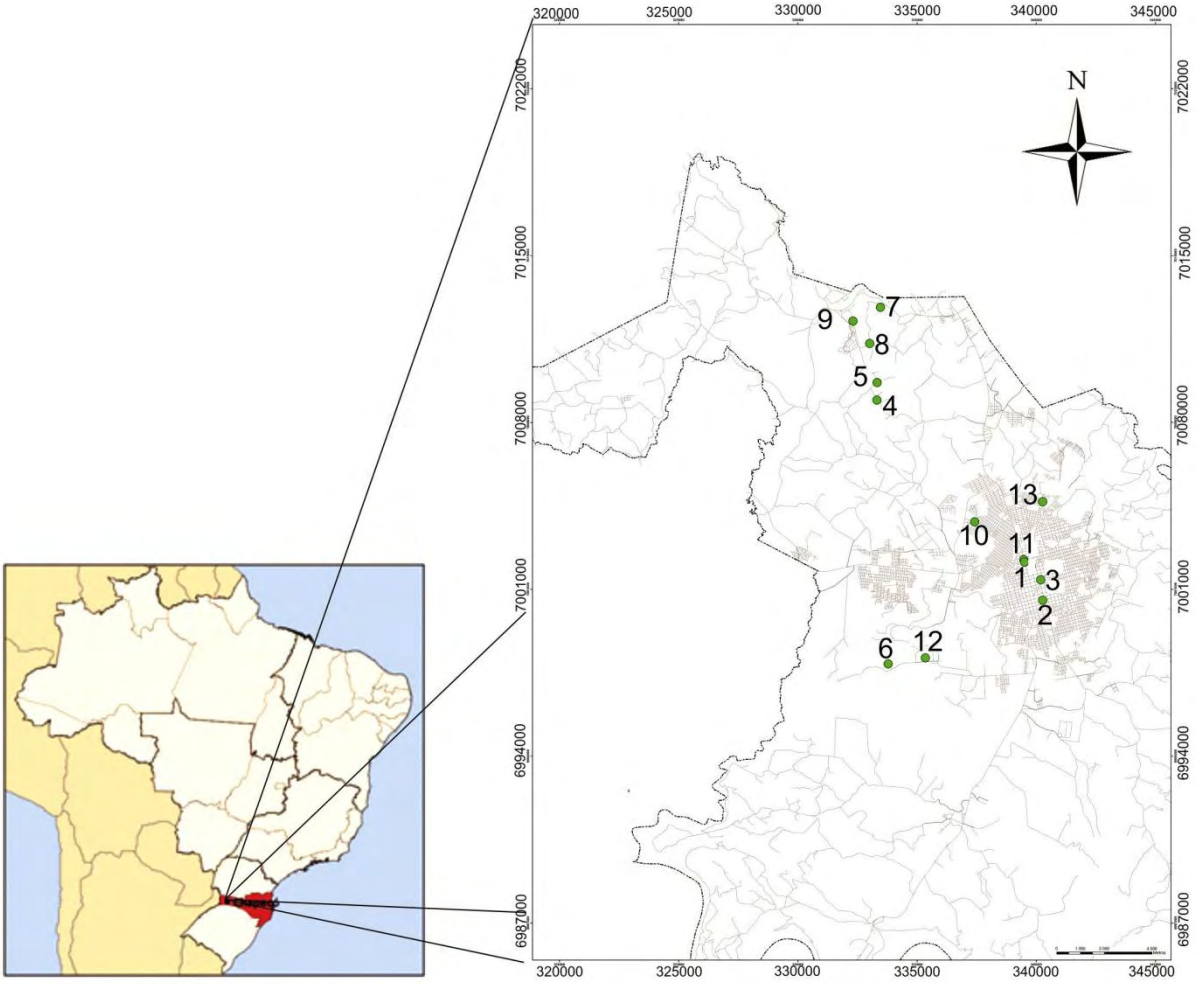


Figure 2. Geographical locations of water samples.

2.5. SPE cartridge extraction

The cartridge sorbent material is first activated by passing an appropriate solvent through to condition the solid surface (in this case water). The dichloromethane extraction supernatant is subsequently passed through the cartridge. At this stage, the unreacted FMOC-Cl from the dichloromethane extraction is retained on the stationary phase, allowing passage of the more polar derivatized glyphosate (Figure 3). After this step, washing tests with different volumes

of water (1, 2 and 3 mL) were performed to determine the optimal volume. The optimal volume found was 1mL of water to washing cartridges.

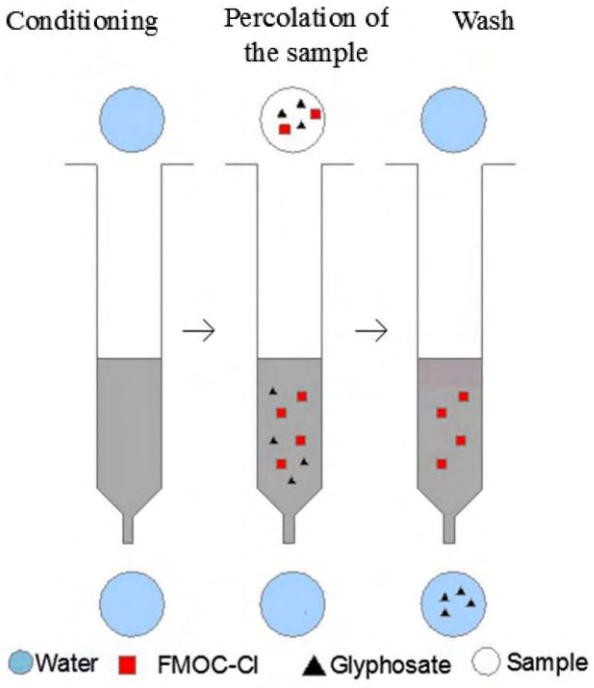


Figure 3. SPE cartridge extraction overview.

3. RESULTS AND DISCUSSION

3.1. Glyphosate chromatograms

Figure 4 shows the chromatograms of the analyses initially with ultrapure water, known as white, and without (a) and with (b) the use of the cartridge. Samples fortified at a concentration of 5 µg L^{-1} presented a chromatogram peak time of 6.5 minutes. In (c) the glyphosate peak becomes partially covered by FMOC-Cl reagent around 3 minutes. In (d) the chromatogram is clean and well-defined due to the use of SPE cartridges.

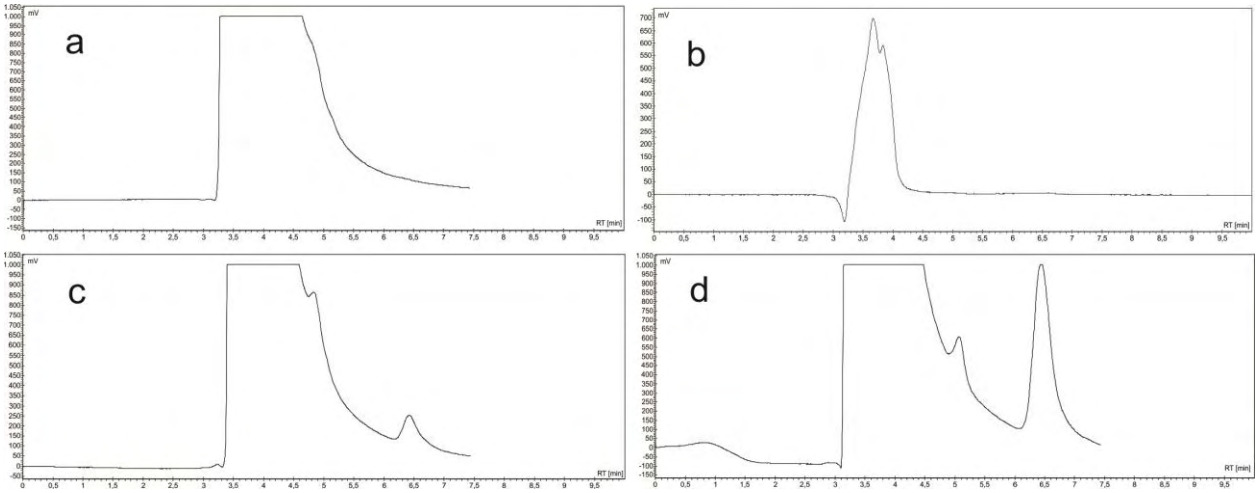


Figure 4. Chromatograms of real and white analyses with and without SPE cartridge use. (a) Ultrapure water (white) without use of the cartridge, (b) ultrapure water (white) with use of the cartridge, (c) glyphosate (5 µg L^{-1}) partially covered by FMOC-Cl and (d) glyphosate (5 µg L^{-1}) with use of SPE cartridges.

3.2. Specificity and selectivity

The method used to specificity and selectivity of the analysis was specific and selective for glyphosate through comparative analysis of chromatogram with the standard and with a sample analysis without glyphosate (blank); we did not observe any interference in the analyses.

3.3. Linearity of the calibration curve

Linearity analysis of our five different concentrations of analytes resulted in a correlation coefficient (R) of greater than 0.999 for all sample concentrations. ANVISA (Brasil, 2003) recommends a correlation coefficient of 0.99. This coefficient demonstrates that the detector response was linear for the range of concentrations used (Figure 5).

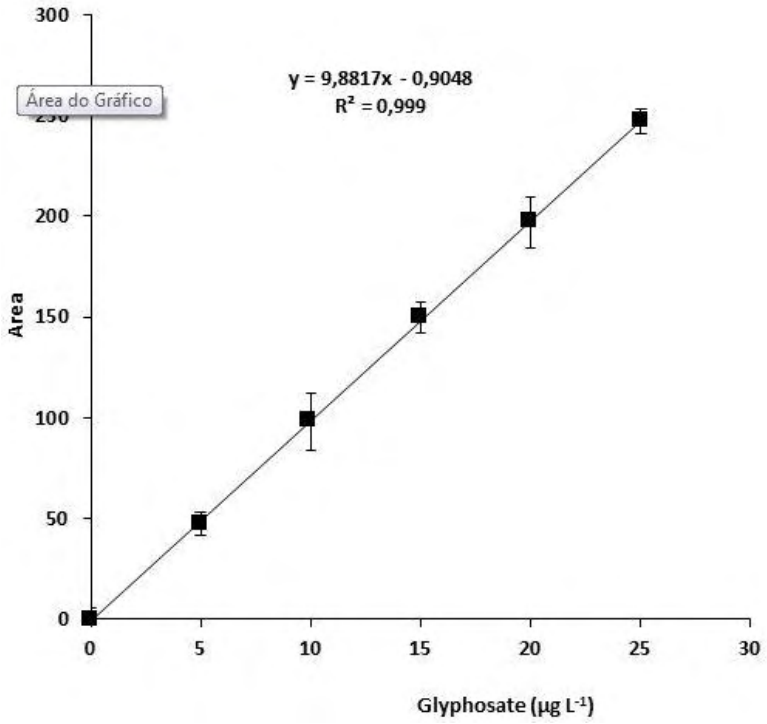


Figure 5. Analytical curve for glyphosate, the error bars indicate ±1 standard deviation.

3.4. Precision

To test repeatability, three replicates were performed each for low, medium and high concentrations (5 µg L^{-1}, 15 µg L^{-1} and 25 µg L^{-1}) (Table 1).

Table 1. Data obtained from the precision assay.

Concentration (µg L^{-1})	Retrieved Concentration (µg L^{-1})	Average	Standard Deviation	RSD (%)
5	4.9803 5.0059 4.3503	4.7788	0.3713	7.7
15	14.4021 13.1521 15.0054	14.1865	0.9453	6.6
25	24.9523 25.8875 25.4577	25.4325	0.4681	1.8

Considering data obtained from the nine analytical solutions prepared, the method demonstrated repeatability with a relative standard deviation (RSD%) of up to 7.7% among samples prepared on the same day under the same conditions, within the maximum permitted by applicable law (Brasil, 2003).

3.5. Limits of detection and quantification

Limits of Detection (LD) and Limits of Quantification (LQ) were estimated using the standard deviation (SD) of the intercept and the value of the slope (SC) of the calibration curve according to Equations 2 and 3:

$$LD = \frac{SD\ x\ 3.3}{SC} \quad (2)$$

$$LQ = \frac{SD\ x\ 10}{SC} \quad (3)$$

The limits of detection and quantification obtained in this study are shown in Table 2.

Table 2. Data obtained for limits of detection and quantification.

	Limit of Detection (µg L^{-1})	Limit of Quantification (µg L^{-1})
Water Sample	0.07	0.24

Sanchís et al. (2011) identified in their studies limits of detection and quantification of up to 3.2 and 9.6 ng L^{-1}, respectively, for glyphosate samples using SPE cartridge extraction methods, but with linearity (R) less than 0.98. Considering the maximum allowed under current Brazilian environmental legislation (500 µg L^{-1}), these values were considered satisfactory.

3.6. Accuracy

The results for accuracy at concentrations of 5, 15 and 25 µg L^{-1} showed a mean recovery percentage of between 90.37% and 101.79% (Table 3).

Table 3. Glyphosate recovery in water samples.

	5 µg L^{-1}	15 µg L^{-1}	25 µg L^{-1}
Water sample	95.53%	90.37%	101.79%

Recovery was within the acceptable limits of 80-120% (Brasil, 2003), indicating that the method used is appropriate for the analysis of glyphosate in water.

3.7. Robustness

The same sample with slight variations in the analytical parameters (i.e., mobile phase pH, mobile phase composition, temperature, and flow rate) revealed significant variations in the robustness test results. The optimum pH was 10 and the optimal mobile phase composition ratio was 60:40 acetonitrile:phosphate buffer, as described by Nedelkoska and Low (2004).

3.8. Derivatization

Figure 6 depicts the derivatization reaction of glyphosate in pH 9 reagent with FMOC-Cl. This reaction is an aminolysis reaction, in which the acyl chloride (FMOC-Cl) reacts with the secondary amine (glyphosate), producing the corresponding amide (FMOC-glyphosate). The alkaline sequestrant acts as proton-maintaining balanced reaction to the right, through the use of the co-product HCl. In the case of the reaction being performed in acidic or neutral pH,

released HCl consumes the rest of the amine group of glyphosate by protonation, causing it to lose group nucleophilicity and decreasing the reaction yield.

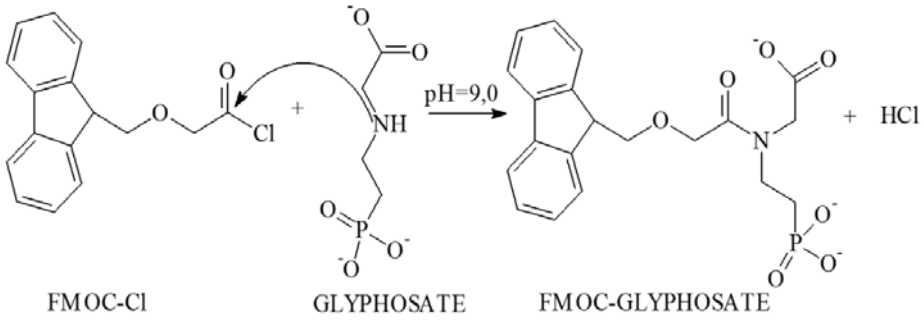


Figure 6. Reaction between FMOC-Cl and glyphosate.

Test trials with different glyphosate derivatization times with FMOC-Cl were performed. Trials were performed with 30, 45 and 60 minutes of derivatization in a concentration of 10 µg L^{-1}. Increased reaction time resulted in an increase in peak area; however, this increase was not significant after 45 minutes (Table 4).

Table 4. Results of peak area in relation to the reaction time for derivatization.

Time (min^{-1})	Peak area
30	27.67 ± 1.78 [a]
45	94.37 ± 2.91 [b]
60	91.03 ± 3.11 [b]

Values followed by the same letter in columns do not differ by Tukey test at 95% confidence level.

3.9. Determination of glyphosate in water samples

For the determination of glyphosate in groundwater samples, the same procedures from the analysis method validation guide were used. Glyphosate was detected in five of the thirteen samples tested in low concentrations (Table 5).

Table 5. Glyphosate concentration in groundwater samples.

Location	Glyphosate (µg L^{-1})
Point 1	0.2459
Point 2	0.4475
Point 3	0.0000
Point 4	0.0000
Point 5	0.0000
Point 6	0.0000
Point 7	0.4475
Point 8	6.7972
Point 9	0.0000
Point 10	1.5158
Point 11	0.0000
Point 12	0.0000
Point 13	0.0000

According to chromatogram analyses, the highest concentrations of glyphosate were found in sample Sections 8 and 10, both of which are located in agricultural areas. Section 8 is located near the source of the São José watershed, which supplies water to the population of Chapecó.

Current Brazilian legislation (Brasil, 2011) establishes a maximum allowable value (MAV) for glyphosate of 500 mg L^{-1} in post-treatment samples. According to Item 6 of the same ordinance, detection of pesticides in samples above the MAV should be analyzed in conjunction with the historical control of water quality.

CONAMA Resolution No. 357 established on March 17, 2005 (Brazilian law) provides for the classification of water bodies and creation of environmental guidelines for its framework, and establishes the conditions and standards for effluent discharge. Rivers are in Classes 1 and 3, wherein acceptable levels of glyphosate are 65 mg L^{-1} and 280 mg L^{-1} respectively. Our values for groundwater samples are thus well below the limits established by law.

The methods presented in this study have a few advantages over traditional methods. First, very low levels of glyphosate can be detected in water (i.e., sensitivity is higher). The cost is also lower, because the reagents are inexpensive and easily prepared. Efficiency is higher and time expenditure is reduced, because the sample is prepared for reading in a shorter amount of time. This facilitates the analysis of greater numbers of samples compared to other methods.

Despite the low levels of glyphosate detected, detection of any amount of this substance in groundwater samples is worrisome. This is because glyphosate is not easily leached and has rapid adsorption to soil, and is therefore unlikely to contaminate groundwater (Amarante Jr. et al., 2002). The pesticide has rarely been detected in water samples; but in general, this is due to the difficulty of separating the compound, as well as a paucity of studies due to lack of concern (i.e., because the substance is not considered a serious water contaminant).

Glyphosate is a highly polar compound, requiring extraction from aqueous samples with metallic cations and inorganic anions, which can be difficult. If chromophore groups are contained, glyphosate does not absorb visible electromagnetic radiation, and thus can only be detected by fluorescence or colorimetric methods indirectly, or by derivatization (Amarante Jr. et al., 2002).

These results reinforce the importance of more stringent legislation regarding permissible levels of pesticides in water. Current legislation also does not provide guidance for monitoring of synergistic outcomes of agrochemicals, which we think should be considered. This is important because dozens of compounds can be used in farming, and combinations of compounds may form byproducts or produce synergistic effects that are harmful to both humans and ecosystem health.

4. CONCLUSION

The use of pesticides in agricultural practices, particularly glyphosate, raises concerns about surface and groundwater quality. Newer methods with greater accuracy and sensitivity should be developed in order to quantify contaminants at low concentrations. Liquid chromatography using solid phase extraction after derivatization with FMOC-Cl was effective for the detection of glyphosate in water, and allows greater sensitivity for quantification of glyphosate in parts per billion (ppb). Our trials measuring glyphosate levels in groundwater in urban and rural areas of Chapecó found concentrations within the limits permitted by law; but their presence in rural areas confirms widespread use of this compound, which may affect the water quality in the municipality. Our study suggests that further research should be

conducted to analyze groundwater glyphosate in this region in order to aid in the protection of the regional ecosystem and preservation of water supply quality.

5. ACKNOWLEDGEMENTS

The authors thank CAPES, FAPESC and Research Project Rede Guarani Serra Geral (CTHidro/ANA/ CNPq/ FAPESC) for their financial support.

6. REFERENCES

AMARANTE JUNIOR, O. P. et. al. Glifosato: propriedades, toxicidade, usos e legislação. **Química Nova,** v. 25, n. 4, p. 589-593, 2002. http://dx.doi.org/10.1590/S0100-40422002000400014

BRASIL. Agência Nacional de Vigilância Sanitária – ANVISA. **Resolução n. 899 de 29 de Maio de 2003.** Available in: <http://www.anvisa.gov.br/legis/resol/2003/re/899_03rehtm>. Access in May 2014.

BRASIL. Agência Nacional de Vigilância Sanitária – ANVISA. **Portaria n. 2914 de 12 de dezembro de 2011.** Available in: <http://bvsms.saude.gov.br/bvs/saudelegis/gm/2011/prt2914_12_12_2011.html>. Access in September 2014.

GHANEM**,** A.; BADOS, P.; KERHOAS, L.; DUBROCA, J.; EINHHORN, J**.** Glyphosate and AMPA Analysis in Sewage Sludge by LC-ESI-MS/MS after FMOC Derivatization on Strong Anion-Exchange Resin as Solid Support. **Analytical Chemistry,** v. 79, n. 10, p. 3794-3801, 2007. http://dx.doi.org/10.1021/ac062195k

HSU, C. C.; WHANG, C. W. Microscale solid phase extraction of glyphosate and aminomethylphosphonic acid in water and guava fruit extract using alumina-coated iron oxide nanoparticles followed by capillary electrophoresis and electrochemiluminescence detection. **Journal of Chromatography A**. v. 1216, n. 49, p. 8575-8580, 2009. http://dx.doi.org/10.1016/j.chroma.2009.10.023

MIRANDE, L.; HARAMBOURE, M.; SMAGGHE, G.; PINEDA, S.; SCHNEIDER, M. I. Side-effects of glyphosate on the life parameters of eriopis connexa (coleoptera: coccinelidae) in Argentina. **Communications in Agricultural and Applied Biological Sciences,** v.75, n. 3, p. 367-372, 2010.

NEDELKOSKA, T. V.; LOW, G.K-C. High-performance liquid chromatographic determination of glyphosate in water and plant material after pre-column derivatisation with 9-fluorenylmethyl chloroformate. **Analytica Chimica Acta,** v. 511, p. 145–153, 2004. http://dx.doi.org/10.1016/j.aca.2004.01.027

PINHEIRO, A.; KAUFMANN, V.; QUEIROZ, G. M. P.; DA SILVA, M. R.; BIANCO, R. J. F. Transporte de glifosato pelo escoamento superficial e por lixiviação em um solo agrícola. **Química Nova**, v. 34, n. 2, p. 190-195, 2011. http://dx.doi.org/10.1590/S0100-40422011000200004

SANCHÍS, J.; KANTIANI, L.; LLORCA, M.; RUBIO, F.; GINEBREDA, A.; FRAILE, J. et al. Determination of glyphosate in groundwater samples using an ultrasensitive immunoassay and confirmation by on-line solid-phase extraction followed by liquid chromatography coupled to tandem mass spectrometry. **Analytical And Bioanalytical Chemistry,** v. 402, n. 7, p. 2335-2345, 2011. http://dx.doi.org/10.1007/s00216-011-5541-y

SEE, H. H.; HAUSER, P. C.; IBRAHIM, W. A. V.; SANAGI, M. M. Rapid and direct determination of glyphosate, glufosinate and aminophosphonic acid by online preconcentration CE with conductivity detection. **Electrophoresis,** v. 31, p. 575-582, 2010. http://dx.doi.org/10.1002/elps.200900380

SINDICATO NACIONAL DA INDÚSTRIA DE PRODUTOS PARA A DEFESA VEGETAL – SINDIVEG. **Estatísticas do setor**. 2012. Available in <http://www.sindiveg.org.br/estatisticas.php>. Access in May 2014.

SOUZA, T. A.; MATTA, M. H. R.; MONTAGNER, E.; ABREU, A. B. E. Estudo da recuperação de glifosato e AMPA, derivados em solo utilizando-se resinas nacionais. **Química Nova**, v. 29, n. 6, p. 1372-1376, 2006. <http://dx.doi.org/10.1590/S0100-40422006000600037>

UNITED STATES. Environmental Protection Agency – USEPA. **Determination of glyphosate in drinking water by direct-aqueous-injection HPLC, post column derivatiozation, and fluorescence detection**. 2013. Available in: http://water.epa.gov/scitech/methods/cwa/bioindicators/upload/2007_11_06_methods_method_547.pdf . Access in May 2014.

Ambiente & Água - An Interdisciplinary Journal of Applied Science
ISSN 1980-993X – doi:10.4136/1980-993X
www.ambi-agua.net
E-mail: ambi.agua@gmail.com

Chironomus larvae (Chironomidae: Diptera) as water quality indicators along an environmental gradient in a neotropical urban stream

doi: 10.4136/ambi-agua.1533

Received: 30 Sep. 2014; Accepted: 27 Feb. 2015

Nadja Gomes Machado[1*]; Danielle Christine Stenner Nassarden[2]; Francyele dos Santos[1]; Isabelle Christina Gonçalves Boaventura[1]; Gregory Perrier[3]; Fernanda Silveira Carvalho de Souza[1]; Eucarlos de Lima Martins[1]; Marcelo Sacardi Biudes[2]

[1]Instituto Federal de Mato Grosso (IFMT), Cuiabá, MT, Brasil
Laboratório de Biologia da Conservação (LABIC)
[2]Universidade Federal de Mato Grosso (UFMT), Cuiabá, MT, Brasil
Programa de Pós-graduação em Física Ambiental (PPGFA)
[3]Northern Virginia Community College (NVCC), Manassas, VA, USA
[*]Corresponding author: e-mail: nadja.machado@blv.ifmt.edu.br, daniellec.s.nassarden@hotmail.com, francyele.correia@hotmail.com, ngm@terra.com.br, gperrier@nvcc.edu, fernanda.carvalho@blv.ifmt.edu.br, eucarlos.martins@blv.ifmt.edu.br, marcelo.biudes@gmail.com

ABSTRACT

Anthropogenic interference in urban lotic systems is a factor affecting the biota of waterbodies. Aquatic macro invertebrates are an important food source for fish and are valuable indicators of water quality. The objective of this work was to study *Chironomus* larvae (Chironomidae: Diptera) distribution along an environmental gradient in Barbado Stream, Cuiabá, MT, Brazil. No individual *Chironomus* was found in the springs of Barbado Stream, which may indicate preservation of the area. During the study period, we found 40.3 and 94.4 individuals/m^2 at points 3 and 4 (low course), respectively. There is eutrophication in these sites due to domestic sewage discharges, indicating low quality water. The Barbado Stream needs restoration projects that include an awareness of the residents of their neighborhood's environmental importance, and investments in the sanitation sector to prioritize the collection and treatment of wastewater and solid waste collection.

Keywords: aquatic macroinvertebrates, eutrophication lotic systems, water resources.

Larvas de *Chironomus* (Chironomidae: Diptera) como indicador de qualidade da água ao longo de um gradiente ambiental em córrego urbano neotropical

RESUMO

A interferência antrópica nos ambientes lóticos em áreas urbanas é um fator que afeta a biota dos corpos d'água. Macroinvertebrados aquáticos são importante fonte alimentar para peixes e são valiosos indicadores de qualidade da água. Nosso objetivo foi estudar a

distribuição de larvas de *Chironomus* ao longo de um gradiente ambiental no Córrego do Barbado, Cuiabá, MT, Brasil. Nenhum indivíduo de *Chironomus* foi encontrado em suas nascentes, o que pode indicar preservação da área. Durante o período de estudo, nós encontramos 40,3 e 94,4 indivíduos/m^2 nos pontos 3 e 4 (baixo curso), respectivamente. Há eutrofização nestes locais devido descargas de esgoto *in natura*, indicando baixa qualidade da água. O córrego Barbado precisa de projetos de restauração que incluam a conscientização dos moradores dos bairros vizinhos sobre sua importância para o meio ambiente, e os investimentos no setor de saneamento para priorizar a coleta e tratamento de águas residuais e coleta de resíduos sólidos.

Palavras-chave: ambientes lóticos, eutrofização, macroinvertebrados aquáticos, recursos hídricos.

1. INTRODUCTION

Population growth causes an increase in consumption, space, and housing. Urban centers, which grow very quickly, are a great example, not taking into account the environmental pollution they cause. Aquatic ecosystems are one of the most affected by these changes (Braga et al., 2001). In recent decades, aquatic ecosystems have been altered to different degrees as a negative consequence of anthropogenic activities (e.g., mining, plumbing, dam construction, eutrophication, etc.). Rivers are impacted by everything that happens in the surrounding areas, to include land use and human occupation. Thus, the environmental characteristics of rivers, especially of their resident biological communities, provide information about the consequences of human action (Callisto et al., 2001).

The occupation of the river banks, considered as Permanent Preservation Areas (PPA) due to the expansion of urban areas, causes the removal of vegetative cover and soil sealing (Pellegrino et al., 2006). In addition, urban rivers and streams are subject to successive hydraulic engineering, drainage systems, altering their characteristics and transforming them into systems of underground drainage and wastewater receptacles (Galdino and Andrade, 2008). This occurs due to a lack of compliance with environmental criteria that seek the balance of the environment. Veyret (2001) argues that the notion of environment encompasses not only nature, much less merely fauna and flora alone, but also involves the interdependencies that exist among humans, societies and physical, chemical and biotic components, and also integrates its economic, social and cultural aspects.

Currently, at least a million people live in PPA areas in Brazil. Most of these are low-income people who have no legal access to affordable housing in urban areas with adequate infrastructure (Marandola and Hogan, 2005). As a result, the banks of rivers and streams and permanent preservation areas are occupied by low-income populations (unauthorized occupations) and also by middle-class condominiums. Coelho (2001) emphasizes that the upper class has large areas that allow vegetation and soil preservation, while the poorer class is concentrated in densely populated areas, which alters the carrying capacity of the soil.

Cuiabá, capital of Mato Grosso state, fits this scenario, due to rapid and unplanned urban growth. The Barbado Stream, one of the main tributaries of Cuiabá River which runs through Cuiabá, is environmentally degraded due to the sewage discharge of several homes and shopping areas (Bordest, 2003). Much of its stretch is already channeled, and another part doesn't have riparian vegetation, causing soil problems such as erosion, waterproofing, siltation, etc. (Colet and Soares, 2013; Ventura, 2011). It is degraded in the middle and lower courses, and the mouth while it is well preserved in the springs located in the State Park Massairo Okamura (Colet and Soares, 2013; Kreischer et al., 2012; Ventura, 2011).

Anthropogenic interference in lotic waters near urban areas can be an important factor affecting the biota of the river. These factors can impact aquatic fauna directly, through

specific changes in habitats, or through temporary reduction in food availability and changes in other environmental variables (Callisto et al., 2001). There are several ways to assess water quality in waterbodies such as methods that focus on physical and chemical properties (i.e. dissolved oxygen, mercury, and water clarity), and biological measures (i.e. species as biological indicators) (Kenney et al., 2009). Biological indicators are based on the premise that biotic communities respond to changes in habitat and water quality resulting from anthropogenic disturbance (Karr, 1999; Machado et al., 2011).

In order to assess water quality on the basis of ecosystem health, it is best to study the response of the entire aquatic community to stress (Metcalfe, 1989). As this is obviously impractical, most studies have focused on a particular sector of the ecosystem, such as periphyton, plankton, macrobenthos or fish. While fish and algal assemblages have particular advantages in bioassessments (Barbour et al., 1999), macroinvertebrates provide a more localized assessment of their response to stream conditions due to the simple equipment used to collect them, and their lower mobility than fish (Kenney et al., 2009).

Macroinvertebrates, an important food source for fish, are valuable indicators of environmental degradation, as well as influence on nutrient cycling, primary productivity and decomposition (Wallace and Webster, 1996). These organisms inhabit the bottom substrate (sediment, debris, logs, macrophytes, filamentous algae, etc.) of freshwater habitat in at least one phase of their life cycle (Loyola, 1994). Some of them survive in extreme environments, and are able to live in a total absence of oxygen. Substrates directly influence their existence, and may thus be used as bioindicators (Melo and Froelich, 2001).

Among the groups of macroinvertebrates, the chironomid group is widely found in an environment impacted by sewage (Fagundes and Shimizu, 1997). This group belongs to the order Diptera, which can be found in all parts of the world, because they are considered extremely resistant; they are able to live in a complete absence of oxygen for several hours, and are considered scavengers, eating only organic matter (Pinder, 1986; Callisto and Esteves, 1995). Chironomid larvae are opportunistically omnivorous, ingesting a wide variety of food items (Cummins and Klug, 1979). In general, these larvae ingest five kinds of food: algae, detritus and associated microorganisms, macrophytes, wood debris, and invertebrates (Berg, 1995).

Considering the environmental gradient from the springs to the mouth of Barbado Stream, our objective was to study *Chironomus* larvae distribution as indicators of water quality in a neotropical urban stream.

2. MATERIAL AND METHODS

2.1. Study area

The basin of Barbado Stream is located in an urban area in the central-eastern portion of Cuiabá, Mato Grosso State (Brazil), and it flows to Cuiabá River (Figure 1).

The land cover is different throughout the course of the stream. In spring and upper course, there is Cerrado vegetation; in mouth, medium and lower courses, there is virtually no vegetation, because it was removed by human occupancy (Kondo et al., 2010). Points 1 and 2 were located in the springs (preserved areas located at Parque Estadual Massairo Okamura) and points 3 and 4 were located on the lower course (disturbed areas) (Colet and Soares, 2013; Kreischer et al., 2012; Ventura, 2011). According to the Köppen classification, the regional climate is Aw, which represents a hot and wet climate with rainfall in the summer and drought in the winter (Machado et al., 2014). The annual average air temperature ranges from 24 to 26°C, with two distinct seasons, dry (autumn-winter) and wet (spring-summer); annual rainfall ranges from 1250 to 1500 mm (Maitelli, 1994).

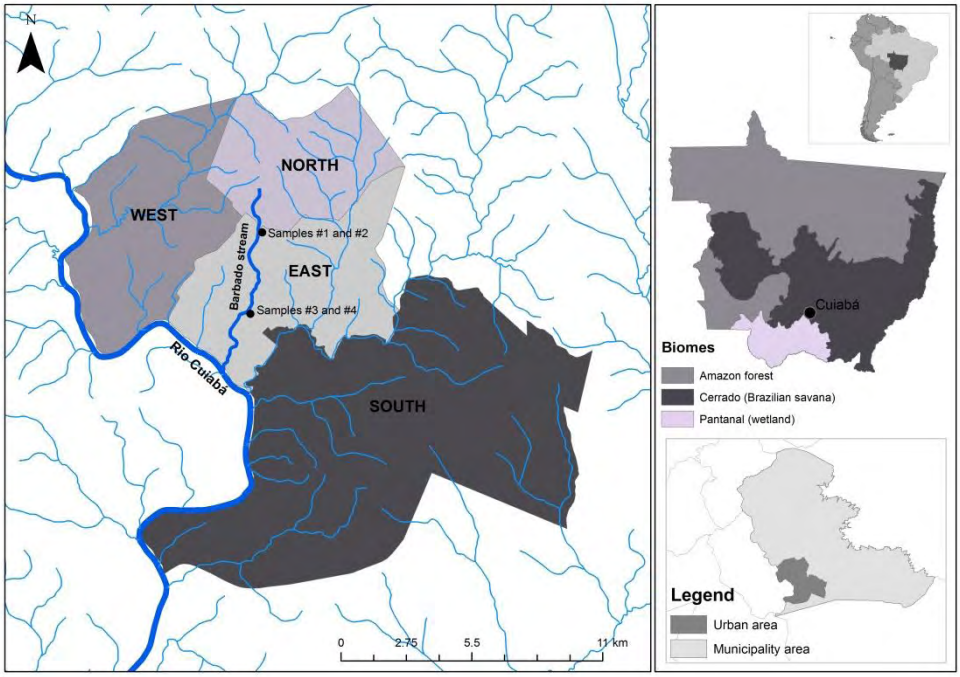


Figure 1. Location of sampled points at Barbado Stream in Cuiabá, Mato Grosso State, Brazil.

2.2. Data collection

Aquatic macroinvertebrates were sampled in 04 sites (Table 1) by Surber Sampler (mesh 200 mm and sample area of 30 cm x 30 cm). The collected material was upturned, washed and placed into plastic bags containing 70% alcohol. The material was sorted and identified to the lowest possible taxonomic level. Samples were collected in the even months from 2010 to 2012, totaling 15 samples. We measured width and depth using graduated tape along the stream channel. The substrate composition in each site was determined from surveys with a stick in equidistant points along the stream channel, as information on the channel depth was gathered. The overall substrate composition of each stream was characterized by the frequency of occurrence (%) of each type of substrate per site. The substrate type was classified into the following categories: root, trunk, leaves, sand, clay, silt, rock, slime, and plastic. Rainfall data were obtained from Instituto Nacional de Meteorologia (INMET).

Table 1. Sampling points in the Stream Barbados in Cuiabá, Mato Grosso State.

Site	Points	Stretch
1P	Pool	Parque Estadual Massairo Okamura
1R	Riffle	Parque Estadual Massairo Okamura
2P	Pool	Parque Estadual Massairo Okamura
2R	Riffle	Parque Estadual Massairo Okamura
3P	Pool	Bairro Jardim das Américas
4R	Riffle	Universidade Federal de Mato Grosso (UFMT)

3. RESULTS AND DISCUSSION

The annual rainfall was 1596.50 mm in 2010, 1673.00 mm in 2011, and 1599.87 mm in 2012. The driest months were from May to September, and the wettest months were from January to March (Figure 2). The distribution of monthly rainfall from 2010 to 2012 showed a pattern similar to the normal climate of 1961-1990 for Cuiabá, with a wet season from October to March and dry season from April to September. The annual mean of accumulated precipitation (1623.12 mm) was higher than the annual average ranging from 1250 to 1500 mm (Maitelli, 1994).

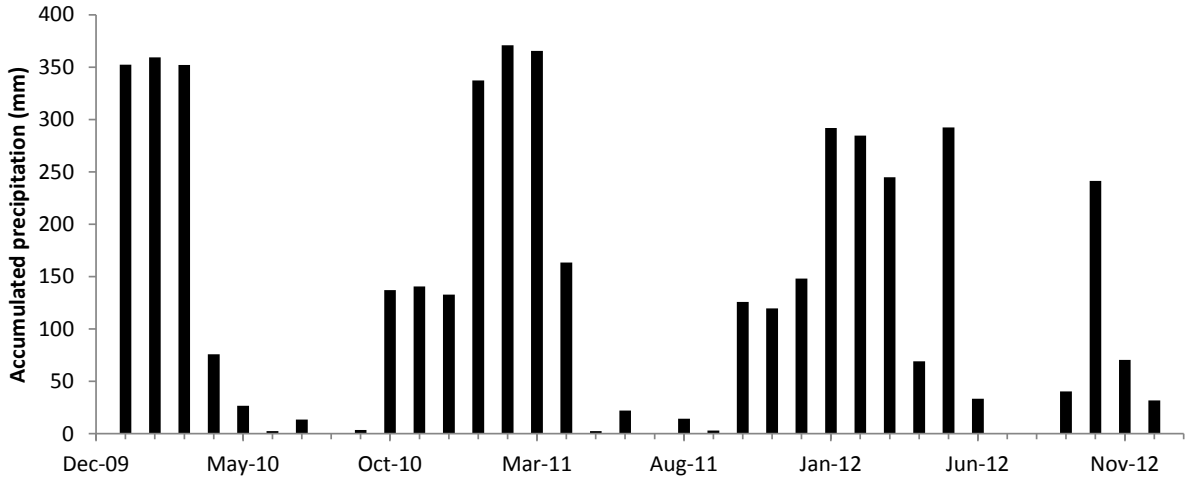


Figure 2. Average monthly rainfall from 2010 to 2012 in Cuiabá, Mato Grosso State.

Points 1P (pool), 1R (rifle), 2P (pool) and 2R (rifle) were mainly composed of rocks, leaves, and roots (Figure 3). On the other hand, points 3P and 4R were composed of sand and stone. However, plastic and slime were found only in points 3P and 4R, indicating environmental degradation.

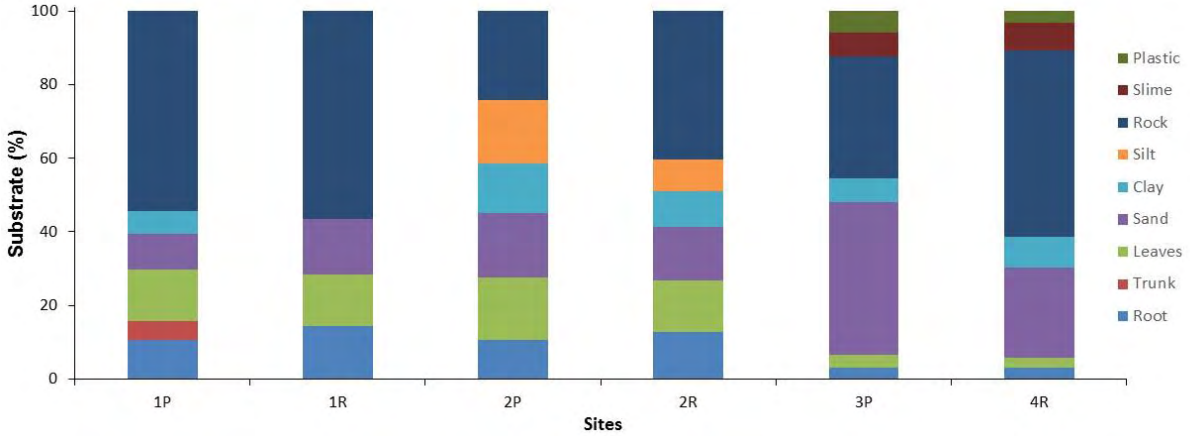


Figure 3. Characterization of substrate at Barbado stream in Cuiabá, Mato Grosso State, Brazil.

Chironomus (Chironomidae: Diptera) was only found at Barbado Stream. None was found at points 1P, 1R, 2P and 2R (Figure 4), which may indicate that this area is preserved. We found 40.3 and 94.4 individuals/m^2 at points 3P and 4R (low course), respectively. No *Chironomus* was found at points 3P and 4R in October and December of 2011 and 2012.

Oliveira et al. (2010) confirmed *Chironomus* as indicators of organic pollution. They found *Chironomus* mean density varying from 23999.69 to 30253.96 individuals/m^2 in polluted sites while 24.13 individuals/m^2 in the best water quality site. According to Sibley et al (1997), the numerical abundance of this genus is greatly influenced by food availability independently of the size of the substrate particles. The genus *Chironomus* is tolerant to organic and industrial pollutants, which means its occurrence and dominance are an effective biological indicator of stream pollution (Oliveira et al., 2010).

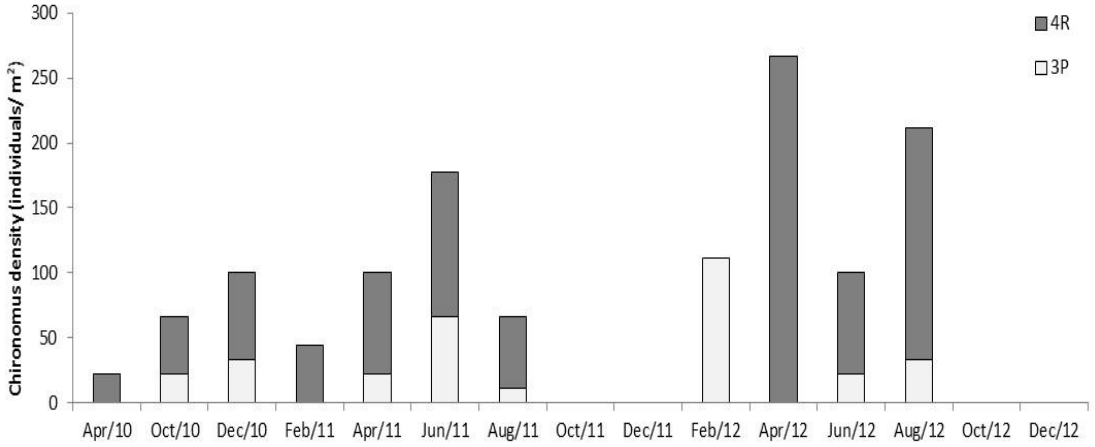


Figure 4. Mean density of *Chironomus* larvae (individuals/m^2) in sampled points at Barbado Stream in Cuiabá, Mato Grosso State.

The aquatic macroinvertebrates include representatives of crustaceans, gastropods, bivalves, oligochaetes and many insect orders (Allan, 1995; Merritt et al., 2008; Thorp and Covich, 2001). However, insects are often the dominant group of freshwater benthic macroinvertebrates in both absolute numbers and species diversity, which is not surprising given that the juvenile stages of many terrestrial insects are typically aquatic (Merritt et al., 2008). The benthic macroinvertebrate community of freshwater organisms is more than 0.5 mm in size, and is therefore visible to the naked eye (Pérez, 1996).

Chironomus Meigen (1803) is a genus of non-biting midges in the subfamily Chironominae (Chironomidae: Diptera). According to Simpson and Bode (1980), this genus is ecologically versatile, with various species living in standing or flowing waters as well as in polluted or clean waters. *Chironomus* is commonly associated with the presence of decomposing organic matter and aquatic macrophytes (Sanseverino and Nessimian, 2001). Resende and Takeda (2007) and Fusari (2006) recorded the genus in areas strongly impacted by anthropogenic actions. The increase in the density of larvae of the *Chironomus* in environments with eutrophic features has been registered in several types of ecosystems (Frank, 1963; Learner and Edwards, 1966; Devái, 1990; Tate and Heiny, 1995; Botts, 1997).

They contribute to many important ecological functions, such as decomposition and nutrient cycling, and also serve an important role in aquatic food webs as both consumers and prey (Covich et al., 1999; Moore, 2006; Vanni, 2002; Wallace and Webster, 1996). Thus, they play an important role in nutrient dynamics, transforming organic matter into energy (Callisto et al., 2001). Dead organic matter, i.e., the proportion of substrates, is the main pathway in most carbon ecosystems (Wallace et al., 1997).

Habitat quality is one of the most important factors in the success of colonization and the establishment of biological communities in lentic and lotic environments (Marques et al., 1999). Rolling sediment and fragmentation of litter from riparian vegetation are examples of processes under the responsibility of the benthic community, resulting in the release of

nutrients to the water and aeration of the sediments (Cummins et al, 1989; Devái, 1990). The health and the quality of a waterbody depend on these processes (Marques et al., 1999).

Substrates as physically complex as leaves, wood, weeds and mosses generally have greater biodiversity than simpler substrates such as sand and rock bed (Vinson and Hawkins, 1998). Compared with other substrates, the accumulations of litter in streams of forested areas appear to be preferentially occupied by chironomid larvae (Sanseverino and Nessimian, 2001). Accumulations of litter release energy, matter and nutrients into the water. The benthic macroinvertebrate community can have its structure strongly influenced by substrate composition and micro habitats within riverbeds. In this perspective, each type of substrate supports a particular community of macroinvertebrates, which are not randomly distributed (Melo and Froelich, 2001).

Chironomid larvae are usually found where there is organic matter, an almost total absence of oxygen, and in many lentic and lotic environments. Climatic factors also influence the amount of Chironomidae larval found. Tropical regions are considered favorable for the growth of the larvae, which usually takes around 15 days, ranging from a temperature from 0° to 32°C (Callisto et al., 2001). With the enabling factors it can be predicted that a high number of generations occur each year.

Kreischer et al. (2012) observed that the values of dissolved oxygen and conductivity indicate dumping of domestic sewage into points located on the lower course of Barbado Stream. Colet and Soares (2013) showed low environmental quality at the top, middle and lower courses and at the mouth of Barbado Stream, while the springs showed better quality. The monitoring of water quality of the sub-basins of the Cuiabá River revealed increased turbidity, a decrease in dissolved oxygen and a high amount of total coliforms and *Escherichia coli* in Barbado downstream, due to the implementation of sanitary sewers (Mato Grosso, 2006). Oliveira and Silva (2013) showed the presence of iron and lead in the water of Barbado Stream the sources of which include improper disposal of untreated sewage, solid waste and urban runoff, which makes the water unfit for public supply without prior treatment, and which may compromise the aquatic flora and fauna of the stream basin.

The CONAMA resolution 357/2005 (CONAMA, 2005) establishes that uncategorized rivers must comply with the limits for water bodies of type 2 waters which are those for: (a) supply for human consumption, after conventional treatment; (b) protection of aquatic communities; (c) primary contact recreation such as swimming, water skiing and scuba diving; (d) Irrigation of vegetables, fruit trees and parks, gardens, sports fields and leisure, with which the public may come into direct contact; and (e) aquaculture and fishing activity. Therefore, most of the Barbado Stream (high, medium and low courses and mouth) does not fit the water type 2 established by the CONAMA resolution.

The quality of surface waters is a very sensitive issue because anthropogenic actions degrade surface waters and impair their use for drinking, industrial, agricultural, recreation or other purposes (Carpenter et al., 1998; Jarvie and Neal, 1998). The concern that fresh water will be a scarce resource in the future (Pesce and Wunderlin, 2000) has forced countries into the evaluation of river water qualities in recent years (Kannel et al., 2007). A comprehensive river water quality monitoring program is becoming a necessity in order to safeguard public health and to protect the valuable fresh water resources (Kannel et al., 2007).

In this context, macroinvertebrate community composition changes along a gradient of stream habitat and water quality (Resh et al., 1995), and stream health can be assessed in relation to reference conditions (Barbour and Gerritsen, 2006). Thus, the use of benthic macroinvertebrate indicators greatly enhances states' ability to identify and subsequently improve impaired water (Kenney et al., 2009).

4. CONCLUSION

The *Chironomus* larvae was the only recorded group of macroinvertebrates at Barbado Stream during the study period, probably due to the presence of organic matter from sewage in its downstream course, indicating eutrophication. *Chironomus* larvae can be used as an indicator of water quality, because they mostly appear in sites where there is sewage input. The Barbado Stream needs restoration projects which include an awareness on the part of the residents of their neighborhood's environmental importance, and investment in the sanitation sector to prioritize the collection and treatment of wastewater and solid waste collection, avoiding sewage discharge.

5. ACKNOWLEDGEMENTS

We are grateful to Instituto Federal de Mato Grosso (IFMT) for financial and logistical support.

6. REFERENCES

ALLAN, J. D. **Stream ecology:** structure and function of running waters. Boston: Chapman & Hall, 1995. 388p.

BARBOUR, M. T.; GERRITSEN, J. Key features of bioassessment development in the United States of America , pp. 351 - 366. In: ZIGLIO, E.; SILIGARDI, M.; FLAIM, G. (Eds). **Biological Monitoring of Rivers**. West Sussex: John Wiley & Sons, 2006. 469p.

BARBOUR, M. T.; GERRITSEN, J.; SNYDER, B. D.; STRIBLING, J. B. **Rapid bioassessment protocols for use in streams and wadeable rivers**: periphyton, benthic macroinvertebrates and fish. 2nd Edition. Washington, DC: USEPA, 1999. 339 p.

BERG, H. B. Larval food and feeding behavior. In: ARMITAGE, P. D.; CRANSTON, P. S.; PINDER, L. C. V. (Eds.). **The Chironomidae**: biology and ecology of non-biting midges. London: Chapman & Hall, 1995. 584p.

BORDEST, S. M. L. **A bacia do Córrego do Barbado, Cuiabá, Mato Grosso**. Cuiabá: Gráfica Print, 2003. 116 p.

BOTTS, P. S. Spatial pattern, patch dynamics and successional change: chironomid assemblages in a Lake Erie coastal wetland. **Freshwater Biology**, v. 37, p. 277-286, 1997. http://dx.doi.org/10.1046/j.1365-2427.1997.00145.x

BRAGA, B.; PORTO, M.; TUCCI, C.; MORELLI, E. Monitoramento de Quantidade e Qualidade das Águas In: REBOUÇAS, A. C.; BRAGA, B.; TUNDISI, J. G. (org.). **Águas doces no Brasil:** capital e ecológico, uso e conservação: 2. ed., rev. ampl. São Paulo: Escrituras, 2001.

CALLISTO, M. F. P.; ESTEVES, F. A. Distribuição da comunidade de macroinvertebrados bentônicos em um ecossistema amazônico impactado por rejeito de Bauxita – Lago Batata (Pará, Brasil). **Oecologia Brasiliensis**, p. 335-348, 1995.

CALLISTO, M.; MORETTI, M.; GOULART, M. D. C. Macroinvertebrados bentônicos como ferramenta para avaliar a saúde de riachos. **Revista Brasileira de Recursos Hídricos**, v. 6, n. 1, p. 71-82, 2001.

CARPENTER, S. R.; CARACO, N. F.; CORRELL, D. L.; HOWARTH, R. W.; SHARPLEY, A. N.; SMITH, V. H. Nonpoint pollution of surface waters with phosphorus and nitrogen. **Ecological Applications**, v. 8, n. 3, p. 559-568, 1998. http://dx.doi.org/10.1890/1051-0761(1998)008[0559:NPOSWW]2.0.CO;2

COELHO, M. C. N. Impactos ambientais em áreas urbanas – teorias, conceitos e métodos de pesquisa. In: GUERRA, A. J. T.; CUNHA, S. B. (Orgs.). **Impactos ambientais urbanos no Brasil**. Rio de Janeiro: Bertrand Brasil. 2001. p. 19-45.

COLET, K. M.; SOARES, A. K. Diagnóstico e índices de qualidade ambiental da bacia do Córrego do Barbado, Cuiabá-MT. **Engenharia Ambiental**, v. 10, n. 2, p. 22-40, 2013.

CONSELHO NACIONAL DE MEIO AMBIENTE (Brasil). **Resolução CONAMA nº 357, de 17 de Março de 2005**. Disponível em: http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res05/res35705.pdf. Access in: 28 Feb. 2015.

COVICH, A. P.; PALMER, M. A.; CROWL, T. A. The role of benthic invertebrate species in freshwater ecosystems: Zoobenthic species influence energy flows and nutrient cycling. **BioScience**, v. 49, p. 119-127, 1999. http://dx.doi.org/10.2307/1313537

CUMMINS, K. W.; WILZBACH, M. A.; GATES, D. M.; PERRY, J. B.; TALIAFERRO, W. B. Shredders and riparian vegetation. **Bioscience**, v. 39, n. 1, p. 24-30, 1989. http://www.jstor.org/stable/1310804

CUMMINS, K. W.; KLUG, M. J. Feeding ecology on stream invertebrates. **Annual Review of Ecology, Evolution, and Systematics**, v. 10, p. 147-172, 1979. http://www.jstor.org/stable/2096788

DEVÁI, G. Ecological background and importance of the change of chironomid fauna in shallow Lake Balaton. **Hidrobiologia**, v. 191, p. 189-198, 1990. http://dx.doi.org/10.1007/BF00026052

FAGUNDES, R. C.; SHIMIZU, G. Y. Avaliação da qualidade da água do Rio Sorocaba-SP, através da comunidade bentônica. **Revista Brasileira de Ecologia**, v. 1, p. 63-66, 1997.

FRANK, C. Ecology, production and anaerobic metabolism of *Chironomus plumosus* L. larvae in a shallow lake. II Anaerobic metabolism. **Archiv für Hydrobiologie**, v. 96, n. 3, p. 354-362, 1963.

FUSARI, L. M. **Estudos das comunidades de macroinvertebrados bentônicos das Represas do Monjolinho e do Fazzari no campus da UFSCar, município de São Carlos, SP**. 2006. 80 f. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2006.

GALDINO, Y. S. N.; ANDRADE, L. M. Z. Interações entre a Cidade e Paisagem ao longo da Sub-Bacia do Barbado, Cuiabá – MT. In: ENCONTRO NACIONAL DA ANPPAS, 4., 2008, Brasília. **Anais...** Brasília: ANPPAS, 2008. 19p.

JARVIE, H. P.; WHITTON, B. A.; NEAL, C. Nitrogen and phosphorus in east coast British rivers: speciation, sources and biological significance. **Science of the Total Environment**, v. 210–211, p. 79–109, 1998. http://dx.doi.org/10.1016/S0048-9697(98)00109-0

KANNEL, P. R.; LEE, S.; LEE, Y-S.; KANEL, S. R.; KHAN, S. P. Application of Water Quality Indices and Dissolved Oxygen as Indicators for River Water Classification and Urban Impact Assessment. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 132, p. 93-110, 2007. http://dx.doi.org/10.1007/s10661-006-9505-1

KARR, J. R. Defining and measuring river health. **Freshwater Biology**, v. 41, p. 221-234, 1999. http://dx.doi.org/10.1046/j.1365-2427.1999.00427.x

KENNEY, M. A.; SUTTON-GRIER, A. E.; SMITH, R. F.; GRESENS, S. E. Benthic macroinvertebrates as indicators of water quality: The intersection of science and policy. **Terrestrial Arthropod Reviews**, v. 2, p. 99-128, 2009.

KONDO, D. B.; OLIVEIRA, E. C. G.; ROCHA, L. A.; OLIVEIRA, M. R. A. Bacia do córrego Barbado. In: OLIVEIRA, M. R. A. **Caminhando pelo Barbado**: o córrego e sua gente. Cuiabá: Print, 2010. 60p.

KREISCHER, T. C. V.; GONÇALVES, D. M. M.; VALENTINI, C. M. A. Aspectos hidroambientais do Córrego Barbado em Cuiabá-MT. **Holos**, v. 28, n. 1, p. 86-109, 2012. http://dx.doi.org/10.15628/holos.2012.697

LEARNER, M. A.; EDWARDS, R. W. The distribution of the midge *Chironomus riparius* in a polluted river system and its environs. **International Journal of Air and Water Pollution**, v. 10, p. 757-768, 1966.

LOYOLA, R. G. N. **Contribuição ao Estudo dos Macroinvertebrados Bentônicos em Afluentes da Margem Esquerda do Reservatório de Itaipu**. 1994. 300f.Tese (Doutorado em Zoologia) - Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 1994.

MACHADO, N. G.; SILVA, F. C. P.; BIUDES, M. S. Efeito das condições meteorológicas sobre o risco de incêndio e o número de queimadas urbanas e focos de calor em Cuiabá-MT, Brasil. **Ciência e Natura**, v. 36, n. 3, p. 459-469, 2014. http://dx.doi.org/10.5902/2179460X11892

MACHADO, N. G.; VENTICINQUE, E. M.; PENHA, J. Effect of environmental quality and mesohabitat structure on a Biotic Integrity Index based on fish assemblages of cerrado streams from Rio Cuiabá basin, Brazil. **Brazilian Journal of Biology**, v. 71, n. 3, p. 577-586, 2011. http://dx.doi.org/10.1590/S1519-69842011000400002

MAITELLI, G. T. **Uma abordagem tridimensional de clima urbano em área tropical continental. O exemplo de Cuiabá – MT**. 1994. Tese (Doutorado em Geografia) - Universidade de São Paulo, São Paulo, 1994.

MARANDOLA, E.; HOGAN, D. J. Vulnerabilidade e riscos: entre geografia e demografia. **Revista Brasileira de Estudos de População**, v. 22, n. 1, p. 29-53, 2005.

MARQUES, M. G. S. M.; FERREIRA, R. L.; BARBOSA, F. A. R. A comunidade de macroinvertebrados aquáticos e características limnológicas das lagoas Carioca e da Barra, Parque Estadual do Rio Doce, MG. **Revista Brasileira de Biologia**, v. 59, n. 2, p. 203-210, 1999. http://dx.doi.org/10.1590/S0034-71081999000200004

MATO GROSSO. Secretaria de Estado de Meio Ambiente – SEMA. Superintendência de Recursos Hídricos – SURH. **Relatório de monitoramento da qualidade das águas da sub-bacia do Rio Cuiabá – MT, 2005**. Elaborado por Adélia Alves Araújo et. al. Cuiabá: SEMA; SURH, 2006. 55p.

MELO, A. S.; FROEHLICH, C. G. Macroinvertebrates in neotropical streams: richness patterns along a catchment and structure between 2 seasons. **Journal of North American Benthological Society**, v. 20, p. 1-16, 2001. http://dx.doi.org/10.2307/1468184

MERRITT, R. W.; CUMMINS, K. W.; BERG, M. B. **An introduction to the aquatic insects of North America**. 4th Edition. Dubuque: Kendall Hunt Publishing, 2008. 1158 p.

METCALFE, J. L. Biological water quality assessment of running waters based on macroinvertebrate communities: History and present status in Europe. **Environmental Pollution**, v. 60, n. 1-2, p. 101-139, 1989. http://dx.doi.org/10.1016/0269-7491(89)90223-6

MOORE, J. W. Animal ecosystem engineers in streams. **Bioscience**, v. 56, p. 237-246, 2006. http://dx.doi.org/10.1641/0006-3568(2006)056[0237:AEEIS]2.0.CO;2

OLIVEIRA, A.; SILVA, N. Determinação da concentração de metais em águas do Córrego do Barbado, Cuiabá – MT. **Revista Gestão e Sustabilidade Ambiental**, v. 2, n.1, p. 47-63, 2013.

OLIVEIRA, V.; MARTINS, R.; ALVES, R. Evaluation of water quality of an urban stream in southeastern Brazil using Chironomidae Larvae (Insecta: Diptera). **Neotropical Entomology**, v. 39, n. 6, p.873-878, 2010. http://dx.doi.org/10.1590/S1519-566X2010000600004

PELLEGRINO, P. R. M.; GUEDES, P. P.; PIRILLO, F. C.; FERNANDES, S. A. A. A paisagem de borda: uma estratégia para a condução da biodiversidade e das pessoas. In: COSTA, L. M. S. A. (Org.). **Rios e paisagem urbana em cidades brasileiras**. Rio de Janeiro: Viana & Mosley, 2006. p. 57-76.

PÉREZ, G. R. **Guía para el estudio de los macroinvertebrados acuáticos del Departamento de Antioquia**. Medellín: Universidad de Antioquia, 1996. 217 p.

PESCE, S. F.; WUNDERLIN, D. A. Use of water quality indices to verify the impact of Cordoba city (Argentina) on Suquýa river. **Water Research**, v. 34, n. 11, p. 2915-2926, 2000.

PINDER, L. C. V. Biology of freshwater Chironomidae. **Annual Review of Entomology**, v. 31, p. 1-23, 1986. http://dx.doi.org/10.1146/annurev.en.31.010186.000245

RESENDE, D. L. M. C.; TAKEDA, A. M. Larvas de Chironomidae (Diptera) em três Reservatórios do Estado do Paraná, Brasil. **Revista Brasileira de Zoociências**, v. 9, n. 2, p. 167-176, 2007.

RESH, V. H.; NORRIS, R. H.; BARBOUR, M. T. Design and implementation of rapid assessment approaches for water-resource monitoring using benthic macroinvertebrates. **Australian Journal of Ecology**, v. 20, p. 108-121, 1995. http://dx.doi.org/10.1111/j.1442-9993.1995.tb00525.x

SANSEVERINO, A. M.; NESSIMIAN, J. L. Hábitats de larvas de Chironomidae (Insecta, Diptera) em riachos de Mata Atlântica no Estado do Rio de Janeiro. **Acta Limnologica Brasiliensia**, v. 13, n. 1, p. 29-38, 2001.

SIBLEY, P. K.; BENOIT, D. A.; ANKLEY, G. T. Life cycle and behavioural assessments of the influence of substrate particle size on *Chironomus tentas* (Diptera: Chironomidae) in laboratory assays. **Hydrobiologia**, v. 361, p. 1-9, 1997. http://dx.doi.org/10.1023/A:1003159323259

SIMPSON, K. W.; BODE, R. W. **Common larvae of Chironomidae (Diptera) from New York state streams and rivers with particular reference to the fauna of artificial substrates**. New York: State Museum and Science Service, 1980. 105 p. (Bulletin, n. 439)

TATE, C. M.; HEINY, S. J. The ordination of benthic invertebrate communities in the South Platte Basin in relation to environmental factors. **Freshwater Biology**, v. 33, p. 439-454, 1995. http://dx.doi.org/10.1111/j.1365-2427.1995.tb00405.x

THORP, J. H.; COVICH, A. P. **Ecology and classification of North American freshwater invertebrates**. 2nd Edition. San Diego: Academic Press, 2001.

VANNI, M. J. Nutrient cycling by animals in freshwater ecosystems. **Annual Review of Ecology and Systematics**, v. 33, p. 341-370, 2002. http://dx.doi.org/10.1146/annurev.ecolsys.33.010802.150519

VENTURA, R. M. G. **Caracterização ambiental e hidrológica da Bacia do Córrego do Barbado em Cuiabá-MT**. 2011. 112f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Edificações e Ambiental) - Universidade Federal do Mato Grosso, Cuiabá, 2011.

VEYRET, Y. **Os riscos**: o homem como agressor e vítima do meio ambiente. São Paulo: Contexto, 2001. 320p.

VINSON, M. R.; HAWKINS, C. P. Biodiversity of stream insects: variation at local, basin and regional scales. **Annual Review of Entomology**, v. 43, p. 271-93, 1998. http://dx.doi.org/10.1146/annurev.ento.43.1.271

WALLACE, J. B.; EGGERT, S.L.; MEYER, J. L.; WEBSTER, J. R. Multiple trophic levels of a forest stream linked to terrestrial litter inputs. **Science**, v. 277, p. 102-104, 1997. http://dx.doi.org/10.1126/science.277.5322.102

WALLACE, J. B.; WEBSTER, J. R. The role of macroinvertebrates in stream ecosystem function. **Annual Review of Entomology**, v. 41, p. 115-139, 1996.

Ambiente & Água - An Interdisciplinary Journal of Applied Science
ISSN 1980-993X – doi:10.4136/1980-993X
www.ambi-agua.net
E-mail: ambi.agua@gmail.com

Determination of toxicity assays, trophic state index, and physicochemical parameters on Piracicaba River and Itapeva Stream

doi: 10.4136/ambi-agua.1387

Received: 28 Apr. 2014; Accepted: 02 Mar. 2015

Larissa de Assunção Rodrigues[1]; Nádia Hortense Torres[1]*; Valdemar Luiz Tornisielo[1]; Luiz Fernando Romanholo Ferreira[2]; Lucineide Aparecida Maranho[1]

[1]Universidade de São Paulo (USP), Piracicaba, SP, Brasil
Centro de Energia Nuclear na Agricultura (CENA)
[2]Universidade Tiradentes, Aracaju, SE, Brasil
Instituto de Tecnologia e Pesquisa
*Corresponding author: e-mail: nadiahortense@gmail.com, larissa.rc@hotmail.com, vltornis@cena.usp.br, romanholobio@gmail.com, lumaranho@usp.br

ABSTRACT

Anthropogenic activity has a great impact on aquatic environments, causing changes in biodiversity and the environment. In an attempt to determine pollution levels, we established physicochemical parameters, a trophic state index and toxicity assays. The Piracicaba River is an important water body that receives xenobiotic waste from industry, domestic activities and agriculture. These pollutants are released directly into the river or by streams like Itapeva Stream, which discharges into the river. The goals of this work were to analyze the toxicity factor for *Daphnia magna* (TF_D), trophic state index (TSI), pH, conductivity, temperature and dissolved oxygen in the Piracicaba River and in the Itapeva Stream from one monthly collection in the months of May, June and August 2011. In the Piracicaba River was not found toxicity, while in May, June and August the TF_D was 1, 8 and 1, respectively. The TSI varied from mesotrophic to eutrophic in the river and in the stream from ultraoligotrophic to mesotrophic. The medium of conductivity for the Itapeva Stream was 479.5 $\mu S.cm^{-1}$ and for the Piracicaba River was 219.8 $\mu S.cm^{-1}$. The dissolved oxygen in the Piracicaba River varied from 6.89 to11.36 $mg.L^{-1}$ and in the Itapeva Stream from 0.92 to 6.31 $mg.L^{-1}$. Based upon the results, both hydric bodies were eutrophic, and the Itapeva Stream was classified as unsuitable for maintaining aquatic life.

Keywords: aquatic life, ecotoxicological tests, environmental contamination, toxicity factor.

Determinação de ensaios de toxicidade, índice de estado trófico e parâmetros físico-químicos no Rio Piracicaba e no Córrego Itapeva

RESUMO

Atividades antrópicas causam grandes impactos em ambientes aquáticos, provocando alterações na biodiversidade e no ambiente. Na tentativa de determinar níveis de poluição foram definidos parâmetros físicos e químicos, índice de estado trófico e testes de toxicidade

com organismos. O Rio Piracicaba é um importante corpo d'agua que recebe despejos de xenobióticos de origem agropecuária, industrial e doméstica. Estes poluentes são lançados de forma direta ou são provenientes de córregos que deságuam nesse rio, como o córrego Itapeva. Os objetivos deste trabalho foram analisar o fator de toxicidade para *Daphnia magna* (FT_D), índice de estado trófico (IET), pH, condutividade, temperatura e oxigênio dissolvido no Rio Piracicaba e córrego Itapeva a partir de uma coleta mensal nos meses de maio a agosto de 2011. No Rio Piracicaba não foi encontrada toxicidade, e nos meses de maio, junho e agosto, os FT_D foram de 1, 8 e 1, respectivamente. A IET variou de mesotrófico a eutrófico no Rio e no Córrego de ultraoligotrófico a mesotrófico. A condutividade média para o Córrego Itapeva foi de 479,5 $\mu S.cm^{-1}$ e para o Rio Piracicaba foi de 219,8 $\mu S.cm^{-1}$. O oxigênio dissolvido no Rio Piracicaba variou de 6,89 a 11,36 $mg.L^{-1}$ e no Córrego Itapeva de 0,92 a 6,31 $mg.L^{-1}$. Com base nos resultados, ambos os corpos hídricos apresentavam-se no momento como eutróficos, e o Córrego do Itapeva foi classificado como impróprio para a manutenção da vida aquática.

Palavras-chave: contaminação ambiental, fator de toxicidade, testes ecotoxicológicos, vida aquática.

1. INTRODUCTION

Water is important for the existence of life on the planet. It acts as a universal solvent, as well as a carrier of gases, elements and substances that are essential for animals and plants. A good example is the hydrogen present in water, which is the source for electrons in photosynthesis (Tundisi and Tundisi, 2008).

According to Esteves (1998), the importance of water and its physical states were known for centuries before Christ. The hydrologic cycle is characterized by transport to the ocean through precipitation, and surface and groundwater flow. Rivers and lakes are important reservoirs of fresh water on continents. According Tundisi and Tundisi (2008), Brazil has between 12 and 16 % of the earth's fresh water; however, the water is distributed unequally throughout its territory.

Human activities impact heavily upon terrestrial and aquatic environments. Some examples are dams, intensive land use, pesticide application and the removal of riparian vegetation (Esteves, 1988). Most importantly, during the nineteenth century increased industrialization and a population boom necessitated the increased production of consumer goods and food. This led to the increased release of industrial, agricultural and domestic wastes in water bodies (Zagatto and Bertoletti, 2006). These impacts, among others, may result in changes in biodiversity, eutrophication and biological cycles (Esteves, 1988). Excessive amounts of nutrients in lakes or other bodies of water, frequently due to runoff from the land, cause a dense growth of plant life and the death of animal life due to a lack of oxygen.

Eutrophication is a process that occurs due to the excessive richness of nutrients such as nitrogen and phosphorus in rivers, lakes and reservoirs. It is usually caused or accelerated by land runoff or by the discharge of domestic, industrial and agricultural sewage. The consequences of eutrophication are an increase in biomass, changes in biodiversity and dissolved oxygen levels, decreased water transparency and algae increase. The latter can prevent the passage of light, increasing the content of organic matter and compromising aquatic systems (Toniollo et al 1996; Knie and Lopes, 2004; Tundisi and Tundisi, 2008). It may also result in the eventual growth of toxic cyanobacteria (Maranho and Nieweglowski, 1995). To establish levels of eutrophication, the São Paulo State Environmental Technology Company, CETESB, implemented the Trophic State Index (TSI) that classifies water bodies as ultraoligotrophic, oligotrophic, mesotrophic, eutrophic, supereutrophic and hypereutrophic (Cetesb, 2007).

Identifying the quality of water is also necessary to determine physicochemical variables such as temperature, conductivity, pH and dissolved oxygen, among others (Toniollo et al., 1996).

The constant dumping of pollutants into aquatic environments stimulated researchers' interest in environmental issues. Starting in the 1970s, sophisticated aquatic organism systems were developed to test toxicity. These test systems ensured practicality, reliability and reproducible results. The first organisms to be used in these tests systems were fish eggs, larvae and then micro-crustaceans. Also, to ensure protection of aquatic life, a water quality criterion was established (Zagatto and Bertoletti, 2006).

The Piracicaba River has a total area of 12568.72 km^2, and is an important water body in the state of São Paulo. Along its course it receives discharges of xenobiotic domestic, industrial and agricultural waste, since it is common to find sugarcane plantations along its margins as well as livestock such as cattle and swine. The Piracicaba River runs through several cities, including Piracicaba, which has a population of 364,872 and a growth rate of 1.95 % (COBRAPE, 2011).

Many streams are used for the indirect discharge of sewage into the Piracicaba River, including the Itapeva Stream, which is located in the city of Piracicaba. Its watershed is fully urbanized and located in the most populated areas of the city such as Centro and Cidade Alta (Molin et al., 2007).

The micro-crustacean *Daphnia magna* Staus, 1820 (Cladocera, Crustacea), feeds itself by filtering organic material, especially microalgae. This organism is useful for toxicity testing because it has features such as easy laboratory handling and maintenance with no great expense. It possesses a short life cycle and reproduces by parthenogenesis. The offspring are genetically identical, ensuring uniformity in testing (Knie and Lopes, 2004). According to the technical note ABNT NBR 12713:2003 (ABNT, 2003), this micro-crustacean is the standard organism for eco-toxicological testing.

The objectives of this study were to analyze the factor of toxicity of *D. magna*, the Trophic State Index (TSI), pH, conductivity, temperature and dissolved oxygen (DO), in four water samples collected from the Itapeva Stream and the Piracicaba River between May and August 2011.

2. MATERIALS AND METHODS

Sampling was performed preferentially from eleven to twelve o'clock according to NBR/ISO 17025 (ABNT, 2001), using a bucket tied to a rope and placed in the river current. Bottles of 1 L. capacity were used to store the water samples. Polyethylene bottles were used to collect samples for acute toxicity testing. Amber glass bottles were used to determine the chlorophyll α and physiochemical parameters. The bottles were washed three times with the river water before being filled with samples. Samples were collected once a month (within the first 15 days of the month), and points of collection were located at the output of the Itapeva Stream (left border – Mirante bridge) S22^{o}42'52.5" and W47^{o}39'00.8" (point which flows into Piracicaba river).

As soon as the samples were brought to the Aquatic Ecotoxicology Laboratory at the Center for Nuclear Energy in Agriculture (CENA/USP, Piracicaba-SP), determination of chlorophyll α was performed. The samples were shaken vigorously and transferred to 200 mL flasks. These samples were then filtered through a vacuum pump using cellulose filters of 28 mm diameter. After refrigeration for 24 hours at -18^{0}C, 10 mL of 90% acetone was added to the samples and the samples were maintained at a temperature of 13^{0}C. After 24 hours, the samples were centrifuged for 20 min. at 3500 rpm, the supernatant was removed and volume was supplemented to 10 ml with 90% acetone. A chlorophyll α concentration was

performed in a HACH DR5000 spectrophotometer with wavelengths of 630 nm to absorb chlorophyll and of 750 nm for other pigments and suspensions. The entire procedure was performed in minimal ambient light to avoid the photo-degradation of chlorophyll.

According to the rules of Cetesb (2007), the Trophic State Index (IET) was calculated following the equation for chlorophyll α (Equation 1):

$$IET\ (CL) = 10\ x\ \frac{6-0{,}7-0{,}6\ (\ln CL)}{\ln 2} - 20 \quad (1)$$

where:

CL = chlorophyll α concentration measured at surface water, expressed in $\mu g.L^{-1}$

ln = natural logarithm

The amber bottle samples were distributed in 200 mL beakers for physiochemical analyzes. The YSI -55 oximeter was used to measure the amount of dissolved oxygen. The portable pH meter MPA - 270 from Scientific Action was used for pH analysis. Conductivity was measured by the MCA - 150 unit, also from Scientific Action.

Cultures of micro-crustaceans that were used in bioassays to determine the toxicity factor were maintained in an incubator with a temperature of 20 ± 2°C and a photoperiod of 16/8 hours light, as described by Knie and Lopes (2004). The medium M4 was prepared with purified water and essential salts, trace elements and vitamins as described in Elendt and Bias (1990). The pH was 7.8 ± 0.2 with hardness adjusted to the national natural soft water conditions of 70 ± 80 $mg.L^{-1}$ $CaCO_3$ (Maranho and Niewegłowski, 1995). The media remained for 24 hours under aeration for subsequent consumption and during this process pH was stabilized and oxygen reached saturation.

The cultures were kept in containers with 2 L M4 medium with each containing 45 organisms. The water was renewed twice a week, preferably on Mondays and Fridays. The micro-crustaceans were fed daily with the unicellular algae *Pseudokirchneriella subcapitata* with an approximate number of 10^7 cells per organism (Knie and Lopes, 2004). Between the months of May and August of 2011, four water samples were collected. One sampling point was established for the Piracicaba River and one for the Itapeva Stream.

The procedures for the tests were expressed in the toxicity to the *D. magna* (FTD) factor that corresponds to the dilution factor (FDD) of the lower concentration that occurs in less than 10% of immobile individuals. A statistical calculation is unnecessary because the result is given directly and as an integer (ABNT, 2003; Knie and Lopes, 2004). Five concentrations were used for the final test, as shown in Table 1. Each dilution was divided into two 100 mL beakers, each with 50 mL. Using Pasteur pipettes, 10 organisms were transferred to each beaker and incubated at a temperature of 20 ± 2°C in the dark, without food. The acute test lasted 48 hours.

Table 1. Dilution prepared for the acute toxicity test with *D. magna* and the corresponding dilution factor.

Sample dilution	Dilution Factor (FD_D)	Sample (mL)	Volume of water used on dilution (mL)	Final volume (mL)	Concentration of test-solution (%)
Control	-	-	100.0	100	-
1:1	1	100.0	-	100	100.0
1:2	2	50.0	50.0	100	50.0
1:4	4	25.0	75.0	100	25.0
1:8	8	12.5	87.5	100	12.5
1:16	16	6.3	93.8	100	6.3
1:32	32	3.1	96.9	100	3.1

3. RESULTS AND DISCUSSION

Results for the physiochemical parameters for the Piracicaba River and the Itapeva Stream are shown in Figure 1. According to Cetesb (2007), temperature is affected daily depending on season, latitude, altitude, rate of flow and depth. Temperature rise may occur due to industrial waste and power plants as well. The analysis carried out in the Piracicaba River shows that the average temperature is 21.3ºC, while in the Itapeva Stream the average was 21.2º C; these are considered normal values. At the Corumbataí River, studies performed by Jardim (2004) during the month of May 2003 found that the temperature ranged between 16.5 and 19.4°C.

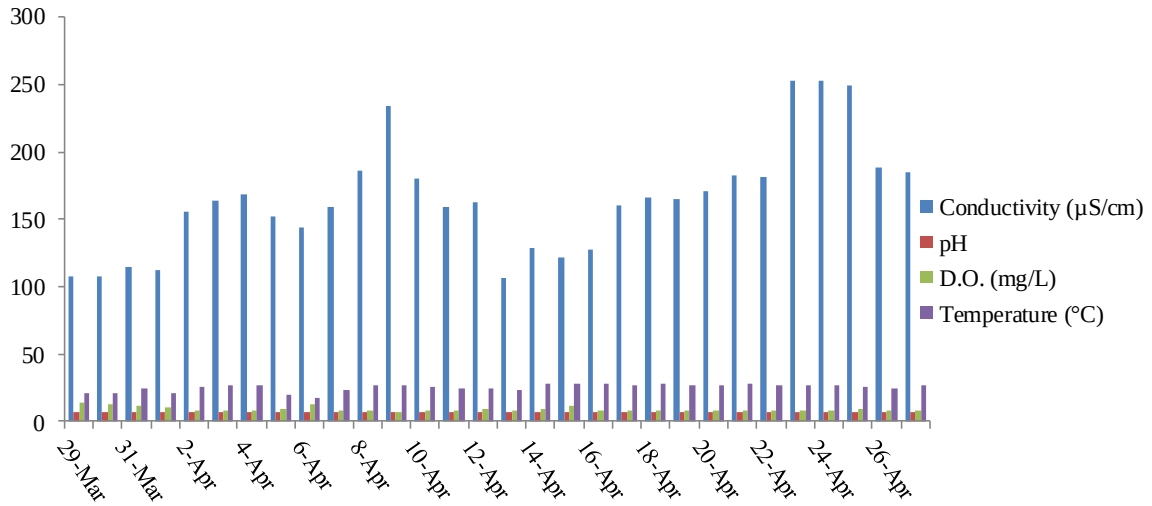


Figure 1. Conductivity, pH, DO and temperature from collected samples from the Itapeva Stream and the Piracicaba River during the period from March to April 2013.

The lowest pH value for the Itapeva Stream was 6.68 in May and the highest was 7.48 in June. For the same period, the Piracicaba River pH ranged from 6.95 to 7.41. The CONAMA resolution 357 (CONAMA, 2005) accepts values between 6.0 and 9.0; therefore, according to the analyses, both water bodies are under acceptable conditions. According to this variable, the Corumbataí River which is a tributary to the Piracicaba River, had a pH ranging from 6.0 to 9.0 between April and July in the years 2001 and 2003 according to studies of Tauk-Tornisielo and Palma-Silva (2008).

A pH sample either acid or alkaline influences the conductivity of the environment. In both collection points the average pH was 7.2, and was therefore neutral and not interfering in conductivity (Esteves, 1988). In very pure water conductivity is low; on the other hand, the conductivity value is increased when the water is contaminated. For conductivity analysis, as shown in Table 1, the Itapeva Stream presented values from 418.1 to 538.2 µS.cm^{-1}. The Piracicaba River had observed conductivity from 187.5 to 260.1 µS.cm^{-1}.

The results of the analyses can be explained by the level of pollutants discharged in the water body (Taulk-Tornisielo and Palma-Silva, 2008). High conductivity values for the Itapeva Stream can be explained by the large amount of organic matter and the accelerated decomposition. According to Molin et al. (2007), the stream receives effluent from household pollutants at various districts of the city. Although the Piracicaba River has a large water flow (Mortatti et al., 2004), this water body passes through many obstacles that influence the amount of organic matter, and despite receiving more sewage discharges than the Itapeva Stream, values observed on the Piracicaba River are lower. Compared to the Corumbataí River, which supplies the city of Piracicaba, the conductivity range recorded in the months of

April and July was 50 to 250 μS.cm^{-1} in the years 2001 to 2003 (Tauk-Tornisielo and Palma-Silva, 2008).

According to Toniollo et al. (1996), water bodies must provide levels of dissolved oxygen (DO) near 9.2 mg.L^{-1} at a temperature of 20ºC. Higher values indicate the presence of algae and lower values the presence of organic matter. According to Esteves (1988), the factors that control the concentration of oxygen are: temperature, current, light, pressure, and organic matter. The Itapeva Stream constantly receives sewage discharges resulting in an increase of organic matter.

Levels of dissolved oxygen (DO) for the Itapeva Stream were 0.92 in July and 6.31 mg.L^{-1} in May. The average dissolved oxygen in the water body was 2.85 mg.L^{-1}. Toniollo et al. (1996) notes that fish cannot survive in values equal to 2 mg L^{-1}.

Higher values were measured in the Piracicaba River, 11.36 mg.L^{-1} in June and 6.89 mg.L^{-1} in August, with an average of 8.79 mg.L^{-1}. Esteves (1988) reports that daily variations in light and temperature compromise the dissolution of oxygen, mainly because this gas is involved with photosynthesis and there are periods of greater and lower photosynthetic activity in plants. In 2003, Cetesb (2007) identified OD river levels ranging from 0 to 2.0 mg.L^{-1}. At the Corumbataí River, Tauk-Tornisielo and Palma-Silva (2008) recorded OD values between 0 and 9.0 mg L^{-1} in 2003.

Table 2 shows the results of acute toxicity tests FT_D in *D. magna*. In the month of May, the Itapeva Stream showed 75% immobility at a concentration of 1:1 (100%); therefore, FTD was equal to 1. In June, immobility was 100% at a concentration of 1:8 (12.5%), and FT_D was equal to 8. No toxicity occurred in the July sample. In August, 100% immobility was recorded at a concentration of 1:1 (100%), so the FT_D was equal to 1. According to the eco-toxicological tests, the Itapeva Stream is unfit for aquatic life. The Piracicaba River showed no toxicity in any of the months; this may be a result of the dilution the effluents undergo, since the water capacity is larger than that of the Itapeva Stream.

Table 2. Toxicity Factor (FT_D) obtained in acute tests with *D. magna* in the Itapeva Stream and the Piracicaba River.

	Itapeva Stream		Piracicaba River
Months	Concentration (%)	FT_D	FT_D
May	100.0	1	-
June	12.5	8	-
July	0.0	-	-
August	100.0	1	-

The results of toxicity tests may be influenced by several factors: the availability of nutrients in greater amounts than toxic agents, the resistance of *D.* magna to the concentration of pollutants or household effluents with high loads of nutrients and microorganisms serving as food for organisms (Salonem and Hammar 1986; Esteves, 1988). In the studies of Jardim (2004) with *D. magna* at the Corumbataí River, toxicity was observed in some urbanized areas, which were upstream of Analândia, upstream of the Corumbataí River and upstream of Rio Claro.

The trophic state index was determined by analysis of chlorophyll α, as shown in Table 3. The Piracicaba River in the months of May, June and July appeared as mesotrophic, and in August, it was classified as eutrophic. In May, the Itapeva Stream was classified as ultra-oligotrophic; in June, it was classified as oligotrophic; and in July and August as mesotrophic.

Table 3. Trophic Index State (IET) and river classification categories at the Piracicaba River and the Itapeva Stream.

Months	Piracicaba River		Itapeva Stream	
	IET	Category	IET	Category
May	57.93	Mesotrophic	43.17	Ultraoligotrophic
June	57.93	Mesotrophic	49.17	Oligotrophic
July	56.19	Mesotrohic	55.13	Mesotrophic
August	60.02	Eutrophic	58.68	Mesotrophic

Values of EIT for the Piracicaba River in the first three months and for the Itapeva Stream in the fourth month, according to CETESB (2007), are acceptable but undesirable. In August, the Piracicaba River was classified as eutrophic, i.e., reflects the influence of anthropogenic activities to undesirable levels and which compromise its use. The Itapeva is an underground stream, so the absence of light prevents the growth of algae and does not allow analysis of chlorophyll α for an EIT determination.

Artificial eutrophication involves human activities. This process results from the discharge of pollutants from various origins: agricultural, industrial and domestic waste. Fertilizers that are washed into the river by rain or soil drainage are a main form of discharge, as well as chemical substances discarded from industrial processes. Detergents and human waste enrich the medium with nitrogen and phosphorus causing eutrophication which promotes the growth of many organisms. Contributing to the imbalance of the ecosystem, this process produces more organic matter than is necessary for the decomposers (TUNDISI and TUNDISI, 2008; Esteves, 1988).

4. CONCLUSIONS

Eco-toxicological tests showed that the Itapeva Stream presents toxicity, and that the Piracicaba River had no toxicological effects on test organisms. From the analysis of chlorophyll α, the Piracicaba River and the Itapeva Stream are in eutrophic states. The pH and temperature of both water bodies are normal, since the analyses show that the conductivity values were higher than desirable. The Piracicaba River carries a high level of dissolved oxygen, while in the Itapeva Stream oxygen is below that required for the maintenance of aquatic life. In the Itapeva Stream analyses, the use of chlorophyll α is not feasible in studies of eutrophication, since the stream runs underground and there is no passage of light, and therefore no algae growth can occur.

5. ACKNOWLEDGEMENTS

The authors are grateful to CNPq, CAPES and FAPESP for their financial support.

6. REFERENCES

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 12.713:** Ecotoxicologia aquática–Toxicidade aguda – Método de ensaio com *Daphnia* spp. (Cladocera, Cristacea). Rio de Janeiro, 2003ª. 16 p.

Associação Brasileira de Normas Técnicas. **NBR/ISO IEC 17.025:** Requisitos gerais para competências de laboratórios de ensaio e calibração. Rio de Janeiro, 2001. 20p.

Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental. **Relatório de qualidade das águas do estado de São Paulo – 2007.** Anexo III: Índices de qualidade das águas. São Paulo: 2007. 14p.

COMPANHIA BRASILEIRA DE PROJETOS E EMPREENDIMENTOS. **Plano das bacias hidrográficas dos rios Piracicaba, Capivari e Jundiaí 2010 a 2020:** relatório síntese. São Paulo, 2011.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE – (Brasil). Resolução nº 357/2005 de 17 de março de 2005. **Diário Oficial [da] União**, n. 53, p. 58-63, 18 mar. 2005.

ELENDT, B. P.; BIAS, W. R. Trace nutrient deficiency in *Daphnia magna* cultured in standard medium for toxicity testing. Effects of the optimization of culture conditions on life history parameters of *Daphnia magna*. **Walter Research**, New York, v. 24, n. 9, p. 11567-11576, 1990. http://dx.doi.org/10.1016/0043-1354(90)90180-E

ESTEVES, F. A. **Fundamentos em limnologia**. Rio de Janeiro: Interciência, 1988.

JARDIM, G. M. **Estudos Ecotoxicológicos da Agua e do sedimento do rio Corumbatai, SP.** 2004. 126 f. Dissertação (Mestrado em ecologia de agrossistemas) - Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2004.

KNIE, L. W. J.; LOPES, E. W. B. Testes ecotoxicológicos – Métodos, técnicas e aplicações. Florianópolis: FATMA: GTZ, 2004. p.289.

MARANHO, L. A.; NIEWEGLOWSKI, A. M. A. Influência da dureza da água no estudo da reprodução de *Daphnia magn.* **Pesticidas: Revista Técnico Cientifica**, Curitiba, v. 5, n. 5, p. 33-52, 1995. http://dx.doi.org/10.5380/pes.v5i0.39394

MOLIN, P. G.; COUTO, H. T. Z.; SILVA FILHO, D. F. Uso de videografia multiespectral aérea para quantificar o uso de solo em uma microbacia hidrográfica urbana. In: SIMPÓSIO INTERNACIONAL DE INICIAÇÃO CIENTIFICA DA USP, 15., 2007, Pirassununga. **Anais...** São Paulo: USP, 2007. v. 1. p. 4603-4603.

MORTATTI, J. et al. Hidrologia dos rios Tiete e Piracicaba: series temporais de vazão e hidrogramas de cheia. **Revista Ciência e Tecnologia**, Piracicaba, v. 12, n. 23, pg. 55-67, 2004.

SALONEM, K.; HAMMAR, T. On the importance of dissolved organic matter in the nutrition of zooplankton in some lake Waters. **Oecologia**, Berlin, v. 68, p. 246-253, 1986.

TAUK-TORNISIELO, S. M.; PALMA SILVA, G. M. Aspectos gerais da bacia do rio Corumbatai. In: TAUK-TORNISIELO, S. M.; ESQUIERRO, J. C. (Orgs.). **Bacia do rio Corumbatai:** aspectos socioeconômicos e ambientais. Rio Claro: Consórcio PCJ, 2008. p. 7-16.

TONIOLLO, V.; LOYOLA, R. G. N.; POZZOBON, M. G. G. **Curso de limnologia básica**. Joinville: UNIVILLE, 1996. Vol. 1.

TUNDISI, J. G.; TUNDISI, T. M. **Limnologia**. São Paulo: Oficina de Textos, 2008.

ZAGATTO, P. A.; BERTOLETTI, E**. Ecotoxicologia Aquática: princípios e aplicações.** São Carlos: RIMA, 2006.

Ambiente & Água - An Interdisciplinary Journal of Applied Science
ISSN 1980-993X – doi:10.4136/1980-993X
www.ambi-agua.net
E-mail: ambi.agua@gmail.com

Photodynamic inactivation of *Escherichia coli* by methylene blue and malachite green under red LED light

doi: 10.4136/ambi-agua.1571

Received: 28 Nov. 2014; Accepted: 29 Jan. 2015

Guilherme K. F. Hasegawa[1]; Josmaria Lopes de Morais[2]; Marlene Soares[1]; Adriane M. de Freitas[1*]

Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR), Curitiba, PR, Brasil
[1]Departamento Acadêmico de Química e Biologia
[2]Departamento de Física
[*]Corresponding author: e-mail: adrianefreitas@utfpr.edu.br, guilhermekyu@gmail.com, jlmorais@utfpr.edu.br, marlenesoares_br@yahoo.com.br

ABSTRACT

This study assessed the effectiveness of methylene blue (MB) and malachite green (MG) on photodynamic inactivation (PDI) of *Escherichia coli*. The photosensitizers methylene blue (1000 μmol L^{-1}) and malachite green (250 μmol L^{-1}) were activated with a red light-emitting diode (LED) lamp (λ_{max} = 636 nm). Bacterial suspensions containing 10^6 CFU mL^{-1} were irradiated for 5, 10 and 15 minutes (energy density = 119.9 J cm^{-2}, 223.9 J cm^{-2} and 335.8 J cm^{-2}, respectively). The following experimental conditions were performed for each photosensitizer: no light irradiation or photosensitizer, irradiation only, photosensitizer only or irradiation in the presence of a photosensitizer. Next, serial dilutions were prepared and seeded onto PCA medium for the determination of the number of colony-forming units per milliliter (CFU mL^{-1}). The results were subjected to analysis of variance (ANOVA) and Tukey test ($P<0.05$). Photodynamic inactivation using MB and MG was effective in reducing the number of *E. coli*. Malachite green (250 μmol L^{-1}) photosensitization was able to achieve reductions of over 89% in the viable counts after 15 min of irradiation and methylene blue (1000 μmol L^{-1}), at the same conditions of irradiation, showed a rate growth inhibition of 94.6%. The red LED light used has proven to be effective in the photosensitizing dyes and proved a good alternative to conventional light sources such as laser.

Keywords: bacteria, cationic dye, photodynamic therapy, water disinfection.

Inativação fotodinâmica de *Escherichia coli* por azul de metileno e verde malaquita sob luz vermelha LED

RESUMO

Este estudo avaliou a eficiência do azul de metileno (AM) e do verde malaquita (VM) na inativação fotodinâmica (IFD) de *Escherichia coli*. Os fotossensibilizadores (FS) azul de metileno (1000 μmol L^{-1}) e verde malaquita (250 μmol L^{-1}) foram ativados com lâmpada de luz LED vermelha (λ_{max} = 636 nm). Suspensões bacterianas contendo 10^6 UFC mL^{-1} foram irradiadas por 5, 10 e 15 minutos (densidade de energia = 111,9 J cm^{-2}, 223,9 J cm^{-2} e

335,8 J cm^{-2}, respectivamente). As seguintes condições experimentais foram utilizadas para ambos os fotossensibilizadores: sem luz ou sem fotossensibilizador, somente luz, somente fotossensibilizador ou luz na presença do fotossensibilizador. Em seguida, diluições seriadas foram preparadas e semeadas em placas com meio PCA para determinação do número de UFC mL^{-1}. Os resultados foram submetidos a análise de variância (ANOVA) e teste Tukey ($P<0.05$). A inativação fotodinâmica usando AM e VM foi efetiva na redução do crescimento de *E. coli*. A fotossensibilização do VM (250 µmol L^{-1}) foi capaz de reduzir acima de 89% a contagem de células viáveis após 15 min de irradiação e o AM (1000 µmol L^{-1}), no mesmo tempo de exposição, mostrou uma taxa de inibição de 94,6%. A lâmpada de LED vermelha utilizada se mostrou efetiva na fotossensibilização dos corantes e mostrou ser uma boa alternativa a fontes de luz convencional como o laser.

Palavras-chave: bactéria, corante catiônico, desinfecção de água, terapia fotodinâmica.

1. INTRODUCTION

Photodynamic therapy (PDT) is based on topical or systemic administration of a photosensitizer (PS) followed by low dose irradiation with visible light at the appropriate wavelength (Gad et al., 2004). The photoactivated photosensitizers react with oxygen, generating reactive oxygen species (ROS) that lead to the destruction of target cells. These ROS can be generated in two different reaction pathways, known as type I and type II reactions. The type I reactions involve the transfer of electrons or protons from the triplet state of the photosensitizer, leading to the formation of cytotoxic species such as superoxide, hydroxyl and hydroperoxide radicals. On the other hand, the type II reactions involve the transfer of energy generating singlet oxygen ($^1O_2$) (Kuznetsova et al., 2007). PDT has been extensively studied for therapeutic applications, particularly in tumor and cancer treatment. However, recent studies have shown that microorganisms can also be killed by this process. Bacteria, fungi, yeasts and viruses can be destroyed after treatment with an appropriate PS and visible light, in a process called photodynamic inactivation (PDI) (Jori and Brown, 2004). This technique has been shown to be effective *in vitro* against resistant bacteria, yeasts, viruses and parasites (Durantini, 2006). Some of the main advantages of PDI are 1) a broad spectrum of action, affecting both Gram-positive and Gram-negative bacteria; 2) a significant decrease in microbial populations after treatment without any harmful effect on the surrounding area; 3) same efficiency against wild and antibiotic-resistant strains; and 4) the fact that the PDI does not lead to the onset of mutagenic effects (Jori et al., 2011). Environmental applications of PDI have been explored, especially in the fields of water and wastewater disinfection, prevention of waterborne diseases and in control of insects and larvae in stagnant water (Kuznetsova et al., 2007; Ergaieg and Seux, 2009; Jori et al., 2011). Several photosensitizers have been studied for microbial photoinactivation. Dyes belonging to the group of phenothiazines (toluidine blue O and methylene blue), xanthenes (Rose Bengal, erythrosine and eosin), triarylmethanes (malachite green), acridines and conjugates chlorine are among the main PS evaluated (Perussi, 2007; Souza et al., 2010). Regarding artificial light sources, lasers, lamps (incandescent, xenon, gas discharge, metallic vapour lamps, etc.) and light-emitting diodes (LEDs) have been used until now. Each type has its own advantages and disadvantages (Calin and Parasca, 2009). Therefore, the aim of this study was to contribute to PDI development by studying alternative light sources using red LED light on the photodynamic activity of methylene blue (MB) and malachite green (MG) in *Escherichia coli.*

2. MATERIALS AND METHODS

2.1. Bacterial strain and culture conditions

A standard suspension of *Escherichia coli* (ATCC 25922) containing 10^6 CFU mL^{-1} was prepared. For this, bacterial suspension (0.1 mL) was seeded onto plate count agar (PCA) (Himedia Laboratories) and incubated for 24h at 37°C. After incubation, the microorganism was cultured in brain heart infusion (BHI) broth (Acumedia Manufactures Inc., Lasing, Michigan) for 20h at 37°C. The bacterial culture was then diluted in 0.85% saline to achieve a concentration of 10^6 CFU mL^{-1}. The number of viable cells was determined by counting the CFU mL^{-1} grown in plate count agar (PCA) for 24h at 37^{o}C.

2.2. Photosensitizers and light source

In this study, methylene blue (Vetec Ltda.) and malachite green (Vetec Ltda.) were used as photosensitizers. Stock solutions of each dye were prepared by dissolving the powder of each dye in de-ionized water (pH 7.0) at 10,000 μmol L^{-1}. After filtration through a sterile 0.22 μm membrane (Millipore®, São Paulo), these solutions were stored in the dark for not more than a week before use. A red light-emitting diode (LED) lamp (3W, FLC, São Paulo) with wavelength between 600-680 nm was used to sensitize the PS. The energy density or fluency (J cm^{-2}) was calculated based in the power density (PD) and the time of exposure to light in seconds. PD is the ratio between the output power of the lamp (mW) and the irradiated area (cm^2). Energy densities of 111.9 J cm^{-2} (300 s), 223.9 J cm^{-2} (600 s) and 335.8 J cm^{-2} (900 s) were used.

2.3. Experimental design

Using *E. coli* suspensions (10^6 CFU mL^{-1}), experiments were performed in order to verify the photodynamic inactivation of the MB and MG. The parameter used to evaluate the efficiency was the growth inhibition (%) compared to control (L-FS-). The photosensitizers MB and MG were tested alone (L-PS+) as well as the LED light (L+PS-). In such cases, the bacterial suspension was in contact with PS for 10 minutes in the dark (L-PS+) or it was irradiated for 15 minutes (L+PS-). When LED light and PS were tested together (PDI), the light exposure time varied between 5, 10 and 15 minutes (PDI5, PDI10 and PDI15, respectively). All experimental conditions were performed in triplicate.

2.4. PDI studies

All materials, glassware and reagents used in the experiments were previously sterilized. According to the experimental groups described, 9 mL of the *E. coli* suspension (10^6 CFU mL^{-1}) were added in borosilicate tubes. Next, 1 mL of the PS solution ([MB] = 1000 μmol mL^{-1} and [MG] = 250 μmol mL^{-1}) was added for groups L-PS+, PDI5, PDI10 and PDI15, whereas 1 mL of the 0.85% saline was added for groups L+P− and L−P−. The PS concentrations were chosen according to previous experiments assessing their toxicity (data not shown).The tubes were capped, shaken using a vortex mixer for 30 seconds and then remained at rest in the dark for 10 minutes, for PS adsorption. After that, the samples were transferred to the borosilicate vials with 25 mL capacity for the PDI assays. The vials of groups L+P− was irradiated for 15 minutes and the groups PDI5, PDI10 and PDI15 for 5, 10 and 15 minutes, respectively. Irradiation was performed under aseptic conditions under a laminar flow hood in the dark. After irradiation, serial dilutions were prepared and 0.1 mL aliquots of each dilution were seeded in triplicate onto plate count agar (PCA) plates and incubated for 24 h at 37°C. After incubation, the number of colony-forming units per milliliter (CFU mL^{-1}) was determined.

2.5. Statistical analysis

The percentage of CFU mL^{-1} reduction for *E. coli* suspensions was calculated in relation to the control group (L-PS-). The CFU mL^{-1} means were log-transformed and analyzed by analysis of variance (ANOVA) and Tukey test using BioEstat 5.3 software. A p value ≤ 0.05 was considered to indicate a statistically significant difference.

3. RESULTS AND DISCUSSION

The bacteria *E. coli* (ATCC 25922) was chosen as the microbial model in this study because it is the main indicator of faecal contamination in water, besides being a Gram negative bacterium, which are normally resistant to PDI. Photodynamic inactivation with methylene blue and malachite green promoted a reduction in the number of CFU mL^{-1} of *E. coli* compared with L-P- control, as shown in Figure 1. These results indicate that PDI exerted an antibacterial effect on *E. coli*. Both PS showed no statistical differences between the bacterial counts values of L-P- control and L+P- group. It indicates that the radiation alone did not exert an inhibitory effect on cell viability. However, both the MB as for MG, a small decrease in cell viability was observed in L-P+ groups in the dark (38.0 and 36.2%, respectively). A possible explanation is that the PS concentrations used here were greater than those which would not cause any inhibitory effect on the strain of *E. coli* used in this study.

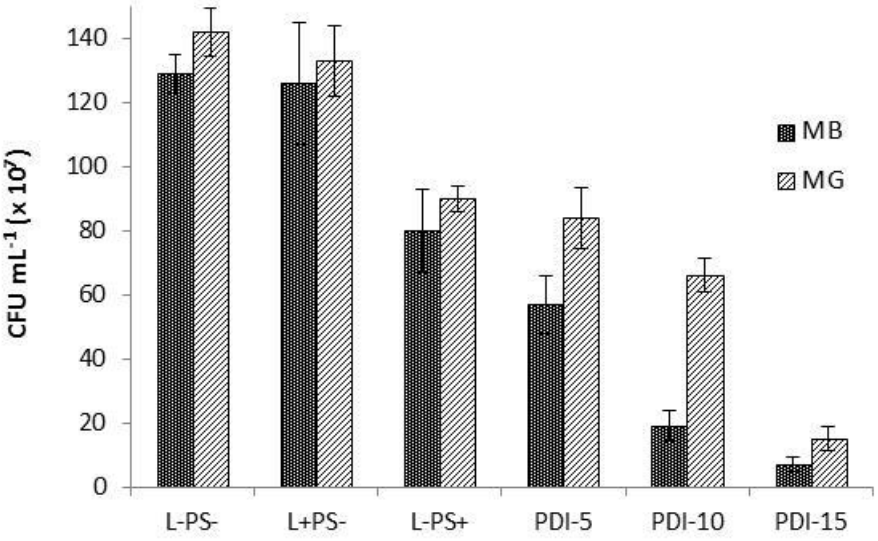


Figure 1. Mean and standard deviation of *Escherichia coli* CFU mL^{-1} counts using methylene blue (MB) and malachite green (MG) as photosensitizers under a red LED lamp ([MB] = 1000 μmol L^{-1}, [MG] = 250 μmol L^{-1}).

Apparently, there is no consensus in the literature regarding non-toxic concentrations of MB and MG for *E. coli*, as well as the optimal concentrations for photodynamic inactivation. Vilela et al. (2012) did not observe any cytotoxic effect using 3000 μM and 300 μM of MG and MB, respectively, in the absence of light. Ergaieg and Seux (2009) used 3.65 μM of MB and observed no inhibitory effect on cell viability in the dark, while Felgenträger et al. (2013) reached the same conclusion using MB 100 μM. Although all of the studies cited used the same standard *E. coli* strain (ATCC 25922), the results are different since other factors must be considered as conditions for cultivating bacteria, growth stage, PS solutions (in de-ionized water, saline or culture medium), contact time with the bacteria in PS in the dark, among other

factors (Jori et al., 2006; Sabbahi et al., 2008). Regarding the MG, very few studies have been done with *E. coli* and other Gram negative bacteria until now. Brovko et al. (2009) compared the effects of different PS, including the MG, in photodynamic inactivation of bacteria and yeast. The MG concentrations ranging from 5 to 5,000 μg mL^{-1} and MG was active against Gram positive bacteria under illumination and did not affect Gram negative bacteria or yeasts. Souza et al. (2010) evaluated the *Candida albicans* photoactivation using methylene blue, toluidine blue and malachite green at a concentration of 0.1 mg mL^{-1}, followed by low-power GaAlAs laser irradiation. The highest reduction in log CFU mL^{-1} after PDI was observed in the presence of toluidine blue, followed by methylene blue and malachite green. However, there was no significant statistical difference between the dyes studied. Vilela et al. (2012) compared the action of malachite green with the phenothiazinic photosensitizers (methylene blue and toluidine blue) on *Staphylococcus aureus* and *Escherichia coli* biofilms. The best results for both microorganisms were obtained with photosensitizer concentrations of approximately 300 mM MB, with microbial reductions of 0.8–1.0 log_{10}; 150 mM TB, with microbial reductions of 0.9–1.0 log_{10}; and 3000 mM MG, with microbial reductions of 1.6-4.0 log_{10}. Rolim et al. (2012) compared the PDI with methylene blue, toluidine blue and malachite green at the same concentration (163.5 mM) against the Gram positive bacteria *Streptococcus mutans*. They used two different light sources, a red LED lamp (636 nm, 80 mW) and a blue curing light (570 nm, 800 mW). In addition, the singlet oxygen production of each photosensitizer was determined by tryptophan photooxidation. PDI with irradiation in the presence of the photosensitizers TBO and MG was effective in reducing *S. mutans* counts by 3 and 1.4 logs, respectively, compared to their respective untreated controls. Although MG reduced the number of *S. mutans*, this photosensitizer did not produce singlet oxygen, indicating that the antimicrobial activity of PDI may also be promoted by other ROS. Prates et al. (2007) studied the photoinactivation of a Gram negative oral bacteria *Actinobacillus actinomycetemcomitans* using MG associated with a low-power red laser. They observed 99.9% cell viability inhibition using MG 0.01% (w/v) and after 5 minutes of radiation. Junqueira et al. (2010) investigated the photodynamic antimicrobial effects of the MG on thirty-six microbial strains, including Gram positive and Gram negative bacteria, and yeasts. The results indicate that Gram positive bacteria were more sensitive to MG–mediated photosensitization, followed by Gram negative species, and the yeast species. Here, the highest reduction of *E. coli* viability (94.6%) was achieved by photosensitization with MB at an energy density of 335.8 J cm^{-2} (Table 1).

Table 1. Photodynamic inactivation of *E. coli* using methylene blue (MB) as photosensitizer.

Experimental groups	Mean CFU mL^{-1}	Survival fraction (SF)	Growth inhibition (%)	*p*-value
L-P-	129±6 x 10^7	1.00	---	---
L+P-	126±19 x 10^7	0.98	2.3	0.8800
L-P+	80±13 x 10^7	0.62	38.0	0.0490
PDI5 (111.9 J cm^{-2})	57±9 x 10^7	0.44	56.0	0.0200
PDI10 (223.9 J cm^{-2})	19±5 x 10^7	0.15	85.0	0.0001
PDI15 (335.8 J cm^{-2})	7±2 x 10^7	0.05	94.6	0.0020

([MB] = 1000 μmol L^{-1}).

At the same light condition, MG showed about 90% inhibition (Table 2). Despite these values, the efficiencies comparison may not be straightforward, since the photosensitizers were used in different concentrations. Moreover, there was no significant difference between

the two PS studied (Table 3). Accordingly, the MG can be considered more effective in photodynamic inhibition of *E. coli* than the MB, since it was used at a concentration four-fold lower. Both MB and MG are cationic dyes and absorb strongly in the red region (620-700 nm) (Rolim et al., 2012). As they have positive charges in their structures, these PS feature a large advantage over the PDI in Gram negative bacteria such as *E. coli*. Due to the characteristics of their cell walls, this bacteria group is less permeable to anionic or a high molecular weight photosensitizers, and has been shown to be generally more resistant to PDI than Gram-positive species (Jori et al., 2006). Our results showed that both MB and MG were effective in PDI, since they were able to cross the cell wall of *E. coli*. Studies have demonstrated that cationic PS as phenothiazines, phthalocyanines and porphyrins may promote the photoinactivation of both Gram positive and Gram negative bacteria (Jori et al., 2006). The greater MG toxicity, and consequently their higher relative effectiveness in PDI observed in our study, may be related to its higher hydrophobicity compared to MB (Ding et al., 2012). Malachite green (MG) presents an easy transit through the cellular membrane in Gram positive as well as Gram negative bacterial species (Prates et al., 2007). This cationic dye, which belongs to the triarylmethane family (that also includes crystal violet and victoria blue), could be used as a potential photosensitizer since it promotes dissipation of the cell membrane potential (Kowaltowski et al., 1999).

Table 2. Photodynamic inactivation of *E. coli* using malachite green (MG) as photosensitizer.

Experimental groups	Mean CFU mL^{-1}	Survival fraction (SF)	Growth inhibition (%)	*p*-value
L-P-	142±9 x 10^7	1.00	---	---
L+P-	133±11 x 10^7	0.93	6.6	0.2540
L-P+	91±4 x 10^7	0.69	36.2	0.0080
PDI5 (111.9 J cm^{-2})	84±10 x 10^7	0.58	40.8	0.0310
PDI10 (223.9 J cm^{-2})	66±5 x 10^7	0.44	53.5	0.0100
PDI15 (335.8 J cm^{-2})	15±4 x 10^7	0.10	89.2	0.0009

([MG] = 250 µmol L^{-1}).

Table 3. Means of CFU mL^{-1} ($\log_{10}$) after photodynamic inactivation of *E. coli* using methylene blue (MB) malachite green (MG) as photosensitizer.

Experimental groups	**MB**	**MG**
L-P-	2.110	2.151
PDI5 (111.9 J cm^{-2})	1.748	1.922
PDI10 (223.9 J cm^{-2})	1.274	1.818
PDI15 (335.8 J cm^{-2})	0.826	1.175

No significant statistical difference ($p < 0.05$).

Another important issue to be discussed regards the light source. For PDI, both coherent (lasers) and non-coherent (lamps and light-emitting diodes) light sources have been used until now. In therapeutic applications, lasers are certainly more tested than other sources of light (Calin and Parasca, 2009). Alternative light sources for activation of photosensitizers are light-emitting diodes (LED), which are in between lasers and conventional lamps in view of

the spectral properties and radiation pattern (Brancaleon and Moseley, 2002). In our study, we used a red light-emitting diode (LED) lamp (3W) with wavelength between 600-680 nm. Since MB and MG have λ_{max} at 660 and 675 nm respectively, the two dyes were photosensitized, allowing *E. coli* photoinactivation. LED feature numerous advantages over conventional sources of light, such as low driving voltage, robustness, shock and vibration resistance, the absence of hazardous agents (mercury), compactness, light weight, flexibility in assembling into arrays of various forms, narrow band emission and the absence of unwanted spectral components (Luksiene and Zukauskas, 2009). The combined use of visible light with PS may represent a viable alternative for water disinfection, replacing UV lamps or the classical methods such as chlorination.

4. CONCLUSIONS

Both methylene blue and malachite green were effective in a photoinactivation of *Escherichia coli*. The results showed that the photoinactivation efficiency was dependent on the fluency; the higher irradiation time in the system, the greater the rate of growth inhibition. These cationic photosensitizers were able to inhibit the *Escherichia coli* growth when photoactivated by a red LED light. The red LED light used has proven to be effective in the photosensitizing dyes and proved a good alternative to conventional light sources such as laser. Light emitting diode (LED) is one of such nonconventional light sources, which has promising properties, wide suitability and flexibility that contribute to its rapid development. Due to visible light's much greater operational safety than UV light, an attractive potential method of environmental decontamination could involve the continuous irradiation of clinical areas, in the presence of patients and staff, with light of the appropriate photodynamic wavelengths in order to contribute to the control of infections in hospitals and other clinical environments.

5. ACKNOWLEDGMENTS

This work was supported by the Fundação Araucária (scholarship G. K. F. Hasegawa).

6. REFERENCES

BRANCALEON, L.; MOSELEY, H. Laser and non-laser light sources for photodynamic therapy. **Lasers in Medical Sciences**, v. 17, p. 173–186, 2002. http://dx.doi.org/10.1007/s101030200027

BROVKO, L. Y.; MEYER, A.; TIWANA, A. S.; CHEN, W.; LIU, H.; FILIPE, C. D. et al. Photodynamic treatment: a novel method for sanitation of food handling and food processing surfaces. **Journal of Food Protection**, v. 72, n. 5, p. 1020-1024, 2009.

CALIN, M. A.; PARASCA, S. V. Light sources for photodynamic inactivation of bacteria. **Lasers in Medical Sciences**, v. 24, p. 453–460, 2009. http://dx.doi.org/10.1007/s10103-008-0588-5

DING, F.; LI, X.; DIAO, J.; SUN, Y.; ZHANG, L.; MA, L. et al. Potential toxicity and affinity of triphenylmethane dye malachite green to lysozyme. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 78, p. 41-49, 2012. http://dx.doi.org/10.1016/j.ecoenv.2011.11.006

DURANTINI, E. N. Photodynamic inactivation of bacteria. **Current Bioactive Compounds**, v. 2, p. 127–142, 2006. http://dx.doi.org/10.2174/157340706777435158

ERGAIEG, K.; SEUX, R. A comparative study of the photoinactivation of bacteria by meso-substituted cationic porphyrin, rose Bengal and methylene blue. **Desalination**, v. 246, p. 353–362, 2009. http://dx.doi.org/10.1016/j.desal.2008.03.060

FELGENTRÄGER, A.; MAISCH, T.; DOBLER, D.; SPÄTH, A. Hydrogen bond acceptors and additional cationic charges in methylene blue derivatives: photophysics and antimicrobial efficiency. **BioMed Research International**, v. 2013, Article ID 482167, 12 p, 2013. http://dx.doi.org/10.1155/2013/482167

GAD, F.; ZAHRA, T.; HASAN, T.; HAMBLIN, M. R. Effects of growth phase and extracellular slime on photodynamic inactivation of Gram-positive pathogenic bacteria. **Antimicrobial Agents and Chemotherapy**, v. 48, n. 6, p. 2173-2178, 2004. http://dx.doi.org/10.1128/AAC.48.6.2173-2178.2004

JORI, G.; FABRIS, C.; SONCIN, M.; FERRO, S.; COPPELLOTTI, O.; DEI, D. et al. Photodynamic therapy in the treatment of microbial infections: basic principles and perspective applications. **Lasers in Surgery and Medicine**, v. 38, p. 468–481, 2006. http://dx.doi.org/10.1002/lsm.20361

JORI, G.; MAGARAGGIA, M.; FABRIS, C.; SONCIN, M.; CAMERIN, M.; TALLANDINI, L. et al. Photodynamic inactivation of microbial pathogens: disinfection of water and prevention of water-borne diseases. **Journal of Environmental Pathology, Toxicology and Oncology**, v. 30, n. 3, p. 261-271, 2011. http://dx.doi.org/10.1615/JEnvironPatholToxicolOncol.v30.i3.90

JORI, G.; BROWN, S. B. Photosensitized inactivation of microorganisms. **Photochemical & Photobiological Sciences,** v. 3, p. 403–405, 2004. http://dx.doi.org/10.1039/B311904C

JUNQUEIRA, J. C.; RIBEIRO, M. A.; ROSSONI, R. D.; BARBOSA, J. O.; QUERIDO, S. M.; JORGE, A. O. Antimicrobial photodynamic therapy: photodynamic antimicrobial effects of malachite green on *Staphylococcus*, *Enterobacteriaceae*, and *Candida*. **Photomedicine and Laser Surgery,** v. 28, p. 67–72, 2010. http://dx.doi.org/10.1089/pho.2009.2526

KOWALTOWSKI, A. J.; TURIN, J.; INDIG, G. L. I.; VERCESI, A. E. Mitochondrial effects of triarylmethane dyes. **Journal of Bioenergetics and Biomembranes**, v. 31, n. 6, p. 581-590, 1999. http://dx.doi.org/10.1023/A:1005421112345

KUZNETSOVA, N. A.; MAKAROV, D. A.; KALIYA, O. L.; VOROZHTSOV, G. N. Photosensitized oxidation by dioxygen as the base for drinking water disinfection. **Journal of Hazardous Materials**, v. 146, p. 487–491, 2007. http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.04.064

LUKSIENE, Z.; ZUKAUSKAS, A. Prospects of photosensitization in control of pathogenic and harmful micro-organisms. **Journal of Applied Microbiology**, v. 107, p. 1415–1424, 2009. http://dx.doi.org/10.1111/j.1365-2672.2009.04341.x

PERUSSI, J. R. Inativação fotodinâmica de microrganismos. **Química Nova**, v. 30, n. 4, p. 988-994, 2007. http://dx.doi.org/10.1590/S0100-40422007000400039

PRATES, R. A.; YAMADA JR., A. M.; SUZUKI, L. C.; HASHIMOTO, M. C. E.; CAI, S.; GOUW-SOARES, S. et al. Bactericidal effect of malachite green and red laser on *Actinobacillus actinomycetemcomitans*. **Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology**, v. 86, p. 70–76, 2007. http://dx.doi.org/10.1016/j.jphotobiol.2006.07.010

ROLIM, J. P. M. L.; DE-MELO, M. A. S.; GUEDES, S. F.; ALBUQUERQUE-FILHO, F. B.; SOUZA, J. R.; NOGUEIRA, N. A. P. et al. The antimicrobial activity of photodynamic therapy against Streptococcus mutans using different photosensitizers. **Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology**, v. 106, p. 40-46, 2012. http://dx.doi.org/10.1016/ j.jphotobiol.2011.10.001

SABBAHI, S.; ALOUINI, Z.; JEMLI, M.; BOUDABBOUS, A. The role of reactive oxygen species in *Staphylococcus aureus* photoinactivation by methylene blue. **Water Science and Technology**, v. 58, v. 5, p. 1047-1054, 2008. http:/dx.doi.org/10.2166/wst.2008.471

SOUZA, R. C.; JUNQUEIRA, J. C.; ROSSONI, R. D.; PEREIRA, C. A.; MUNIN, E.; JORGE, A. O. C. Comparison of the photodynamic fungicidal efficacy of methylene blue, toluidine blue, malachite green and low-power laser irradiation alone against *Candida albicans*. **Lasers in Medical Sciences**, v. 25, p. 385–389, 2010. http://dx.doi.org/10.1007/s10103-009-0706-z

VILELA, S. F. G.; JUNQUEIRA, J. C.; BARBOSA, J. O.; MAJEWSKI, M.; MUNIN, E.; JORGE, A. O. C. Photodynamic inactivation of *Staphylococcus aureus* and *Escherichia coli* biofilms by malachite green and phenothiazine dyes: an in vitro study. **Archives of Oral Biology**, v. 57, p. 704-719, 2012. http://dx.doi.org/10.1016/j.archoralbio.2011.12.002

Ambiente & Água - An Interdisciplinary Journal of Applied Science
ISSN 1980-993X – doi:10.4136/1980-993X
www.ambi-agua.net
E-mail: ambi.agua@gmail.com

Modelación matemática del transporte de oxadixyl en suelos de cultivo de cebolla

doi: 10.4136/ambi-agua.1565

Received: 07 Nov. 2014; Accepted: 18 Feb. 2015

María José Martínez Cordón[*]; Marta Isabel Aldana Castañeda; Jairo Arturo Guerrero Dallos

Universidad Nacional de Colombia (UNAL), Bogotá, Cundinamarca, Colombia
Departamento de Química
[*]Autor correspondiente: e-mail: mjmartinezc@unal.edu.co, mialdanac@unal.edu.co, jaguerrerod@unal.edu.co

RESUMEN

Los plaguicidas utilizados en la producción de cultivos son la fuente más importante de contaminación difusa hacia las aguas subterráneas, y su descarga en la superficie del agua puede ser un factor que contribuye a la disminución de los recursos vivos y el deterioro de los ecosistemas. En este trabajo se estudió el movimiento de oxadixyl a través de columnas de suelo (30 cm de longitud y 14 cm de diámetro) en condiciones de laboratorio utilizando un suelo de cultivo de cebolla del lago de Tota (Boyacá, Colombia). Se inyectó un pulso de solución de $CaCl_2$ 0,01 M, que contenía un trazador (bromuro) y oxadixyl en la superficie del suelo de la columna, a continuación, se aplicó lluvia simulada a una intensidad de 0,034 cm h^{-1}. Después de 2,13 volúmenes relativos de poro, en 30 días, el porcentaje de oxadixyl recuperado en la parte inferior de la columna fue de 92,1%. La curva experimental de elución de oxadixyl se analizó utilizando el programa Stanmod (problema inverso) para obtener los parámetros de transporte. El modelo de no equilibrio químico describió bien las curvas de elución experimentales. En particular, la cola de elución fue bien ajustada. El factor de retardo calculado para el fungicida fue de 3,94 y el coeficiente de partición, Kd, fue cercano a 1Kg L^{-1}, lo que indica una baja adsorción en este suelo. Bajo nuestras condiciones experimentales, oxadixyl es móvil en este suelo y presenta un riesgo potencial de contaminación de las aguas subterráneas.

Palabras clave: columnas de suelo, curvas de elución, fungicidas, programa Stanmod, retención.

Modelagem matemática de transporte de oxadixil em solo de cultivo de cebola

RESUMO

Os praguicidas utilizados na produção de cultivos são a fonte mais importante de contaminação difusa das águas subterrâneas, e sua descarga na superficie da água pode ser um fator que contribui para a diminuição dos recursos vivos e deterioração dos ecossistemas. O movimento de oxadixyl através de colunas de solo (30 cm y 14 cm de diametro) foi estudado em condições de laboratório utilizando um solo de cultivo de cebola do Lago de Tota

(Boyacá, Colombia). Foi colocada uma solução de $CaCl_2$ 0,01 M, contento um marcador (brometo) e oxadixil na superficie do solo, em seguida, aplicou-se chuva simulada a una intensidad de 0,034 cm h^{-1}. Depois de 2,13 volumes de poro, em 30 días, a porcentagem de oxadixil recuperado na parte inferior da coluna foi de 92,1%. Analisou-se a curva experimental de eluição de oxadixyl utilizando-se o programa Stanmod (problema inverso) para obter os *parâmetros* de transporte. O modelo de não-equilíbrio químico descreve bem as curvas de eluição experimentais. Em particular, a cauda de eluição foi bem ajustada. O fator de retardamento calculado para o fungicida foi de 3,94 e o coeficiente de partição foi próximo de 1 kg L^{-1}, o que indica baixa absorção deste solo. Sob as condições experimentais, oxadixyl (fase móvel) neste solo apresenta um risco potencial de contaminação das águas subterrâneas.

Palavras-chave: colunas de solo, curva de eluição, fungicida, programa Stanmod, retenção.

Mathematical modeling of oxadixyl transport in onion crop soil

ABSTRACT

Pesticides used in crop production are the most important source of diffuse pollution to groundwater, and their discharge into surface water may be a contributing factor towards the decline of living resources and the deterioration of ecosystems. In this work, we studied the movement of oxadixyl through soil columns (30 cm length and 14 cm diameter) in laboratory conditions using onion soil from Lake Tota (Boyacá, Colombia). A solution of 0.01 M $CaCl_2$, containing a tracer (bromide) and oxadixyl was sprayed onto the surface of the soil column, and then simulated rainfall was applied at an intensity of 0.034 cm h^{-1}. After 30 days, and 2.13 relative pore volumes, oxadixyl percentages recovered at the bottom of the column were 92.1%. The oxadixyl experimental elution curve was analyzed using the Stanmod program (inverse problem) to obtain transport parameters. The non-equilibrium chemical model described the experimental elution curve well. The tail of the elution curve was particularly well captured. The retardation factor calculated for the fungicide was 3.94 and the partition coefficient, kd, was close to 1 kg L^{-1}, indicating low adsorption in this soil. Under the experimental conditions, it could be concluded that oxadixyl is mobile in this soil, and therefore presents a risk of potential groundwater contamination.

Keywords: breakthrough curve, fungicides, retention, soil columns, Stanmod program.

1. INTRODUCCIÓN

La Cuenca hidrográfica del Lago de Tota está situada en la región centro oriental del departamento de Boyacá, Colombia (05º 32´ N, 72º 56´ E) a 3.015 metros sobre el nivel del mar, y cubre un área de 6000 Ha con un perímetro de 55 Km, convirtiéndose en el lago más grande de Colombia. Es el mayor abastecedor de agua del valle de Sogamoso, siendo utilizado por más de 500.000 habitantes de los municipios aledaños como fuente de agua para consumo humano, agrícola e industrial (Molina, 2007). La principal actividad agrícola de la zona es el cultivo de la cebolla larga (*Allium fistulosum*), que representa aproximadamente el 70% de la producción nacional (Pinzón, 2004). Las condiciones generales de producción son el cultivo intensivo, que incluyen, riego por aspersión, labranza del suelo, aplicación de elevadas dosis de fertilizantes y empleo excesivo de plaguicidas para prevenir enfermedades y plagas de la cebolla, que se ven favorecidas por las altas precipitaciones y la incorporación de las enmiendas orgánicas (Herrera et al., 2006; Mójica, 2010).

Los recursos hídricos de la región están amenazados por dos principales fuentes de contaminación, los vertimientos domésticos y los agroquímicos (Mójica, 2010; Abella y Martínez, 2012). Los insumos agrícolas una vez aplicados se pueden transportar hacia las

aguas superficiales, especialmente los plaguicidas que provienen de las frecuentes fumigaciones que se realizan para preservar la producción de cebolla. Las dosis y frecuencias de uso de los plaguicidas son establecidas de acuerdo a la agresividad de las enfermedades, encontrándose que los agricultores aplican cada 8 o 15 días (Mójica, 2010).

El oxadixyl, 2-methoxy-N-(2-oxo-1,3-oxazolidin-3-yl)acet-2′,6′-xylidida, es un fungicida de categoría toxicológica III registrado para varios cultivos: papa, rosas, tomate cebolla bulbo, tomate de arbol, lulo, berenjena, cebolla larga puerro (Ica, 2014) y empleado en la zona de estudio. Su solubilidad en agua es 3400 mg L^{-1}, y posee un coeficiente de partición en la materia orgánica (Koc) en el rango de 24-56 L kg^{-1} (Iupac, 2014). En la bibliografía se han descrito tiempos de vida media, DT_{50}, comprendidos entre 75-225 días. Debido a su baja tendencia a adsorberse en materia orgánica, oxadixyl puede ser un potencial contaminante de aguas superficiales (Saiano y Ciofalo, 2007; Iupac, 2014), y como consecuencia de su alta solubilidad en agua y alta movilidad, puede llegar hasta aguas subterráneas y contaminar el agua utilizada para consumo humano en la región. Sin embargo no se han encontrado estudios específicos sobre la lixiviación de oxadixyl, ni en condiciones de campo ni de laboratorio, aunque en estudios realizados en Francia, oxadixyl ha sido detectado en el 26% de las aguas superficiales monitoreadas (Blanchoud et al., 2007).

Por ello el objetivo de este trabajo fue evaluar el transporte de oxadixyl a través del perfil del suelo de un cultivo de cebolla situado en la cuenca del Lago de Tota, empleando una columna de suelo en condiciones de laboratorio y aplicando un modelo matemático de transporte que nos permita caracterizar los parámetros de retención para el xenobiótico.

2. MATERIALES Y MÉTODOS

2.1. Reactivos

Se empleó estándar analítico de oxadixyl de pureza 98,5% (Dr. Ehrenstorfer) y KBr 99,8% (Merck). El acetonitrilo grado HPLC, se obtuvo de J.T. Baker y el agua grado HPLC fue obtenida por el sistema Milli/Q.

2.2. Toma de muestras, caracterización y columna de suelo

El suelo fue recolectado a diferentes profundidades: 0-10, 10-20 y 20-30 cm en un cultivo de cebolla larga situado en Aquitania (Boyacá, Colombia). Las muestras fueron secadas al aire, tamizadas (2 mm, tamiz ASTM n° 10) y almacenadas a 4ºC hasta el momento de los análisis. Se evaluaron los siguientes parámetros fisicoquímicos del suelo: Densidad aparente, Textura, Materia Orgánica (MO), pH y Capacidad de Intercambio Catiónico (CIC). Las propiedades fisicoquímicas del suelo, a las tres profundidades, se presentan en la Tabla 1. Cada análisis fue realizado por triplicado y el resultado se expresó como el promedio de las tres determinaciones.

El suelo se empacó manualmente respetando las tres profundidades, en una columna de PVC de 30 cm de longitud y 14 cm de diámetro interno. La columna se sometió a vibración por etapas, hasta obtener la densidad aparente correspondiente a cada profundidad (Tabla 1). Previo al inicio de los ensayos de infiltración el suelo se humedeció por capilaridad con una solución de $CaCl_2$ 0,01 M, con el fin de evitar la presencia de burbujas de aire y tener una humedad uniforme.

2.3. Ensayo de infiltración

Los ensayos de infiltración se realizaron bajo condiciones de flujo constante y no saturación. Para mantener condiciones de insaturación se aplicó una presión negativa por diferencia de altura entre la base de la columna y el nivel constante de agua a la salida de la columna (10 cm) mientras la superficie del suelo se mantuvo bajo condiciones de presión

atmosférica. Se ajustó el flujo, hasta que se mantuvo constante, mediante el uso de una bomba persitáltica y un simulador de lluvia compuesto por 45 orificios equidistantes. Durante el ensayo el dispositivo se mantuvo a una temperatura de entre 18-20°C y oscuridad para evitar fenómenos de fotodescomposición del plaguicida.

Tabla 1. Propiedades fisicoquímicas del suelo de estudio a tres profundidades: 0-10 cm, 10-20 cm y 20 -30 cm.

Propiedades		Profundidad cm		
		0-10	0-20	0-30
Textura	% Arcillas	33 ± 1	42 ± 1	45 ± 1
	% Arenas	29 ± 1	47 ± 1	35 ± 0
	% Limos	38 ± 1	11 ± 2	20 ± 1
Clase textural		Franco Arcilloso	Arcilloso	Arcilloso
% MO		5,57 ± 0,22	5,23 ± 0,32	4,73 ± 0,32
pH		5,44 ± 0,01	5,42 ± 0,02	5,43 ± 0,01
Capacidad intercambio catiónico (Meq 100 g $^{-1}$)		32,26 ± 0,44	27,94 ± 0,32	13,17 ± 0,55
Densidad aparente g cm^{-3}		1,37 ± 0,11	1,32 ± 0,07	1,31 ± 0,06

Textura: método de Bouyoucos; MO: método de Walkley y Black; pH: relación suelo/ agua 1: 2; CIC: método de acetato de amonio neutro; Densidad Aparente: método del terrón parafinado.

Una vez reguladas las condiciones de humedad, se realizó un pulso, empleando los mismos equipos, con una solución acuosa de $CaCl_2$ 0,01 M, que contenía 42,4 mg L^{-1} de bromuro y 3,97 mg L^{-1} de oxadixyl a un flujo de 5,5 mL h^{-1}. Después del pulso se simuló una lluvia artificial manteniendo el mismo flujo con solución acuosa de $CaCl_2$ 0,01 M, hasta que no se detectaron más los solutos en los percolados. El contenido de agua en el suelo fue medido con una sonda (ThetaProbe type ML2x/d, AT Delta-T Devices) conectada a un "datalogger" (HH2 Moisture Meter), localizada a la mitad de la altura de la columna. Los lixiviados fueron colectados en intervalos de 5 horas en frascos de 120 mL con ayuda de un automuestreador y los volúmenes fueron determinados gravimétricamente. Las muestras se filtraron con filtros de jeringa de 0,45 µm y fueron almacenados a 4ºC hasta el momento del análisis.

2.4. Análisis de muestras de los lixiviados

La concentración de los solutos en los lixiviados se determinó en HPLC (High Performance Liquid Chromatography), serie 1100 Agilent Technologies (Palo Alto, CA, EUA), equipado con bomba cuaternaria, inyector manual (20 µL Loop), y detector de arreglo de diodos (DAD) según la metodología descrita por Pot et al. (2005). La columna analítica empleada para bromuro fue una Alltech Alsep (100 x 4,6 mm, 7µm) y como fase móvil se empleó un buffer acuoso 100% $NaHCO_3/Na_2CO_3$ 2,8/2,2 nM, en modalidad isocrática, con un flujo 1,2 mL min^{-1}. El tiempo de retención para bromuro fue de 6,1 min. Los límites de detección (LD) y cuantificación (LC) fueron 0,14 mg L^{-1} y 0,45 mgL^{-1} respectivamente. Para la determinación de las concentraciones de oxadixyl, se empleó una columna analítica RP-18 (25 cm x 4 mm d.i., 5 µm d.p.). La fase móvil fue acetonitrilo: agua (70:30), en modalidad isocrática, con un flujo de 0,8 mL min^{-1}. La longitud de onda se fijó en 240 nm. El tiempo de retención de oxadixyl fue de 3,5 min. Los límites LD y LC fueron 0,05 mg L^{-1} y 0,16 mg L^{-1} respectivamente.

2.5. Estimación de parámetros de transporte

En la estimación de los parámetros transporte se utilizó el programa Stanmod (Šimůnek et al., 1999) que incluye los algoritmos de CXTFIT 2.1 (Toride et al., 1999). Este programa

presenta numerosas soluciones analíticas para modelos de transporte, basadas en la ecuación de convección-dispersión y ha sido ampliamente usado por otros investigadores (van Genuchten et al., 2012). En este caso se escogieron los siguientes modelos determinísticos de transporte: a) en condiciones de equilibrio (Convection–Dispersion Equation, CDE), b) no equilibrio físico (Physical Non Equilibrium, PNE) y c) no equilibrio químico (Chemnical Non Equilibrium, CNE). El programa se empleó en la resolución del problema inverso, mediante el ajuste de las soluciones matemáticas teóricas, a los resultados experimentales.

El valor de v fue calculado a partir del valor promedio de flujo a la salida de la columna y el valor promedio del contenido volumétrico de agua (Θ = 0,42 ± 0,2 cm^3 cm^{-3}) y fijado en los modelos matemáticos, y el coeficiente de dispersión hidrodinámica D, se estimó a partir de los datos experimentales obtenidos para el bromuro mediante los modelos CDE y PNE. R, el factor de retardo, está relacionado con la adsorción de cada soluto durante su transporte a través del suelo, y se fijó igual a 1 para bromuro (Montoya et al., 2006; Köhne et al., 2011). Con el modelo PNE, adicionalmente se evaluó que tuvieran lugar procesos de no equilibrio de origen físico, y se estimaron los valores de β (relación entre la porosidad de la fase móvil y la porosidad total útil para el flujo de agua) y ω (coeficiente adimensional de transferencia de materia entre la fase móvil e inmóvil).

Para el fungicida, los resultados experimentales se modelaron además en condiciones de no equilibrio químico. Este modelo considera que los sitios de adsorción se dividen en dos fracciones, sitios Tipo-1 en los cuales la adsorción ocurre de manera instantánea y viene descrita por las isotermas de adsorción, y sitios Tipo-2 en los que la adsorción va a ser dependiente del tiempo y seguirá cinéticas de primer orden (Langer et al., 1999). Las ecuaciones que gobiernan este modelo tienen la misma forma adimensional que las que describen PNE, sin embargo alguno de los parámetros adimensionales no tienen el mismo significado (Van Genuchten y Wagenet, 1989).

La mejor solución al problema inverso se obtiene minimizando la función objetivo (SSQ), que es la sumatoria de los cuadrados de las diferencias entre la concentración real y la concentración ajustada por el modelo (Maquardt, 1963). El coeficiente de determinación r^2 nos da idea de la bondad del ajuste de la regresión entre la concentración observada y la calculada por el modelo y la varianza (MSE) se estima por aproximación del valor medio del error al cuadrado.

El modelo se aplicó bajo condiciones de sistema semi-infinito, inyección de pulso y cinéticas de degradación únicamente en la fase líquida. Las condiciones iniciales, las condiciones limitantes y las soluciones analíticas están detalladas en el manual del programa (Toride et al., 1999).

3. RESULTADOS Y DISCUSION

3.1. Curvas de elución (BTC) de bromuro y de Oxadixyl

Las curvas de elución se obtuvieron representando la concentración relativa del bromuro y oxadixyl en solución (cociente entre la concentración en el efluente y la concentración inicial aplicada en la solución, C/C_0) frente al volumen de elución relativo (cociente entre el volumen de elución en el tiempo y el volumen de poro, V/V_0). Para cada punto de concentración se consideró como tiempo real, el tiempo medio del intervalo de colecta, ya que la concentración final en cada fracción es la media de las concentraciones del efluente registradas en ese intervalo de tiempo.

En la Figura 1, donde se comparan las curvas de elución de bromuro y oxadixyl, se observa una temprana aparición en los lixiviados del fungicida, a tan sólo 0,7 V/V_0. La curva del plaguicida presenta amplia asimetría, estando desplazada hacia la derecha, con un gran

incremento en la cola de elución o "*tailing"* comparada con la curva del bromuro. Esta forma de la curva de elución es indicativa de un fenómeno de transporte en condiciones de no equilibrio.

El balance de masa de bromuro dio un porcentaje de recuperación de 92,6% y su tiempo de pico de elución fue de 0,397 V/V_0, resultado acorde con lo esperado, ya que bromuro es un elemento traza no reactivo (Montoya et al., 2006; Köhne et al., 2011). El porcentaje de recuperación de oxadixyl fue de 92,1%, indicando su baja retención en suelo y un alto potencial de lixiviación hacia aguas subterráneas, probablemente relacionado con su alta solubilidad en agua. Las altas tasas de recuperación de la molécula indican que los mecanismos de adsorción iniciales en suelo son reversibles con el tiempo y que no hay degradación de la molécula durante el desarrollo de la infiltración. Prácticamente todo el fungicida es lixiviado del suelo después de 2,13 V/V_0 (cerca de 1 mes).

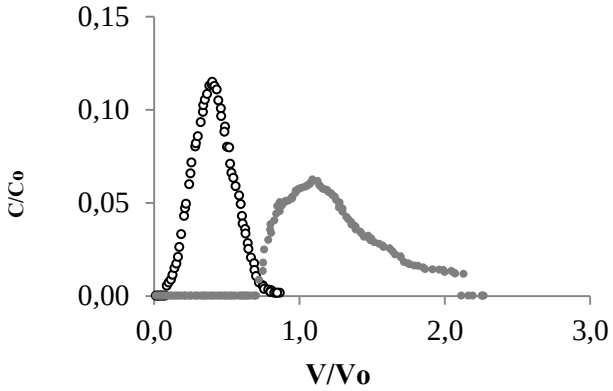


Figura 1. Comparación de las curvas de elución bromuro y oxadixyl: (**o**) Bromuro; (●) Oxadixyl.

3.2. Estimación de parámetros de transporte

Para describir el comportamiento de Bromuro en la columna, se utilizaron los modelos CDE y PNE como se observa en la Figura 2. Gráficamente aunque los dos modelos se ajustaron al inicio de la curva, se obtuvo una mejor descripción del pico máximo de concentración con PNE (Figura 2a). Igualmente desde el punto de vista estadístico (Tabla 2), el modelo que mejor se ajustó fue PNE, ya que se encontró el mínimo valor para la función SSQ ($5,05 \times 10^{-3}$). Los resultados muestran que en las condiciones de estudio existen dos regiones de agua en la columna: móvil e inmóvil, indicando que solo el 43,2% del agua participa en el movimiento transversal de solutos y que la transferencia de masa entre ambas regiones es muy pequeña (ω= 0,184).

A partir del coeficiente de dispersión, se calculó la dispersividad λ=2,28 cm. Este valor está dentro de los límites esperados para este tipo de suelo en función de su textura y de la profundidad (Tabla 1) (Perfect et al., 2002; Vanderborght y Vereecken, 2007).

En la Tabla 3 se muestran los resultados del ajuste de los modelos PNE y CNE para oxadixyl, empleando los valores de ν = 0,157 cm h^{-1} (calculado a partir del valor promedio de humedad) y D = 0,36 cm^2 h^{-1} (obtenido para el bromuro con el modelo PNE), teniendo en cuenta en ambos casos la posible degradación del fungicida. El modelo PNE, no se ajustó bien a los datos experimentales de oxadixyl. Los mejores valores de la función SSQ y de SME se obtuvieron en este caso para el modelo de no equilibrio químico sin degradación, aunque no describe totalmente la forma del pico de elución del oxadixyl (Figura 2b), muestra un coeficiente de correlación r^2 de 0,9396 debido a que si puede describir adecuadamente al ascenso y descenso de la BTC. Cuando se introdujo el término de degradación al ajuste matemático, se obtuvo un resultado similar, pero el valor de μ =1 x 10^{-9} h^{-1} (fijado por

CXTFIT) es prácticamente despreciable, mostrando que no hay degradación en la fase líquida y concordando con que casi la totalidad del fungicida fue lixiviado. Debido a la alta solubilidad y polaridad del compuesto podríamos esperar una adsorción en las arcillas y MO del suelo despreciables, sin embargo los resultados de la modelación están mejor descritos por el modelo CNE. En este tipo de transporte en condiciones de no equilibrio químico, la descripción de los procesos de adsorción implicados puede ser ambigua para solutos débilmente adsorbidos, pudiendo tratarse de procesos de difusión molecular hacia el interior de los microagregados formados por MO, arcillas y otras partículas de suelo (Van Genuchten y Wierenga, 1976; Beigel y Di Pietro, 1999).

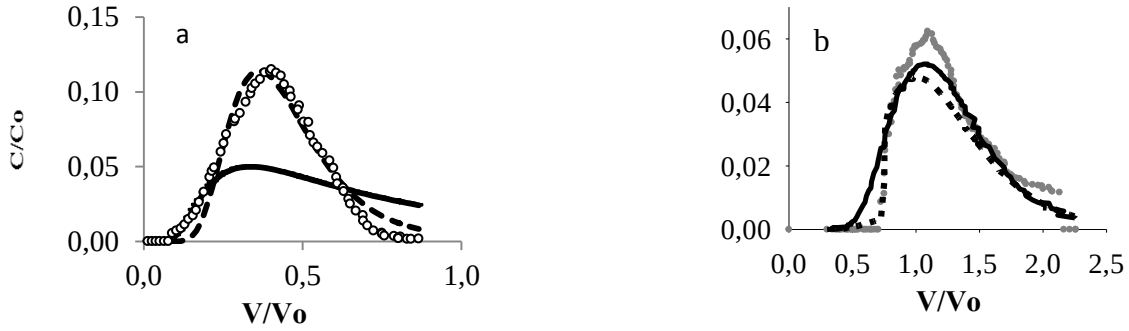


Figura 2. Comparación de las curvas de elución obtenidas experimentalmente para a) el bromuro (o) con las curvas obtenidas por modelación: (--) curva ajustada por PNE; (▬) curva ajustada por CDE y b) oxadixyl (●) con la curva obtenida por modelación (--) curva ajustada por PNE (▬) curva ajustada por CNE.

Tabla 2. Parámetros de transporte obtenidos para el bromuro por el modelo CDE y PNE. Entre paréntesis, debajo de cada valor, se encuentran las desviaciones estándar para cada parámetro.

	v cm h^{-1}	D cm^2 h^{-1}**	R	β	ω	r^2	SME	SSQ
CDE	0,157 *	2,29**	1*	-	-	0,367	1,0 x 10^{-3}	6,7 x 10^{-2}
	(0,025)	(0,14)						
PNE	0,157*	0,36**	1*	0,432**	0,184**	0,946	7,7 x 10^{-5}	5,05 x 10^{-3}
	(0,025)	(0,16)		(0,113)	(0,190)			

*Fijado ** Estimado por CXTFIT.

Ya que el modelo que mejor se ajustó en la descripción del transporte del plaguicida fue CNE, podemos deducir que el valor de la fracción de agua inmóvil encontrada en la modelación del bromuro empleando PNE, está relacionada con un proceso de exclusión aniónica del ión, ya que este suelo posee un alto contenido de arcillas (Tabla 1), más que a la existencia de regiones móviles e inmóviles de agua en la columna. Esta hipótesis estaría además confirmada por el pequeño valor de ω.

El valor del coeficiente de retardo R= 3,94 de oxadixyl, ajustado al modelo CNE sin degradación (Tabla 3), muestra una demora en el transporte vertical del fungicida con respecto al elemento traza. El valor promedio de Koc = 19,4±1,6 L kg^{-1}, calculado como el cociente entre Kd y el porcentaje de carbono orgánico, es de orden de valores reportados en la base de datos de la Iupac (2014) y muestra la pobre afinidad del fungicida por la materia orgánica, a pesar de que el contenido de MO de estos suelos, alrededor del 5% (Tabla 1), es

elevado en comparación con otros estudios de lixiviación de fungicidas que mostraron un comportamiento similar (Beigel y Di Pietro, 1999; Peña et al., 2011).

Tabla 3. Comparación de los parámetros de transporte de oxadixyl obtenidos para el modelo PNE y CNE con y sin degradación. Entre paréntesis, debajo de cada valor, se encuentran las desviaciones estándar para cada parámetro.

	PNE		**CNE**	
Parámetro	+ Degradación	- Degradación	+ Degradación	- Degradación
R	1,23* (0,12)	1,23* (0,12)	3,93* (0,22)	3,94* (0,22)
Kd (LKg^{-1})	0,0816*** (0,12)	0,0782*** (0,11)	1,01*** (0,23)	1,00*** (0,22)
β	0,432** (0,113)	0,432** (0,113)	0,320* (0,118)	0,315* (0,121)
ω	0,184** (0,190)	0,184** (0,190)	1×10^{-7}* (0,037)	1×10^{-7}* (0,037)
μ	$0,1 \times 10^{-6}$* (3,7)	-	1×10^{-9}* (7,4)	-
r^2	0,7330	0,7309	0,9380	0,9396
SME	$0,4758 \times 10^{-2}$	$0,4738 \times 10^{-2}$	$0,3011 \times 10^{-4}$	$0,3237 \times 10^{-4}$
SSQ	0,5753 x 10-1	0,4725 x 10-1	0,4123 x 10-2	0,4553 x 10-2

* Estimado por CXTFIT. **Fijado *** Calculado a partir de R.

La fracción de sitios Tipo-1, *f*, calculada a partir del valor de β, nos indica que sólo el 41% de los sitios del suelo son directamente accesibles a la adsorción instantánea, siendo mayoritarios el número de sitios de más difícil acceso, por eso la adsorción es más lenta (difusión al interior de los agregados), lo que concuerda gráficamente por la extensa cola de elución de oxadixyl. El valor calculado del coeficiente de primer orden para los sitios Tipo-2, α es de tan sólo 7,6 $x10^{-10}$ h^{-1}, lo que corrobora una lenta adsorción de los sitios de Tipo-2 (Toride et al., 1999).

4. CONCLUSIONES

En este estudio se muestra que oxadixyl tuvo una alta movilidad en las columnas de suelo, no presentándose fenómenos de degradación. El programa Stanmod permitió caracterizar el transporte del bromuro en condiciones de no equilibrio de tipo físico indicando que en la columna existen dos regiones de agua, móvil e inmóvil. Sin embargo el pequeño valor del coeficiente de difusión de masa entre las dos regiones es muy pequeño, mostrando que el en realidad no se trata de un proceso de no equilibrio físico en la columna sino de un fenómeno de repulsión entre las cargas negativas del suelo (de las arcillas) y el elemento traza.

Para oxadixyl se encontró que el modelo que mejor describía el movimiento a través del perfil del suelo era el de no equilibrio de tipo químico, aunque los parámetros obtenidos con PNE y el elevado porcentaje de recuperación, superior al 92%, sugieren que se trata de una retención débil en suelo, probablemente debida a la difusión lenta de la molécula al interior de los agregados del suelo, que provoca un retraso (pero no impedimento de su transporte) hacia las aguas subterráneas.

Debido a que los resultados obtenidos son limitados a un solo ensayo, es necesario realizar mayor número de estudios tanto en condiciones de campo como de laboratorio para

información más precisa y concluyente sobre el riesgo de contaminación de las aguas del Lago de Tota.

5. AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al proyecto Código 7553 de la Dirección de Investigación Sede Bogotá, de la Universidad Nacional de Colombia por el apoyo económico para el desarrollo de este trabajo.

6. REFERÊNCIAS

ABELLA, J. P.; MARTÍNEZ, M. J. Contribución de un afluente tributario a la eutrofización del Lago de Tota (Boyacá, Colombia). **Revista Colombiana de Química**, v. 41, n.1, p. 243-261, 2012.

BEIGEL, C.; DI PIETRO, L. Transport of triticonazole in homogeneous soil columns: influence of nonequilibrium sorption. **Soil Science Society of America Journal**, v. 63 n. 5, p. 1077–1086, 1999. http://dx.doi.org/10.2136/sssaj1999.6351077x

BLANCHOUD, H.; MOREAU-GUIGON, E.; FARRUGIA, F.; CHEVREUIL, M.; MOUCHEL, J. M. Contribution by urban and agricultural pesticide uses to water contamination at the scale of the Marne watershed. **Science of the Total Environment**, v. 375, n. 1/3, p. 168–179, 2007. http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2006.12.009

HERRERA, G.; SÁNCHEZ, V.; PEÑA, C. **Avances de resultados de investigación en cebolla de rama en Aquitania, Boyacá**. Bogotá: CORPOICA;CORPOBOYACA, 2006. 2740 p.

INSTITUTO COLOMBIANO AGROPECUARIO - ICA. **Listado de Registros nacionales de plaguicidas químicos de uso agrícola**. Disponible en: http://www.ica.gov.co/Areas/Agricola/Servicios/Regulacion-y-Control-dePlaguicidas-quimicos.aspx. Acceso: 10 Septiembre 2014.

INTERNATIONAL UNION OF PURE AND APPLIED CHEMISTRY - IUPAC. **Pesticide properties database**. Disponible en: http://agrochemicals.iupac.org. Acceso: 4 Noviembre 2014.

KÖHNE, J. M.; SCHLÜTER, S.; VOGEL, H. J. Predicting solute transport in structured soil using pore network models. **Vadose Zone Journal**, v. 10, n. 3, p. 1082-1096, 2011. http://dx.doi.org/10.2136/vzj2010.0158

LANGER, H. W.; GABER, H. M.; WRAITH, H. M.; HUWE, B.; INSKEEP, W. P. Preferential flow through intact soil cores: effects of matrix head. **Soil Science Society of America Journal**, v. 63, p. 1591-1598, 1999. http://dx.doi.org/10.2136/sssaj1999.6361591x

MARQUARDT, D. W. An algorithm for least-squares estimation of nonlinear parameters**. Journal of the Society for Industrial**, v. 11, p. 431-441, 1963. http://dx.doi.org/10.1137/0111030

MÓJICA, A. **Determinación de residuos de plaguicidas en aguas y suelos de la región del Lago de Tota-municipio de Aquitania.** 2010. 151f. Tesis (Maestría) - Universidad Nacional de Colombia, Bogotá, 2010.

MOLINA, A. **Cuenca hidrográfica del lago de Tota**. Bogotá: Taller de Cooperación Técnica AIEA, 2007.

MONTOYA, J. C.; COSTA, J. L.; LIEDL, R.; BEDMAR, F.; DANIEL, P. Effects of soil type and tillage practice on atrazine transport through intact soil cores. **Geoderma,** v. 137, p. 161–173, 2006. http://dx.doi.org/10.1016/j.geoderma.2006.08.007

PEÑA, A.; PALMA, R.; MINGORANCE, M. D. Transport of dimethoate through a Mediterranean soil under flowing surfactantsolutions and treated wastewater. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 384, p. 507– 512, 2011. http://dx.doi.org/10.1016/j.colsurfa.2011.05.024

PERFECT, E.; SUKOP, M. C.; HASZLER, G. R. Prediction of dispersivity for undisturbed soil columns from water retention parameters. **Soil Science Society of America Journal,** v. 6, p. 696–701, 2002. http://dx.doi.org/10.2136/sssaj2002.6960

PINZÓN, H. **Validación participativa y transferencia de tecnología en cebolla de rama, cebolla de bulbo y ajo para Cundinamarca y Boyacá**. Informe final para Asohofrucol. Bogotá: Produmedios, 2004. 40 p.

POT, V.; ŠIMŮNEK, J.; BENOIT, P.; COQUET, Y.; YRA, A; MARTINEZ-CORDON, M. J. Impact of rainfall intensity on the transport of two herbicides in undisturbed grassed filter strip soil cores. **Journal of Contaminant. Hydrology**, v. 81, n.1-4, p. 63–88, 2005. http://dx.doi.org/10.1016/j.jconhyd.2005.06.013

SAIANO F.; CIOFALO, M. Removal of pesticide oxadixyl from an aqueous solution. **Bioremediation Journal**, v. 11, p.57–60, 2007. http://dx.doi.org/10.1080/10889860701351555

ŠIMŮNEK, J.; VAN GENUCHTEN, M. T. H.; ŠEJNA, M.; TORIDE, N.; LEIJ, F. J. **The STANMOD computer software for evaluating solute transport in porous media using analytical solutions of convection–dispersion equation**. Versions 1.0 and 2.0. IGWMC-TPS-71. Int. Ground Water Modeling Ctr. Golden: Colorado School of Mines, 1999.

TORIDE, N.; LEIJ, F. J.; VAN GENUCHTEN, M. T. H. The CXTFIT Code for Estimating transport parameters from laboratory or field tracer experiments. Version 2.1, Research Report No. 137, Riverside: U.S. Salinity Laboratory; Agricultural Research Service, 1999.

VAN GENUCHTEN, M. T. H.; ŠIMŮNEK, J.; LEIJ, F. J.; TORIDE, N.; ŠEJNA, M. Stanmod: model use, calibration and validation. **American Society of Agricultural and Biological Engineers,** v. 55, n. 4, p. 1353-1366, 2012.

VAN GENUCHTEN, M. T. H.; WAGENET, R. J. Two Site/Two-Region models for pesticide transport and degradation: theoretical development and analytical solutions**. Soil Science Society of America**, v. 53, p. 1303-1310, 1989. http://dx.doi.org/10.2136/sssaj1989.03615995005300050001x

VAN GENUCHTEN, M. T. H.; WIERENGA, P. J. Mass transfer studies in sorbing porous media: 1. Analytical solutions. **Soil Science Society of America Journal**, v. 40, p. 473–480, 1976. http://dx.doi.org/10.2136/sssaj1976.03615995004000040011x

VANDERBORGHT, J.; VEREECKEN, H. Review of dispersivities for transport modelling in soils. **Vadose Zone Journal**, v. 6, p. 29-52, 2007. http://dx.doi.org/10.2136/vzj2006.0096

Ambiente & Água - An Interdisciplinary Journal of Applied Science
ISSN 1980-993X – doi:10.4136/1980-993X
www.ambi-agua.net
E-mail: ambi.agua@gmail.com

Mecanismos informales de asignación y reasignación de aguas públicas e ineficacia del derecho en el oeste árido argentino

doi: 10.4136/ambi-agua.1537

Received: 10 Oct. 2014; Accepted: 20 Jan. 2015

Liber Martin[*]; Mauricio Pinto

Universidad Nacional de Cuyo (UNCuyo), CONICET, Mendoza, Argentina
[*]Autor correspondiente: e-mail: libermartin@hotmail.com, mpinto@fca.uncu.edu.ar

RESUMEN

El presente trabajo tiene como objetivo principal analizar los mecanismos informales de asignación y reasignación de aguas públicas en el oeste argentino desde una concepción integral del derecho. Se revisa la práctica de los usos informales, su lógica pero ineficaz represión tanto como su regularización desde un diseño metodológico observacional no experimental basado en el uso de estrategias cualitativas. El trabajo indaga en el funcionamiento de los mecanismos y prácticas administrativas desarrollados en ausencia de ley y contra la ley, tanto a nivel legal y reglamentario como distributivo. Las conclusiones ponen de relieve las tensiones y contradicciones de estos mecanismos al amparo del sistema legal formal evidenciando una crisis tanto de eficacia como de legitimidad del derecho y del Estado administrador del agua pública.

Palabras clave: Argentina, eficacia, uso del agua.

Mecanismos informais para alocação e realocação das águas públicas e ineficácia do direito no oeste árido da Argentina

RESUMO

Este trabalho teve como objetivo principal analisar os mecanismos informais de alocação e realocação de águas públicas no oeste da Argentina a partir de uma concepção holística do direito. Revisaram-se os usos informais, sua repressão lógica, porém ineficaz e os processos contínuos de regularização baseados em estudo observacional não experimental e em estratégias qualitativas. Assim, o trabalho investigou o funcionamento dos mecanismos e práticas administrativas desenvolvidas na ausência de lei e fora da lei, tanto em nível legal e regulamentário como distributivo. As conclusões destacam as tensões e contradições destes mecanismos no âmbito do sistema jurídico formal, demonstrando uma crise da eficácia e da legitimidade tanto do direito quanto do Estado na administração das águas públicas.

Palavras-chave: Argentina, eficácia, uso da água.

Non formal mechanisms for public water allocation and the ineffectiveness of law in arid western Argentina

ABSTRACT

This work analyzed the informal mechanisms of public water allocation and reallocation in western Argentina from a holistic conception of law. The paper refers to informal uses, its logical but ineffective repression and the continuous regularization processes from a non-experimental observational method based on the use of qualitative strategies. The research work focused on the operation of water allocation mechanisms and management practices developed in the absence of law and against the law, at both the delivery and regulatory levels. The findings highlight the tensions and contradictions of these mechanisms under the formal legal system, demonstrating the crisis of both effectiveness and legitimacy of the law and the State in managing public waters.

Keywords: Argentina, effectiveness, water rights, water usage.

1. INTRODUCCIÓN

En la utilización del recurso hídrico, como en la mayoría de las actividades humanas regladas puede analizarse un doble orden de conductas en relación con el fenómeno jurídico: el de la formalidad, es decir aquellas situaciones donde las conductas se manifiestan acorde a la institucionalidad signada por el derecho; y el de la informalidad, donde la sociedad actúa al margen de las previsiones normativas formalmente vigentes.

La discusión sobre la gobernabilidad de las aguas hace usualmente, casi exclusiva referencia al sistema formal, es decir, al conjunto de reglas y principios articulados a través del sistema de políticas que permite la operación de diferentes agentes en funciones distintas; incluso cuando es común que además de los regímenes de regulación que caracterizan el funcionamiento de los sistemas formales, enraizados en las políticas, exista una variedad de reglas no escritas, consuetudinarias enraizadas en las prácticas, que sostiene y estructura el llamado sistema informal (Allen et al., 2005) y cuya indagación se propone en el presente.

Es que la distancia entre el discurso formal de las normas vigentes y la eficacia social, en el fondo, materializa un problema de creencia en el régimen jurídico, donde la legitimidad fundada mediante la "fe en la legalidad" weberiana (Habermas, 1988) se presenta como insuficiente (Parejo Alfonso, 1989). La eficacia normativa, desde esta perspectiva, contiene elementos sociológicos y políticos que fundamentan la legitimidad del ordenamiento que la contiene (Gardais Ondarza, 2002), y en definitiva brindan exactitud a la norma con respecto a las conductas por ella prevista.

Desde la perspectiva del pluralismo legal se propone precisamente romper con el carácter monopólico de la regulación estatal de las aguas poniendo en valor no sólo la realidad sino la legitimidad de las regulaciones consuetudinarias y ancestrales, muchas de ellas previas incluso a la creación de los Estados. Los estudios de antropología del derecho de aguas avanzan igualmente en la conceptualización de categorías que permiten explicar y dar cuenta de un fenómeno que claramente trasciende el ámbito propio del derecho y categorías clásicas (Boelens et al., 2010).

Un análisis pleno del fenómeno, entonces, exige ir más allá de la norma vigente, especialmente cuando se ha constatado en diversas realidades que las operaciones que pueden existir en las relaciones socioeconómicas incluyen mecanismos informales de asignación de aguas al margen de los supuestos contemplados por la legislación (Reis, 2014; Hernandez-Mora y De Stefano, 2013).

Estos mecanismos no siempre coinciden con los preceptos formalmente sancionados, y no por ello son necesariamente ignorados por el derecho: las prácticas informales, en muchos casos son combatidas por un conjunto de regulaciones y políticas, disponiéndose sanciones por usos "clandestinos" o "ilegítimos" de las aguas; en otras oportunidades, son toleradas y a veces fomentadas por los sistemas vigentes, hasta el punto de reconocerle efectos jurídicos positivos o algún tipo de significancia para adquirir derechos de aguas.

2. OBJETIVOS Y JUSTIFICACION

El régimen federal argentino constituye un *prius* que determina una heterogeneidad de textos normativos en relación al uso de las aguas, cuya regulación es una facultad de cada provincia o Estado parte de la federación. Dentro de las provincias ubicadas en la zona árida del oeste argentino, ámbito espacial al que se circunscribe la investigación, se contemplan particularidades regulatorias y prácticas de una a otra, aunque en todos los casos se estatuyen instituciones genéricas, como el permiso y/o la concesión, que encauzan la forma de adquirir y ejercer los derechos sobre el uso del agua.

En este marco jurídico y desde esta perspectiva teórica el artículo procura dilucidar los mecanismos informales de asignación y reasignación de aguas que se producen en el oeste árido argentino, y su vinculación con el régimen vigente en las provincias de Mendoza (Ley de Aguas/1884 - LAgM, y Ley de Aguas Subterráneas 4035/1974 - LAgSuM), San Juan (Ley 4392/1978 - Código de Aguas –CAgSJ), La Rioja (Ley 4295/1983 - Código de Aguas-CAgLR), Catamarca (Ley de Aguas 2577/1973 - LAgC), Salta (Ley 7017/1998 - Código de Aguas - CAgS) y Jujuy (Ley 161/1950 - Código de Aguas - CAgJ).

Normalmente las referidas prácticas informales a las que con implicancias diversas puede también denominarse según el caso ilegales, alegales o paralegales han sido totalmente ignoradas y subestimadas en su importancia por los estudios jurídicos, a pesar de formar parte innegable del fenómeno jurídico y resultar cruciales para la gestión y administración del agua. Este es el vacío que pretende llenar la presente investigación tomando como objeto de estudio el caso argentino.

3. MATERIALES Y MÉTODOS

En base a un diseño metodológico observacional no experimental basado en el uso de estrategias cualitativas, se ha concretado el estudio y correlación de asignación y reasignación de aguas en las provincias áridas del oeste argentino (Mendoza, San Juan, La Rioja, Catamarca, Salta y Jujuy), practicando un análisis que procura trascender el examen dogmático, el artículo indaga en los aspectos menos investigados del fenómeno jurídico, como son los usos espontáneos o informales, para establecer relaciones y correlaciones con el ámbito de la formalidad.

Los aspectos referidos a niveles de eficacia normativa se basan en entrevistas a personas claves, principalmente funcionarios de los organismos estatales y de las organizaciones de usuarios, y profesionales afines a la materia, desarrolladas bajo un modelo metodológico semiestructurado, en el que a la vez que se requería opinión sobre aspectos normativos previamente seleccionados del cuerpo jurídico bajo estudio, se ampliaba el contenido del relevamiento hacia aspectos de interés que surgían de las propias respuestas de los entrevistados.

4. RESULTADOS

4.1. Los usos informales del agua *versus* la formalización de los derechos

Los usos informales del agua implican una realidad que no puede ser ignorada por el Derecho, en cuanto de una u otra manera lo integra; existen, aunque las actitudes y previsiones normativas hacia los mismos sean variadas.

A diferencia de los usos formalmente constituidos, basados en derechos concedidos por el Estado mediante procedimientos legales, el acceso informal al agua es espontáneo, sin intermediación institucional que los condicione u organice. La informalidad implica la descentralización fáctica en los propios interesados de toda decisión sobre la existencia y alcance del uso, disipándose el rol de decisión estatal que contempla la norma frente a las prácticas individuales e inconexas (Global Water Partnership, 2000).

Sea porque tales usos se configuran en un marco de ilegalidad que requiere represión, o porque socialmente representa un valor a proteger y regular, el acceso informal al agua reviste trascendencia jurídica y merece ser analizado.

La formalización de las prerrogativas de uso del agua mediante su regulación legal, en este sentido, acarrea múltiples ventajas, comenzando por otorgar seguridad jurídica, entendida como una situación de estabilidad y certeza que garantiza la aplicación objetiva de las normas que protegen sus derechos (Kemelmajer de Carlucci, 1993). Los derechos de agua que receptan las legislaciones representan demandas de agua socialmente aceptables y exigibles, y la falta de derechos garantizados deja a las personas expuestas al riesgo de no poder reafirmar sus demandas frente a la cada vez mayor competencia (Naciones Unidas, 2006).

Pero además, la falta de formalización de los usos del agua lleva a una ausencia plena de su gestión integrada, resultando totalmente ajeno a las autoridades estatales las relaciones entre oferta y demanda, y entre estas y las necesidades sociales que deben priorizar las agendas públicas. La relación entre los usos formales y los informales adquiere relevancia, en la medida en que éstos últimos, al no estar incluidos en los registros en que se basa la distribución, se presenten como un menoscabo a los derechos que supuestamente deberían tutelar los primeros.

Un sistema jurídico basado en la asignación formal de derechos de uso de caudales escasos a demandas múltiples, en función de ciertas prioridades públicas fijadas en función de intereses superiores, si convive con la utilización informal de esos mismos caudales que se realizan de hecho y al margen de los balances de asignación, carece de sentido, adquiere un papel meramente simbólico que no cumple otro fin más que el meramente figurativo (Paul, 1990). La estructuración de las conductas socialmente apropiadas en las normas hace posible la integridad y subsistencia de las sociedades (Nino, 1992).

Equivocadamente, desde nuestra perspectiva, se ha sostenido que la informalidad en el acceso al agua se relaciona con pautas de igualdad (Cáceres y Rodriguez Bilella, 2014), resaltándose que en la formalización de los derechos de acceso al agua pueden resultar más favorecidos los sectores más adinerados, con mayor poder o influencia política (Naciones Unidas, 2006).

Incluso, se relaciona fuertemente el desarrollo de mecanismos informales de gestión del agua con la falta de conocimiento por parte de los interesados de las regulaciones e instituciones legalmente constituidas (García Perdomo y Jimenez, 2010), lo que sin dejar de reflejar la actual debilidad institucional del Estado moderno y su instrumentación jurídica (Chevallier, 2011), no brinda justificación alguna a la ineficacia normativa frente al aforismo *ignorantia iuris non excusat* que caracteriza la fuerza imperativa de las regulaciones vigentes (Madariaga Gutierrez, 1993).

Sin desconocer que los regímenes jurídicos, según los valores en que se funden (Spota, 1975), pueden generar mayores oportunidades de acceso al agua para ciertos sectores que

pueden estar en pugna de intereses con otros, y que en ese contexto la indagación jurídica que lleva a las decisiones legales no es más que una forma política de ejercicio del poder estatal con la aptitud de autentificar y transmitir verdades (Foucault, 2007), no por ello debe descartarse *a priori* el rol de las políticas públicas que se producen desde el Estado.

El interés público que caracteriza la asignación de usos del agua no puede ser desplazado desde la función pública, más allá de las falencias que se identifiquen en la misma. Aunque una situación de decadencia estatal pareciera indicar un fortalecimiento de la libertad individual, tal noción es errada en cuanto olvida que dicha libertad no puede desplegarse plenamente cuando la ley no toma a su cargo todo aquello que no es reductible a un intercambio individual de bienes y servicios, es decir, todo aquello que excede la negociación de valores mesurables entre las partes. En estos casos, si los contratos particulares definen lo que la ley debe significar, las partes se encuentran sujetas a objetivos que superan el mero interés patrimonial y su libertad debe resultar avasallada por la realización de tales objetivos (Supiot, 2012).

En el fondo, el acceso al agua no deja de estar vinculado a las reglas de asignación proporcional que debe garantizar la justicia distributiva vigente en cada sociedad (Forero, 2002), proporcionalidad que justificará en cada lugar que existan actividades o sujetos priorizados frente a otros en función del esquema axiológico que justifica la solución adoptada (Martin et al., 2010), lo que impide cualquier análisis desvinculado del contexto y contenido ideológico y político que conforma el ordenamiento jurídico.

En tal sentido, la evolución de los derechos humanos de segunda y tercera generación que marca el sustrato jurídico y político contemporáneo debería potenciar, en las planificaciones y regulaciones estatales, la instrumentación pública del progresivo acceso equitativo al agua (Pinto et al., 2008).

4.1.1. Los usos fácticos y su represión: una exigencia del modelo centralizado de acceso al agua

A pesar de que el acceso formal al agua en la región se ajusta legalmente a un sistema concesional basado en la asignación centralizada de derechos por parte del Estado, el que expresamente prohíbe todo uso especial del agua sin permiso o concesión (arts. 110 y 130 LAgM; art. 18 CAgSJ, art. 47 CAgLR; art. 5 LAgC; 25, 142 y 319 CAgS; art. 4 y 10 CAgJ), es usual que en contradicción a ese paradigma se desarrollen aprovechamientos informales, sin ningún tipo de título habilitante previo, en ocasiones de importante significancia económica.

Junto a esas prohibiciones de usos no autorizados, la totalidad de los sistemas jurídicos en análisis especifican que tales irregularidades deben ser sancionadas e impedidas; acorde a ello, disponen mecanismos sancionatorios y medidas de intervención policial tendientes a cesar los usos ilegales.

Así, por ejemplo, se contemplan sanciones pecuniarias ante la utilización de agua de forma ajena a los derechos otorgados, sean por no contar con derecho o sea por realizar un uso mayor al amparado por el mismo (art. 167 LAgM; art. 25 Ley 1920 de Mendoza; arts. 236 y 237 CAgSJ; arts. 16, 184, 263 y 283 CAgLR; arts. 229, 209 y ss LAgC; art. 312 CAgS; art. 275 CAgJ).

Junto a las referidas sanciones administrativas, en la República Argentina se ha tipificado como delito la usurpación de aguas, penándose a quienes ilícitamente y con el propósito de causar perjuicio a otro sacare aguas de represas, estanques u otros depósitos, ríos, arroyos, fuentes, canales o acueductos o las sacare en mayor cantidad que aquella a que tenga derecho; al que estorbare el ejercicio de los derechos que un tercero tuviere sobre dichas aguas; y al que ilícitamente y con el propósito de causar perjuicio a otro represare, desviare o detuviere

las aguas de los ríos, arroyos, canales o fuentes o usurpare un derecho cualquiera referente al curso de ellas (art. 182 Código Penal).

Acorde a ello, incluso algunas legislaciones han contemplado que junto a la instancia sancionatoria administrativa se sustancie el proceso penal (art. 3 Ley 1920 de Mendoza), e incluso han impuesto como deber específico de las autoridades administrativas denunciar las sustracciones ilegales de agua ante las autoridades judiciales competentes, y coadyudar en forma activa y continuada con el Ministerio Público en la represión del delito de usurpación de aguas y de los que resulten tener conexión con este en orden al gobierno y administración del agua pública (arts. 239 y 284 CAgSJ; art. 232 LAgC).

También se ha contemplado la obligación por parte del infractor de compensar el perjuicio sufrido por los usuarios que han visto menguado su caudal, sea mediante compensación de volúmenes si aquel fuere titular de un derecho de agua, o mediante una indemnización administrativa si la compensación en especie no fuere posible (art. 283 CAgSJ).

Sin perjuicio de las responsabilidades sancionatorias, la inmediata cesación de los usos irregulares es otro principio presente en las legislaciones en análisis, lo que se manifiesta en concretas obligaciones de hacer de las autoridades públicas, las que deben disponer la inmediata realización y/o demolición de las obras necesarias u otras medidas para asegurar la imposibilidad de reiteración del aprovechamiento indebido (art. 25 Ley 1920 de Mendoza; art. 284 CAgSJ; art. 65 CAgLR; art. 319 CAgS).

Concordantemente, alguno de los sistemas normativos en análisis, junto a la obligación específica de las autoridades públicas en relación a la cesación de los usos irregulares, estatuyen sanciones hacia los funcionarios que no adopten las medidas pertinentes para impedir usos privativos de aguas sin título que lo autorice (arts. 3 y 25 Ley 1920 de Mendoza; arts. 239 y 249 CAgSJ; art. 65 CAgLR).

En síntesis, en el paradigma de un sistema legal que centraliza el acceso al agua en una decisión estatal formal, la configuración de prácticas propias de un sistema informal, mediante utilizaciones espontáneas que realiza la sociedad al margen de todo uso autorizado, se presenta como una marcada contradicción.

La valoración pública del interés general que procura el régimen formal, entra en crisis ante prácticas individuales, y con ello es una consecuencia necesaria que los usos informales resulten reprimidos. La existencia de tales consecuencias disvaliosas es quizás el punto de contacto con mayor coherencia entre los usos informales y aquellos que cumplen las formalidades legales; coherencia, sin embargo, que no es consistente con otras variantes del ordenamiento que se exponen a continuación.

4.1.2. Los usos fácticos y su formalización: reconocimiento al valor social del uso del agua

Una característica predominante en los sistemas normativos analizados es una tendencia a la regularización *ex post* de las utilizaciones informales existentes mediante su reconocimiento formal dentro del régimen concesional; es decir, los mismos sistemas jurídicos que disponen una asignación formal del uso del agua en forma centralizada y planificada desde el Estado, y la sanción a los usos que han surgido espontánea al margen de esa asignación, también tienden al saneamiento de tales usos de génesis ilegal.

Sin dejar de significar una marcada contradicción con las normas represivas de los usos fácticos, brindar amparo jurídico a dichas utilizaciones es una práctica reiterada, y una importante cantidad de los usos hoy "formalizados" mediante el respectivo título estatal provienen en su génesis de utilizaciones de tipo informal, concretadas inicialmente al margen de la legalidad.

Así, en Mendoza, en reiteradas ocasiones, Leyes 386, 402, 430, 1920, 2032 y 2274, a la par que se condena y sanciona los usos informales o de hecho existentes, amenazando hacia el futuro a los usuarios irregulares que reiteren esas prácticas y a los funcionarios que las permitan, las normas dan lugar al empadronamiento y regularización de las utilizaciones ilegítimas existentes.

Cano (1967) ha observado sobre estas prácticas que las amenazas de sanción pecuniaria no son suficientes para contrarrestar la plusvalía que general el uso del agua, existiendo una conciencia en quienes realizan los usos irregulares en cuanto a que una vez consolidadas las plantaciones y la consiguiente riqueza social que implican, difícilmente las autoridades ordenarán su destrucción, sino que buscarán el camino para legalizar lo actuado.

La praxis relevada confirma lo observado por el destacado jurista, ya que las experiencias relevadas en las provincias en análisis revelan que la práctica administrativa, más que sancionar, generalmente regulariza mediante permisos precarios las utilizaciones irregulares detectadas.

Posiblemente este desarrollo de políticas de saneamiento legal de usos generados informalmente, de manera "clandestina", como los denomina la legislación local, tenga su fuente en la cultura de oasis fuertemente impregnada en la región, que prioriza la conquista del desierto por sobre otros valores, y donde en los procesos de apropiación los hechos y la distribución de aguas y tierras precedieron y condicionaron el contenido de las normas (Montaña, 2011).

El régimen mendocino, en lo que hace al aspecto en análisis, ha sido replicado en las restantes experiencias normativas vigentes en la región. Así, los arts. 275 y ss. CAgSJ estipulan que por "única vez" los titulares de predios que hayan venido utilizando aguas públicas con habitualidad y connivencia administrativa, pero sin la correspondiente concesión, pueden optar por el cese del uso irregular o la regularización de su uso, sea esto último mediante el traslado de una concesión que titularicen en otro inmueble o mediante la obtención de una nueva concesión. Para esto último, se exige la acreditación del uso preexistente por un plazo de al menos 10 años, y la existencia de cultivos permanentes de al menos 5 años de antigüedad.

Los arts. 285 y ss. CAgLR estipulan el reconocimiento mediante concesión a los usos preexistentes a la norma, tanto si provienen de una concesión anterior a dicho Código, o si se trata de una explotación de hecho que presente una antigüedad no menor a 20 años, pudiendo producirse el empadronamiento por denuncio de los interesados o por relevamiento de usos que practique de oficio la autoridad. En el caso de explotaciones de hecho con una antigüedad menor de 20 años, las mismas serán reconocidas mediante concesión o permiso, por orden de antigüedad y en la medida que exista caudal suficiente, precepto que coincide con la solución genérica que brinda el art. 319 CAgS, explayada infra.

Llamativamente, el art. 54 de la norma riojana determina el reconocimiento de los usos sin concesión preexistentes a dicha norma, si su antigüedad es mayor a 20 años, con carácter de concesión permanente, solución que consolida jurídicamente un *status* legal que privilegia el suministro de los usos ilegales realizados que se formalizan por encima de los usos legalmente desarrollados mediante permisos precarios o concesiones eventuales.

El art. 229 LAgC, al igual que la posteriores Leyes 3074 y 3153, siguen esta misma tendencia, disponiendo que los terrenos cultivados bajo riego que no ostenten un título habilitante, deberán ser denunciados dentro del plazo otorgado a los efectos del trámite concesional, en el que serán considerados a condición de que prueben que los últimos diez años han utilizado dicha agua en explotaciones racionales de valor económico. A su vez, prohíbe en lo sucesivo, sancionando con multa, el uso de agua para regadío sin la correspondiente concesión.

El art. 319 CAgS acuerda la posibilidad a quienes aprovechen de hecho el agua, sin concesiones ni permisos, para solicitar una concesión conforme a las normas de dicho Código, la que será otorgada siempre que exista caudal suficiente una vez abastecidas las concesiones pedidas con anterioridad. Concluido el plazo para regularizar dichos usos, si los mismos no hubieren sido saneados mediante la correspondiente concesión, la norma dispone la aplicación de las medidas que corresponden ante usos ilegales.

Finalmente, en la Provincia de Jujuy se contempló el reconocimiento, de oficio o a solicitud de parte, de los usos efectivos del agua que de hecho realizados con una antigüedad mayor a diez años a la fecha de la promulgación del Código de Aguas, incluso si eran efectuados por un ocupante sin título de tierra fiscal. En tales casos, la concesión habilita un caudal máximo equivalente al promedio de consumo de los últimos cinco años (art. 285 y ss. CAgJ).

La norma jujeña también reconoce el derecho a los propietarios de inmuebles que se encuentren utilizando aguas subterráneas de solicitar la concesión para el uso que vienen efectuando, la que les será acordada sin otro recaudo que verificar la exactitud de la declaración del uso efectuada. La concesión, sin embargo no podrá tener mayor amplitud que la que podrían obtener los terceros solicitantes bajo el régimen del Código.

4.2. Mecanismos informales de reasignación contra y praepter legem

4.2.1. Mecanismos informales de reasignación de derechos practicados *contra legem*

Otra de las facetas en que se manifiesta el acceso al agua mediante mecanismos informales, tiene que ver con prácticas de reasignación del recurso en contraposición a los mecanismos que existen en la institucionalidad formal que fijan las normas.

El relevamiento efectuado en las provincias en estudio permite sostener que el acceso informal al agua, de manera provisoria, es una práctica regular en toda la región. Se generan acuerdos y arreglos informales a nivel distributivo, en ocasiones con participación de autoridades de cauces, permitiendo que el agua que corresponde en una propiedad sea utilizada por otro usuario.

Estos usos, a diferencia de los referidos en los apartados anteriores, no busca en general el desarrollo de cultivos o producciones en propiedades que carecen de derecho, sino más bien reforzar caudales mediante la reasignación transitoria de cupos de aguas entre usuarios. Es decir, no es más que una versión "desinstitucionalizada" de los mecanismos legales de reasignación transitoria de usos de agua que, como el "Registro de Uso de Agua", se encuentra regulado en Mendoza (art. 26 LAgM y Resolución 323/99 HTA)(Pinto, 2004).

Incluso en aquellos casos en que es posible, previa autorización administrativa, la cesión definitiva de derechos de agua (art. 82 y ss. CAgLR; art. 15 LAgC; art. 33 CAgS; art. 22 CAgJ; 107 CAgSJ), también se ha observado la existencia de arreglos realizados sin respetar las formalidades de ley, al margen de la actuación administrativa. En estos casos, incluso, se han generado situaciones de tensión y conflictos entre los adquirentes del derecho de agua cedido informalmente y los posteriores adquirentes del inmueble al que formalmente correspondía la concesión.

Posiblemente, la generación de estas modalidades se produzcan a partir de las dificultades intrínsecas que presentan los sistemas formales de reasignación, muchas veces sometidos a complejos procesos y tiempos burocráticos (Hernandez Mora y De Stefano, 2013), con normas poco claras en el actuar debido, muchas veces desconocidas por los usuarios.

Sin embargo, los niveles de informalismo en la reasignación del recurso que referimos, aunque quizás pueda responder a mayores parámetros de eficiencia en virtud del grado de descentralización en el que se deciden, sin lugar a dudas impactan en la eficacia del sistema normativo que estatuye una distribución bajo parámetros proporcionales de justicia,

cercenando completamente la transparencia al sistema y facilitando una asignación del agua fundada exclusivamente en el interés particular de las partes intervinientes.

Este tipo de operaciones informales generan, además, un estadio de falta de certeza e inseguridad en los derechos de los usuarios, donde la falta de autorización y la ausente publicidad registral impide hacer oponibles a terceros los derechos informalmente cedidos entre las partes.

Con ello, los mecanismos de reasignación informal del agua que se realizan en conflicto con las formalidades que impone la legalidad se encuentran configurados de manera inestable, resultan acuerdos que carecen de cualquier seguridad jurídica, pudiendo en cualquier momento ser incumplidos por los participantes, desconocidos por terceros interesados, o incluso reprimidos por las autoridades públicas.

4.2.2. Mecanismos informales de reasignación de derechos practicados *praeter legem*

Sin perjuicio de la reasignaciones informales que analizamos como situaciones *contra legem*, existen experiencias administrativas que, sin habilitar de manera abierta la existencia de arreglos informales o privados, los contempla tácitamente, imponiendo la práctica de transacciones particulares que se realizan sin un marco normativo que las respalde y encauce.

En este sentido, en ciertos casos el régimen normativo no implementa ni regula la posibilidad de que los particulares acuerden en torno a transferencias de agua entre usuarios actuales y futuros, pero exige como condición al inicio trámite de acceso al agua por estos últimos la concurrencia de los primeros a efectos de extinguir, a modo de compensación de caudales, sus derechos.

Es el caso del régimen establecido en la Provincia de Mendoza a partir de la generación de áreas de restricción para efectuar nuevas perforaciones en acuíferos en desbalance (art. 23 LAgSUM, reglamentada por la Resoluciones 673/97 HTA), en el marco de las cuales se ha generado un mercado informal de derechos, no regulado por la autoridad pública (Martin, 2010).

Este mercado informal o negro se ha desarrollado a partir de un régimen reglamentario que originalmente limitaba en tales áreas el acceso a nuevos permisos de perforación mediante la exigencia del cegado previo de un pozo activo o en desuso por un plazo no mayor a un año. Así, los interesados en obtener nuevos permisos de perforación debían transar informalmente con los titulares de las perforaciones a cegar, a efectos de que estos últimos renunciaran a sus derechos y realizaran el cegado de sus pozos, configurándose de esta manera un mercado de derechos de pozos que se caracterizaba, no por la cesión de la concesión propiamente dicha para su uso por un nuevo titular, sino por la conformidad del anterior concesionario a la extinción de su derecho a efectos de que un nuevo peticionante pueda obtener un nuevo derecho.

Con ello, en un sustrato de ausencia regulatoria, quien inicia un trámite para acceder al agua debe, necesariamente, actuar *praeter legem*, y realizar actos que se encuentran al margen, y en ocasiones incluso en contra, de la ley, generándose antes del trámite concesional una instancia previa de negociación entre el peticionante y un tercero que detenta la titularidad de una perforación, donde acuerdan que éste último brindará su voluntad de renunciar a su derecho a fin de cumplimentar la condición administrativa que permitirá el trámite del nuevo permiso de perforación y la consiguiente concesión de uso de aguas subterráneas. El sistema se instrumenta en un área caracterizada por la ausencia de oferta hídrica, y con ello se impone la aplicación del régimen de prioridades que fija la Ley 4035 de aguas subterráneas; aún así, la regulación vislumbra los nuevos permisos a condición de la renuncia y el cegado de una perforación más antigua, lo que implica beneficiar al solicitante, normalmente comprador de la perforación a cegar, que acredita el acompañamiento de dicha renuncia independientemente de si al mismo corresponde la prioridad legal para obtener el

permiso, configurando una clara inconsistencia normativa que, si desconoce la referida prioridad, es la base de una asignación ilegal del agua.

Luego de implementado este régimen, estudios técnicos evidenciaron como efectos de este mercado la producción de externalidades negativas. En concreto, se observó que el reemplazo de pozos subutilizados en un sector de la cuenca por nuevas perforaciones destinadas a usos intensivos en otro sector de la misma, generaba un impacto en las reservas y flujos de escurrimiento. Para neutralizar tal efecto, por Resoluciones DGI N° 525/08 y 722/11 se impuso que los pozos a cegar debían ubicarse en la misma parcela donde se realizaría la nueva perforación. Sin embargo, esta tendencia precaucional y preventiva, fue posteriormente dejada sin efectos por Resolución DGI N° 164/13, donde no sólo se habilitó nuevamente que las nuevas perforaciones asienten en una propiedad distinta a la que corresponde a la perforación que se clausura, sino que además se dejó de exigir el uso efectivo de los pozos dados de baja, con lo cual la compensación de caudales que implica el reemplazo devino en abstracto.

De este modo, el esquema normativo reglamentario ha dado lugar a un mecanismo informal de reasignación de aguas, o mercado negro, donde sin ningún tipo de regla estatal en cuanto a la oportunidad, modo y condición en que las operaciones se realizan, los mismos interesados acuerdan la baja de un pozo para reemplazo por otro en forma previa a la nueva solicitud de permiso de perforación.

5. CONCLUSIONES

El análisis de la relación entre las regulaciones normativas de asignación y reasignación y los mecanismos informales desarrollados espontáneamente en el oeste argentino revela una serie de contradicciones y tensiones hacia dentro y fuera de los ordenamientos jurídicos.

En general se observa como el Estado a la vez que centraliza el destino del agua y sanciona los usos fuera de tal esquema intervencionista, se legitima poniendo en valor las utilizaciones informales surgidas al margen de la previsión y evaluación estatal. La represión y la regularización o aprobación de las utilizaciones que espontáneamente realizan los miembros de la sociedad son dos principios y actitudes contradictorias que conviven y se suceden mutuamente en la gestión hídrica cotidiana y la regulación.

Aun así, el Estado detenta un rol preponderante en la definición del destino del agua; su papel de representante del interés general lo lleva a controlar usos que se concretan al margen de su dirección, sobre aguas públicas o privadas. Sin embargo, es indudable que en más de una ocasión la autoridad estatal renuncia a ese rol de conductor que le confieren los mecanismos de acceso formal al agua; y tiende a tolerar, o incluso inducir, por diversos motivos, la espontaneidad social en la asignación y reasignación del recurso.

En particular, la presencia de normas que regularizan usos efectuados sin concesión en las distintas normativas analizadas, o que exigen acuerdos o transacciones informales entre particulares como condición previa a que el Estado resuelva sobre nuevos aprovechamientos, como el caso de Mendoza, son prueba de ello, y muestran una tendencia que dinamiza el modelo rígido de asignación estatal centralizada del agua que contemplan las legislaciones, al tiempo que pone en cuestión su naturaleza pública.

Estas tensiones entre las realidades normativas y fácticas que componen el mundo jurídico, a su vez, desnudan una marcada crisis de legitimidad del Derecho estatal de Aguas, donde el contraste de la legalidad con las prácticas sociales y administrativas muestra notables fisuras teóricas y prácticas que desnaturalizan al derecho como principal ordenador de conductas sociales y al Estado como administrador del bien público fundamental que representa el agua en contextos de escasez.

6. REFERENCIAS

ALLEN, A.; DAVILA, J. D.; HOFMANN, P**.** Gobernabilidad y acceso al agua y saneamiento en la interfaz periurbana: análisis preliminar de cinco estudios de caso. **Cuadernos del Cendes**, v. 22, n. 59, p. 23-44, 2005. Disponible en: http://www.scielo.org. Accedido el 10 de marzo de 2014.

BOELENS, D.; GETCHES, A.; GUEVARA-GIL, A. (Eds). **Out of the Mainstream. Water Rights, Politics and Identity.** London: Earthscan; Washington D.C.: Routledge, 2010.

CACERES, D.; RODRIGUEZ-BILELLA, P. Acceso y apropiación del agua en comunidades rurales pobres de Argentina central. Transformaciones y conflictos. **Revista Economía, Sociedad y Territorio**, v. 14, n. 45, may./ago. 2014.

CANO, G. **Reseña crítica de la legislación y administración de aguas de Mendoza.** Mendoza: Ed. del Autor, 1967.

CHEVALLIER, J. **El Estado posmoderno.** Bogotá: Universidad Externado de Colombia, 2011.

FORERO, C. H. Lo justo distributivo: consideraciones desde un caso concreto. **Dikaion Revista de Actualidad Jurídica**, n. 11, 2002.

FOUCAULT, M. **La verdad y las formas jurídicas.** Barcelona: Geidisa, 2007.

GARCÍA PERDOMO, D. P.; JIMÉNEZ, F. Reglas formales y no formales de gobernanza del recurso hídrico en la subcuenca del río Ulí, Reserva de la Biosfera Bosawas, Nicaragua. **Recursos Naturales y Ambiente**, n. 59-60, p. 17-25, mar.-ago. 2010.

GARDAIS ONDARZA, G. El control de legalidad y la eficiencia y eficacia como principios jurídicos fiscalizables. **Revista de Derecho de la Pontificia Universidad Católica de Valparaíso**, n. 23, p. 323-341, 2002.

GLOBAL WATER PARTNERSHIP. **Manejo integrado de recursos hídricos.** Estocolmo: GWP, 2000. (Technical Advisory Committee Background Papers, n. 4)

HABERMAS, J. ¿Cómo es posible la legitimidad por vía de legalidad? **Doxa**, n. 05, p. 37, 1988. Disponible en: http://dialnet.unirioja.es/servlet/articulo?codigo=3022499. Accedido el 09 de marzo de 2014.

HERNANDEZ-MORA, N.; DE STEFANO, L. Los mercados informales de aguas en España: una primera aproximación. In: EMBID IRUJO, A. (Dir.). **Usos del agua (concesiones, autorizaciones y mercados del agua).** Navarra: Aranzadi, 2013.

KEMELMAJER DE CARLUCCI, A. Seguridad y justicia. **Jurisprudencia Argentina**, p. 812-820, 1993.

MADARIAGA GUTIERREZ, M. **Seguridad jurídica y administración pública en el siglo XXI.** Santiago: Editorial jurídica de Chile, 1993.

MARTIN, F.; ROJAS, F.; SALDI, L. Domar el agua para gobernar. Concepciones socio-políticas sobre la naturaleza y la sociedad en contextos de consolidación del Estado provincial mendocino hacia finales del siglo XIX y principios del XX. **Anuario del Centro de Estudios Históricos "Prof. Carlos Segreti"**, año 10, n. 10, p. 159-186, 2010.

MARTIN, L. **Derecho de aguas**. Estudio sobre el uso y dominio de las aguas públicas. Buenos Aires: Abeledo Perrot, 2010.

MONTAÑA, E. Compartir la escasez. Disputas por el agua en Mendoza. In: MIRANDA, O. (Ed.). **Estudios sociales del riego en la agricultura argentina.** Buenos Aires: INTA, 2011.

NACIONES UNIDAS. **Informe sobre desarrollo humano 2006.** Más allá de la escasez: Poder, pobreza y la crisis mundial del agua. Madrid: Mundi-Prensa, 2006.

NINO, C. S. **Un país al margen de la ley.** Buenos Aires: Emecé, 1992.

PAREJO ALFONSO, L. La eficacia como principio jurídico de la actuación de la Administración Pública. **Documentación Administrativa**, n. 218-219, 1989.

PAUL, W. ¿La irresponsabilidad organizada? Comentarios sobre la función simbólica del derecho ecológico. **Revista El Derecho**, n. 136, 1990.

PINTO, M. Mercados de agua y su posible implementación jurídica. **La Ley Gran Cuyo**, p. 87-96, 2004.

PINTO, M.; TORCHIA, N.; MARTIN, L. **El derecho humano al agua.** Particularidades de su reconocimiento, evolución y ejercicio. Buenos Aires: Abelardo Perrot, 2008.

REIS, N. Coyotes, concessions and construction companies: Illegal water markets and legally constructed water scarcity in central Mexico. **Water Alternatives,** v. 7, n. 3, p. 542-560, 2014.

SPOTA, A. **Lo político, lo jurídico, el derecho y el poder constituyente.** Buenos Aires: Plus Ultra, 1975.

SUPIOT, A. **Homo juridicus**. Ensayo sobre la función antropológica del derecho. Buenos Aires: Siglo Veintiuno, 2012.

Ambiente & Água - An Interdisciplinary Journal of Applied Science
ISSN 1980-993X – doi:10.4136/1980-993X
www.ambi-agua.net
E-mail: ambi.agua@gmail.com

Evaluación de cambio de cobertura vegetal y uso de suelo en la cuenca del río Tecolutla, Veracruz, México; periodo 1994-2010

doi: 10.4136/ambi-agua.1539

Received: 13 Oct. 2014; Accepted: 22 Jan. 2015

Ana Karen Osuna-Osuna; José De Jesús Díaz-Torres; José De Anda-Sánchez; Edgardo Villegas-García; Juan Gallardo-Valdez; Gustavo Davila-Vazquez*

Centro de Investigación y Asistencia en Tecnología y Diseño del Estado de Jalisco, A. C.,
Guadalajara, Jalisco, México
Unidad de Tecnología Ambiental
*Autor correspondiente: e-mail: gdv@ciatej.mx,
osuna_anakaren@hotmail.com, jdiaz@ciatej.mx, janda@ciatej.mx,
evillegas@ciatej.mx, jgallardo@ciatej.mx

RESUMEN

Los estudios relacionados con los cambios progresivos en la cobertura vegetal y de uso de suelo, han cobrado importancia en la investigación ambiental, ya que han permitido evaluar las tendencias espacio-temporales de procesos como la deforestación y degradación ambiental, provocadas por actividades humanas. En este contexto, el objetivo de este estudio fue evaluar el impacto de las actividades antropogénicas en la cuenca del río Tecolutla, Veracruz, México; en un periodo de 16 años. Se utilizaron imágenes de satélite Landsat para los años de 1994 y 2010, distinguiéndose nueve usos y coberturas del suelo: selva, bosques, suelo agrícola, agua, vegetación perturbada, asentamientos urbanos, pastizales, cultivos de cítricos y matorrales. Se validaron los mapas temáticos, obteniéndose exactitudes globales mayores a 92%, y coeficientes de Kappa de 0.89 y 0.91 para las clasificaciones de 1994 y 2010, respectivamente. El análisis de la matriz de transición reveló una tendencia al incremento de superficies dedicadas a actividades humanas (agricultura y uso urbano), presentando porcentajes de cambio de 28% y 67% en un lapso de 16 años, respectivamente. En consecuencia, se observó una disminución (-1.1% anual) de superficies con coberturas naturales, específicamente de bosques y selvas, encontrándose similitudes con trabajos realizados a nivel nacional y estatal, donde se ha demostrado la transición de coberturas naturales por el incremento de actividades antropogénicas. Los resultados de este trabajo son de utilidad para futuros planes de desarrollo ambiental, planes de ordenamiento territorial, y en la planeación de estrategias de conservación de los recursos naturales en la cuenca.

Palabras clave: clasificación de máxima verosimilitud, coeficiente de Kappa, Landsat TM, matriz de transición, pérdida de la biodiversidad.

Avaliação da mudança da vegetação e uso do solo na bacia do rio Tecolutla, Veracruz, México; no período de 1994-2010

RESUMO

Estudos relacionados a mudanças na vegetação e no uso do solo ganharam importância em pesquisas ambientais, o que tem permitido conhecer as tendências espaço-temporal de

fenômenos como o desmatamento e degradação do meio ambiente, causada principalmente por atividades humanas. Neste contexto, o principal objetivo deste estudo foi avaliar os impactos das atividades humanas na bacia do rio Tecolutla, Veracruz, México, em um período de 16 anos. Imagens do satélite Landsat dos anos de 1994 e 2010 foram utilizadas, distinguindo-se as classes de solo: floresta, bosques, terras agrícolas, água, vegetação perturbada, assentamentos urbanos, pastagens, culturas dos citros e arbustos. Os mapas temáticos foram validados e resultarem em precisão global superior a 92% e os coeficientes kappa de 0,89 e 0,91 para as classificações de 1994 e 2010, respectivamente. A análise da matriz de transição revelou uma tendência de aumentar as áreas sob as atividades humanas (agricultura e uso urbano), com aumento de 28% e 67% em 16 anos, respectivamente. Consequentemente, uma diminuição (-1,1% ao ano) de superfícies naturais, principalmente de matas e florestas. Esses resultados estão consistentes com valores reportados em nível nacional e estadual, que têm mostrado a transição no uso do solo devido a ações antropogênicas. Os resultados deste estudo poderão ser úteis para planos futuros de desenvolvimento ambiental, de uso da terra e para o planejamento de estratégias para a conservação dos recursos naturais na bacia.

Palavras-chave: classificação de máxima verossimilhança, coeficiente Kappa, Landsat TM, matriz de transição, perda de biodiversidade.

Assessment of land use and land cover change in Tecolutla River Basin, Veracruz, Mexico; during the period 1994-2010

ABSTRACT

Studies related to changes in vegetation and land use cover have gained importance in environmental research, as they allow for the assessment of time-space trends in deforestation and environmental degradation processes, especially as caused by human activity. In this context, the main goal of this study was to evaluate the impact of human activity in the basin of the Tecolutla River, in Veracruz, Mexico during a 16-year period. Landsat satellite images were used for the years 1994 and 2010, distinguishing nine land use coverage classes: rainforest, forest, agricultural land, water, disturbed vegetation, urban settlements, grasslands, citrus crops and shrubs. Thematic maps were validated, yielding overall accuracies greater than 92% and Kappa coefficients of 0.89 and 0.91 for the 1994 and 2010 classifications, respectively. Analysis of the transition matrix revealed a trend of increasing areas related to human activity (agriculture and urban use) showing percentage changes of 28% and 67% within 16 years, respectively. Consequently, a decrease (-1.1% per year) in areas with natural cover, specifically forest and jungle, was observed. Similar findings were reported in works done at national and state levels, where the transition of natural cover by the increasing of anthropogenic activities has been proven. The results of this study are useful for future environmental development planning, land management planning and planning strategies for the conservation of the natural resources in the basin.

Keywords: kappa coefficient, Landsat TM, loss of biodiversity, maximum likelihood classification, transition matrix.

1. INTRODUCCIÓN

Los procesos relacionados con el cambio de uso de suelo y pérdida de cobertura vegetal han atraído la atención de un amplio grupo de investigadores en las últimas décadas, desde los dedicados a la modelación de patrones espacio-temporales de la conversión de uso de suelo,

hasta aquellos interesados en la comprensión de las causas y consecuencias de estos cambios (Long et al., 2007).

Durante este proceso de cambio, es común que ocurran una serie de fenómenos naturales, tales como huracanes e incendios, que afecten de manera importante en la pérdida de cobertura vegetal. Sin embargo, en el último siglo y particularmente durante las últimas décadas, han sido las actividades humanas las que han desencadenado en mayor grado estos efectos, como consecuencia de factores demográficos y económicos (Berlanga et al., 2010; Loya-Carrillo et al., 2013).

En México, el cambio en la cobertura vegetal y de uso de suelo se ha presentado desde la época precolombina, no obstante, en los últimos 50 años este proceso ha incrementado de forma alarmante (Ibarra-Montoya et al., 2011). Según la Organización de las Naciones Unidas para la Agricultura y la Alimentación (FAO), las 70 millones de hectáreas de bosques con las que contaba el país en el año 1990, han presentado una tasa de deforestación promedio de 354 mil ha/año hasta el año 2010 (FAO, 2010).

En el estado de Veracruz, México, el sector agropecuario desempeña un papel importante dentro de la actividad económica y la producción de alimentos. Este crecimiento ha tenido un efecto directo en la reducción de la vegetación natural, a medida que se han incrementado las áreas de cultivo y de pastizales inducidos (Hernández et al., 2013; Ellis et al., 2011; Toledo y Ordoñez, 1998).

La cuenca del río Tecolutla, cuya superficie comprende parte de los estados de Veracruz, Puebla, Tlaxcala e Hidalgo, ha manifestado un fuerte impacto sobre sus recursos naturales debido a los procesos de cambio en el uso de suelo. Las actividades agrícolas, las cuales han incrementado de forma alarmante durante los últimos años, representan uno de los principales factores por los cuales han ocurrido cambios en esta región. En el año 2003 se reportaron 70,634 ha cultivadas en los municipios de la cuenca (SIAP, 2012a), mientras que para el 2010, la superficie se incrementó a 96,160 ha (SIAP, 2012a), lo que representa un incremento de 36% en un periodo de sólo 7 años. Estos cambios han venido modificando la distribución espacial de la cobertura vegetal dentro de la cuenca.

Mediante el incremento significativo de la calidad de los datos de teledetección y la utilización de Sistemas de Información Geográfica (SIG), es posible conocer la dinámica de los cambios de uso de suelo en diferentes periodos, además de entender cómo y por qué ocurren estos cambios; inclusive permite identificar las áreas más susceptibles a presentar cambios, de modo que es fundamental en la toma de decisiones para la planificación de un territorio (Dzieszko, 2014). Ejemplos representativos de la aplicación de este tipo de técnicas en los que se han evaluado cambios de cobertura vegetal y uso de suelo se pueden encontrar en estudios realizados por Alexakis et al. (2014), Berlanga et al. (2010), Loya-Carrillo et al. (2013) y Rodríguez-Galeano et al. (2010).

Bajo esta perspectiva, el presente estudio tiene por objetivo evaluar el impacto de las actividades antropogénicas en la cuenca del río Tecolutla, Veracruz, México; en un periodo de 16 años, por ser considerada como una de las 110 regiones hidrológicas prioritarias identificadas por la Comisión Nacional de la Biodiversidad (CONABIO) en México, debido a su alta biodiversidad (Pérez-Maqueo et al., 2011). Esta investigación cobra importancia al establecer un precedente para identificar y cuantificar las coberturas vegetales que han presentado mayor porcentaje de afectación en esta región, así como para conocer los usos de suelo que las han propiciado. Esta información será de utilidad para futuros planes de desarrollo ambiental y futuras estrategias de conservación de los recursos hídricos de la cuenca, puesto que este tipo de estudios son escasos en México.

1.1. Área de estudio

La cuenca del río Tecolutla pertenece a la región hidrológica N° 27 (RH-27) Tuxpan-Nautla. Comprende parte de los estados de Puebla, Veracruz, Tlaxcala e Hidalgo entre las coordenadas UTM: 2153727 y 2266992 de latitud norte y 578205 y 713440 de longitud oeste (Figura 1). Su extensión territorial es de aproximadamente 7,446 km^2 (CONAGUA, 2012).

En esta región se identifican cuatro tipos diferentes de climas, de acuerdo a la clasificación de Wladimir Köppen, modificada por Enriqueta García en 1964 (Trejo, 2000): 1) cálido subhúmedo, que predomina en la parte baja de la cuenca cubriendo la llanura costera hasta los 1,000 metros sobre el nivel del mar (msnm); 2) semicálido húmedo, de los 1,000 a 1,6000 msnm, 3) climas templados con abundantes lluvias en verano, desde los 1,600 hasta los 2,800 msnm y 4) clima semifrío subhúmedo, en la parte alta de la cuenca. La temperatura media anual varía de 12 a 24° C y la precipitación total anual de 1,200 hasta más de 4,000 mm, siendo esta región la más lluviosa del estado (INEGI, 2005).

La heterogeneidad de la cuenca, relacionada con los contrastes topográficos, características climáticas y edafológicas, ha generado una alta diversidad de hábitats, sin embargo, muchos de estos hábitats manifiestan diversos grados de afectación a lo largo de la cuenca. En las partes altas (estados de Puebla, Tlaxcala e Hidalgo), se presenta la mayor biodiversidad, encontrándose bosques de coníferas, encino y mesófilo de montaña (Pérez-Sesma, 2009). En la parte baja (estado de Veracruz), la biodiversidad es escasa, predominando zonas agrícolas, pastizal inducido y en menor proporción selva subcaducifolia (INEGI, 2007; Pérez-Sesma, 2009).

Figura 1. Ubicación de la cuenca del río Tecolutla.

El tipo de agricultura en los municipios que integran la cuenca es de temporal, la cual se realiza principalmente en áreas semiplanas y lomeríos. Durante el año 2012, se cultivaron 95,652 ha; el maíz fue el cultivo predominante (50.3%), seguido por la naranja (33.5%) y otros cítricos (5.2%) tales como el limón, toronja, mandarina, tangelo y tangerina. En lo que respecta a la producción, la naranja ocupó el primer lugar con una producción de 336,810 toneladas (55.7%) seguida por el maíz con 81,789 toneladas (13.5%), limón con 39,296 toneladas (6.5%), jícama con 37,530 toneladas (6.2%) y plátano con 35,135 toneladas (5.8%) (SIAP, 2012a).

La actividad ganadera también ha contribuido a la eliminación de la vegetación natural al ser desmontada para la introducción de diversos pastizales. Las principales producciones que se obtienen de esta actividad se derivan del ganado bovino, porcino y avícola con 85%, 10.7% y 3.6%, respectivamente (SIAP, 2012b).

2. MATERIALES Y MÉTODOS

El presente estudio está orientado a obtener la clasificación de uso de suelo y los cambios ocurridos a través del periodo 1994-2010. Estos cambios han sido estimados con la ayuda de dos imágenes Landsat Thematic Mapper (TM) obtenidas durante la estación de secas con una cobertura de nubosidad menor al 20% (path/row: 25/46), técnicas de percepción remota, y el uso de Sistemas de Información Geográfica (SIG). Como resultado, se obtuvieron los mapas con las clases: selva, bosque, suelo agrícola, agua, vegetación perturbada, asentamientos urbanos, pastizales, cultivos de cítricos y matorrales para las fechas: 3 de diciembre de 1994 y 15 de diciembre de 2010.

2.1. Pre-procesamiento de imágenes

Las imágenes de satélite de las fechas seleccionadas se obtuvieron del portal de internet del Servicio Geológico de los Estados Unidos (*United States Geological Survey – USGS*). El motivo por el cual se seleccionaron estas fechas fue por la escasez de imágenes sin cobertura de nubosidad, problema recurrente en la zona de estudio. Las imágenes fueron georreferidas usando coordenadas en la proyección cartográfica Universal Transversal de Mercator (Zona 14 Norte), para su integración dentro del entorno SIG. Este proceso se llevó a cabo en el SIG Idrisi Selva (Eastman, 2010). Una vez que las imágenes tuvieron la misma georreferencia, se procedió a llevar a cabo las correcciones radiométricas y atmosféricas de cada imagen.

Las correcciones radiométricas son fundamentales para una adecuada interpretación de las imágenes satelitales, ya que los contrastes en la iluminación y la geometría deben ser minimizados en estudios multi-temporales mediante el uso de valores constantes o coeficientes de corrección de factores tales como la distancia entre la tierra y el sol (Alexakis et al., 2014; Chander et al., 2009; Schroeder et al., 2006). La corrección consistió en la utilización de ecuaciones estándar para convertir números digitales (ND) a unidades de radiancia y reflectancia percibida por el sensor del satélite. Las ecuaciones y los datos de calibración fueron obtenidos de Chander et al. (2009). Después de la conversión a radiancia, cada imagen fue convertida a reflectancia superficial considerando la corrección atmosférica. Este método asume que en una imagen de satélite existen superficies que reflejan una proporción de radiación solar muy baja (es decir, cuerpos de agua, sombras), de tal manera que la señal proveniente de estas superficies u objetos que es registrada por el sensor no representa una medida correcta (Chuvieco, 2010). Una alternativa para determinar la influencia atmosférica y reducir sus efectos dentro del proceso de calibración fue mediante la propia información de la imagen, para lo cual se empleó el método de substracción del objeto oscuro (DOS) propuesto por Chavez (1996).

2.2. Clasificación de imágenes

El procedimiento se realizó mediante una clasificación supervisada, utilizando el clasificador de máxima verosimilitud, ya que es uno de los algoritmos más comúnmente utilizados en percepción remota y es considerado como uno de los procedimientos de discriminación más eficientes, encontrándose estudios en México que lo han utilizado con resultados satisfactorios (Loya-Carrillo et al., 2013; Berlanga et al., 2010).

En el clasificador de máxima verosimilitud, el intérprete establece en la imagen campos de entrenamiento representativos de cada categoría de cobertura vegetal y uso de suelo, con base en los cuales se caracteriza estadísticamente cada categoría (fase de entrenamiento).

Posteriormente, se evalúa una función de probabilidad multidimensional completa, en la que cada píxel es asignado a la clase de mayor probabilidad de pertenencia (Eastman, 2010). Es importante notar que este enfoque se basa únicamente en la información espectral de la imagen y no considera elementos como textura, forma y disposición de objetos (Berlanga et al., 2010).

En el presente estudio, los campos de entrenamiento fueron digitalizados de composiciones en falso color de las escenas, con el apoyo de las cartas de uso del suelo y vegetación de CONABIO e INEGI (series II y IV), y mediante la plataforma de Google Earth, con la intención de entrenar al programa con las clases a caracterizar. En promedio se seleccionaron alrededor de 30 campos de entrenamiento por clase, con 12 a 16 píxeles por campo para cada imagen, lo que representa áreas mayores a una hectárea. En este proceso se buscó que los píxeles de las áreas seleccionadas fueran homogéneos para cada categoría, haciendo coincidir los valores medios de los campos de entrenamiento pertenecientes a una misma clase, y discriminándolos del resto de las clases. Posteriormente se ejecutó el algoritmo de máxima verosimilitud en el software Idrisi Selva 17.0 (Eastman, 2010), mediante el cual, cada píxel fue agrupado de acuerdo a la probabilidad de que perteneciera a una clase dada (Eastman, 2003).

2.3. Detección de cambios de cobertura vegetal y uso de suelo

La evaluación del cambio de cobertura vegetal y uso del suelo en la cuenca del río Tecolutla se realizó a través de un enfoque de comparación post-clasificatorio utilizando como herramienta una matriz de transición. Este análisis permitió calcular los cambios observados en el periodo de estudio (1994-2010), al realizar una tabla con arreglos simétricos, conteniendo en uno de los ejes las clases de uso de suelo del primer año (1994) y en el otro eje las clases del segundo año (2010). De esta forma, los datos en la diagonal principal indican las áreas que han permanecido intactas en el tiempo para cada clase, mientras que aquéllos que se encuentran fuera, representan la transición de una clase a otra en forma de ganancia, si se encuentran en las filas, o pérdida si se encuentran en las columnas (Berlanga et al., 2010; López-Granados, 2001).

2.4. Validación de resultados

La muestra para realizar la comparación de resultados fue determinada mediante muestreo aleatorio estratificado. Un total de 384 píxeles fueron seleccionados para la validación, con un 95% de confianza. La validación fue realizada mediante una matriz de confusión, con la que se evaluó la exactitud de la clasificación, situando en las filas las clases o categorías obtenidas en el mapa y en las columnas las mismas clases con datos reales del terreno o campo. La precisión general se evaluó dividiendo el número de píxeles clasificados correctamente entre el total de lugares de referencia. Otra prueba estadística complementaria que se empleó, fue el coeficiente de Kappa, mediante el cual es posible reconocer los errores de comisión (precisión del usuario) y de omisión (precisión del productor). En los primeros se clasifican elementos que no pertenecen a una clase, mientras que en los segundos, no se clasifican elementos, por estar erróneamente incluidos en otra clase (Berlanga et al., 2010).

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

A partir de la corrección radiométrica, geométrica y atmosférica de las imágenes de satélite Landsat 5 TM de 1994 y 2010 y su posterior clasificación supervisada con el algoritmo de máxima verosimilitud, se generaron dos mapas de uso de suelo, representando nueve usos y coberturas de suelo (selva, bosques, suelo agrícola, agua, vegetación perturbada, asentamientos urbanos, pastizales, cultivos de cítricos y matorrales). En las Figuras 2 y 3 se presentan las clasificaciones obtenidas, en base a las cuales, la mayor proporción de cambio

se observa en el estado de Veracruz, donde se aprecia un cambio considerable de pastizales a zona agrícola. También se puede observar una disminución en la densidad de bosques, principalmente en el estado de Puebla.

Durante la validación, se evaluó la exactitud global para los años de 1994 y 2010, encontrándose exactitudes de 92.5% para el año de 1994 y de 93.1% para el 2010. Debido a que el algoritmo de máxima verosimilitud se basa únicamente en información espectral de cada píxel y no tiene capacidad para identificar formas, no fue posible diferenciar a los poblados de las zonas agrícolas, por lo que fue necesario incorporar los polígonos de estas clases, que fueron digitalizadas mediante la composición de imágenes, para ambos años, con la ventaja de hacerlo sin errores de omisión o comisión. Por otra parte, la clase de cultivos de cítricos en el año de 1994 presentó importantes errores de comisión, donde se clasificaron píxeles en coberturas a las que no pertenecían, confundiéndose con vegetación perturbada, suelo agrícola y bosque, lo cual probablemente se debió a los campos de entrenamiento seleccionados en ese año, puesto que no se contaba con una clasificación previa de esa clase.

En lo concerniente al índice de Kappa, se obtuvieron valores de 0.89 y 0.91, para las clasificaciones de 1994 y 2010, respectivamente. De acuerdo a Viera y Garret (2005) al obtener un índice de Kappa mayor a 0.81 se considera una exactitud casi perfecta, por lo que las clasificaciones de los mapas pueden ser aceptadas como una buena aproximación a las condiciones reales. Esto permitió generar una figura que resume los cambios de uso de suelo que han ocurrido durante el periodo 1994-2010 (Figura 4).

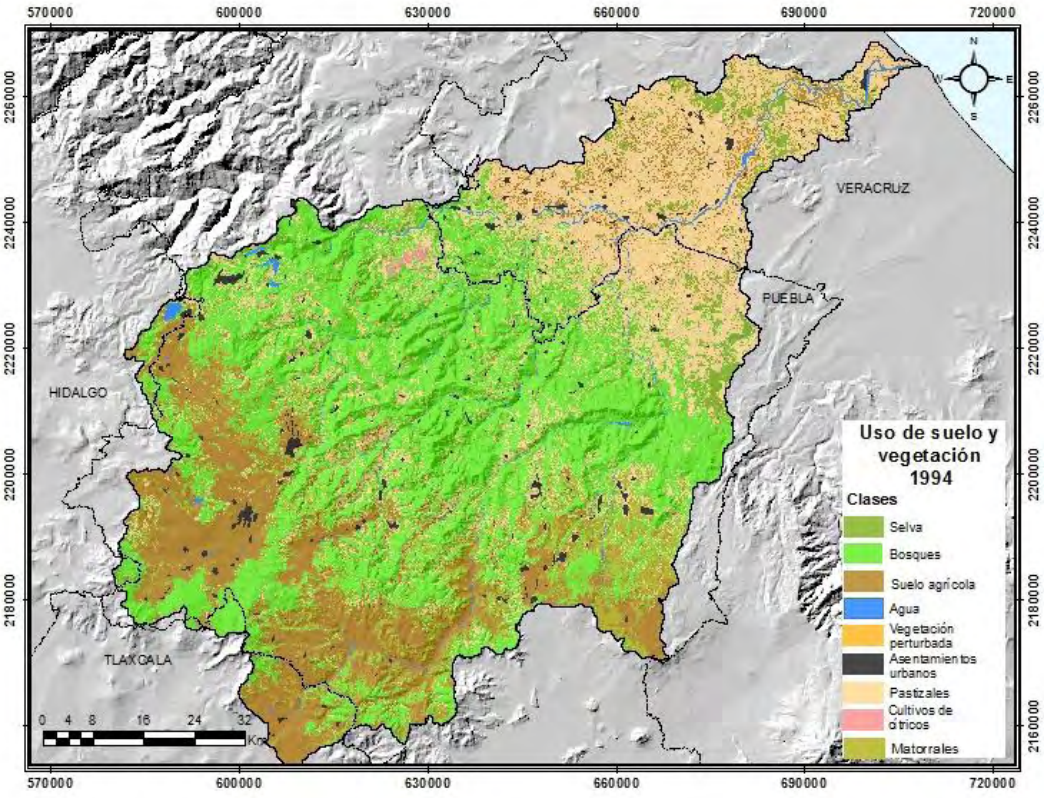


Figura 2. Uso de suelo y vegetación en 1994.

En el año de 1994 se presentó una mayor cobertura de bosques (41.6%), seguida por pastizales (24.8%), y finalmente por zona agrícola de temporal (20.4%) y por debajo de estos porcentajes los otros usos. En el año 2010, predominaron los bosques (34.6%), seguidos por zona agrícola de temporal (26.2%), y por último pastizales (25.8%), los otros usos se encuentran por debajo del 10%. Por lo tanto, las áreas que mostraron mayores cambios con respecto a su extensión en 1994, fueron los asentamientos urbanos con 67.6% (7,663 ha),

vegetación perturbada con 41.2% (2,568 ha), selva con 33.3% (7,958 ha), cultivos de cítricos con 32.7% (642 ha), suelo agrícola con 28.2% (42,833 ha) y bosques con 16.9% (52,532 ha).

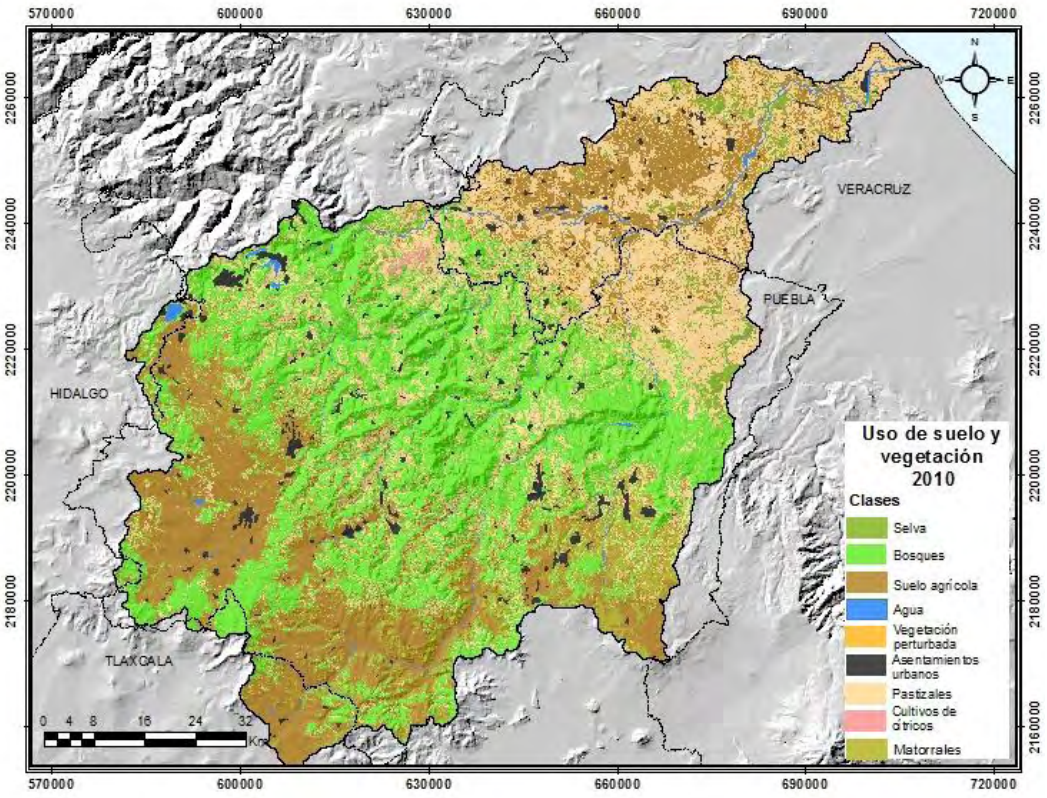


Figura 3. Uso de suelo y vegetación en 2010.

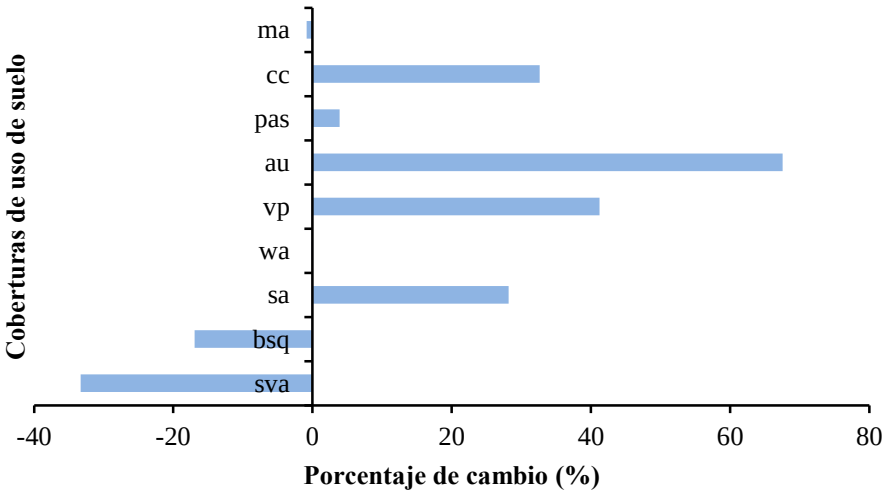


Figura 4. Cambios de uso de suelo en el periodo 1994-2010. Selva (sva), bosque (bsq), suelo agrícola (sa), agua (wa), vegetación perturbada (vp), asentamientos urbanos (au), pastizales (pas), cultivos de cítricos (cc), matorrales (ma). Valores negativos indican pérdidas y valores positivos representan ganancias.

En 1994 se contaba con una superficie forestal (bosques y selvas) de 333,866 ha, sin embargo, en 2010 esta cobertura disminuyó 60,490 ha, dando una tasa de deforestación media anual de -1.1% la cual es mayor a lo reportado por la Organización de las Naciones Unidas

para la Agricultura y Alimentación (FAO) (-0.52%) en el periodo 1990-2010 en México (FAO, 2010). Por otra parte, en estudios realizados por Velázquez et al. (2002) y FAO (2001) para bosques y selvas, se reporta una tasa de deforestación de -1.1% en México, para los periodos 1993-2000, y 1990-2000, respectivamente, lo cual se asemeja a lo presentado en el presente estudio.

En el análisis de los patrones de cambio, se generó la matriz de transición que explica claramente los cambios ocurridos (Tabla 1), donde las filas y columnas representan las pérdidas y ganancias (en porcentaje) que se han producido por cambios de cobertura y uso del suelo, así como también las áreas que han permanecido intactas hasta el 2010 (diagonal principal). También se construyó un mapa con las pérdidas más representativas de cobertura y uso de suelo en el periodo 1994-2010 (Figura 5).

En los 16 años de estudio (1994-2010), las actividades agropecuarias (suelo agrícola y pastizales) han influido en mayor medida a propiciar la disminución de cobertura vegetal en la cuenca, ya que se utilizaron 6,206 ha de selva (26%) y 46,774 ha de bosque (15.1%) para el desarrollo de estas actividades. Por otra parte, también se observó una importante transición de selva y bosque a vegetación perturbada, con un 8% y 0.8%, respectivamente (1,907 y 2567 ha) en la cuenca, reflejando el proceso de transformación de uso de suelo, donde primero se observa una transición de coberturas naturales (bosques y selvas) a vegetación perturbada y posteriormente esta es transformada a usos agropecuarios, donde en este estudio se obtuvo una transformación de 24.9% a suelo agrícola y 14.7 a pastizales. La zona de la cuenca en donde se pueden apreciar mayores pérdidas de cobertura de bosque y selva es principalmente en el límite fronterizo entre los estados de Veracruz y Puebla. Asimismo, las áreas naturales con mayor conservación se concentran en sitios con terrenos muy accidentados y con pendientes pronunciadas, como se puede observar en el estado de Puebla.

Por otra parte, también se ha observado una importante transición de pastizales a zonas agrícolas con 32,646 ha (17.7%) en el estado de Veracruz, reflejando el importante crecimiento que ha tenido esta actividad en la región.

Tabla 1. Matriz de transición de cambio de uso del suelo entre 1994-2010 (% de hectáreas).

Uso del suelo	sva	bsq	sa	vp	au	pas	cc	ma
sva	**65.6**	0.0	6.5	8.0	0.2	19.5	0.3	0.0
bsq	0.0	**83.0**	3.0	0.8	0.8	12.1	0.2	0.0
sa	0.1	0.0	**98.2**	0.1	1.0	0.5	0.0	0.1
vp	0.3	0.0	24.9	**59.3**	0.8	14.7	0.0	0.0
au	0.0	0.0	0.0	0.0	**100.0**	0.0	0.0	0.0
pas	0.0	0.0	17.7	0.3	1.8	**80.0**	0.1	0.0
cc	0.3	0.2	12.5	0.2	0.4	7.4	**79.1**	0.0
ma	0.0	0.0	0.6	0.0	0.5	0.3	0.0	**98.6**

Selva (sva), bosque (bsq), suelo agrícola (sa), vegetación perturbada (vp), asentamientos urbanos (au), pastizales (pas), cultivos de cítricos (cc), matorrales (ma).

Por otra parte, también se observaron cambios inverosímiles en la matriz de transición, como el paso de suelo agrícola a selva con 0.1% (104 ha), de pastizales y bosques a selvas con 0.05% y 0.01%, respectivamente (88 ha y 21 ha), y de cultivos de cítricos a selva y bosque con 0.3% y 0.2%, respectivamente (5 ha y 4 ha). Esto se debe, a que éste método no presenta una exactitud del 100% y con éste análisis se transponen los errores individuales de cada uno de los mapas, desencadenando la propagación multiplicativa del error. Sin embargo, las hectáreas mal clasificadas son bajas en comparación con el número de hectáreas

clasificadas y los niveles de exactitud son altos (mayores a 92%), por lo que los resultados obtenidos con esta técnica pueden considerarse como satisfactorios (Berlanga et al., 2010).

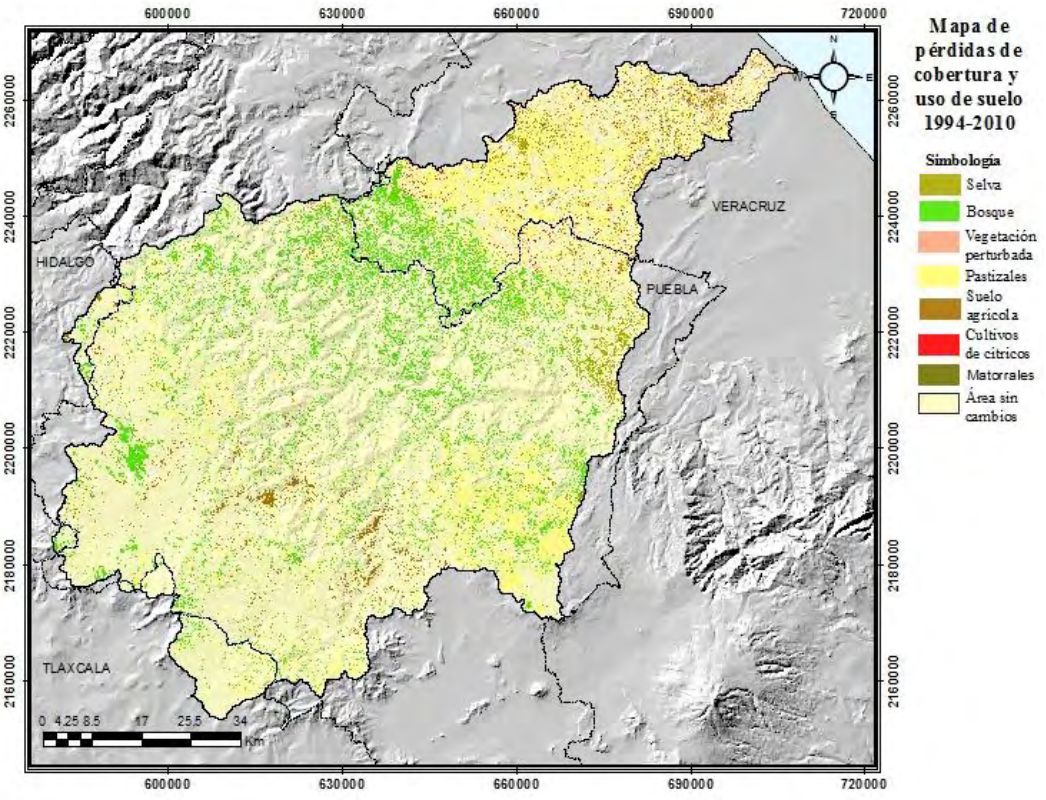


Figura 5. Mapa de pérdidas de coberturas y uso de suelo en el periodo 1994-2010.

El presente estudio ofrece una caracterización del cambio de uso de suelo en la cuenca del río Tecolutla durante el periodo 1994-2010, mediante el uso del procedimiento de máxima verosimilitud. Nuestros resultados vienen a corroborar estimaciones sobre la proporción de superficies de ciertas coberturas y sus cambios, expuestas en otros trabajos de investigación dentro del estado de Veracruz, tal es el caso del trabajo de Toledo y Ordoñez (1998), quienes encontraron que en el trópico húmedo veracruzano el 19% de la selva ha sido convertida a pastizales, mientras que en este estudio el resultado fue de 19.5%. También existió coincidencia con los resultados de Hernández et al. (2013), quienes determinaron que las principales causas de deforestación en las selvas ubicadas en el sur del estado han sido provocadas por el crecimiento de la actividad agropecuaria a costa de la cobertura vegetal existente.

Trabajos como el de Ellis et al. (2011) exhiben la presencia de focos rojos para la conservación de la biodiversidad, quienes han caracterizado la cobertura de vegetación y uso de suelo en Veracruz, basado en percepción remota. El estudio muestra los efectos del uso ganadero y la concentración de usos agrícolas sobre la vegetación natural de ciertas regiones del estado (Áreas Naturales Protegidas- ANP). En este sentido, existe una coincidencia con los resultados obtenidos en este trabajo, donde se observa que los sitios más afectados han sido propiciados por la expansión agropecuaria, incidiendo principalmente en la cobertura de selvas, bosques y pastizales.

4. CONCLUSIONES

La integración de los SIG y la teledetección proporcionó información valiosa sobre la magnitud de los cambios asociados al crecimiento de las actividades antropogénicas a costa de la vegetación natural existente, durante el periodo 1994-2010.

Dentro de las actividades desarrolladas en la cuenca del río Tecolutla, las actividades agrícolas han jugado un rol preponderante en los últimos años, presentando un aumento considerable (incremento de 74%), principalmente en el estado de Veracruz. Dicho suceso es entendible desde el punto de vista socioeconómico, ya que dichas actividades representan una fuente de ingreso a corto plazo para los habitantes. Sin embargo, la intensidad de estas actividades ha provocado una pérdida de cobertura natural (selvas y bosques), lo cual puede traer consecuencias en la fertilidad y erosión del suelo. Por otra parte, también se observó una importante transición de selvas y bosques a vegetación perturbada, y esta a su vez en pastizales y suelo agrícola, reflejando la sucesión ecológica que experimenta la vegetación natural en la cuenca.

Esta información es importante, ya que puede apoyar en la elaboración de planes de ordenamiento territorial, en la planeación de estrategias de conservación de los recursos naturales en la cuenca y en la búsqueda de patrones óptimos de uso de suelo en los municipios y localidades ubicados en la cuenca del río Tecolutla, Veracruz.

5. AGRADECIMIENTOS

Al Fondo Mixto CONACYT-Gobierno del Estado de Veracruz, por el financiamiento al proyecto VER-2008-C01-96299 que permitió la realización de este trabajo. Ana Karen Osuna-Osuna agradece al CONACYT la beca de Maestría con número de registro 301696.

6. REFERENCIAS

ALEXAKIS, D. D.; GRILLAKIS, M. G.; KOUTROULIS, A. G.; AGAPIOU, A.; THEMISTOCLEOUS, K.; TSANIS, I. K. et al. GIS and remote sensing techniques for the assessment of land use change impact on flood hydrology: the case study of Yialias basin in Cyprus. **Natural Hazards and Earth System Science**, v. 14, n. 2, p. 413-426, 2014. http://dx.doi.org/10.5194/nhess-14-413-2014

BERLANGA, C. A.; GARCÍA, R. R.; LÓPEZ, J.; RUÍZ, A. Patrones de cambio de coberturas y usos del suelo en la región costa norte de Nayarit (1973-2000). **Investigaciones Geográficas,** n. 72, p. 7–22, 2010.

CHANDER, G.; MARKHAM, B. L.; HELDER, D. L. Summary of current radiometric calibration coefficients for Landsat MSS, TM, ETM+, and EO-1 ALI sensors. **Remote Sensing of Environment**, v. 113, n. 5, p. 893–903, 2009. http://dx.doi.org/10.1016/j.rse.2009.01.007

CHAVEZ, P. S. Image-Based Atmospheric Corrections - Revisited and Improved. **Engineering and Remote Sensing**, v. 62, n. 9, p. 1025-1036, 1996.

CHUVIECO, E. **Teledetección ambiental.** La observación de la Tierra desde el espacio. España: Ariel, 2010. 528 p.

COMISIÓN NACIONAL DEL AGUA – CONAGUA (México). **Atlas del agua en México, 2012**.México: SEMARNAT, 2012. 133 p.

DZIESZKO, P. Land-cover modelling using corine land cover data and multi-layer perceptron. **Quaestiones Geographicae,** v. 33, n. 1, p. 5-22, 2014. http://dx.doi.org/10.2478/quageo-2014-0004

EASTMAN, J. R. **IDRISI Kilimanjaro:** guide to GIS and image processing. Worcester: Clark Labs, Clark University, 2003. 306 p.

EASTMAN, J. R. **IDRISI Selva, version 17.0.** Worcester: Clark University, 2010.

ELLIS, E. A.; MARTÍNEZ-BELLO, M.; MONROY-IBARRA, R. Focos rojos para la conservación de la biodiversidad en el estado de Veracruz. In: CRUZ-ANGÓN, A. (Ed.). **La biodiversidad en Veracruz**: estudio de Estado. México: CONABIO; Gobierno del Estado de Veracruz; Universidad Veracruzana; Instituto de Ecología, 2011. p. 351-368.

FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION OF THE UNITED NATIONS - FAO. **FRA2000-Causas y tendencias de la deforestación en América Latina**. Roma, 2001.

FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION OF THE UNITED NATIONS - FAO. **Global Forest Resources Assessment.** Roma, 2010.

HERNÁNDEZ, I. U.; ELLIS, E. A.; GALLO, C. A. Aplicación de teledetección y sistemas de información geográfica para el análisis de deforestación y deterioro de selvas tropicales en la región Uxpanapa, Veracruz. **GeoFocus**, n. 13, p. 1-24, 2013.

IBARRA-MONTOYA, J. L.; ROMÁN, R.; GUTIÉRREZ, K.; GAXIOLA, J.; ARIAS, V.; BAUTISTA, M. Cambio en la cobertura y uso de suelo en el norte de Jalisco, México: Un análisis del futuro, en un contexto de cambio climático. **Revista Ambient. Agua**, Taubaté, v. 6, n.2, p. 111-128, 2011. http://dx.doi.org/10.4136/ambi-agua.189

INSTITUTO NACIONAL DE GEOGRAFÍA, ESTADÍSTICA E INFORMÁTICA - INEGI. **Síntesis de información geográfica del estado de veracruz**. Aguascalientes, 2005.

INSTITUTO NACIONAL DE GEOGRAFÍA, ESTADÍSTICA E INFORMÁTICA - INEGI. **Carta de uso de suelo y vegetación Serie IV, escala 1:250 000**. Aguascalientes, 2007.

LONG, H.; HEILIG, G. K.; LI, X.; ZHANG, M. Socio-economic development and land-use change: Analysis of rural housing land transition in the Transect of the Yangtse River, China. **Land Use Policy**, v. 24, p. 141-153, 2007. http://dx.doi.org/10.1016/j.landusepol.2005.11.003

LÓPEZ-GRANADOS, E. M.; BOCCO, G.; MENDOZA, M. E. Predicción del cambio de cobertura y uso del suelo. El caso de la ciudad de Morelia. **Investigaciones Geográficas**, n. 45, p. 56–76, 2001.

LOYA-CARRILLO, J. O.; AGUILAR-ESTRADA, S. A.; BRAVO-PEÑA, L. C.; SÁNCHEZ-FLORES, E. Evaluación espacio-temporal del impacto del crecimiento urbano sobre la cobertura vegetal en la región fronteriza Nogales, México y Arizona, Estados Unidos, durante el periodo 1995-2010. **Revista Latinoamericana de Recursos Naturales**, v.9, n. 1, p. 124-140, 2013.

PÉREZ-SESMA, J. A. A. **Estudio del agua de escurrimiento en la cuenca del río Tecolutla, México**. 2009. Tesis (Maestría en Geografía) **-** Facultad de Filosofía y Letras, UNAM, México. 2009.

PÉREZ-MAQUEO, O.; MUÑOZ-VILLERS, L.; VÁZQUEZ, G.; EQUIHUA, M.; LEÓN, P. Amenazas a los recursos hídricos. In: COMISIÓN NACIONAL PARA EL CONOCIMIENTO Y USO DE LA BIODIVERSIDAD - CONABIO (Ed.). **La biodiversidad en Veracruz:** estudio de estado. México: CONABIO; Gobierno del Estado de Veracruz; Universidad Veracruzana; Instituto de Ecología, 2011. p. 327-338.

RODRÍGUEZ-GALIANO, V. F.; GARCÍA-SOLDADO, M. J.; CHICA-OLMO, M.; PARDO-IGÚZQUIZA, E.; RIGOL-SÁNCHEZ, J. P.; CHICA-RIVAS, M. Análisis de cambios de usos del suelo en la "Vega de Granada": correcciones radiométricas y evaluación del cambio. **Revista de Teledetección**, v. 34, p. 5-15, 2010.

SCHROEDER, T. A.; COHEN, W. B.; SONG, C.; CANTY, M. J.; YANG, Z. Radiometric correction of multi-temporal Landsat data for characterization of early successional forest patterns in western Oregon. **Remote Sensing of Environment**, v. 103, n. 1, p. 16-26, 2006. http://dx.doi.org/10.1016/j.rse.2006.03.008

SERVICIO DE INFORMACIÓN ESTADÍSTICA AGROPECUARIA Y PESQUERA – SIAP. **Cierre de la producción agrícola por estado.** 2012a. Disponible en: http://www.siap.gob.mx. Acceso: Diciembre 2013.

SERVICIO DE INFORMACIÓN ESTADÍSTICA AGROPECUARIA Y PESQUERA – SIAP. **Resumen municipal pecuario.** 2012b. Disponible en: http://www.siap.gob.mx. Acceso: Diciembre 2013.

TOLEDO, V. M.; ORDÓÑEZ, M. J. El panorama de la biodiversidad de México: una revisión de los hábitats terrestres. In: RAMAMOORTHY, T. P.; BYE, R.; LOT, A.; FA, Y. A. (Eds.). **Diversidad biológica de México**. México: Instituto de Biología, UNAM, 1998. p. 739-757.

TREJO, I. Enriqueta García Amaro de Miranda (Una investigadora incansable). **Investigaciones Geográficas**, n. 41, p. 175-176, 2000.

VELÁZQUEZ, A.; MAS, J. F.; DÍAZ, G. J.; MAYORGA, S. R.; ALCÁNTARA, P. C.; CASTRO, R. et al. Patrones y tasas de cambio de uso del suelo en México. **Gaceta Ecológica**, n. 62, p. 21-37, 2002.

VIERA, A. J.; GARRETT, J. M. Understanding interobserver agreement: the kappa statistic. **Family medicine**, v. 37, n. 5, p. 360-363, 2005.

Ambiente & Água - An Interdisciplinary Journal of Applied Science
ISSN 1980-993X – doi:10.4136/1980-993X
www.ambi-agua.net
E-mail: ambi.agua@gmail.com

Variabilidade do índice de área foliar em campos naturais e floresta de transição na região Sul do Amazonas

doi: 10.4136/ambi-agua.1490

Received: 23 Aug. 2014; Accepted: 19 Jan. 2015

Walleson Higor Corrêa Jordão [1*]; Fabrício Berton Zanchi[1]; Domkarlykisom Mahamede Moraes Ferreira[1]; Caio Henrique Patrício Pagani[1]; Flávio J. Luizão[2]; Juliana Rocha Duarte Neves[1]; Miqueias Lima Duarte[1]

[1]Universidade Federal do Amazonas (UFAM), Humaitá, AM, Brasil
Instituto de Educação, Agricultura e Ambiente (IEAA)
[2]Instituto Nacional de Pesquisa da Amazônia (INPA), Manaus, AM, Brasil
[*]Autor correspondente: e-mail: wallesonjordao@gmail.com, faberzanchi@gmail.com, dom_moraes16@hotmail.com, caiopagani@gmail.com, fluizao@inpa.gov.br, julianaengamb@outlook.com, miqueias-lima-2014@hotmail.com

RESUMO

O Índice de Área Foliar (IAF) é determinante nos processos de trocas de massa e energia nos ecossistemas, sendo fundamental para o entendimento das mudanças no clima regional e na dinâmica do ecossistema. O objetivo deste trabalho foi analisar, por meio da geoestatística, a variabilidade e dependência espacial dos valores de índice de área foliar (IAF) em áreas naturais de campo 'baixo', campo 'alto' e floresta de transição no Sul do Amazonas. Os valores de IAF foram determinados numa malha regular com 33 pontos para cada área estudada, e a aquisição dos dados foi feita pelo analisador de dossel LAI-2000, que permite se calcular a estrutura da vegetação com base na radiação que penetra na copa das árvores. Os valores médios do IAF variaram de acordo com a área estudada, com maiores valores na floresta (4,42 m^2m^{-2}), seguida pelo campo alto (2,03 m^2m^{-2}) e campo baixo (1,72 m^2m^{-2}). Em todas as áreas os valores de IAF mostraram dependência espacial com o uso da krigagem entre as amostras e apresentam distribuição espacial diferenciada em cada área estudada: o grau de dependência espacial foi moderado na floresta de transição e fraco para os campos naturais, sendo que no campo alto a distância limite em que os pontos estão correlacionados é de 35,3 m. No mapa de krigagem foi possível observar manchas com valores altos e baixos distribuídos de forma diferenciada entre as áreas estudadas.

Palavras-chaves: amazônia, geoestatística, índice de área foliar, Krigagem.

Variability of the Leaf Area Index in natural fields and transition forest in Southern Amazonas State, Brazil

ABSTRACT

The Leaf Area Index (LAI) has strong influence on ecosystems' energy and mass exchange and is fundamental to the understanding of regional climate changes and ecosystem

dynamics. The main goal of this work was to establish, based on geostatistical analyses, the variability and spatial dependence of LAI in the natural fields and transitional forest in southern Amazonas State, in Brazil. The LAI was measured in a regular grid with 33 points at each studied area. Field measurements were done using the canopy analyser LAI-2000, which calculates the structure of the vegetation based on the radiation beneath the tree canopy. The average values of LAI varied according to the studied sites: the highest values were found in the transitional forest (4.42 m^2m^{-2}), followed by the high (2.03 m^2m^{-2}) and low (1.72 m^2m^{-2}) natural fields. All studied sites showed spatial dependence according to the *kriging* methods, but with different degrees of dependence: spatial dependence was moderate at the transition forest and weak at the natural fields. In the more arboreal open field, the maximum limit at which the points are correlated reached a distance of 35.3 m. The kriging maps proved to be very important tools for describing the spatial distribution of LAI in the Amazon.

Keywords: amazonia, geostatistics, kriging, leaf area index.

1. INTRODUÇÃO

A Bacia Amazônica ocupa uma área de mais de 6,5 milhões de km^2, dos quais aproximadamente 85% do total encontram-se em território brasileiro (IBGE, 1997; Soares Filho et al., 2006; Prance, 1979). A região é um grande mosaico de paisagens, formadas nos períodos geológicos Terciário e Quaternário e, nas últimas décadas mais de 13% desta região foi transformada em pastagens ou agricultura nos estados do Acre, Rondônia, Mato Grosso, Tocantins e Pará (IBGE, 1997; Soares-Filho et al., 2006).

Devido à sua enorme extensão territorial, a Amazônia apresenta diferentes características climáticas, meteorológicas e também diferentes características em seus ecossistemas (Bambi, 2007). A exemplo disto, IBGE, (1997), Luizão et al., (2007) e Zanchi et al., (2014), registram que aproximadamente 6% da Amazônia é formada por vegetação do tipo "*savanna"* (Cerrados, Campinas, Campinaranas e Campos 'altos' e 'baixos'), nos estados de Roraima e no norte e sul do estado do Amazonas. Por outro lado, as florestas de *terra-firme* contendo também áreas de várzea, alagadiços e florestas de igapó, localizadas às margens dos rios da região, cobrem 70% da Amazônia (Prance, 1979).

Um dos importantes parâmetros da vegetação que caracteriza cada ecossistema é o índice de área foliar (IAF), que representa a interface ativa entre o ecossistema e a atmosfera (Amthor, 1994; Soares-Filho et al., 2006). Este índice foi definido por Watson (1947) como sendo a razão entre a área foliar do dossel e a unidade de superfície projetada no solo (m^2m^{-2}), sendo uma variável biofísica diretamente relacionada com a transpiração e a produtividade do ecossistema. Esta variável também é utilizada como parâmetro de entrada em modelos de transferência radiativa que visam descrever o complexo processo da transferência da radiação no interior de dosséis de plantas, bem como temperatura e umidade do solo (Jennings et al., 1999).

Por outro lado, alterações no IAF podem ser tanto naturais como antrópicas, sendo elas ocasionadas por doenças, pragas, tempestades, secas, práticas de manejo e a própria adaptação fenológica das plantas. Estas alterações modificam a produtividade e o povoamento do ecossistema, pois afetam diretamente os processos de fotossíntese, proteção do solo, interceptação da precipitação e evapotranspiração (Xavier et al., 2002; Bréda, 2003; Zanchi et al., 2009).

Mesmo aparecendo como áreas isoladas, algumas delas de origem edáfica (Gottsberger e Morawetz, 1986; Solbrig, 1996), esta cobertura vegetal possui um importante papel nas condições climáticas regionais, regulando os processos hidrológicos (como a interceptação da água da chuva, o escoamento pelos troncos e, principalmente, a evapotranspiração), bem como as trocas de massa e energia (Amthor, 1994). Desta forma, o estudo detalhado dessa

cobertura e o entendimento do funcionamento dos ecossistemas amazônicos tornam-se fundamentais para compreender as mudanças no clima regional (Zanchi et al., 2009). Igualmente, a definição de um melhor manejo requer estudos de ecossistemas ainda existentes, como os campos naturais, com vegetação aberta ("*savannas")* e as florestas de transição no Sul do Amazonas, que, em diferentes graus, estão sendo afetadas pelas mudanças de uso da terra em curso na Amazônia.

Segundo dados da FAO (Organização das Nações Unidas para Agricultura e Alimentação), as pastagens/campos tropicais tem crescente importância no gerenciamento dos recursos hídricos e também nos modelos locais de interação solo-planta-atmosfera com relação às mudanças climáticas (Correia, 2006) e relação da conversão de florestas em áreas de campos. Contudo, existem ainda poucas informações referentes à variação espacial ou mesmo de variações de longo prazo do IAF para identificação de padrões de pastagens (Zanchi et al., 2009) e áreas de 'savanas' amazônicas.

Normalmente as variações no IAF são afetadas pelas mudanças nas variáveis edafoclimáticas como a precipitação pluviométrica, a umidade do solo, o potencial de vapor d'água na atmosfera e o fotoperíodo (Bambi, 2007). Em períodos secos, as plantas podem responder ao estresse hídrico e limitações à transpiração pela diminuição da área de exposição (pela queda das folhas) (Zanchi et al., 2009), o que implica em mudanças temporais no IAF. Portanto, estimar e caracterizar uma área por meio deste parâmetro biológico (IAF) torna-se uma tarefa muito difícil, pois o IAF apresenta grande variabilidade temporal e espacial. Para minimizar estes problemas é necessário estabelecer o seu padrão local e variações específicas nas áreas de estudo, uma vez que, mesmo quando os ecossistemas são caracterizados por fisionomias florestais ou arbóreas com substrato graminoso, o IAF não é uniforme em toda área e varia durante o ano. De acordo com Braun e Andrade, (1959), estas áreas são de formações edáficas e neste caso a análise da estatística clássica, que considera a independência entre as amostras baseada na média, vem sendo substituída por análises geoestatísticas fundamentadas na teoria das variáveis regionalizadas (Isaaks e Srivastava, 1989), que utilizam o semivariograma, produzindo a descrição da dependência espacial entre as amostras (Webster e Olivier, 1990).

O objetivo deste trabalho foi caracterizar os valores do IAF e sua variabilidade espacial utilizando a técnica de geoestatística em áreas naturais de campo 'baixo', campo 'alto' e floresta de transição no Sul da Amazônia.

2. MATERIAL E MÉTODOS

2.1. Área de estudo

O estudo foi realizado no sítio experimental relacionado à rede de torres do Programa de Grande Escala da Biosfera-Atmosfera na Amazônia – LBA, situado na reserva do Ministério da Defesa, pertencente ao 54º BIS (Batalhão de Infantaria de Selva) de Humaitá, estado do Amazonas (Figura 1). As coordenadas geográficas das áreas de estudo em Floresta de Transição, Campo Alto e Campo Baixo são 7°32'2.16"S e 63°14'37.65"W, 90.8 m a.n.m. (acima do nível do mar), 07°34'52.93"S 63°08'43.84"W, 82.9 m a.n.m. e 07°33'49.72"S e 63°06'05.58"W, 82.2 m a.n.m., respectivamente.

Estas áreas caracterizam-se de forma genérica pela presença de dois ambientes distintos: as várzeas, que margeiam os rios de "águas barrentas", ricas em material suspenso e sujeitas à inundações sazonais; e as áreas de "terra firme", que não sofrem inundação e são formadas a partir de sedimentos terciários. Porém nestas áreas ocorrem variações florísticas distintas, sendo de florestas e campos naturais, cuja floresta possui solos bem drenados e barreiras plínticas mais profundas, já os campos naturais são compostos por gramíneo lenhoso e a barreira plíntica mais próxima à superfície (Martins et al., 2006). Segundo a EMBRAPA,

(1999) os solos desta região são classificados como Argissolo Vermelho-Amarelo Alumínico típico (PVAa) na floresta e nas áreas de campos nativos como o Plintossolo Argilúvico Alumínico típico (FTa).

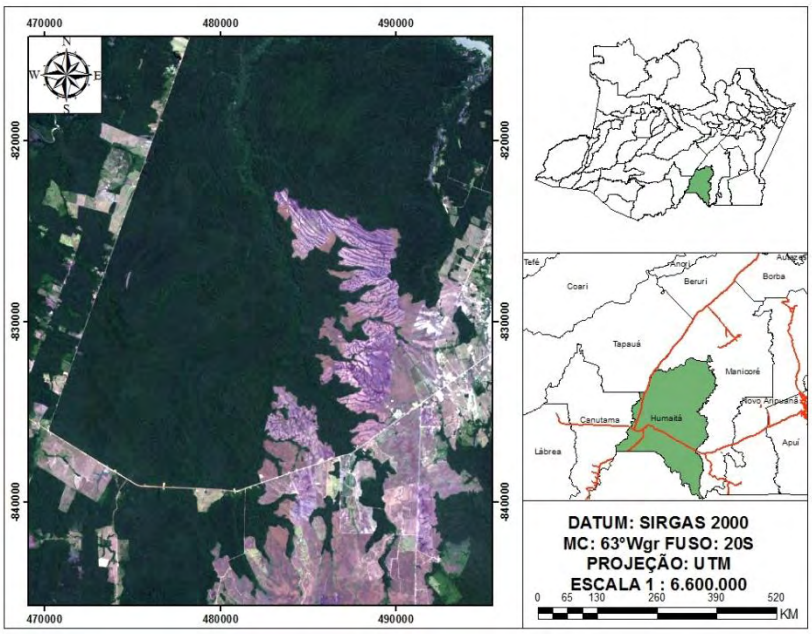


Figura 1. Localização da área selecionada para o estudo.

De acordo com o parataxonomista José Ramos do INPA, que identificou as amostras, os campos naturais (alto e baixo) amazônicos, possuem um predomínio herbáceo de Cyperaceae (Solbrig, 1996), que nos meses de outubro a dezembro, logo após a floração destas gramíneas, há uma mortandade e troca de folhas, pois boas partes das plantas ficam amarelas ou morrem e outras brotam sequencialmente como mecanismos fenológicos de adaptação (Araújo e Longhi-Wagner, 1996).

O clima da região é caracterizado como do tipo Am, segundo Köppen, com precipitação anual variando de 2.250 a 2.750 mm e uma estação seca de pequena duração (mês de julho). A temperatura média anual varia de 24°C a 26ºC; a umidade relativa do ar varia de 85 a 90% e a altitude média é de 90 metros acima do nível do mar (Martins et al., 2006).

2.2. Métodos

De acordo com Xavier et al., (2002), a arquitetura do dossel florestal é caracterizado pela posição, orientação, tamanho e forma de seus elementos constituintes (como folhas, galhos, troncos, flores e frutos). As descrições quantitativas dessas características geométricas das copas são complexas devido à grande variabilidade espacial (horizontal e vertical) e temporal (sazonalmente e pela idade) (Weiss et al., 2003).

O índice de área foliar (IAF) pode ser medido por métodos indiretos (não destrutivos) ou por métodos diretos, conhecidos por serem predominantemente destrutivos. Os métodos diretos consistem na obtenção das medidas da área das folhas e da relação entre área e massa foliar. Os métodos indiretos caracterizam o IAF pela medida de radiação total que penetra no interior da cobertura vegetal e incluem a fotografia hemisférica, o equipamento LAI-2000 e os produtos orbitais (Daughtry, 1990).

Por outro lado existem vários métodos e formas estatísticas de tratamentos de coleta de dados. De acordo com Korhonen et al., (2006) o método do tubo de *Cajanus* foi o método mais preciso, porém com um arranjo estatístico e campo de visão adequado nas medidas, outros métodos podem também ter precisão e acurácia.

Neste estudo, o IAF foi medido em área de floresta, campo alto e campo baixo pelo método indireto, utilizando o analisador de dossel vegetal Li-Cor LAI-2000 (PCA, Li-Cor, Lincoln, NE, USA). Este equipamento (LAI-2000) calcula a estrutura do dossel da vegetação com base nas medidas de radiação difusa que penetram nas copas e que é captada pelo analisador, que possui um sensor de luz do tipo "Olho-de-Peixe", com um campo de visão de 148º. As medidas consistem em determinar a interceptação de luz em cinco distintas bandas angulares (0-13°, 16-28°, 32-43°, 47-58° e 61-74°) com o zênite no centro; o IAF é calculado a partir da diferença de luz medida acima e abaixo do dossel (Chason et al., 1991). O LAI-2000 tem sido o instrumento mais empregado, por não necessitar de processamento e aquisição de dados adicionais, e ainda ser capaz de fornecer o IAF imediatamente (Cutini et al., 1998). O uso desse equipamento para medir o IAF ocorreu nas primeiras horas do dia ou no fim do dia para minimizar o efeito da radiação direta no equipamento, que poderia gerar uma subestimativa nos valores (Korhonen et al., 2006).

Korhonen et al. (2006) e Montenegro e Montenegro (2006) destacaram a importância dos planos de amostragem e testes adequados para estudos de variabilidade espacial em função de malhas regulares, de transectos e de conjuntos de pontos aleatoriamente distribuídos. Neste estudo o delineamento amostral segue o método RAPELD (inventários rápidos - RAP e Projetos Ecológicos de Longa-Duração - PELD (Magnusson et al., 2005), que subdivide uma área de 1 x 5 km em parcelas de medidas a cada 250 m, levando em consideração a topografia do local. Dentro destas parcelas RAPELD, as medidas do IAF foram feitas em abril de 2013, em uma malha construída e georreferenciada, com os pontos de cruzamento estabelecidos em linhas de 50 metros de comprimento e equidistantes 25 metros entre elas, com intervalos regulares de 5 metros entre os pontos de coleta. Formando uma malha com espaçamento regular e dimensão de 50 x 50 m, totalizando 33 pontos para cada área de estudo.

Após a coleta dos dados (IAF), os mesmos foram submetidos à análise da estatística descritiva e geoestatística empregando a técnica de "krigagem" descrita por Krige (1951), que usa a dependência espacial entre amostras vizinhas, expressa no modelo do semivariograma ajustado, para estimar valores em qualquer posição dentro do campo, sem tendência e com variância mínima (Vieira, 2000). Estes procedimentos englobam análise exploratória, geração e modelagem de semivariograma, validação do modelo e interpolação por krigagem. A interpolação de superfícies foi gerada a partir de amostras georreferenciadas para cada ponto de medida do IAF.

Os semivariogramas foram modelados e ajustados no software GS+ (Gamma Design Software, 2004) que caracterizou os parâmetros do semivariograma e a dependência espacial entre as amostras. Utilizamos como base para a análise do grau de dependência espacial a classificação estabelecida por Cambardella et al. (1994), que considera como dependência espacial forte os semivariogramas que têm um efeito pepita menor ou igual a 25% do patamar, moderado entre 25% e 75%, e fraco quando for maior que 75%. Na escolha do modelo para cada semivariograma, levou-se em consideração o maior valor encontrado para o coeficiente de regressão (R^2), obtido pelo método de validação dos modelos. Segundo Gomes (1990), a análise do coeficiente de variação (CV) segue também uma classificação, sendo ela: baixo (CV < 10%); médio (10% < CV > 20%); alto (20% < CV > 30%) e muito alto (CV > 30).

Posteriormente, os modelos ajustados com base no semivariograma foram utilizados para interpolação por krigagem. Utilizou-se o software Surfer versão 8.0 (Golden Software Inc., 1999) para elaboração de mapas de isolinhas que descrevem a distribuição espacial do IAF.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A estatística descritiva aplicada mostra que, conforme esperado, o valor médio do índice de área foliar (IAF) foi mais alto na floresta de transição (4,42 ± 0,74 m^2m^{-2}), seguido do campo 'alto' (2,03 ± 0,64 m^2m^{-2}) e do campo 'baixo' (1,72 ± 0,48 m^2m^{-2}) (Tabela 1). O IAF encontrado para floresta de transição foi próximo ao valor médio de IAF (4.6 m^2m^{-2}) verificado por Graça (2004) em uma floresta de transição, localizada no centro-norte do estado de Mato Grosso. Carreire (2009), ao investigar o IAF em floresta secundária com 5 anos, cortada em 1998 e queimada em 1999 na região de Alta Floresta - MT, encontrou valores médios de IAF de 4,2 m^2m^{-2}, evidenciando a influência das queimadas na recomposição vegetal do ecossistema. Valores maiores (5,7 m^2m^{-2}) foram encontrados por McWilliam et al. (1993), em floresta de terra firme na Amazônia Central, caracterizada como floresta densa primária.

Os valores médios encontrados para as áreas de campos naturais (1,72 a 2,03 m^2m^{-2}) foram inferiores aos valores de IAF encontrados em uma pastagem no Estado de Rondônia. Em um estudo realizado na Fazenda Nossa Senhora (FNS) e em Rolim de Moura (RDM), ambos no estado de Rondônia, entre fevereiro de 1999 e janeiro de 2005, com medidas mensais do IAF de pastagem, Zanchi et al. (2009) encontraram valores médios na ordem de 2,5 m^2m^{-2}. Porém, a média anual determinada por Zanchi et al. (2009) variou entre 1,4 m^2m^{-2} em 2000 e 2,8 m^2m^{-2} em 2003, o que pode indicar um possível efeito das condições hidrológicas do solo, especialmente da altura do lençol freático, nos valores relativamente baixos do presente estudo. Giambelluca et al. (2009) também notou uma grande diminuição do IAF no período seco para áreas de cerrados e cerrados densos no Brasil central.

Este parâmetro se torna importante devido à sua relação direta com a troca de energia e massa que o ecossistema realiza com a atmosfera (Giambelluca et al., 2009; Zanchi et al., 2009). Segundo Giambelluca et al. (2009), um menor IAF reduz também a evapotranspiração e o fluxo de calor latente bem como, a partição de energia de um ecossistema.

Segundo Gomes (1990), a variabilidade de uma propriedade estudada do solo ou da vegetação e a precisão do experimento pode ser avaliada pelo coeficiente de variação (CV). Os maiores valores do CV foram encontrados nas áreas de campo alto (31%) e campo baixo (28%), classificados como muito alto e alto, respectivamente. Provavelmente houve maior variabilidade devido à característica da vegetação dos locais, com poucas ou muito raras árvores presentes. De acordo com Gomes e Garcia, (2002), os valores elevados do CV podem ser considerados como os primeiros indicadores da existência de heterogeneidade nos dados. Nestes ecossistemas estudados, certa heterogeneidade nos valores do IAF provavelmente é também imposta pela natureza dos fatores ambientais responsáveis pela composição florística do dossel, principalmente relacionados com o suprimento de água e fertilidade do solo (Giambelluca et al., 2009). O CV na floresta de transição (17%) foi classificado como médio e esta relativa homogeneidade nos dados refletiria uma estrutura vegetal mais definida. Segundo Gomes e Garcia (2002) CV menor que 10% indicaria maior homogeneidade nos dados.

A partir da análise dos valores mínimos, máximos e da média de um atributo é possível perceber se existe uma grande variação nos dados. Porém, somente o conhecimento dessa amplitude não é suficiente para identificar os locais onde se encontram os altos teores e os locais onde se encontram os teores mais baixos de uma determinada variável (Ferraz et al., 2012). Os valores de mínimos e máximos são mais elevados na floresta de transição e menores no campo baixo, demonstrando que os valores do IAF no campo baixo são mais próximos da média.

Tabela 1. Estatística descritiva para o índice de área foliar nos campos 'baixo', 'alto' e floresta de transição na região de Humaitá, Sul do Amazonas.

Área	$\bar{x}$	S	CV (%)	Mínimo	Máximo
Campo Baixo	1,72	0,48	27,90	1,80	2,86
Campo Alto	2,03	0,64	31,33	1,27	3,95
Floresta	4,42	0,74	16,77	3,04	5,88

CV (%) = Coeficiente de Variação.

A utilização da técnica geoestatística para a análise da estrutura espacial dos dados e a verificação da ocorrência de dependência espacial entre as amostras foi feita pelo método do semivariograma experimental. Estes semivariogramas (Figura 2) foram ajustados no modelo esférico, para fornecer os parâmetros do semivariograma com seus respectivos valores (Tabela 2). Este modelo foi o que apresentou o melhor ajuste à estrutura da distribuição dos valores de IAF.

Webster e Oliver (1990) reporta que o modelo esférico é o mais frequentemente utilizado na geoestatística. Para esse modelo de semivariograma o efeito pepita (C_0) apresentou valores baixos em todas as áreas (C_0 = 0,06 para campo baixo e campo alto e C_0 = 0,13 para floresta), ele é um importante parâmetro do semivariograma, frequentemente causados por erros de medição ou variações que não podem ser detectadas pela amostragem.

Vieira et al. (1997) ressaltam que quanto menor for o efeito pepita, maior será a semelhança entre os valores vizinhos e a continuidade do fenômeno, e menor será a variância na estimativa pela krigagem. Portanto, o efeito pepita tem influência direta na determinação do grau de dependência espacial (Lima et al., 2006). Assim, a variável apresentará forte dependência espacial quando o efeito pepita for menor ou igual a 25% do valor do patamar.

Os valores do patamar (C_0 + C) e aproximadamente igual à variância dos dados, apresentaram uma pequena diferença entre campo alto e baixo, ambos com valores baixos, e o maior valor encontrado na floresta de transição (Tabela 2).

A análise geoestatística considera a dependência espacial entre as amostras e as suas posições na área de estudo (Vieira, 2000). Todas as áreas do presente estudo apresentaram dependência espacial nos valores de IAF. Pela classificação de Cambardella et al. (1994), o IAF do campo alto indicou um grau de dependência espacial fraco (77%), diferenciando-se do campo baixo e da floresta de transição que apresentaram moderada dependência espacial de 66% e 75% nos pontos amostrados, respectivamente. De acordo com Braun e Andrade (1959), estas composições gramíneo lenhosas são decorrentes de formação edáfica, ou seja, os solos tem uma barreira plíntica muito próxima a superfície e esta barreira vai se aprofundando em direção as áreas de florestas. Assim as formações dos tipos florísticos dependem muito do local onde as mesmas estão se desenvolvendo e assim pode gerar esta fraca ou forte dependência espacial nas amostragens.

Mesmo porque o alcance (A_0) da dependência espacial indica a distância (m) limite em que os pontos estão correlacionados ente si. O alcance é uma medida importante no planejamento e na avaliação experimental, já que pode auxiliar na definição do melhor procedimento de amostragem (McBratney e Webster, 1983). Os pontos localizados em uma área cujo raio seja o alcance, são mais semelhantes entre si do que os separados por distâncias maiores (Lima et al., 2006). No estudo atual, em nenhuma das áreas o valor de alcance da dependência espacial ultrapassa os limites da área estabelecida para a coleta dos dados: o IAF no campo alto apresentou maior valor 30,5 m, seguido pelo campo baixo (22,9 m) e floresta de transição (11,3 m).

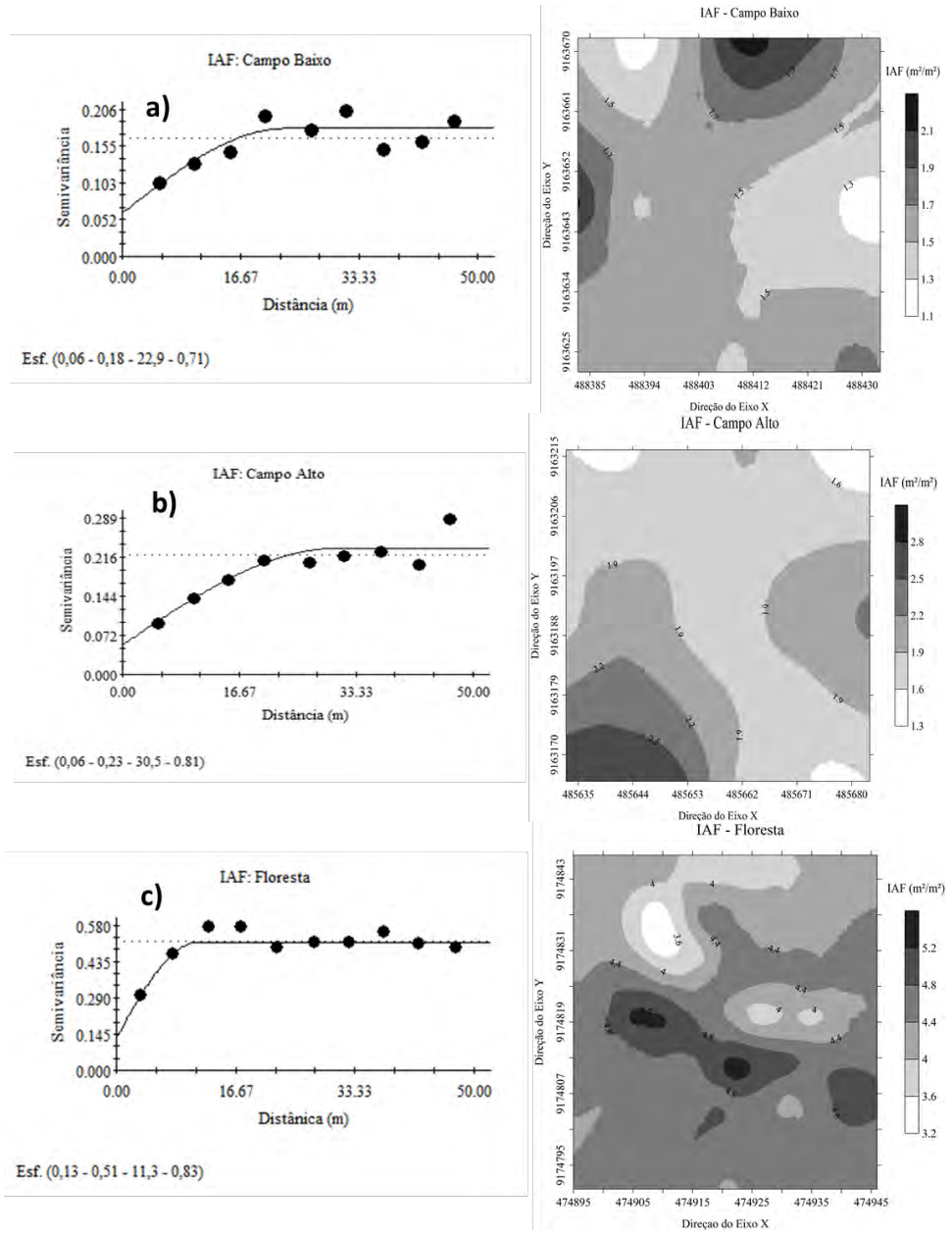


Figura 2. Semivariogramas experimental e mapas de krigagem do índice de área foliar (IAF) para: **a)** campo baixo; **b)** campo alto e **c)**: floresta de transição. Sendo, a sub legenda interna (canto esquerdo inferior) dos gráficos "Esf (C_0; C + C_0; a; R^2)" como, Esf = modelo esférico; C_0 = efeito pepita; C + C_0 = patamar; a = alcance; R^2 = coeficiente de regressão.

Tabela 2. Parâmetros dos semivariogramas para análise espacial do IAF em campos naturais e floresta de transição na região de Humaitá, sul do estado do Amazonas.

Área	Modelo	C_0	C_0 + C	A_0	$C_0/(C_0+C)$ %	R^2
Campo Baixo	Esférico	0,06	0,17	22,9	66	0,71
Campo Alto	Esférico	0,06	0,22	30,5	77	0,81
Floresta	Esférico	0,13	0,51	11,3	75	0,83

C_0: Efeito Pepita; C_0 + C: Patamar; A_0: Alcance; $C_0/(C_0+C)$ %: Grau de Dependência Espacial.

Os parâmetros dos semivariogramas foram utilizados para estimar valores em locais não amostrados por meio da interpolação por krigagem para observar a distribuição espacial do

IAF na área estudada. Os mapas obtidos pela interpolação por krigagem (Figura 2) caracterizam a distribuição espacial dos valores de índice de área foliar para cada área estudada, permitindo identificar regiões onde se encontram os pontos de menores e maiores valores do IAF e, portanto, entender a distribuição espacial desses valores na área de floresta de transição e nos campos 'alto' e 'baixo'.

A floresta de transição apresentou uma estrutura espacial do IAF definida, pouco heterogênea, com ocorrência dos maiores valores do IAF no canto inferior direito do mapa. No centro do mapa são definidas pequenas manchas com valores altos e baixos do IAF; regiões com valores baixos identificados no mapa são decorrente de pequenas clareiras existentes no dossel vegetal. No campo alto a estrutura espacial foi mais definida, porem heterogênea, com valores de IAF mais altos na parte superior do mapa e pequenas manchas com valores baixos nas extremidades do mapa. O mapa do campo baixo apresenta uma estrutura espacial com pequenas manchas de valores altos e baixos do IAF, distribuídos de forma homogênea na área (Figura 2).

Para o campo baixo e floresta observa-se maior a incidência de manchas, indicativas de maior variabilidade dos dados; porém, a variabilidade entre os dados foram muito menores do que aquela apresentada no campo alto. Assim, o padrão local deve ser qualificado em cada ecossistema estudado.

4. CONCLUSÃO

A distribuição espacial dos valores de IAF na malha amostrada, representada nos mapas de isolinhas mostra que o campo baixo teve uma distribuição espacial com várias manchas de valores altos e baixos distribuídos na malha, enquanto que o campo alto teve uma distribuição com os valores altos concentrados na parte superior do mapa e valores baixos na parte inferior, já a floresta apresentou uma estrutura espacial mais definida, com os valores do IAF distribuídos de forma homogênea na malha amostrada.

Por outro lado, os semivariogramas permitiram também caracterizar a variabilidade espacial dos valores de IAF nas áreas amostradas, mostrando a importância da variabilidade e similaridade de cada ecossistema.

A geoestatística foi uma ferramenta eficaz para a compreensão da estrutura da variabilidade espacial do IAF, o que facilita a caracterização de padrões para cada ecossistema estudado.

5. AGRADECIMENTOS

À Universidade Federal do Amazonas (UFAM/IEAA) e a Fundação de Amparo à Pesquisa no Amazonas (FAPEAM) pelo apoio e fomento da pesquisa, respectivamente. Ao INPA e LBA pela disponibilidade dos equipamentos, dos sítios experimentais para pesquisa e financiamento.

6. REFERÊNCIAS

AMTHOR, J. S. Scaling CO_2-photosynthesis relationships from the leaf to the canopy. **Photosynthesis**, v. 39, p. 321-350, 1994. http://dx.doi.org/10.1007/BF00014590

ARAUJO, A. C.; LONGHI-WAGNER, H. M. Levantamento taxonômico de Cyperus L. 1. subg. Anosporum (Nees) Clarke (Cyperaceae-Cypereae) no Rio Grande do Sul, Brasil. **Acta Botanica Brasilica**, Feira de Santana, v. 10, n. 1, 1996. http://dx.doi.org/10.1590/S0102-33061996000100012

BAMBI, P. **Variação sazonal do índice da área foliar e sua contribuição na composição da serapilheira e ciclagem de nutrientes na floresta de transição no norte do Mato Grosso**. 2007. Dissertação (Mestrado em Física e Meio Ambiente) – Instituto de Ciências Extas e da Terra, Universidade Federal de Mato Grosso, Cuiabá, 2007.

BRÉDA, N. J. J. Ground-based measurements of leaf area index: a review of methods, instruments and current controversies. **Journal of Experimental Botany**, Oxford, v. 54, n. 392, p. 2043-2417, 2003. http://dx.doi.org/10.1093/jxb/erg263

BRAUN, E. H. G.; ANDRADE, R. J. R. Estudo agrogeológico dos campos Puciari-Humaitá - Estado do Amazonas e Território Federal de Rondônia. **Revista Brasileira de Geografia**, v. 21, p. 3-57, 1959.

CAMBARDELLA, C. A. et al. Field-scale variability of soil properties in Central Iowa Soil. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v. 58, n. 5, p. 1501-1511, 1994. http://dx.doi.org/10.2136/sssaj1994.03615995005800050033x

CARREIRE, M. B. F. **Estimativas de biomassa, do índice de área foliar e aplicação do sensoriamento remoto no monitoramento no estudo da cobertura vegetal em áreas de florestas ombrófila aberta e densa na Amazônia.** 2009. Tese (Doutorado) - INPA/UFAM, Manaus, 2009.

CORREIA, F. W. S. Impacto das modificações da cobertura vegetal no balanço de água na Amazônia: um estudo com modelo de circulação geral da atmosfera (MCGA). **Revista Brasileira de Meteorologia**, v. 21, n. 3a, p. 154, 2006.

CUTINI, A.; MATTEUCCI, G.; MUGNOZZZA, G. S. Estimation of leaf area index with the Li-Cor 2000 in deciduous forests. **Forest Ecology and Management**, Arezzo, v. 105, p. 55-65. 1998. http://dx.doi.org/10.1016/S0378-1127(97)00269-7

CHASON, J. W.; BALDOCCHI, D. D.; HUSTON, M. A comparison of direct and indirect methods for estimating forest canopy leaf area. **Agricultural and Forest Meteorology,** Amsterdam, v. 107, p. 107-128. 1991. http://dx.doi.org/10.1016/0168-1923(91)90081-Z

DAUGHTRY, C. S. T. Direct measurement of canopy structure. In: GOEL, N. S.; NORMAN, J. M. (Eds.) **Instrumentation for studying vegetation canopies for remote sensing in optical and thermal infrared regions**. London: Harwood, 1990. cap. 5, p. 45-60.

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA. **Sistema brasileiro de classificação de solos**. Rio de Janeiro, 1999. 412 p. (EMBRAPA SOLOS/ SPI).

FERRAZ, G. E. S.; SILVA, F. M.; CARVALHO, L. C. C.; ALVES, M. C.; FRANCO, B. C. Variabilidade espacial e temporal do fósforo, potássio e da produtividade de uma lavoura cafeeira. **Engenharia Agrícola**, v. 32, n. 1, p. 140-150, 2012. http://dx.doi.org/10.1590/S0100-69162012000100015

GAMMA DESIGN SOFTWARE. **Geoestatistic for the envorinmental sciences (version 7.0 for windows)**. Michigan, 2004. 1 CD.

GIAMBELLUCA, T. W.; SCHOLZ, F. G.; BUCCI, S. J.; MEINZER, F. C.; GOLDSTEIN, G.; HOFFMANN, W. A. et al. Evapotranspiration and energy balance of Brazilian savannas with contrasting tree density. **Agricultural and Forest Meteorology**, v. 149, p. 1365–1376, 2009. http://dx.doi.org/10.1016/j.agrformet.2009.03.006

GOLDEN SOFTWARE INC. **SURFER for Windows**: release 7.0: contouring and 3D surface mapping for scientist's engineers, user's guide. New York, 1999. 619p.

GOMES, F. P. **Curso de estatística experimental.** 12.ed. Piracicaba: Nobel, 1990. 467p.

GOMES, F. P.; GARCIA, C. H. **Estatística aplicada a experimentos agronômicos e florestais**. Piracicaba: FAEALQ, 2002. 305p.

GOTTSBERGER, G.; MORAWETZ, W. Floristic, structural and phytogeographical analysis of the savannas of Humaitá (Amazonas). **Flora**, v. 178, p. 41-71, 1986.

GRAÇA, P. M. L. A. **Monitoramento e caracterização de áreas sub à exploração florestal na Amazônia por técnicas de detecção de mudanças.** 2004. Tese (Doutorado em Sensoriamento Remoto) – Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, São José dos Campos, 2004.

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA. **Diagnóstico Ambiental da Amazônia Legal**. Rio de Janeiro, 1997. 1 CD-ROM.

ISAAKS, E. H.; SRIVASTAVA, R. M. **An introduction to applied geoestatistics**. New York: Oxiford University Press, 1989. 561p.

JENNINGS, S. B.; BROWN, N. D.; SHEIL, D. Assessing forest canopies and understory illumination: Canopy closure, canopy cover and other measures. **Forestry**, v. 72, p. 59-73, 1999. http://dx.dio.org/10.1093/forestry/72.1.59

KORHONEN, L.; KORHONEN, K. T.; RAUTIAINEN, M.; STENBERG, P. Estimation of forest canopy cover: a comparison of field measurement techniques. **Silva Fennica,** v. 40, n. 4, p. 577–588, 2006.

KRIGE, D. G. A statistical approach to some basic mine valuation problems on the Witwatersrand. **Johanesburg Chemistry Metallurgy Mining Society South Africa**, v. 52, p. 151-163, 1951.

LIMA, J. S. S. et al. Estudo da viabilidade de métodos geoestatístico na mensuração da variabilidade espacial da dureza da madeira de Paraju (Manilkara sp.). **Revista Árvore**, v. 30, n. 4, p. 651-657, 2006. http://dx.doi.org/10.1590/S0100-67622006000400019

LUIZÃO F. J.; LUIZÃO, R. C. C.; PROCTOR, J. Soil acidity and nutrient deficiency in central Amazonian heath forest soils. **Plant Ecology**, v. 192, n. 2, p. 209–224, 2007. http://dx.doi.org/10.1007/s11258-007-9317-6

MAGNUSSON, W. E.; LIMA, A. P.; LUIZÃO, R. et al. RAPELD: a modification of the Gentry method for biodiversity surveys in long-term ecological research sites. **Biota Neotropica**, v. 5, n. 2, 2005. http://dx.doi.org/10.1590/S1676-06032005000300002

MONTENEGRO, A. A. A.; MONTENEGRO, S. M. G. L. Variabilidade espacial de classes de textura, salinidade e condutividade hidráulica de solos em planície aluvial. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 10, n. 1, p. 30–37, 2006. http://dx.doi.org/10.1590/S1415-43662006000100005

MARTINS, G. C. et al. Campos nativos e matas adjacentes da região de Humaitá (AM): atributos diferenciais dos solos. **Ciência e Agrotecnologia**, Lavras, v. 30, n. 2, Apr. 2006. http://dx.doi.org/10.1590/S1413-70542006000200005

MCBRATNEY, A. B.; WEBSTER, R. How many observations are needed for regional estimation of soil properties. **Soil Science**, v. 135, p. 177-183, 1983.

MCWILLIAM, A.-L. C.; ROBERTS, J. M.; CABRAL, O. M. R.; LEITAO, M. V. B. R.; COSTA, A. C. L.; MAITELLI, G. T. et al. Leaf area index and above-ground biomass of terra firme rain forest and adjacent clearings in Amazonia. **Functional Ecology**, v. 7, p.310- 317, 1993. http://www.jstor.org/stable/2390210

PRANCE, G. T. Notes on the vegetation of Amazonia iii. The terminology of Amazonian forest types subject to inundation. **Brittonia**, v. 31, n. 1, p. 26–38, 1979.

SOARES-FILHO, B. S.; NEPSTAD, L. M. et al. Modelling conservation in the Amazon basin. **Nature**, v. 440, n. 7083, p. 520–523, 2006. http://dx.doi.org/10.1038/nature04389

SOLBRIG, O. T. **The diversity of the savanna ecosystem.** In: SOLBRIG, O. T.; MEDINA, E.; SILVA, J. F. (eds.). **Biodiversity and savanna ecosystem processes**: a global perspective. Berlin: Springer-Verlag, 1996. p. 1-27.

VIEIRA, S. R. Geoestatística em estudos de variabilidade espacial do solo. In: NOVAIS, R. F.; ALVAREZ, V. H.; SCHAEFER, C. E. G. R. (Eds). **Tópicos em ciência do solo**. Viçosa: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2000. v. 1, p. 1–53.

VIEIRA, S. R.; NIELSEN, D. R.; BIGGAR, J. W.; TILLOTSON, P. M. The Scaling of semivariograms and the kriging estimation. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 21, p. 525-533, 1997. http://dx.doi.org/10.1590/S0100-06831997000400001

WATSON, D. J. Comparative physiological studies on growth of fields crops. I Variation in net assimilation rate and leaf area between species and varieties, and within and between years. **Annals of Botany**, London, v. 11, p. 41-76, 1947. http://www.jstor.org/stable/42907002

WEBSTER, R.; OLIVIER, M. A. **Statistical methods in soil and land resource survey**. Oxford: Oxford University Press, 1990. 316p.

WEISS, M.; BARET, F.; SMITH, G. J.; JONCKHEERE, I.; COPPIN, P. Review of methods for in situ leaf area index (LAI) determination Part II. Estimation of LAI, errors and sampling. Elservier Science Publishers. **Agricultural and Forest Meteorology**, v. 121, p. 37-53, 2003.

XAVIER, A. C.; SOARES, J. V.; ALMEIDA, A. C. Variação do índice de área foliar em clones de eucalipto ao longo de seu ciclo de crescimento. **Revista Árvore**, Viçosa, v. 26, n.4, p. 421-427, 2002. http://dx.doi.org/10.1590/S0100-67622002000400004

ZANCHI, F. B.; WATERLOO, M. J.; ROCHA, H. R.; AGUIAR, L. J. G.; RANDOW, C. Von; KRUIJT, B. et al. Estimativa do Índice de Área Foliar (IAF) e Biomassa em pastagem no estado de Rondônia, Brasil. **Acta Amazônica**, Manaus, v. 39, n. 2, p. 335-348, 2009. http://dx.doi.org/10.1590/S0044-59672009000200012

ZANCHI, F. B.; MEESTERS, A.; WATERLOO, M.; KRUIJT, B.; LUIZÃO, F. J.; DOLMAN, A. J. Soil CO_2 exchange in seven pristine Amazonian rain forest sites in relation to soil temperature. **Agricultural and Forest Meteorology**, v. 192-193, p. 96-107, 2014.

Ambiente & Água - An Interdisciplinary Journal of Applied Science
ISSN 1980-993X – doi:10.4136/1980-993X
www.ambi-agua.net
E-mail: ambi.agua@gmail.com

Avaliação de membranas para o tratamento de água proveniente do processo de extração de petróleo

doi: 10.4136/ambi-agua.1578

Received: 18 Dec. 2014; Accepted: 05 Mar. 2015

Silvio Edegar Weschenfelder[1,2*]; Cristiano Piacsek Borges[3]; Juacyara Carbonelli Campos[2]

[1]Petróleo Brasileiro S.A. (Petrobras), Rio de Janeiro, RJ, Brasil
Centro de Pesquisas
[2]Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ), Rio de Janeiro, RJ, Brasil
Departamento de Processos Inorgânicos - Escola de Química
[3]Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ), Rio de Janeiro, RJ, Brasil
Programa de Engenharia Química - COPPE
[*]Autor correspondente: e-mail: silvioweschenfelder@petrobras.com.br, cristiano@peq.coppe.ufrj.br, juacyara@eq.ufrj.br

RESUMO

Grandes quantidades de água são geradas durante o processo de extração de petróleo. A reinjeção deste efluente é frequentemente a opção mais adequada por considerações ambientais. Para esta finalidade a água produzida deve apresentar características que evitem o tamponamento das rochas do reservatório, ou seja, teores de sólidos suspensos e óleos e graxas devem ser inferiores a 5 mg L^{-1}. O objetivo deste trabalho foi avaliar o desempenho de membranas para o tratamento de água produzida por meio de ensaios de longa duração com efluente real, levando-se em conta a evolução do fluxo de permeado e as características do efluente gerado. Os resultados indicam que mediante o emprego de membranas com tamanho de poros igual 0,1 μm é possível a obtenção de uma corrente de permeado com teores de sólidos inferiores a 1 mg L^{-1} e teores de óleos e graxas na faixa de 1 a 3 mg L^{-1}. Após 50 horas de permeação, os fluxos de permeado obtidos foram de 50 L h^{-1} m^{-2} para a membrana polimérica e 300 L h^{-1} m^{-2} para a membrana cerâmica. Com o processo de regeneração química foi possível o reestabelecimento de 95% da permeabilidade original da membrana cerâmica e 30% da permeabilidade da membrana polimérica. Considerando-se a qualidade do permeado, a eficiência de regeneração da membrana e o fluxo obtido, é possível apontar o processo de separação por membranas cerâmicas como uma tecnologia alternativa para o tratamento da água produzida, com a vantagem de ser um processo compacto e robusto.

Palavras-chave: regeneração da membrana, reúso, testes de longa duração.

Evaluation of membranes for the treatment of oilfield-produced water

ABSTRACT

Large quantities of water are generated during oil extraction. Reinjection of this effluent is frequently the most suitable option for environmental considerations. For this purpose, the water produced must have characteristics that will prevent the plugging of the reservoir rocks, i.e., suspended solids and oil and grease content must be lower than 5 mg L^{-1}. This work

evaluated the performance of membranes for water treatment, based upon long-term experiments with real effluent, evaluating the permeate flux over time and the effluent characteristics. The results indicated that it is possible to obtain a permeate flux with suspended solids content with less than 1 mg L^{-1} oil and a grease concentration in the range of 1 to 3 mg L^{-1} using membranes with a pore size of 0,1 μm. After 50 hours of permeation, the permeate fluxes obtained with the polymeric and ceramic membranes were equal to 50 and 300 L h^{-1} m^{-2}, respectively. With a chemical regeneration procedure, it was possible to recover 95% of the ceramic membrane's original permeability and 30% of the polymeric membrane's permeability. Considering the permeate quality, the regeneration efficiency of the membrane and the fluxes achieved, it is possible to point out the use of ceramic membranes as a potential technology for treating oilfield-produced water, and it has the advantage of being a compact and robust process.

Keywords: long-term trials, membrane regeneration, reuse.

1. INTRODUÇÃO

Ao longo da vida produtiva de um campo de petróleo ocorre a produção simultânea de gás, óleo e água (Haghshenas e Nasr-El-Din, 2014). A água gerada, comumente denominada de água produzida, é considerada o maior resíduo obtido durante o processo de extração de petróleo e gás (Reynolds, 2003).

Este efluente contém uma mistura complexa de compostos orgânicos e inorgânicos, dissolvidos ou em suspensão, que necessitam ser parcialmente removidos antes do descarte ou reuso com a finalidade de recuperação secundária de petróleo (Judd et al., 2014). O volume e as características desta corrente podem sofrer grande variação em função do campo produtor e do tempo decorrido do início de produção do reservatório.

A opção de descartar ou reutilizar a água produzida depende do tipo de instalação produtora de petróleo, disponibilidade de água, instalações de tratamento e dos requisitos de qualidade da água para injeção no reservatório.

As características do efluente a ser descartado em plataformas marítimas devem obedecer aos parâmetros estabelecidos na resolução CONAMA 393/2007. De acordo com a norma, apenas os compostos orgânicos suspensos, contabilizados como óleos e graxas, necessitam ser removidos e não devem exceder o limite médio mensal de 29 mg L^{-1}. Por outro lado, quando a finalidade é o reuso (reinjeção), torna-se necessária a remoção simultânea de sólidos suspensos e óleos e graxas. Para reservatórios mais restritivos, ambos os parâmetros devem ser inferiores a 5 mg.L^{-1} (Judd et al., 2014; Robinson et al., 2013). Esta limitação é decorrente da possibilidade destes contaminantes promoverem o entupimento das zonas de produção do reservatório e também por diminuírem eficiência de injeção de água.

A corrente de entrada da planta de tratamento de água possui um TOG na faixa de 0,02 a 0,2% e é comumente tratada por hidrociclones e flotadores. Estes equipamentos, no entanto, são incapazes de remover partículas suspensas com dimensões inferiores a 5.0 μm, assim como raramente atingir a qualidade da água para reinjeção em termos de TSS e TOG para reservatórios mais restritivos. Nestas condições as concentrações de ambos os parâmetros devem ser inferiores a 5 mg L^{-1}.

A filtração por membranas tem sido apontada com uma tecnologia alternativa mais eficiente para o tratamento de efluentes oleosos, como por exemplo, a água produzida (Zhang et al., 2013; Alzahrani et al., 2014; Ashaghi et al., 2007; Li e Lee, 2009; Silahi e Leiknes, 2001; Igunnu e Chen, 2012).

Alguns estudos relacionados ao tratamento de água produzida por membranas já foram reportados na literatura, porém empregando-se efluentes preparados sinteticamente. Diversos

parâmetros foram avaliados nestes estudos, como por exemplo: tipos de materiais e tamanhos de poros da membrana (na faixa de 0,05 µm a 0,5 µm), pressão através da membrana (na faixa de 0,45 a 4,0 bar) e velocidade de escoamento cruzado (na faixa de 0,2 a 4,5 m s^{-1}). Srijaroonrat et al. (1999) observou que tamanhos de poros equivalente a 0,1 µm resultam em maiores fluxos no estado estacionário, em comparação com membranas com tamanhos de poros de 0,05 e 0,5 µm. Qaisrani et al. (2011) indicaram que os parâmetros velocidade de escoamento e pressão através da membrana (PAM) influenciam significativamente a incrustação orgânica (*fouling*) das membranas, resultando em alterações no desempenho do processo de filtração.

O cisalhamento promovido pelo escoamento cruzado é conhecido por ser eficaz para o controle do *fouling*, por reduzir a espessura da camada limite, e, consequentemente, a deposição de partículas sobre a superfície da membrana. Zhong et al. (2003) verificaram que o emprego de PAM acima de 2,0 bar, para membranas contendo poros de 0,2 µm, afeta fortemente a qualidade de permeado. Este fato foi atribuído à aceleração do transporte de gotículas de óleo para a superfície da membrana, maximizando a deposição e aumentando o teor de óleo na corrente de permeado. Sob estas condições, as gotículas podem deformar e passar através dos poros da membrana. Membranas de diferentes materiais também já foram avaliadas em função da capacidade para separação de óleo e fluxo. Os resultados demostraram praticamente a mesma eficiência na rejeição de óleo, porém fluxos diferenciados. Zhong et al. (2003) e Srijaroonrat et al. (1999) relatam fluxos superiores ao empregar membranas de óxido de zircônio para o tratamento de efluentes oleosos.

O objetivo principal deste estudo foi avaliar o comportamento do processo de filtração por membranas cerâmicas de óxido de zircônio e membranas poliméricas de poliamida através de experimentos de longa duração para o tratamento de água produzida real. Esta avaliação, realizada por meio da observação da evolução de fluxo de permeado com o tempo e rejeição de sólidos suspensos e óleos e graxas, fornece novas informações para a indústria de petróleo e gás, gerando dados importantes para o dimensionamento de plantas em grande escala. O processo de regeneração, por ser considerado de grande relevância, também fez parte do estudo.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1. Água Produzida

Para a realização dos experimentos foi empregada uma corrente de água produzida obtida em uma unidade terrestre de produção de petróleo. Este efluente possui as seguintes características físico-químicas: pH=6,6, condutividade=100 mS cm^{-1}, TSS=60 mg L^{-1}, TOG=25 mg L^{-1}, $[Fe^{2+}]$=6,3 mg L^{-1} , $[SO_4^{2-}]$=99,4 mg L^{-1}, $[Na^{+}]$=38150 mg L^{-1}, $[Cl^{-}]$=58800 mg L^{-1}, $[Mg^{2+}]$=1020 mg L^{-1}, $[Ca^{2+}]$=1940 mg L^{-1}, $[Sr^{2+}]$=48,8 mg L^{-1}, $[Ba^{2+}]$=2,0 mg L^{-1}. Estas análises foram realizadas de acordo com os métodos padrões para análise de águas e efluentes (Eaton e Franson, 2005).

2.2. Características da membrana

Foram empregadas membranas poliméricas de fibra oca e membranas multitubulares cerâmicas para a realização da avaliação. A Tabela 1 apresenta as propriedades destas membranas.

2.3. Unidades de filtração

2.3.1. Unidade de filtração para avaliação de membranas poliméricas

A unidade de filtração para avaliação de membranas poliméricas possui capacidade para tratar até 8 m^3 h^{-1} de água produzida. O sistema construído em aço carbono pode suportar

pressões de operação de 4 bar e temperaturas de até 40°C. Nesta unidade a alimentação é realizada por meio de uma bomba centrífuga. A PAM é ajustada através de válvulas instaladas nas linhas de permeado e concentrado. Os módulos de filtração foram dispostos em paralelo e em série.

Tabela 1. Propriedades das membranas poliméricas e cerâmicas.

Características	Membrana polimérica	Membrana cerâmica
Diâmetro do canal	0,5 mm	3,5 mm
Superfície	75 m^2	0,381 m^2
Tamanho de poro	0,1 µm	0,1 µm
Número de canais	1395	19
Permeabilidade à água (25°C)	100 L h^{-1} m^{-2} bar^{-1}	1200 L h^{-1} m^{-2} bar^{-1}
Camada ativa	Poliamida	ZrO_2
Camada Intermediária	---	TiO_2
Suporte	---	TiO_2/Al_2O_3

2.3.2. Unidade de filtração para avaliação de membrana cerâmica

O sistema de permeação contendo membranas cerâmicas tem capacidade para processar 0,5 m^3 h^{-1} de efluente A unidade construída em aço inoxidável (AISI-316) pode suportar pressões de operação de 8 bar e temperaturas de até 80°C. A alimentação da água produzida é realizada através de uma bomba centrífuga e a temperatura de alimentação é controlada por um permutador de calor instalado no tanque de alimentação. O ajuste da PAM é realizado por meio das válvulas V-3 e V-4. A PAM é determinada através da diferença entre a pressão média dada por P-1 e PI-3 e a pressão obtida pela PI-2. A vazão de recirculação é medida por um medidor de vazão.

Uma representação esquemática e uma ilustração das unidades de filtração contendo membranas poliméricas e membranas cerâmicas são apresentadas na Figura 1a e Figura 1b, respectivamente.

2.4. Procedimento Experimental

Os sistemas de permeação foram alimentados continuamente com vazões de 8 m^3 h^{-1} para a unidade contendo membranas poliméricas e 0,5 m^3 h^{-1} para a unidade contendo membranas cerâmicas. A recuperação global, determinada pela fração da corrente de permeado obtida em relação à alimentação, foi mantida em patamares na faixa de 70 a 80% em ambos os sistemas. A PAM permaneceu constante e igual a 2,0 bar. Para as membranas cerâmicas foi adotado um sistema de recirculação capaz de promover uma velocidade de escoamento na superfície da membrana equivalente a 3 m s^{-1}.

O processo de regeneração da membrana polimérica foi realizado por meio da recirculação de detergente contendo dodecil sulfonato de sódio na concentração de 1%, durante 1h, conforme recomendado pelo fornecedor PAM Membranas. Já o protocolo de limpeza química para as membranas cerâmicas, conforme recomendação do fornecedor Likuid Nanotek, envolveu as seguintes etapas: recirculação de uma solução alcalina contendo KOH (100 mg L^{-1}) e NaOCl (12 mg L^{-1}) durante 30 minutos e recirculação de solução ácida contendo ácido cítrico (100 mg L^{-1}) também durante 30 minutos.

A eficiência do processo de regeneração foi verificada através de ensaios de permeabilidade hidráulica da membrana. Para tal determinação, registrou-se o fluxo de permeado com água destilada, a 25°C, em diferentes PAM: 1.0, 2.0 e 3.0 bar. A

permeabilidade hidráulica foi considerada como sendo o coeficiente angular obtido através da correlação linear do fluxo de permeado em função da PAM.

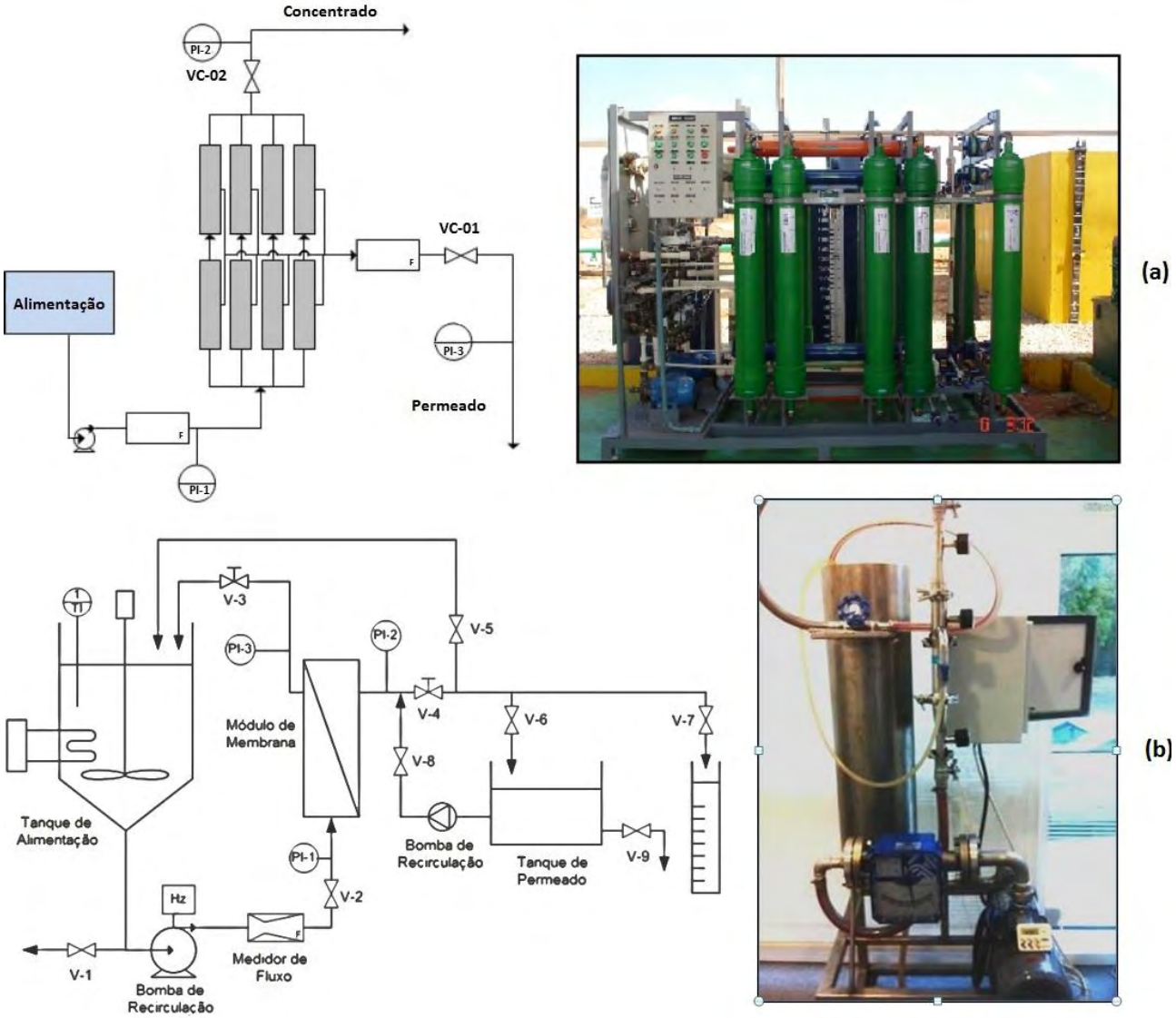


Figura 1. Sistema de permeação para membranas poliméricas (a) e para membranas cerâmicas (b).

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os principais parâmetros físico-químicos que necessitam ter seus teores reduzidos, visando o reuso (reinjeção) da água produzida, são os sólidos suspensos e os óleos e graxas. Para evitar problemas na injeção de água no reservatório, os valores de TSS e TOG da corrente de permeado devem ser inferiores a 5 mg L^{-1} Os resultados indicaram que este requisito de qualidade pode ser atendido satisfatoriamente. O TOG se manteve na faixa de 1 a 3 mg L^{-1} enquanto que o TSS não pode ser detectado em função do limite detecção do método (superior a 1mg L^{-1}). Os demais parâmetros, citados na seção 2.1 não sofreram variação em função do processo de permeação.

Na Figura 2 é possível observar uma amostra do efluente bruto (à esquerda) e do permeado obtido com o processo de filtração (à direita). Para ambas as membranas, polimérica e cerâmica, o aspecto visual da corrente de permeado foi semelhante.

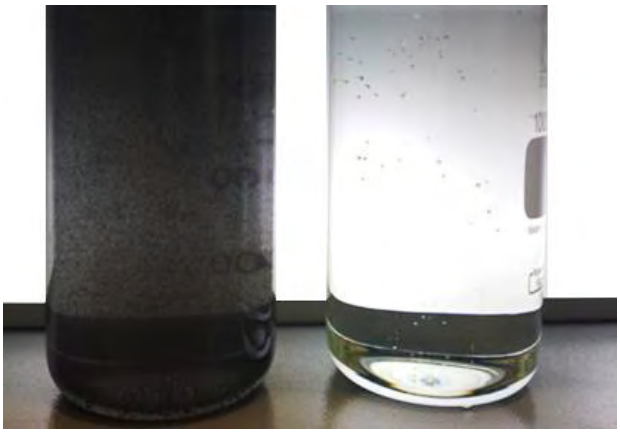


Figura 2. Imagem da amostra do efluente bruto e da corrente de permeado obtido após a filtração com membranas cerâmicas e poliméricas.

O desempenho do processo de filtração também foi avaliado mediante a observação da evolução do fluxo de permeado em função do tempo de operação para PAM constante e igual a 2,0 bar e T=25°C. Na Figura 3 são apresentados os resultados do fluxo de permeado em função do tempo de operação para a membrana cerâmica (Figura 3a) e para a membrana polimérica (Figura 3b).

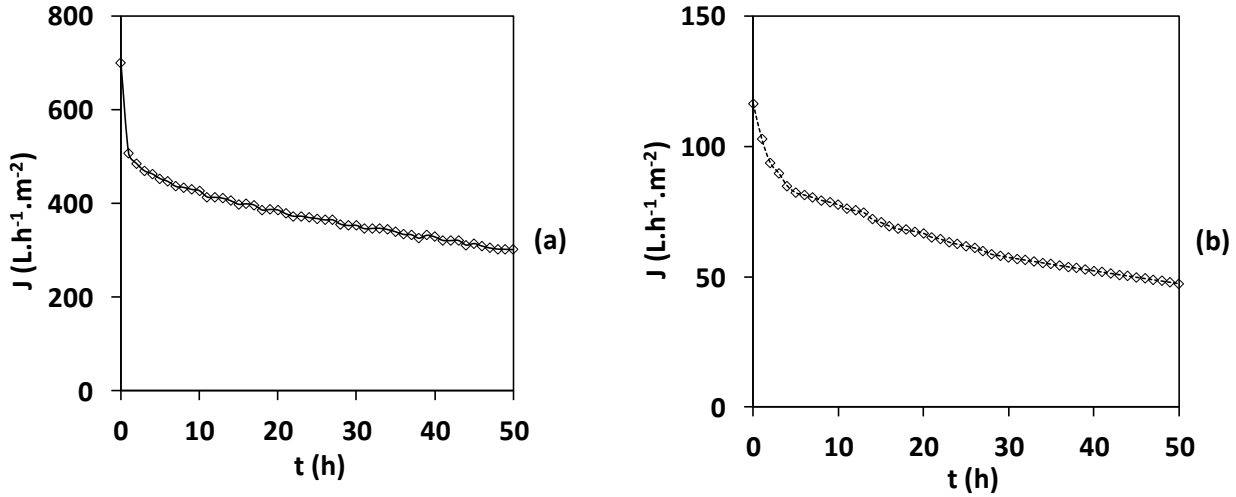


Figura 3. Fluxo de permeado em função do tempo de operação para a membrana cerâmica (a) e membrana polimérica (b). PAM=2,0 bar e T=25°C.

Conforme pode ser observado na Figura 3, um declínio inicial no fluxo de permeado foi observado, assim como era esperado. Este fenômeno pode ser atribuído à rejeição ao óleo por parte da membrana, promovendo o aumento da incrustação e, consequentemente, a elevação da resistência à permeação. Após aproximadamente 5 horas, para ambas as membranas, foi possível observar a aproximação do estado estacionário, verificado pelo fato do fluxo iniciar um processo de estabilização com o tempo.

O fluxo resultante na membrana polimérica foi reduzido em aproximadamente 60%, atingindo níveis na ordem de 50 L h^{-1} m^{-2}, após 50 horas de permeação. No caso da membrana cerâmica o fluxo ainda apresentava valores bastante elevados, na ordem de 300 L h^{-1} m^{-2}. Estes resultados são significativamente superiores aos apresentados na literatura e podem ser atribuídos ao elevado teor de sais presentes na água produzida (Mueller et. al., 1997; Schulz et al., 2004; Ebrahimi et al., 2009; 2010; Yang et al., 2011). É possível inferir que, neste caso, diferentemente dos estudos prévios com efluente sintéticos sem a presença de sais, que uma

alta concentração iônica diminui a espessura da dupla camada elétrica em torno das gotículas de óleo emulsionadas, diminuindo a barreira eletrostática a coalescência, produzindo gotas maiores que, consequentemente, conduzem a uma menor resistência à permeação (Zhang et al., 2013).

Cabe ressaltar que os resultados foram obtidos a partir de duas unidades de filtração com dimensões e configurações bastante diferentes. Porém, considerando a possibilidade de escalonamento, apresentada por este tipo de tecnologia, e também devido ao fato do teste ter sido conduzido em condições controladas de operação, é possível afirmar que as comparações realizadas neste estudo são satisfatórias.

Em função do desempenho satisfatório do processo de separação por membranas cerâmicas, testes complementares foram realizados apenas com este tipo de membrana. Neste sentido optou-se por avaliar o efeito da retrolavagem como alternativa à redução da polarização de incrustação seguindo os mesmo parâmetros operacionais adotados anteriormente (PAM=2,0 bar e T=25°C). Após a estabilização do fluxo de permeado com o tempo, foi iniciado o processo de retrolavagem a cada 30 minutos, invertendo-se o sentido do fluxo (na linha de permeado), aplicando-se uma pressão de 2,0 bar.

Como pode ser observado na Figura 4, este processo teve um efeito positivo sobre o desempenho da filtração da membrana, acarretando em um incremento de aproximadamente 35% no fluxo de permeado. Deste modo pode-se concluir que a opção por utilizar esta estratégia de redução de incrustação orgânica permite a obtenção de maiores fluxos, resultando na diminuição de área de filtração requerida e, por conseguinte, na redução do espaço ocupado pela unidade de filtração (Blanpain-Avet et al., 2009; Silahi e Leiknes, 2009).

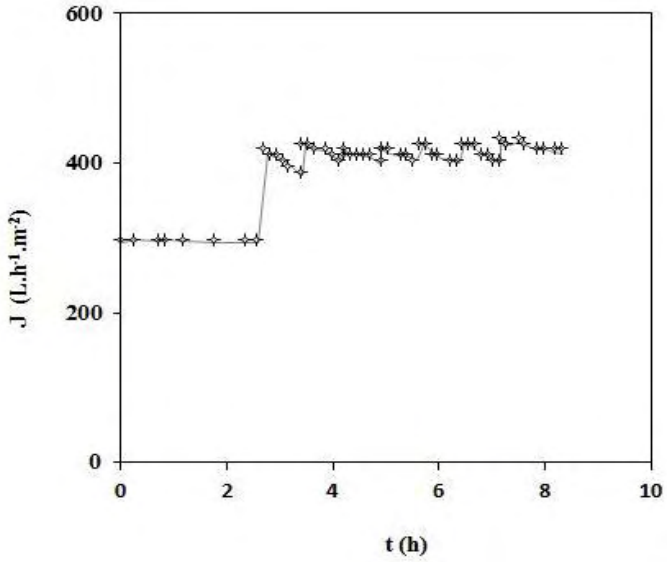


Figura 4. Efeito da retrolavagem sobre o fluxo de permeado em função do tempo de filtração. T=25°C, PAM=2,0 bar (filtração) e PAM=-2,0 bar (retrolavagem).

Conforme mencionado anteriormente, a etapa de regeneração da membrana é extremamente importante para a continuidade operacional do sistema de filtração, principalmente em se tratamento de efluentes oleosos, que costumam aderir às membranas com grande intensidade.

Para a regeneração da membrana cerâmica, por se tratar de uma membrana altamente resistente ao ataque químico, foi empregada a sequencia de limpeza com solução aquosa alcalina (KOH + NaOCl) seguida de limpeza com solução de ácido cítrico. O fluxo original

da membrana cerâmica foi de 640 L h^{-1} m^{-2} e após o processo de regeneração aproximadamente 95% da permeabilidade foi reestabelecida. Por outro lado, para a membrana polimérica foram empregados detergentes menos agressivos (solução aquosa de dodecil sulfonato de sódio), em função de sua elevada sensibilidade ao ataque químico. O fluxo original da membrana polimérica, que era de 120 L h^{-1} m^{-2}, foi apenas parcialmente recuperado, atingindo um valor equivalente a 30% do fluxo inicial.

4. CONCLUSÃO

Neste estudo foram avaliadas membranas poliméricas de poliamida no formado de fibra oca e membranas multitubulares cerâmicas de óxido de zircônio. Ambas as membranas foram capazes de produzir uma corrente de permeado com teor de óleos e graxas na faixa de 1 a 3 mg L^{-1} e sólidos suspensos inferior a 1 mg L^{-1}, atendendo desta forma os requisitos para reuso (reinjeção em reservatórios). O fluxo médio obtido após 50 horas de permeação, mediante aplicação de uma pressão através da membrana de 2,0 bar, foi de aproximadamente 300 L h^{-1} m^{-2} para a membrana cerâmicas e 50 L h^{-1} m^{-2} para a membrana polimérica. Com a utilização de retrolavagens a cada 30 minutos foi possível incrementar o fluxo da membrana cerâmica em 35%.

O fluxo inicial de permeado da membrana polimérica foi de 120 L h^{-1} m^{-2}. Após o processo de regeneração química apenas 30% deste valor foi reestabelecido. Este fato foi atribuído à adesão do óleo à membrana e também à sensibilidade da membrana ao ataque químico, inviabilizando o uso de produtos químicos mais agressivos. Para a membrana cerâmica, após o processo de regeneração, foi possível o reestabelecimento de aproximadamente 95% do fluxo original de permeado, que foi de 640 L h^{-1} m^{-2}.

Os resultados obtidos neste estudo indicam o grande potencial de aplicação do processo de separação por membranas cerâmicas para tratamento de água produzida, em função do elevado fluxo e da sua capacidade de regeneração.

5. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao Centro de Pesquisas da Petrobras pela disponibilização de suas instalações e pelo fornecimento de amostras para a realização dos experimentos.

6. REFERÊNCIAS

ALZAHRANI, S.; MOHAMMAD, A. W. Challenges and trends in membrane technology implementation for produced water treatment: a review. **Journal of Water Process Engineering,** v. 4, p. 107-133, 2014. http://dx.doi.org/10.1016/j.jwpe.2014.09.007

AMERICAN PUBLIC HEALTH WATER - APHA; WATER WORKS ASSOCIATION – WWA; WATER ENVIRONMENT FEDERATION - WEF. **Standard methods for the examination of water and wastewater.** Washington, 2005. 1200 p.

ASHAGHI, K. S.; EBRAHIMI, M.; CZERMAK, P. Ceramic ultra- and nanofiltration membranes for oilfield produced water treatment: a mini review**. The Open Environmental Journal**, v. 1, p. 1-8, 2007. http://dx.doi.org/10.2174/187423350701011053

BLANPAIN-AVET, P.; MIGDAL, J. F.; BÉNÉZECH, T. Chemical cleaning of a tubular ceramic microfiltration membrane fouled with a whey protein concentrate suspension-Characterization of hydraulic and chemical cleanliness. **Journal of Membrane Science**, v. 337, p. 153-174, 2009. http://dx.doi.org/10.1016/j.memsci.2009.03.033

EBRAHIMI, M.; ASHAGHI, K. S.; ENGEL, L.; WILLERSHAUSEN, D.; MUND, P.; CZERMAK, P. Characterization and application of different ceramic membranes for the oil-field produced water treatment. **Desalination**, v. 245, p. 533-540, 2009. http://dx.doi.org/10.1016/j.desal.2009.02.017

EBRAHIMI, M.; WILLERSHAUSEN, D.; ASHAGHI, K.S.; ENGEL, L.; PLACIDO, L.; MUND, P. et al. Investigations on the use of different ceramic membranes for efficient oil-field produced water treatment. **Desalination**, v. 250, p. 991-996, 2010. http://dx.doi.org/10.1016/j.desal.2009.09.088

HAGHSHENAS, A.; NASR-EL-DIN, H. A. Effect of dissolved solids on reuse of produced water at high temperature in hydraulic fracturing jobs**. Journal of Natural Gas Science and Engineering**, v. 21, p. 316-325, 2014. http://dx.doi.org/10.1016/ j.jngse.2014.08.013

IGUNNU, E. T.; CHEN, G. Z. Produced water treatment technologies. **International Journal of Low-Carbon Technology**, 2012. http://dx.doi.org/10.1093/ijlct/cts049

JUDD, S.; QIBLAWEY, H.; AL-MARRI, M.; CLARKIN, C.; WATSON, S.; AHMED, A. et al. The size and performance of offshore produced water oil-removal technologies for reinjection. **Separation and Purification Technology**, v. 134, p. 241-246, 2014. http://dx.doi.org/10.1016/j.seppur.2014.07.037

LI, L.; LEE, R. Purification of Produced water by Ceramic Membranes: Material Screening, Process Design and Economics. **Separation Science and Technology**, v. 44, p. 3455-3484, 2009. http://dx.doi.org/10.1080/01496390903253395

MUELLER, J.; CEN, Y.; DAVIS, R.H. Crossflow microfiltration of oily water. **Journal of Membrane Science**, v. 129, p. 221-235, 1997. http://dx.doi.org/10.1016/S0376-7388(96)00344-4

QAISRANI, T.; SAMHABER, W. Impact of gas bubbling and backflushing on fouling control and membrane cleaning. **Desalination**, v. 266, p. 154-161, 2011. http://dx.doi.org/10.1016/j.desal.2010.08.019

REYNOLDS, R. R. **Produced water and associated issues: a manual for the independent operator**. Norman: Oklahoma Geological Survey, 2003. 56 p. Open-file Report, v. 6.

ROBINSON, D. Oil and gas: treatment of produced waters for injection and reinjection. **Filtration + Separation**, v. 50, n. 4, p. 38-43, 2013. http://dx.doi.org/10.1016/S0015-1882(13)70168-X

SCHULZ, C. K.; NOBREGA, R.; BORGES, C. P. Tratamento de efluentes oleosos utilizando processo de separação por membranas. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA QUÍMICA, 14., 26-29 set. 2004, Curitiba. **Proceedings...** Curitiba:ABEQ, 2004. 1 CD-ROM.

SILAHI, S. H. D.; LEIKNES, T. High frequency back-pulsing for fouling development control in ceramic microfiltration for treatment of produced water. **Desalination and Water Treatment**, v. 28, p. 137-152, 2001. http://dx.doi.org/10.5004/dwt.2011.2482

SILAHI, S. H. D.; LEIKNES, T. Cleaning strategies in ceramic microfiltration membranes fouled by oil and particulate matter in produced water. **Desalination**, v. 236, p. 160-169, 2009. http://dx.doi.org/10.1016/j.desal.2007.10.063

SRIJAROONRAT, P.; JULIEN, E.; AURELLE, Y. Unstable secondary oil/water emulsion treatment using ultrafiltration: fouling control by back Fushing. **Journal of Membrane Science**, v. 159, p. 11-20, 1999. http://dx.doi.org/10.1016/S0376-7388(99)00044-7

YANG, Y.; CHEN, R.; XING, W. Integration of ceramic membrane microfiltration with powdered activated carbon for advanced treatment of oil-in-water emulsion. **Separation and Purification Technology**, v. 76, p; 373-377, 2011. http://dx.doi.org/10.1016/j.seppur.2010.11.008

ZHANG, H.; SHONG, Z.; XING, W. Application of ceramic membranes in the treatment of oilfield-produced water: effects of polyacrylamide and inorganic salts. **Desalination,** v. 309, p. 84-90, 2013. http://dx.doi.org/10.1016/j.desal.2012.09.012

ZHONG, J.; SUN, X.; WANG, C. Treatment of oily wastewater produced from refinery processes using flocculation and ceramic membrane filtration. **Separation and Purification Technology**, v. 32, p. 93-98, 2003. http://dx.doi.org/10.1016/S1383-5866(03)00067-4

Ambiente & Água - An Interdisciplinary Journal of Applied Science
ISSN 1980-993X – doi:10.4136/1980-993X
www.ambi-agua.net
E-mail: ambi.agua@gmail.com

Avaliação de desempenho ambiental de sistemas para fornecimento de água quente para uso doméstico

doi: 10.4136/ambi-agua.1364

Received: 10 Apr. 2014; Accepted: 12 Mar 2015

Luiz Alexandre Kulay[1*]; Rafael Selvaggio Viñas[2]; Ivanildo Hespanhol[3]

[1]Universidade de São Paulo(USP), São Paulo, SP, Brasil
Departamento de Engenharia Química (PQI)
[2]Fundação Espaço Eco *(*BASF), São Bernardo do Campo, SP, Brasil
[3]Universidade de São Paulo(USP), São Paulo, SP, Brasil
Departamento de Engenharia Hidráulica e Ambiental (PHA)
*Autor correspondente: e-mail: luiz.kulay@usp.br,
rafael.selv@gmail.com, ivanhes@usp.br

RESUMO

O perfil de consumo do cidadão brasileiro vem se alterando no sentido de buscar alternativas que reduzam despesas. Um dos focos principais dessa mudança de atitude são os dispêndios de eletricidade, em particular no que se refere a sistemas de aquecimento de água. Os fabricantes desses equipamentos agregam valor a seus produtos muito além do preço; uma via regularmente usada por tal estratégia é a valorização do desempenho ambiental. O presente estudo comparou em termos de desempenho ambiental, quatro modais de aquecimento de água para banho: elétrico, a gás, solar e híbrido, operados sob mesmas condições. A verificação foi realizada por meio da técnica de Avaliação de Ciclo de Vida, para categorias de impacto de mudanças climáticas, acidificação, eutrofização e depleções de recursos hídricos, fósseis e de metais. Os resultados indicaram que os sistemas elétrico e híbrido são menos agressivos ao ambiente em todos os impactos verificados, e que o sistema a gás detém o pior desempenho do conjunto. Por depender de eletricidade nas condições em que o estudo se desenvolveu, o aquecimento solar foi bastante penalizado.

Palavras-chave: consumo energético, aquecimento de água, ACV, impactos ambientais.

Environmental performance evaluation of hot water supplying systems for domestic use

ABSTRACT

The consumption profile of Brazilian citizens is changing as alternatives are sought to reduce costs. A major focus of this change of attitude involves expenditures for electricity, particularly in relation to water heating systems. The manufacturers of these devices add value to their products beyond price. A usual strategy is the enhancement of the environmental performance of the product. This study compared four water heating systems: electric, gas, solar and hybrid, using an environmental perspective. The systems were operated under similar conditions. The analysis was conducted by using the Life Cycle Assessment technique, for the impact categories of Climate Change, Acidification,

Eutrophication and Water, Metal and Fossil Resource depletion. The results indicated that the electric and hybrid systems are less harmful to the environment for all the impact categories under analysis. On the other hand, the gas system provided the worst performance of the group. The solar heating system was penalized due to its dependence on electricity to operate under the conditions in which the study was conducted.

Keywords: energy consumption, heating water, LCA, environmental impacts.

1. INTRODUÇÃO

O perfil de consumo do cidadão brasileiro vem se alterando de maneira significante no curso desta década. Uma pesquisa divulgada pela Confederação Nacional da Indústria (CNI) em 2012 revela que os brasileiros aumentaram suas despesas com saúde, cuidados pessoais e educação, e reduziram custos com viagens e *hobbies*. Cerca de 40% da população têm acesso a internet, 27% contratam plano de saúde privado, e 55% dos entrevistados preferem fazer compras à vista a parcelar a dívida. A renda média familiar aumentos durante os 12 meses que precederam a pesquisa, entre 2011 e 2012, e mais 60% do público amostrado pretende reduzir gastos domésticos por acreditar que a situação econômica do país não é estável (CNI, 2012).

Dentre as despesas ditas como mais incidentes sobre o orçamento familiar, os desembolsos com energia elétrica aparecem com destaque. Um levantamento publicado pela Empresa de Pesquisas Energéticas (EPE) em 2012 revela que o congelador de alimentos é o equipamento que mais consome eletricidade em um domicílio brasileiro, respondendo por 25,1% dessa classe de despesas (Brasil, 2012b). Dados do Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE) de 2011 indicam, porém, que apenas 16,4% das famílias dispõe do utensilio (IBGE, 2012). Os sistemas de aquecimento de água, segundo colocado em custos de eletricidade com 23,7% das despesas, têm perfil de consumo distinto. O estudo coordenado pela EPE apontou que mais de 70% das moradias brasileiras com acesso à eletricidade utilizam chuveiro ou ducha com resistência elétrica para este fim. O sistema consome em média 484 kWh ano^{-1} para cada unidade instalada, gerando uma despesa que pode variar entre R$110,79 e R$ 207,14 dependendo da localidade. Assim, o consumidor passou a se interessar por opções mais econômicas que o chuveiro, ainda que os custos de aquisição e instalação mostrem-se superiores aos dele (Brasil, 2012b).

Ciente desta demanda os fabricantes de eletrodomésticos disponibilizam no mercado tecnologias alternativas de aquecimento de água, como os sistemas a gás , à energia solar, ou os híbridos, que conjugam duas fontes de calor. Ainda que a variável econômica seja quesito mandatório para aquisição dos sistemas, a concorrência entre as empresas do setor impõe que outros atributos lhes sejam também agregados. Uma prática usual nesse campo consiste em valorizar o desempenho ambiental da tecnologia, associando-a ao uso de energias limpas como a solar, ou a combustíveis que produzam menos poluição atmosférica, como no caso do gás natural. Nem sempre, tais estratégias se fundamentam de maneira adequada.

O presente estudo busca contribuir para o tema, ao avaliar o desempenho ambiental da disponibilização de água quente para banho desde quatro tecnologias de aquecimento: solar; a gás; com resistência elétrica; e híbrida: uma composição entre solar e à resistência. Selecionou-se a cidade de São Paulo como cenário para realização do estudo pelo fato desta ter consumido em 2012 exatos 29,3 TWh de eletricidade, 6,5% da demanda do país, e dos quais 41,3% sustentaram o uso residencial (São Paulo, 2012).

Uma análise dessa natureza será efetiva para o propósito a que se destina, apenas caso seja realizada a partir de uma perspectiva sistêmica, em que se avaliem não apenas os efeitos sobre o meio ambiente associados à atividade em si de fornecimento de água quente para banho, mas também, ações à montante e à jusante de sua cadeia produtiva que suportem o

atendimento da função. Para que tal condição fosse satisfeita decidiu-se fazer uso da técnica de Avaliação de Ciclo de Vida (ACV) na referida avaliação.

1.1. Breve descrição dos sistemas de aquecimento de água para banho

A seguir é realizado um breve relato dos princípios de funcionamento de cada um dos sistemas em análise, somando vantagens e desvantagens das mesmas tecnologias.

- Chuveiro elétrico*:* aparelho instalado em uma das terminações de rede de água, que é dotado de pequenos orifícios para dispersão deste fluído. O chuveiro é composto de dois resistores espiralados de potências diferentes, confeccionados em metais que se aquecem rapidamente, e de um diafragma de borracha. A água circula pelo chuveiro e pressiona o diafragma, que por sua vez aproxima os contatos da resistência aos contatos energizados, situados no cabeçote do aparelho. Ao passar pelos terminais do resistor que estão a elevada temperatura, a água se aquece. A potência nominal dos chuveiros disponíveis no mercado varia entre 4400W e 7600W com tendência de aumento. A escolha do chuveiro elétrico como meio de aquecimento de água na maior parte dos domicílios brasileiros se deve, em primeira instância ao seu baixo custo inicial que varia de R$ 19,90 a R$ 499,00 e as facilidades de instalação e operação (CIRRA, 2010; Brasil, 2012b).
- Aquecimento à energia solar: sistema composto de coletores solares e reservatório. Nos coletores a radiação solar de faixa de comprimento de onda infravermelho entre $4000 < \lambda$ (nm) < 50000, é captada nos horários de insolação. Nessas condições, a energia solar é convertida em energia térmica e transferida para água. O reservatório que a contém consiste de cilindro metálico isolado do meio externo. A caixa d'agua alimenta o reservatório sempre que necessário para mantê-lo cheio constantemente. Durante longos períodos sem insolação, ou mesmo, quando esta se faz insuficiente, emprega-se um aquecedor auxiliar operado via energia elétrica para adequar a temperatura da água à condição definida pelo usuário para o banho. Esta energia auxiliar é proporcionada por resistência localizada no interior do tanque de armazenamento de água quente. Um sistema de aquecimento solar tem custo inicial da ordem de R$ 4.000,00. Sua vida útil alcança 15 anos, mas para isso requer-se manutenção constante. A procura por esta modalidade tem crescido em virtude da economia mensal de energia que proporciona, e do fato de fazer uso de energia limpa (CIRRA, 2010).
- Aquecimento a gás: utiliza-se um aquecedor instantâneo a partir do qual a água elava sua temperatura, por condução, à medida que circula no interior de uma serpentina fabricada em cobre. A serpentina está em contato indireto com uma chama viva mantida pela queima de gás natural. Além do aquecedor, o sistema compõe-se de trocador de calor constituído pelo conduto em que ocorre a liberação dos gases da combustão. Nessa tecnologia de aquecimento o controle de calor se dá por meio de termostato. Os sistemas a gás propiciam água quente com pressão satisfatória, e tem menores taxas de desperdício que as unidades de aquecimento solar. Além disso, a tecnologia traz custos mensais inferiores aos do sistema elétrico. O desembolso inicial a ser efetuado para sua aquisição e instalação é, no entanto, expressivo, podendo variar entre R$ 950,00 e R$ 2.000,00 (Brasil, 2012b).
- Sistema híbrido: associa os coletores solares e reservatórios do aquecedor solar com um chuveiro elétrico. As placas coletoras são responsáveis pela absorção da radiação solar; em períodos de pouca insolação a temperatura da água definida para o banho será alcançada com o acionamento da resistência elétrica do chuveiro gerando dessa forma um consumo de energia inferior ao do sistema elétrico. Outra vantagem do sistema híbrido reside no custo inicial, inferior a R$ 900,00. No entanto, a adoção desse sistema predispõe a existência de um chuveiro elétrico em cada ponto de consumo (CIRRA, 2010; Brasil, 2012b).

1.2. Avaliação de Ciclo de Vida: fundamentos teóricos

Para Sugawara (2012) a Avaliação do Ciclo de Vida (ACV) pode ser entendida como uma técnica quantitativa de determinação dos impactos ambientais associados ao ciclo de vida do atendimento de certa função, por parte de um produto, processo ou serviço. Esse mesmo autor conceitua ciclo de vida como o conjunto de interações antrópicas a ser constituído para que o propósito supramencionado seja alcançado.

O fato de se constituir em técnica de diagnóstico abre diversas perspectivas em termos de usos e aplicações para a ACV. Dentre estas, devem merecer especial destaque: a comparação de desempenho entre produtos que exerçam a mesma função; emissão de rótulos ou selos; o projeto de novos produtos e processos, ou aperfeiçoamento daqueles já existentes; definição de Políticas Públicas; e suporte a ações de comunicação (Hansen, 2013).

Em termos de método a abordagem proposta na norma ABNT NBR ISO 14040 (ABNT, 2009a) para condução de estudos de ACV é bem aceita pela comunidade científica dedicada ao estudo e desenvolvimento do tema. Um estudo conduzido segundo aquele enfoque compreende por etapas: Definição de Objetivo e Escopo; Análise de Inventário (ICV); Avaliação de Impactos (AICV); e Interpretação.

- A Definição de Objetivo e Escopo trata de estabelecer as bases conceituais do estudo. Assim são ali estabelecidos aspectos orientativos como: os propósitos da ACV em si; os fins para os quais será empregada; e, ao público-alvo a que se destina (Hansen, 2013).

Na Definição de Escopo trata de fixar elementos estruturais do exercício da técnica. Dentre estes se destacam: a função para a qual o produto, processo, ou serviço terá seu desempenho testado via ACV, a Unidade Funcional, ou seja, a quantidade de função a ser atendida pelo bem em análise; e a delimitação do chamado Sistema de Produto, que consiste da colocação de fronteiras que separem a porção do espaço sobre a qual será aplicada a ACV do ambiente externo, e de outros sistemas antrópicos. A lista de requisitos se completa com: estabelecimento de premissas que pautem a coleta de dados, de forma que o modelo derivado desta ação seja consistente com realidade que pretende espelhar; prescrição de requisitos quanto à origem e representatividade estatística dos dados; formulação de critérios de alocação; e seleção do método mais adequado para avaliação de impactos (Sugawara, 2012).

- A Análise de Inventário (ICV) quantifica correntes de entrada, recursos naturais, ou bens de produção, materiais e energéticas, e saída (rejeitos), também de matéria e energia, que são dispostos no ambiente associadas ao sistema para o qual a ACV está sendo aplicada. Essa quantificação ocorre quanto ao Fluxo de Referência, ou seja, à quantidade de produto, processo, ou serviço necessário ao atendimento da Unidade Funcional (Sugawara, 2012).

- A etapa de Avaliação de Impacto (AICV) trata de magnificar impactos proporcionados pelo sistema ao ambiente e ao ser humano no curso do exercício da função em análise. Para tanto as correntes que montam o inventário são totalizadas em termos das contribuições que imputam às categorias de impacto ambiental selecionadas também na Definição de Escopo.

São exemplos de categorias de impacto: Mudanças Climáticas, Eutrofização, Acidificação, Estresses toxicológicos sobre saúde humana e ecossistemas, e Depleção de recursos (Hansen, 2013).

- A Interpretação é a última das etapas de um estudo de ACV. Por seu intermédio é possível avaliar o rigor com que a técnica foi aplicada via confrontação entre si e com documentos normativos, de elementos estruturais de etapas executivas da ACV (ABNT, 2009b).

1.3. ACV de sistemas de aquecimento de água

O levantamento de referências junto à literatura acadêmico-científico que trata do tema em análise revelou que nos últimos anos foram realizadas pesquisas dentro de espectro

bastante variado, ainda que sempre dentro do tema central, sistemas de aquecimento de água envolvendo ACV. Buyle et al. (2013) efetuaram uma revisão da aplicação da técnica de ACV para a indústria da construção civil. Os autores concluíram que a fase de uso pode responder por até 90% das cargas ambientais geradas em um edifício convencional dada a existência de sistemas que proporcionem conforto térmico em seu interior. Chow e Ji (2012) examinaram via ACV, o desempenho de diferentes sistemas híbridos solar-elétrico para aquecimento doméstico de água em Hong-Kong. Os resultados mostraram que o modelo do tipo casca-tubo é superior ao homólogo de perfil canal-retangular.

Sumper et al. (2011) usaram ACV em aquecimentos solares com módulos de silício policristalinos (PV) e potência de 200kW para avaliar emissão de gases de efeito estufa (GEE). Determinou-se ainda neste caso a taxa de retorno de energia da unidade, que foi comparada depois com as de duas outras tecnologias: de módulos mono-cristalino, e filme fino. A taxa de retorno do sistema PV em análise foi estimada em 4,4 anos e seu desempenho em termos de emissões de GEE mostrou-se melhor que os dos homólogos. Hazami et al. (2013) compararam sistemas domésticos de aquecimento de água para a Tunísia em termos ambientais e econômico. Tais desenvolvimentos mostraram que o aquecimento solar foi superior a seus congêneres a gás e elétrico, tanto em termos ambientais impondo reduções significantes de emissão de gás carbônico, como de custos de operação.

Kattan e Ruble (2012) também confrontaram em termos ambientais e econômicos quatro sistemas de aquecimento de água para a realidade do Líbano. O boiler elétrico mostrou-se mais poluente e custoso do que as outras opções em análise: diesel, gás liquefeito de petróleo, e biomassa. O estudo constata que o subsídio dado ao diesel constitui-se em barreira à implantação de energias renováveis neste setor. Os desempenhos técnico e ambiental de um aquecedor solar de uso doméstico na cidade de Tessalonica, Grécia foram examinados por Koroneos e Nanaki (2012) usando a ACV. Foram observadas contribuições pouco significantes para as categorias de AICV avaliadas: Efeito Estufa, Acidificação, Eutrofização, Formação de foto-oxidantes, e descarte no ambiente de Metais Pesados e de compostos carcinogênicos.

2. MATERIAL E MÉTODO

2.1. Modelagem dos sistemas de aquecimento de água

A Figura 1 descreve de maneira simplificada do processo de aquecimento de água para banho para cada tecnologia em análise. Destacam-se no esquema ações de potabilização da água, fontes de fornecimento de energia, e transportes relativos a cada sistema. Quando analisada sob um enfoque cartesiano e pragmático a ação de tomar banho quente compreende atividades de: fornecimento de água em condições adequadas a este uso; seu aquecimento; a desinfecção proporcionada pelo banho; e o tratamento dos despejos líquidos dele decorrentes até limites suficientes para que sua absorção pelo corpo coletor lhe cause mínimas alterações.

Os sistemas avaliados aplicam diferentes tecnologias, materiais de construção, componentes, e formas de operação, para providenciar o aquecimento da água. Assim, a definição de uma base comum de comparação entre eles requereu a fixação prévia de parâmetros de desempenho técnico relativos à função em análise. São eles: Fonte de calor usada em cada sistema; Configuração, modelo, e especificidades da tecnologia de aquecimento; Eficiência de aquecimento (condicionada à transferência de calor a partir da fonte); vida útil do sistema; temperaturas da água, inicial, e a ser mantida pelos sistemas de aquecimento; número de banhos (neste caso, tomou-se por critério que o banho ocorreria após longo período de inatividade do sistema com o propósito de eliminar a influência de eventos sucessivos sobre o processo de aquecimento); tempo de duração do banho; consumo de água (que compreendeu as parcelas despendidas no banho em si; e descartada por conta do aquecimento da água desde a temperatura inicial, até aquela em que o banho ocorre).

2.2. Avaliação do Ciclo e Vida do fornecimento de água para banho

Este estudo foi realizado em consonância com o arcabouço conceitual estabelecido nas normas ABNT NBR ISO 14040 e 14044 (ABNT, 2009a; 2009b). Quanto a "Definição de Objetivos" a iniciativa consistiu em comparar o desempenho ambiental de sistemas de fornecimento de água quente para banho. Os resultados desta ação trazem elementos para o aprimoramento ambiental das referidas tecnologias junto a seus fabricantes, e suportam o processo de tomada de decisão realizado pelo consumidor para sua aquisição.

Quanto à "Definição de Escopo", foram estabelecidos os seguintes requisitos:

Definição de Função, Unidade Funcional e Fluxo de Referência do Produto:

- A função definida para a análise foi: "fornecer água quente em volume suficiente para um banho a ser realizado após longo período de inatividade do sistema de aquecimento".
- Esta necessidade foi expressa em termos de Unidade Funcional (UF) como: "fornecer água a 45°C para um banho de tempo médio de duração de 8,1 minutos". A duração do banho de 8,1 minutos e as temperaturas médias inicial e pós calefação da água de 21,5°C e 45°C decorrem de ensaios efetuados pelo Centro Internacional de Referência em Reúso de Água (CIRRA) para a cidade de São Paulo (CIRRA, 2010).
- A determinação do Fluxo de Referência (FR) predispôs uma avaliação de características estruturais e operativas de cada sistema. Isso ocorreu porque os dispêndios de água e energia para o atendimento da UF variam por modal de aquecimento, sobretudo dada a premissa de longa inatividade entre funcionamentos.

Foram obtidos de fontes técnicas e manuais de operação cedidos por fabricantes de equipamentos (Lorenzetti, 2011a; 2011b), dados de potência, coeficientes de conversão e transferência de energia, e aspectos construtivos e dimensionais de cada arranjo. A estes se adicionaram valores de tempos de reposições sucessivas de peças para cada sistema: elétrico (cinco anos); solar (15 anos); gás (20 anos) e híbrido (15 anos) (CIRRA, 2010; Lorenzetti, 2011a; 2011b). Com este conjunto de parâmetros determinou-se os volumes de água, quantidade de energia, e taxa de utilização do sistema, correspondentes ao FR que seriam necessários em cada caso para atender à UF do estudo. A Tabela 1 traz indicados esses valores.

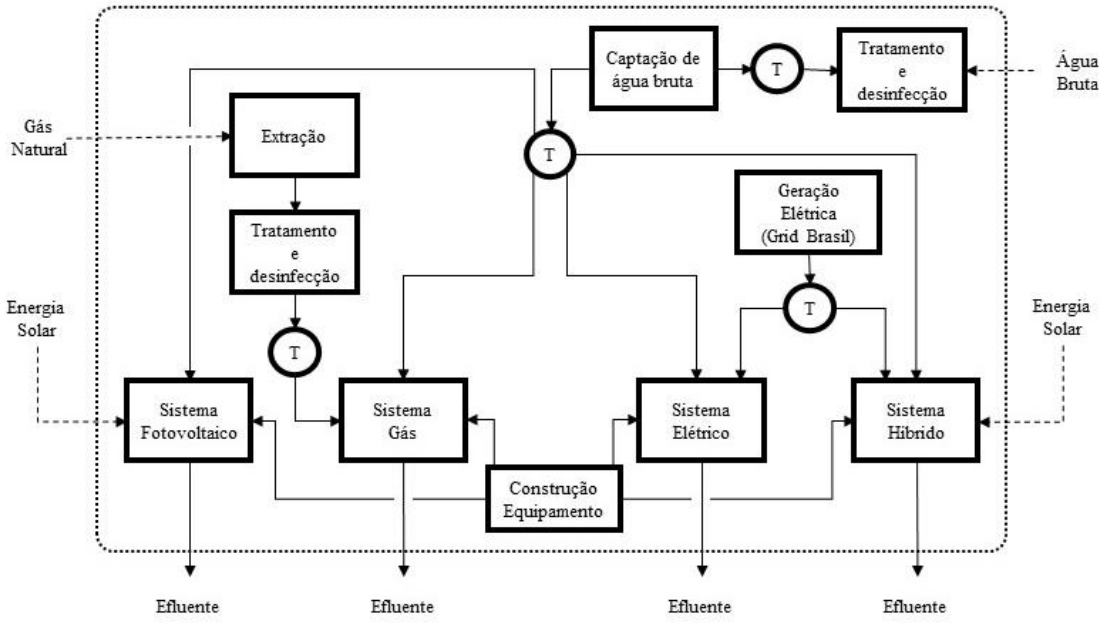


Figura 1. Esquema simplificado dos sistemas de produção de água aquecida para banho.

2.3. Sistema de Produto

O Sistema de Produto definido para o estudo consta na Figura 2. Os sistemas de aquecimento de água são indicados de maneira genérica na mesma ilustração.

Tabela 1. Consumos de água, energia e taxa de utilização dos Sistemas**.**

Parâmetro de desempenho/banho	Sistema por fonte de energia			
	Solar	Gás	Elétrico	Híbrido
Consumo de água (kg)	67,62	69,98	33,66	33,23
Consumo de energia elétrica (kWh)	0,60	-	0,59	0,45
Consumo de Gás (m^3)	-	6,73	-	-
Taxa de utilização do sistema (p)	1,83 E-04	1,37 E-04	5,48 E-04	1,83 E-04

Para efeito de desenvolvimento do estudo estes foram definidos como o conjunto composto pelo modal de aquecimento de água: solar, a gás, elétrico e híbrido, e a estrutura do chuveiro, a qual se admitiu comum às alternativas analisadas.

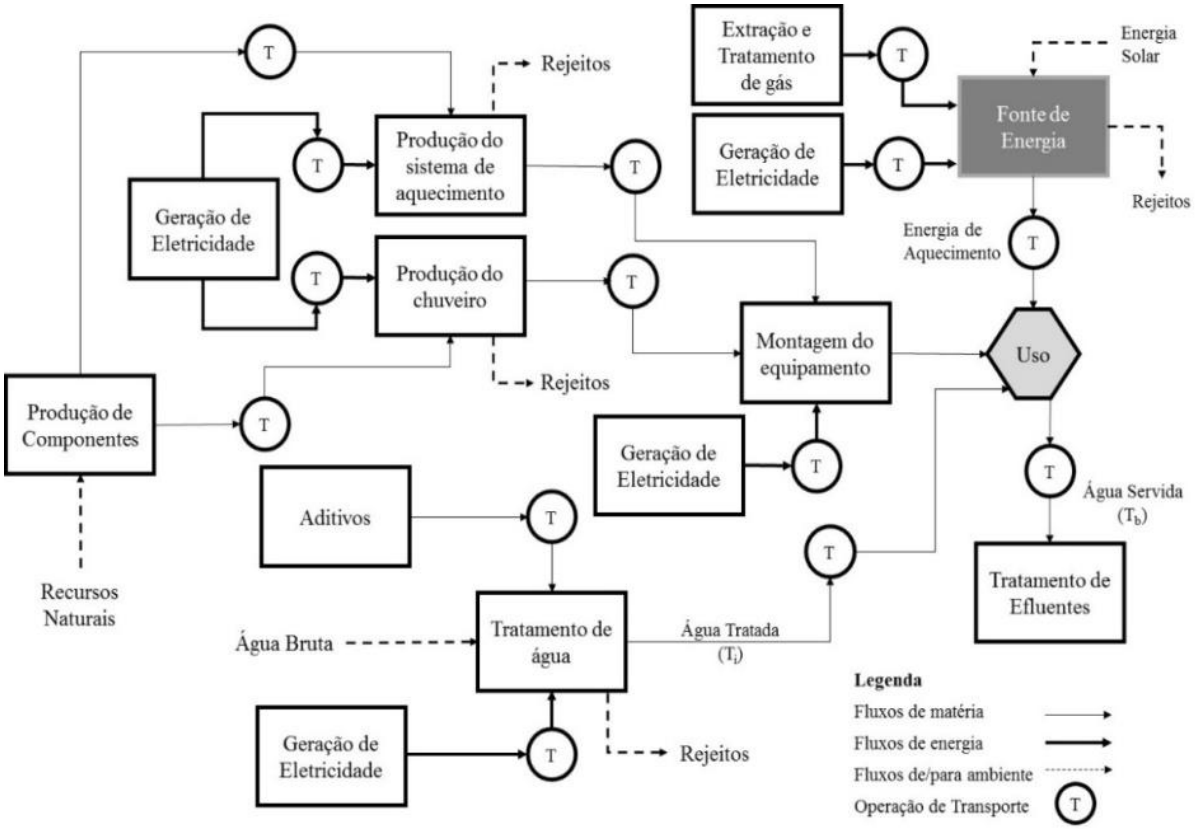


Figura 2. Sistema de Produto Sistemas de processo de fornecimento de água quente para banho.

A modelagem realizada para efeito de elaboração de Sistema de Produto de cada sistema de aquecimento tomou por premissas que estes seriam compostos da somatória dos materiais de construção que configuram cada qual de seus componentes. Cada unidade foi desmontada, seus materiais de construção agrupados por classes, e dentro destas, em subclasses tais como: Materiais Metálicos: aço carbono (aço C), aço inox, alumínio, cobre, latão e ligas metálicas (FeCrAl); Materiais Fibrosos: papel; Materiais Vítreos: vidro; Materiais Poliméricos e Resinosos: ABS (acrilonitrila butadieno estireno), acrílico, PS (poliestireno), PE (polietileno),

PVC (cloreto de polivinila), PP (polipropileno), e resina epóxi; e, Adesivos: borrachas. Estes foram então pesados para determinação da respectiva contribuição mássica.

As dificuldades de conseguir dados, que representassem de maneira satisfatória consumos e gerações decorrentes da montagem de cada sistema de aquecimento, fizeram com que essas mesmas fossem desconsideradas das modelagens. Essa lacuna proporcionou uma imprecisão cuja magnitude foi aferida por intermédio de análise de sensibilidade que mostraram que as ausências não trouxeram alterações significantes dos resultados do estudo.

Integram o Sistema de Produto recursos naturais: água bruta, gás natural, luz solar, e petróleo; insumos: aditivos para desinfecção e potabilização de água bruta e tratamento de efluentes, e; utilidades: água industrial e de consumo humano, e energia elétrica.

Os recursos antrópicos foram avaliados quanto desempenho ambiental desde suas origens, até as respectivas participações para que a função do estudo fosse cumprida. Ações de transporte por tubulação, e modais veiculares como caminhões e navios, e os combustíveis nelas empregados: gás natural e óleo diesel foram contemplados da mesma forma. Além disso, admitiu-se que os efluentes do banho tratados previamente ao lançamento no corpo coletor e assim, os consumos e descartes originados desta ação foram incluídos.

Critérios de Exclusão: a decisão quanto a excluir correntes de matéria e energia de cada modelo de Sistema de Produto seguiu diretrizes formuladas da norma ABNT NBR ISO 14044 (ABNT, 2009b). A primeira delas fez excluir fluxos de matéria ou energia de contribuição cumulativa fosse inferior a 1% do total das entradas, ou saídas, da etapa a que se relacionam. A segunda diretriz levou em conta o potencial de impacto das correntes eliminadas pela regra anterior. Quando os aportes mostraram-se relevantes, tais fluxos foram reintegrados ao ICV.

2.4. Procedimentos de Alocação

Não houve necessidade de aplicação de procedimentos de alocação em quaisquer dos Sistemas de Produto em estudo.

2.5. Tipos de Impactos e Método de AICV

Cosiderando os propósitos a que se destina a análise, bem como, particularidades dos sistemas em análise pela ACV decidiu-se adotar o modelo ReCiPe *midpoint* (H), versão 1.07 para efeito de AICV (Goedkoop et al., 2009). Neste âmbito foram selecionadas para o estudo categorias de impacto de: Mudanças Climáticas (CC); Acidificação Terrestre (AC); Eutrofização aquática (EUA); e as Depleções de Recursos Hídricos (WD); de Metais (MD); e de Recursos Fósseis (FD).

2.6. Qualidade dos Dados

Os requisitos quanto a Qualidade dos dados são descritos a seguir na forma de seus elementos constituintes. Quanto à "Cobertura temporal", os dados primários medidos diretamente junto aos processos e etapas em análise foram coletados ao longo do período 2009-2011. Os dados secundários de levantamento junto à literatura técnica, bancos de dados, ou procedência equivalente foram levantados para o período 2011-2012.

Quanto à "Cobertura geográfica*"* a produção dos sistemas de aquecimentos considerou como universo a RMSP para o caso das unidades elétrica, solar e híbrida. O mesmo ocorreu com a construção do chuveiro. Como o sistema a gás é manufaturado na cidade de Zhongshan, China, tratou-se de modelar aspectos produtivos a ele associados a partir daquela realidade. Definiu-se a cidade de São Paulo como local aplicação dos sistemas e assim, os tratamento e distribuição de água, fornecimento de eletricidade, e transportes foram também estabelecidos quanto à espacialidade. Por fim, incluíram-se ainda regiões de Gran Chaco e Sud Yungas (Bolívia) nas quais ocorre extração de parte do gás natural presente na matriz

energética do Brasil. A análise deste recurso natural compreendeu ainda os Municípios de Santos e Campos, localizados no Estado de São Paulo, e do Rio de Janeiro.

A "Cobertura tecnológica*"* das construções do chuveiro, e dos sistemas de aquecimento remete a equipamentos disponíveis no mercado consumidor. Exceção foi feita ao sistema híbrido, modelado pela composição dos sistemas elétrico e solar, desde valores médios de taxas de utilização.

2.7. Tipo e Fonte de dados

Quanto ao "tipo", usaram-se dados primários para quantificação da massa de materiais de construção de cada conjunto sistema de aquecimento-chuveiro, e dos transportes de cada sistema de produto. Já o processamento e a distribuição de água; geração e transporte de energias elétrica e térmica; extração e tratamento de gás natural; e tratamento de efluentes; foram modeladas a partir de dados secundários. Constituíram-se em "fontes de dados" para realização deste estudo:

- Relatório técnico elaborado por CIRRA (CIRRA, 2010) que avalia o consumo de insumos nos sistemas analisados por esta iniciativa;
- Manuais de uso dos equipamentos e sistemas (Lorenzetti, 2011a; 2011b); e
- Balanço Energético Nacional - BEN (Brasil, 2012a) e Energy Balance of non-OECD Countries (IEA, 2011), desde os quais coletaram-se dados da composição das matrizes energéticas do Brasil e da China.

Quando da impossibilidade de obtenção de valores típicos de consumos e gerações para os Sistemas de Produto, fez-se uso de bancos de dados internacionais de apoio a ACV. Nesses casos foram efetuadas exaustivas análises de sensibilidade até que os dados se incorporassem os modelos.

2.8. Premissas e Hipóteses

Os modelos de Sistemas de Produto consideraram premissas específicas para efeito de construção dos ICVs. As mais relevantes são descritas a seguir:

- Inclusão de consumos e descartes materiais e energéticos que pudessem ser validados por procedimentos quantitativos como balanços de matéria e energia;
- Desconsideração de embalagens e bens de capital afora os envolvidos na composição dos sistemas de aquecimentos em estudo, e utilização de mão-de-obra;
- Nos transporte realizados por modais veiculares foram contabilizadas somente emissões para a atmosfera decorrentes da queima de óleo diesel;
- No transporte de gás natural via tubulação foram admitidas emissões para o ar decorrentes de vazamentos e da queima do próprio recurso para seu deslocamento;
- Definiu-se que a eletricidade usada na extração e tratamento do gás natural que ocorrem na Bolívia seria produzida via ciclo combinado movido, por este combustível.

A caracterização da qualidade dos despejos líquidos do processo de lavagem foi adotada de maneira indistinta, na modelagem da etapa de tratamentos de efluentes para todos os Sistemas de Produto sob avaliação. A Tabela 2 mostra valores para os consumos de recursos e gerações de rejeito que mais influenciaram os resultados em termos de impactos ambientais para os sistemas analisados.

Tabela 2. Inventário de Ciclo de Vida dos sistemas de aquecimento em análise.

Correntes	Unidade	Solar	Gás	Elétrico	Híbrido
Entradas – Recursos Naturais					
Óleo Cru, subsolo	kg	7,37E-03	2,45E-02	3,69E-03	6,41E-03
Gás Natural, subsolo	m^3	2,40E-04	7,16E+00	1,19E-04	1,20E-04
Carvão Mineral, subsolo	kg	1,36E-02	6,16E-02	8,89E-03	1,11E-02
Minério de Ferro, subsolo	kg	3,03E-03	7,00E-02	1,02E-03	2,74E-03
Água, superficial	m^3	1,17E-01	1,21E-01	5,84E-02	5,78E-02
Saída – Emissões Atmosféricas					
CO_2, fóssil	kg	8,77E-02	1,32E+01	6,33E-02	7,02E-02
CO_2, uso do solo	kg	7,75E-04	5,04E-05	7,43E-04	5,83E-04
CH_4, fóssil	kg	1,35E-04	2,64E-03	7,25E-05	1,16E-04
CH_4, uso do solo	kg	1,13E-04	2,50E-05	9,98E-05	7,95E-05
SO_2	kg	2,89E-04	4,37E-04	1,66E-04	2,46E04
NO_x	kg	1,89E-04	1,23E-03	1,25E-04	1,55E-04
Saída – Perdas Hídricas					
Fosfatos (PO_4^{3-})	kg	2,10E-04	2,63E-04	9,44E-05	1,88E-04
Mn	kg	9,64E-05	6,74E-05	4,40E-05	8,66E-05
Ni^{2+} (íon)	kg	4,96E-06	2,89E-05	1,61E-06	4,55E-06

Estes resultados foram tratados com o propósito de refletir o desempenho ambiental dos sistemas de aquecimento de água, no exercício da função estabelecida para o estudo.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Tomando-se os dados da Análise de Inventário procedeu-se a Avaliação de Impactos de Ciclo de Vida (AICV) dos quatro arranjos analisados por meio da aplicação do método ReCiPe Midpoint (H). Os resultados desta ação aparecem descritos na Tabela 3.

A comparação dos perfis de impacto revela que o aquecimento de água efetuado por resistência elétrica tem desempenho ambiental superior ao demonstrado pelos homólogos em três de seis categorias avaliadas pelo estudo sempre se resguardando as condições em que a ACV foi conduzida.

Tal supremacia foi dividida com o sistema híbrido nos casos de Mudanças Climáticas (CC), e das depleções Hídrica (WD) e de Recursos Fósseis (FD). O sistema a gás expressou os piores desempenhos dentre as opções analisadas nos seis efeitos avaliados, sendo que em termos de WD, o arranjo foi seguido pelo aquecimento solar. Quanto às "Mudanças Climáticas" (CC) constata-se um fenômeno interessante, mas previsível. Para todos os sistemas analisados as contribuições mais significantes vinculam-se a produção de energia elétrica e térmica. No sistema a gás devem se destacar emissões de dióxido de carbono (CO_2) de 13,2 $kgCO_{2\ eq}$./FR, ou 98,4% do total decorrentes de queima do gás natural no aquecimento da água de banho. Destaque-se ainda que perdas de CO_2 e de metano (CH_4) associadas à

produção, ao transporte, e a vazamentos de gás natural montam 1,6% do total de contribuição do modal.

Tabela 3. Comparação de desempenho ambiental entre sistemas de aquecimento de água.

Categoria de Impacto	Unidade	Elétrico	Solar	Gás	Híbrido
Mudanças Climáticas (CC)	kg $CO_{2\ eq}$	7,09E-02	9,80E-02	1,35E+01	7,83E-01
Acidificação Terrestre (AC)	kg $SO_{2\ eq}$	2,69E-04	4,36E-04	1,64E-03	3,64E-04
Eutrofização aquática (EUA)	kg P_{eq}	3,14E-05	6,95E-05	8,90E-05	6,23E-05
Depleção de Recursos Hídricos (WD)	m^3	5,84E-02	1,17E-01	1,21E-01	5,78E-02
Depleção de Metais (MD)	kg Fe_{eq}	1,62E-02	4,40E-02	2,87E-01	4,04E-02
Depleção de Recursos Fósseis (FD)	kg óleo $_{eq}$	2,25E-02	3,24E-02	1,37E-01	2,63E-02

Para o modal elétrico as contribuições quanto a CC (0,07 $kgCO_{2eq}$/FR) remetem a emissões de CO_2 e CH_4 de origem fóssil, respectivamente 89,3% e 2,6% do total. As perdas de CO_2 estão diversificadas, com destaque para a queima de gás natural na geração de energia elétrica equivalente a 52,6% do total, modal cuja contribuição para a oferta interna de eletricidade do Brasil em 2011 foi de 4,4% (Brasil, 2012a). Ressaltam-se também os combustíveis, que em suas intervenções como gás natural e óleo combustível para geração de energia térmica, e diesel para transporte, somam 15%.

As emissões de CH_4 provem da purificação de gás natural em unidades produtoras no Brasil e na Bolívia, e vazamentos nas tubulações de transporte. A esta ação se atribui ainda parte dos lançamentos de CO_2 do sistema elétrico, em virtude do transporte do gás natural, e da queima de excedentes em flair. Dados divulgados pela Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) informam que vazamentos e queima de gás natural ocorridos em 2012 no estado do Rio de Janeiro, maior produtor nacional (10,3 MMm^3), responderam por 3,3% da extração no período. O Estado de São Paulo, outro produtor inscrito na cobertura geográfica do estudo (2,0 MMm^3) seguiu a mesma tendência. A ANP reporta que a taxa nacional de perda de gás natural em 2012 atingiu 1,44 MMm^3, ou seja, 5,6% do total processado no país (ANP, 2013).

Ainda quanto ao sistema de aquecimento elétrico devem ser destacadas emissões de CO_2 e CH_4 de ocupação do solo para conformação de reservatórios de usinas hidrelétricas. Essas gerações decorrem da decomposição microbiológica em condição aeróbia e anaeróbia, de cobertura vegetal. Ainda que o aporte monte 3,4% de contribuição do sistema elétrico para CC os resultados obtidos por este estudo a partir do consumo de energia elétrica (Tabela 1), e de emissões de CO_2 e CH_4 por uso do solo (Tabela 2) de 1,26 g/kWh e 0,17 g/kWh corroboram as estimativas de Silva et al. (2013) para as emissões dos mesmos gases na operação regular da Usina de Itaipu: 1,08 g/kWh e 0,13 g/kWh.

O aquecimento solar tem 89,5% dos impactos para CC associados a emissões de CO_2. As fontes geradoras dessa emissão mostraram-se tão variadas quanto as do sistema elétrico. Nesse caso, os aportes desde a queima de gás natural para geração de eletricidade perfazem 39,8% do total.

Já os lançamentos para o ar de CH_4 fóssil, e CH_4 de ocupação do solo, respectivamente 3,4% e 2,5%, são de procedências congêneres com as descritas para o sistema elétrico. Esses ônus se justificam pela influência da energia elétrica de 0,60 kWh/p, sobre o aquecimento solar para que este atenda a função definida para o estudo. Neste caso a taxa de emissões de CH_4 de uso do solo é de 0,19 g/kWh. O desempenho ambiental do sistema híbrido segue o

mesmo diapasão de seus predecessores com 89,6% de contribuição por CO_2 fóssil, além de 3,7% e 2,3% de CH_4 de procedência fóssil e de uso do solo (0,17 g/kWh). A influência da energia elétrica também é marcante aqui por conta do aporte de 0,45 kWh/p.

Quanto à Acidificação Terrestre (AC) o desempenho expresso pelo sistema a gás de 1,64 $gSO_{2eq.}$/FR baseia-se em emissões de óxidos de enxofre e nitrogênio (SO_x e NO_x) cujas contribuições valem 52,2% e 46,3%. No grupo dos sulfurados sobressaem-se perdas de dióxido de enxofre (SO_2) com participação global de 26,6% procedentes de combustão de carvão mineral (20,3%) que em 2010 suportou 79% do grid energético da China (IEA, 2011), dado que a Usina Hidrelétrica de Três Gargantas operava apenas em regime parcial; e, do uso de diesel em deslocamentos transoceânicos (17,6%) para traslado deste sistema até o Brasil. As emissões de NO_x provêm de processos de combustão completa e incompleta para geração de vapor em atividades industriais (7,2%); transportes rodoviários e transoceânicos (5,8%) e, no caso do dióxido de nitrogênio (NO_2), do aquecimento da água de banho (4,4%). Foi, porém na produção de resina epóxi que figuraram as principais emissões de NO_x com 62,9% do total para AC. Essa influência no desempenho do sistema a gás será discutida prontamente.

As contribuições dos sistemas de aquecimento elétrico, solar e híbrido para AC são discretas, expressas quanto a magnitude em décimos de milésimos. Uma análise detalhada da questão indicou haver correspondência entre emissões gasosas que contribuem para esta categoria de impacto e os consumos elétricos associados a cada sistema. Notou-se afinidade entre perfis de desempenho dos três sistemas, quanto às emissões de SO_2: 61,7% no sistema elétrico; 66,3% para o solar; e 67,4% no híbrido; de NO_x: 26%; 24,3%; e 23,8% e; de amônia (NH_3): 11,5%; 8,9%; e 8,3%. Em todos os casos, o SO_2 advém do enxofre presente no óleo combustível, cujo teor máximo permitido é 2,5%$_{ww}$ usado para geração elétrica no Brasil (Petrobras, 2013). Observe-se que a participação dos derivados de petróleo na oferta interna de energia elétrica por fonte em 2011 correspondeu a 2,6% (Brasil, 2012a).

Emissões de NO_x dos sistemas em análise vinculam-se outra vez à oferta interna de energia elétrica brasileira; além do óleo combustível figura nesse contexto a queima de biomassa, modal em franca expansão no país, cuja participação na oferta interna de eletricidade de 2011 remeteu a 6,6% (Brasil, 2012a). As perdas atmosféricas de NO_x procedem igualmente de ações de transporte. Emissões de NH_3 figuram nesta análise a partir de queima de biomassa, em virtude do uso de fertilizantes nitrogenados nesses cultivos. Em 2011, os derivados de cana responderam por 62,1% da biomassa usada para eletricidade (Brasil, 2012a). As exigências nutricionais de N para tal cultivo variam em função de diversos fatores; Rossato et al. (2005) apontam que para produtividades agrícolas entre 80-100 t ha^{-1} ou superiores a 100 t ha^{-1}, a adubação nitrogenada deve ser, respectivamente de 100 e 120 kg ha^{-1} para cana-planta, e 30 kg ha^{-1} + 30-60 kg ha^{-1} em cobertura para cana-soca. Os autores argumentam que, muito embora as perdas de N para o ar, água, e solo que derivam de intempéries e de atividades agrícolas sejam variáveis, estas tendem a ser mais intensas sob a forma de NH_3 no caso do Brasil, dada a predominância de caráter ácido em seus lato solos cultiváveis.

Perdas hídricas de fosfatos (PO_4^{3-}) foram absolutas em impacto registrados em termos de Eutrofização aquática (EUA), refletindo 97,5% do total estimado para o sistema a gás, e superando os 99% para as demais alternativas analisadas. Nesse quadro, ganha evidência o uso de adubos fosfatados na produção de biomassa para eletricidade. Rossato et al. (2005) comentam que a produtividade de cana-de-açúcar é mais sensível a N e K, do que a P. Porém, os autores advertem que na ausência de fósforo seus homólogos fertilizantes são pouco efetivos; assim, sugerem que em desempenhos agrícolas superiores a 100 t ha^{-1} se dosem 30 kgP_2O_5 ha^{-1}. Demattê (2004) constatou que a taxa de fixação de P ao solo no cultivo de cana é da ordem de 30% do total aplicado; destes, até 45% podem ser deslocados para

coleções hídricas superficiais ou subterrâneas por intempéries, ou de atividades relacionadas ao próprio cultivo.

Os impactos sob a forma de "Depleção de Recursos Hídricos" (WD) concentram-se em mais de 99%, no consumo de água para preparação do banho. Os valores de demanda hídrica por modal de aquecimento que constam da Tabela 1 justificam as supremacias dos sistemas elétrico e híbrido sobre as demais variantes. Desde os dados indicados no relatório de CIRRA nota-se que as razões de consumo de água entre os sistemas a gás e solar e o modal elétrico são $R_1 = 2{,}08$ e $R'_1 = 2{,}00$; e com o sistema híbrido, de $R_2 = 2{,}11$ e $R'_2 = 2{,}03$. Esses índices apontam que para disponibilizar água a 45^{o}C por 8,1 minutos nas condições em análise, os sistemas a gás e solar têm consumos hídricos superam em mais de 100% os dispêndios feitos pelas opções elétrica e híbrida. Além disso, uma apreciação dos valores da Tabela 1 mostra que para todos os sistemas em análise, os aquecimento e uso da água no banho totalizam algo mais que 57% do valor de WD aportado na Tabela 2. O restante desse desempenho se deve a perdas hídricas na atividade de distribuição que nas estatísticas da Associação Brasileira de Engenharia Sanitária (ABES) de 2011 alcançam 40% no caso do município de São Paulo (ABES, 2013), e tratamento, da ordem de 3,0%.

O desempenho quanto à "Depleção de Metais" (MD) de todos os modais de aquecimento se apoia em dois aspectos: tipo e quantidade de material metálico empregado na conformação da unidade. Assim, ainda que com uma taxa de utilização de apenas 1,37E-04p (Tabela 1), o sistema a gás teve aproveitamento inferior aos dos homólogos, por ser composto de: 3,45 kg aço C; 1,58 kg cobre (recoberto de estanho); 0,59 kg latão; 0,47 kg de aço Inox; e 0,24 kg alumínio. Neste caso os consumos de: Ferro (24,4%); Manganês (34,6%), metal cuja presença no aço C chega a 2,0% para a aplicação pretendida (ArcelorMittal, 2012); e Cromo (16,2%) que no aço C aporta até 0,40%, mas que no aço inox varia entre 16-30% no uso em questão (Gerdau, 2003) montam as contribuições mais expressivas. No outro extremo figura o sistema elétrico. Sua taxa de utilização de 5,48E-04p é a mais elevada entre as opções estudadas, mas há pequena quantidade de componentes metálicos: 56,3 g cobre, ou seja, 77,3% do impacto do sistema nesta categoria; e 9,40 g arames de ligas metálicas FeCrAl que corresponde a 10,9%. O aquecimento solar ocupou neste caso uma posição intermediária. Foram decisivos aqui os consumos de aço Inox (7,58 kg), alumínio (5,86 kg), e cobre (2,16 kg) cujos aportes remetem a 16,3%, 0,08%, e 62,6% do total de MD. Como o sistema híbrido foi modelado como a somatória das opções elétrica e solar esses precursores agiram sobre seu desempenho. Assim, provêm impactos para MD nesse modal, os consumos de cobre (61,7%), cromo (9,8%), e ferro (6,81%) e manganês (4,23%).

Em termos de "Depleção de Recursos Fósseis" (FD) os sistemas mostraram correlação com Mudanças Climáticas quanto às ações contribuintes. O destaque negativo voltou a ser o sistema a gás cujo desempenho alcançou 0,14 kg$óleo_{eq}$/FR. O resultado deveu-se em 44,5% ao consumo de gás natural, ao que se seguem depleções de petróleo e carvão mineral de 29,6% e 19,6%. Exatos 70,6% da extração de gás, e 62,8% da de petróleo destinaram-se à produção de resina epóxi para confecção da estrutura do sistema a gás, que ocorre a partir da reação de bisfenol A com epicloridrina em meio alcalino (Boustead, 1999). Do gás natural gera-se propeno (C_3H_6), insumo essencial para formar epicloridrina. A síntese do bisfenol A se dá via cumeno, um derivado de C_3H_6 e de benzeno (C_6H_6). As fontes usuais de C_6H_6 para produção de resina epóxi são exatamente gás natural e petróleo. Consumos restantes desses recursos destinam-se a geração de vapor de processo, dado que a produção de resina epóxi despende 140 MJ/kg produto (Boustead, 1999; Kočí e Loubal, 2012).

O desempenho do sistema a gás se completa com o aporte de carvão mineral: 19,6% usado integralmente na produção de ferro gusa, intermediário da produção de aço C. O carvão mineral é usado nessa transformação como fonte de matéria: coque, com consumo médio da 0,15 kg/kg gusa, e de energia em torno de 29 MJ/kg gusa (Energetics, Incorporated

e United States, 2000). Os sistemas elétrico, solar e híbrido seguem a mesma orientação, porém com consumo de gás natural mais elevados: 64,3%, 54,8% e 52,4% que se vinculam à produção de eletricidade. O mesmo ocorre com o carvão mineral: 17,2%, 18,2% e 18,4% que com seus derivados participou com 1,4% da oferta interna de energia elétrica do Brasil em 2011 (Brasil, 2012a). O uso de petróleo cru divide-se entre provimento de eletricidade para o grid, e produção de diesel para transporte.

4. CONCLUSÕES

A comparação dos quatro sistemas de aquecimento de água mostrou que, para as condições e premissas em que foi realizado o estudo, os modais elétrico e híbrido apresentam desempenho ambiental superior às das unidades solar e a gás. Essa dedução baseia-se em dois fatores. O primeiro deles consiste do fato de os consumos elétricos medidos pelo CIRRA serem próximos entre si. Ou seja, ao longo dos doze meses de ensaios os sistemas híbrido e de aquecimento solar mostraram-se dependentes de suplementação elétrica mais além do que se poderia supor. O segundo fator é um desdobramento deste quadro, uma vez que todas as categorias de impacto analisadas foram influenciadas pelo elenco de fontes que suporta a oferta de eletricidade para o país. Outro efeito determinante do quadro que instalou referiu-se a manufatura do sistema a gás ocorrer na China, país em que a matriz energética se sustenta ainda em combustíveis fósseis. Uma ação proativa nesse campo compreende, portanto, a internalização deste processamento.

O estudo foi realizado para condições específicas em termos de modelagem do uso dos sistemas e assim, essas discussões devem avançar. Porém, recomenda-se que a leitura dada pela ACV siga sendo considerada dada a efetividade dos diagnósticos que proporciona.

5. AGRADECIMENTOS

Este trabalho foi desenvolvido com suporte financeiro da ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA ELÉTRICA E ELETRÔNICA - ABINEE.

6. REFERÊNCIAS

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE ENGENHARIA SANITÁRIA - ABES. **Perdas em sistemas de abastecimento de água**: diagnóstico, potencial de ganhos com sua redução e propostas de medidas para o efetivo combate. Relatório Técnico. São Paulo, 2013. 45p.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - ABNT. **NBR ISO 14040**: gestão ambiental – avaliação do ciclo de vida - princípios e estrutura. Rio de Janeiro, 2009a. 21p.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - ABNT. **NBR ISO 14044**: gestão ambiental – avaliação do ciclo de vida – requisitos e orientações. 2009b. Rio de Janeiro, 2009b. 46p.

AGÊNCIA NACIONAL DE PETRÓLEO, GÁS E BIOCOMBUSTÍVEIS (Brasil). **Anuário estatístico brasileiro do petróleo, gás natural e biocombustíveis**. 2013. Brasília-DF, 2013. 76p.

ARCELORMITTAL BRASIL. **Guia do aço – aços longos**. Belo Horizonte, 2012. 132p. Disponível em: http://www.arcelor.com.br. Acesso em: 29 jan. 2014.

BOUSTEAD, I. **Eco-profiles for the european plastic industry**: liquid epoxy resins, 12. The Brussels: APME, 1999. Disponível em: http://lca.apme.org. Acesso em: 16 jan. 2014.

BRASIL. Ministério de Minas e Energia. **Balanço energético nacional – 2011.** Brasília-DF, 2012. 282p.

BRASIL. Ministério de Minas e Energia. Empresa de Pesquisas Energéticas - EPE. **Avaliação da eficiência energética para os próximos 10 anos (2012-2021)**. Nota Técnica DEA 16/12. Rio de Janeiro, 2012. p. 26. Disponível em: http://www.epe.gov.br. Acesso em: 5 jan. 2014.

BUYLE, M.; BRAET, J.; AUDENAERT, A. Life cycle assessment in the construction sector: a review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews,** v. 26, p. 379-388, 2013. http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2013.05.001

CHOW, T. T.; JI, J. Environmental life-cycle analysis of hybrid solar photovoltaic/thermal systems for use in Hong Kong. **International Journal of Photoenergy,** v. 2012, 2012. http://dx.doi.org/10.1155/2012/101968

CENTRO INTERNACIONAL DE REFERÊNCIA EM REÚSO DE ÁGUA - CIRRA. **Avaliação do consumo de insumos (água, energia elétrica e gás) em chuveiro elétrico, aquecedor a gás, chuveiro híbrido, aquecedor solar e boiler elétrico**. Relatório Técnico. São Paulo, 2010. 64p.

CONFEDERAÇÃO NACIONAL DA INDÚSTRIA - CNI. **Pesquisa CNI-IBOPE:** retrato da sociedade brasileira: hábitos de consumo e endividamento. Brasília-DF, 2012. 37p. Disponível em: http://www.ibope.com.br. Acesso em: 13 fev. 2014.

DEMATTÊ, J. Recuperação e manutenção da fertilidade dos solos. **Visão Agrícola**, v. 1, 2004. p. 48-59.

ENERGETICS, INCORPORATED; UNITED STATES. Department of Energy. **Energy and environmental profile of the US Iron & Steel Industry**. 2000. Disponível em: http://www.oit.doe.gov. Acesso em: 27 dez. 2013.

ERDAU S.A. Aços Finos Piratini. **Manual de aços.** Charqueada, 2003. 106p. Disponível em: ftp://ftp.demec.ufpr.br. Acesso em: 30 jan. 2014.

GOEDKOOP, M.; HEIJUNGS, R.; HUIJBREGTS, M.; SCHRYVER, A.; STRUIJS, J.; VAN ZELM, R. **ReCiPe**: a life cycle impact Assessment method which comprises harmonized category indicators at the Midpoint and the Endpoint Level. Report I: Characterization. 2009. Disponível em: http://www.lciarecipe.net. Acesso em: 13 fev. 2014.

HANSEN, A. P. **Análise do efeito em termos de desempenho ambiental da substituição de eteno de origem fóssil por equivalente renovável na produção de poliestireno** 2013. 269p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2013.

HAZAMI, M.; NAILI, N.; ATTAR, I.; FARHAT, A. Solar water heating systems feasibility for domestic requests in Tunisia: thermal potential and economic analysis. **Energy Conversion Management**, v. 76, p. 599-608, 2013. http://dx.doi.org/10.1016/j.enconman.2013.07.079

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA – IBGE. **PNAD – pesquisa nacional por amostra de domicílio 2001-2011**. 2012. Disponível em: http://seriesestatisticas.ibge.gov.br/. Acesso em: 5 jan. 2014.

INTERNATIONAL ENERGY AGENCY - IEA. **Energy Balance of Non-OECD countries**. Section II. 49. Paris, 2011.

KATTAN, P.; RUBLE, I. An economic assessment of four different boilers for residential heating in Lebanon. **Energy and Buildings**, v. 50, p. 282-289, 2012. http://dx.doi.org/10.1016/j.enbuild.2012.02.057

KOČÍ, V.; LOUBAL, T. LCA of liquid epoxy resin produced based on propylene and on glycerin. **Acta Environmentalica Universitatis Comenianae**, v. 20, n. 1, p. 62-67, 2012.

KORONEOS, C. J.; NANAKI, E. A. Life cycle environmental impact assessment of a solar water heater. **Journal of Cleaner Production**, v. 37, p. 154-161, 2012. http://dx.doi.org/10.1016/j.jclepro.2012.07.001

LORENZETTI. **Aquecedor de água a gás tipo instantâneo, Modelo L-8.** São Paulo, 2011a. 19p.

LORENZETTI. **Maxi ducha**: manual de instruções de instalação e garantia. São Paulo, 2011b. 3p.

PETROBRAS. Escola de Ciências e Tecnologias de Abastecimento. **Óleo combustível**: informações técnicas. 2013. Disponível em: http://www.petrobras.com.br. Acesso em: 04 fev. 2014.

ROSSATTO, R.; DIAS, F. L. F.; INTERNATIONAL PLANT NUTRITION INSTITUTE - INPI. **Encarte de Informações Agronômicas**, n. 110, p. 6-11, jun. 2005.

SÃO PAULO (Estado). Secretaria de Energia. **Anuário estatístico de energéticos por município no estado de São Paulo**. São Paulo, 2012. 126p. Disponível em: http://www.energia.sp.gov.br. Acesso em: 5 jan. 2014.

SILVA, G. A.; RIBEIRO, F. M.; KULAY, L. Hydropower life-cycle inventories: methodological considerations and results based on a Brazilian experience. In: **Life cycle assessment of renewable sources**, p. 241-267, 2013. http://dx.doi.org/10.1007/978-1-4471-5364-1_11

SUMPER, A.; ROBLEDO-GARCIA, M.; VILLAFAFILA-ROBLES, R.; BERGAS-JANE, J. ANDRES-PEIRO, J. Life-cycle assessment of a photovoltaic system in Catalonia (Spain). **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 15, n. 8, p. 3888-3896, 2011. http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2011.07.023

SUGAWARA, E. T. **Comparação dos desempenhos ambientais do B5 etílico de soja e do óleo diesel, por meio da Avaliação do Ciclo de Vida (ACV)**. 2012. 104p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2012.

Ambiente & Água - An Interdisciplinary Journal of Applied Science
ISSN 1980-993X – doi:10.4136/1980-993X
www.ambi-agua.net
E-mail: ambi.agua@gmail.com

Avaliação de métodos de baixo custo para medição de vazão em córregos

doi: 10.4136/ambi-agua.1293

Received: 29 Jan. 2014; Accepted: 16 Mar 2015

Luiz Henrique Maldonado[1*]; Edson Cezar Wendland[2]; Rodrigo de Melo Porto[2]

[1]Itaipu Binacional - Foz do Iguaçu, PR, Brasil
[2]Universidade de São Paulo (USP) - Campus de São Carlos - São Carlos, SP, Brasil
Escola de Engenharia de São Carlos (EESC)
[*]Autor correspondente: e-mail: lhmaldonado@hotmail.com,
ew@sc.usp.br, rodrigo@sc.usp.br

RESUMO

Com o aumento das taxas de poluição e sobre-explotação, a disponibilidade de água em muitas regiões do mundo tem diminuído. Nesse contexto, o gerenciamento quali-quantitativo dos recursos hídricos disponíveis torna-se de primordial importância. Assim, este trabalho objetiva avaliar a aplicabilidade de dois métodos de medição de vazão de baixo custo, porém com precisão adequada: método eletromagnético e método do bueiro. Os métodos foram aplicados em campo (bacia do Ribeirão da Onça), visando à identificação de suas vantagens e desvantagens, tendo como referência o método tradicional de medição de vazão (molinete). Comparando as vazões com medições convencionais, o medidor eletromagnético apresentou um desvio médio de -5%, porém possibilitou a medição de velocidades em condições de turbulência, ocasionadas pelas paredes laterais do canal. O método do bueiro apresentou desvios de vazão de 2,1%, porém apresentou limitações em situações de cheia. Os dois métodos de baixo custo apresentaram bons resultados referente à determinação da vazão, porém é fundamental o conhecimento de suas limitações operacionais.

Palavras-chaves: bueiro, fluviometria, hidrometria, medidor eletromagnético.

Evaluation of low-cost methods for discharge measurements in rivers

ABSTRACT

Increasing rates of pollution and over-exploitation have reduced the availability of water in many regions of the world. In this context, the qualitative and quantitative management of available water resources becomes paramount. Thus, this study evaluated the applicability of two low-cost discharge measurement methods that are adequately precise: the electromagnetic method and the culvert method. The methods were applied in the field (Ribeirão da Onça Basin) in order to assess their advantages and disadvantages with reference to the conventional method of discharge measurement. Compared with the traditional method, the electromagnetic method resulted in a deviation of -5%, but allowed velocity measurements in the turbulent conditions caused by the channel's side walls. The culvert method resulted in discharge deviations of 2.1%; however, it had limitations in high water situations. The two

low-cost methods showed good results in determining the rate of discharge, but it is crucial to understand their operational limitations.

Keywords: culvert, eletromagnetic flowmeter, fluviometry, hydrometry.

1. INTRODUÇÃO

A água doce é um recurso essencial no uso doméstico, industrial e agrícola. Como o consumo global de água dobra a cada 20 anos, mais de duas vezes a taxa de crescimento da população, e com o aumento das taxas de poluição e sobre-explotação, a disponibilidade de água em muitas regiões do mundo tem reduzido (Borghetti et al., 2004). Nesse contexto, a quantificação e o gerenciamento quali-quantitativo dos recursos hídricos disponíveis tornam-se de primordial importância.

A aquisição de dados fluviométricos depende de campanhas de campo, em geral custosas, e se os procedimentos não forem seguidos de modo correto e rigoroso, os resultados não terão a precisão adequada. Assim, ao longo do tempo, diversos métodos teóricos foram desenvolvidos para suprir a falta de dados básicos (e.g., vazão), como a regionalização de vazão (Tucci, 2001), vazões de referência como a $Q_{7,10}$ (vazão de 7 dias consecutivos em 10 anos) e Q_{90} (vazão com 90% de probabilidade de ocorrer) (Sarmento, 2007; Vestena et al., 2012), além de outros métodos para estimativa de vazão mínima com poucos dados (Silveira et al., 1998). As vazões de referência são utilizadas como o início de processos de gestão ambiental, com a aplicação de diversos modelos hidrológicos para previsão e simulação de possíveis lançamentos de poluentes (Fan et al., 2013). Estas vazões mínimas de referência também são utilizadas em outorgas para captação de água para abastecimento urbano, segundo Lei Federal nº 9.433/1997. Além disso, a quantificação da vazão em cursos d'água superficiais é uma informação importante para o gerenciamento de recursos hídricos subterrâneos (Wendland et al., 2007; Rabelo e Wendland, 2009).

Deste modo, torna-se cada vez mais importante o conhecimento do real valor de uma das mais básicas variáveis hidrológicas: a vazão. Os métodos de medição de vazão foram desenvolvidos, inicialmente, a partir do Renascimento, com medições de velocidades superficiais em rios realizadas por Leonardo da Vinci (1452-1519) com flutuadores. No século XVII, Mariotte, baseado nos conceitos anteriores (Lei da Continuidade de "Leonardo da Vinci" e da Hidrodinâmica de "Benedetto Castelli"), aperfeiçoou o funcionamento dos flutuadores nas medições de velocidade para quantificar um escoamento (vazão) (UNESCO et al., 1974).

Como a vazão não pode ser determinada de um modo direto em rios, é necessário estima-la por intermédio de variáveis possíveis de se medir, como largura e profundidade do canal e velocidade do fluido. O método mais tradicional para a estimativa de vazão é o molinete hidrométrico, equipamento que relaciona rotações do hélice do molinete com a velocidade de escoamento do fluido. Diversos outros métodos podem ser utilizados para estimar a vazão, como os mais modernos (Acoustic Doppler Current Profiler - ADCPs e eletromagnéticos), assim como os estruturais (vertedouros e calhas) e os tipos diversos (volumétricos, flutuador, traçador e radar) (WMO, 2010).

Cada método apresenta vantagens, desvantagens e incertezas. Os métodos baseados no produto das velocidades e áreas apresentam incertezas relativas ao número de velocidades medidas ao longo da profundidade (vertical) e ao longo da seção transversal (erros na ordem de 7,5%, no caso de medições de vazão em 5 verticais, a 1%, para 35 verticais), ao tempo de amostragem de cada velocidade (erros na ordem de 4%, no caso de medições de vazão para um tempo de amostragem de 0,5 min, a 2%, para 3 min), e ao tipo de instrumento utilizado (ISO, 2007).

Dentre todos os métodos para determinação da vazão em escoamento, alguns são pouco usuais devido a motivos como: desconhecimento técnico, custo de implantação, tempo para aplicar a metodologia e determinar a vazão, assim como a qualificação de operadores.

A Bacia do Ribeirão da Onça é uma bacia que vem sendo estudada desde a década de 80 por pesquisadores da Universidade de São Paulo (EESC/USP), principalmente na área de Hidrogeologia. No local, a vazão é obtida por medições esporádicas com o molinete, porém Maldonado e Wendland (2013) aplicaram um dos métodos precisos e de baixo custo para medição de vazão: o vertedor circular móvel. Entretanto, o vertedor circular do tipo móvel apresentou dificuldades operativas, como o tempo para que o estabelecimento de escoamento permanente após sua instalação se estabeleça, além de vazamentos entre o vertedor e a parede de suporte.

Assim, o objetivo do presente trabalho é avaliar a aplicabilidade de dois métodos de baixo custo de medição de vazão na Bacia do Ribeirão da Onça: método eletromagnético e bueiro. O molinete foi utilizado como o método de referência para a avaliação das velocidades e vazões medidas.

Como existem bueiros instalados em diversos pontos nos canais urbanos nos municípios brasileiros, o método dos bueiros, se válido, torna-se prático para se coletar dados quantitativos d'água para possíveis estudos de cheias, inundações e sistemas de alertas. Além disso, estudos hidráulicos facilitam a identificação de onde os medidores tradicionais (*e.g.* molinetes) podem não funcionar corretamente.

2. MATERIAL E MÉTODOS

2.1. Área de estudo

O estudo experimental foi realizado na Bacia-Piloto do Ribeirão da Onça, localizada no município de Brotas-SP, centro-leste do estado de São Paulo, entre os paralelos 22º10' e 22º15' de latitude Sul e entre os meridianos 47º55'e 48º00' de longitude Oeste (Figura 1). O Ribeirão da Onça é um dos formadores do Rio Jacaré-Guaçú, afluente do Rio Tietê pela margem direita, conforme desenho esquemático apresentado na Figura 1. Segundo Mattos et al. (1984) e Preto Filho (1985) a área da bacia é de 65 km², perímetro de 42 km, comprimento axial de 11 km, extensão do curso d'água principal de 16 km, comprimento total dos cursos d'água de 55 km, altitude máxima de 840 m e altitude mínima de 640 m e declividade média de 7,6 m km^{-1}.

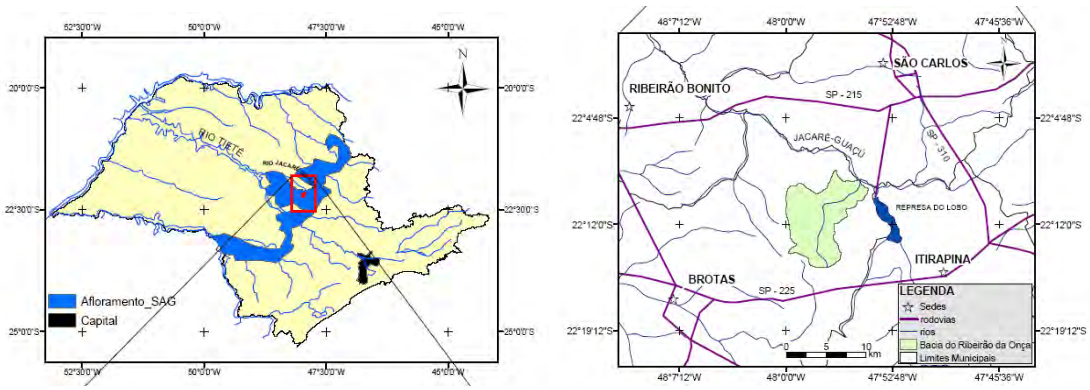


Figura 1. Localização da Bacia do Ribeirão da Onça.
Fonte: modificado de Barreto (2006).

No local de estudo há uma fazenda produtora de frutas cítricas e cana de açúcar e o Ribeirão da Onça é utilizado como fonte de água para irrigação da agricultura.

2.2. Equipamentos

2.2.1. Molinete

O método mais usual para estimativa de vazão baseia-se em medições de velocidade em vários pontos da seção transversal de um corpo d'água com o molinete hidrométrico (Santos et al., 2001). As velocidades medidas são multiplicadas pelas respectivas áreas de influência para obter a vazão. Para medir velocidades, o equipamento é dotado de um hélice e de um contador de giros. Para o experimento foi utilizado um molinete com eixo horizontal da JCTM, modelo MLN-7, calibrado para medir velocidades entre 0,02 e 6 m s^{-1}. Para cada revolução do hélice do molinete, um impulso é transmitido, acionando o contador de impulsos (eletromecânico ou eletrônico), acoplado a um cronômetro de contagem regressiva. Foi adotado o tempo de 30 segundos (valor mínimo recomendado pela ISO 748 de 2007) para a contagem do número de rotações do molinete. O número de rotações está relacionado com a velocidade por uma curva de calibração, expressa pelas equações:

$$v = 0{,}24729696.N + 0{,}03765296 \quad para\ N < 0{,}7186 \tag{1}$$

$$v = 0{,}29204954.N + 0{,}00549455 \quad para\ N \geq 0{,}7186 \tag{2}$$

em que:

v: é a velocidade (m s^{-1}) no ponto a ser coletado e

N: é o número de rotações por segundo.

A velocidade em um ponto resultou da média de três amostragens consecutivas. Aplicando o método da meia seção (Santos et al., 2001), obtém-se a vazão do escoamento (ISO, 2007). As estimativas de vazão utilizando o molinete hidrométrico no Ribeirão da Onça (Figura 2) foram realizadas no período entre 09/11/2007 e 21/11/2008, totalizando dezoito coletas para análise comparativa de vazão com o método do bueiro.

No dia 26/02/2009, foi realizada medições de velocidades com o molinete hidrométrico em onze verticais ao longo da seção transversal. Em cada vertical foram medidas velocidades a cada 10% da profundidade para a análise comparativa de velocidades com o medidor eletromagnético. Todos os procedimentos para coletar as velocidades foram baseados na ISO 748 (ISO, 2007).

Figura 2. Medições de vazão com molinete no Ribeirão da Onça na seção de medição, em duas possíveis situações: com o operador à jusante do equipamento e sobre uma passarela.

As velocidades medidas em cada ponto em 26/02/2009 foram adimensionalizadas para a análise comparativa em perfis, dividindo-se cada velocidade medida de forma pontual pela velocidade média da seção. A velocidade média é obtida pela razão entre a vazão total e a área molhada total.

2.2.2. Bueiro

Segundo Cirilo et al. (2011), os bueiros são estruturas hidráulicas construídas em pontos baixos dos vales, que permitem a passagem de água em três condições hidráulicas: escoamento livre (canal), afogamento a montante (orifício) e submergência de ambas extremidades (conduto forçado). Quando o bueiro se comporta como um canal, podem ocorrer três condições hidráulicas (Henderson, 1966): controle a montante (em regime fluvial), controle a jusante (em regime fluvial) e controle a jusante (em regime torrencial).

No caso do Ribeirão da Onça, o bueiro funciona como um canal circular, com controle a montante (regime fluvial) (Figura 3). Para esta condição, com mudança de regime fluvial para torrencial na entrada do bueiro, o cálculo da vazão baseia-se no valor da energia critica (Ec), que corresponde à carga hidráulica (h) a montante (Henderson, 1966):

$$Q = 1{,}503 . E_c^{1,9} . D^{0,60} . \left(\frac{S_o}{0{,}4} \right)^{0,05} \quad (3)$$

em que:

Q: é a vazão ($m^3\ s^{-1}$),

D: é o diâmetro do bueiro (m) e

S_0: é a declividade de fundo do bueiro (0,025 m m^{-1}).

Figura 3. Vista dos bueiros: de montante e de jusante, respectivamente.

Para determinar a carga hidráulica, foi instalado um limnígrafo à montante do bueiro (Figura 4). Além disso, foi instalado um transdutor de pressão no limnígrafo em uma cota arbitrária para coletar o nível d'água, de forma automática a cada quinze minutos.

Figura 4. Instalação do limnígrafo a montante do bueiro.

Como o transdutor de pressão mede uma coluna d'água acima dele, foi realizado o nivelamento topográfico entre o limnígrafo e a geratriz de fundo na entrada de cada bueiro, para que o valor informado pelo equipamento corresponda à carga hidráulica de forma direta.

A cada quinze dias eram realizadas visitas ao local e, a partir de leituras manuais, as leituras do sensor de pressão no limnígrafo (E_c da Equação 3) foram verificadas e determinadas as vazões (Q) a partir da Equação 3.

2.2.3. Equipamento Eletromagnético

O método eletromagnético para medição de velocidade baseia-se na Lei de Faraday, na qual um condutor, no caso a água, ao se movimentar cruzando um campo magnético, produzirá uma corrente elétrica (Turnipseed e Sauer, 2010). A variação do campo magnético criado pelo escoamento induz uma força eletromotriz proporcional à velocidade do fluxo d'água, Equação 4 (Marsh-McBirney, 2003).

$$E = constant \cdot B \cdot L \cdot v \quad (4)$$

em que:

E: é a força eletromotriz induzida (Volts),

B: é o campo magnético (Tesla),

L: é a distância entre os sensores (metros) e

v: é a velocidade (m s^{-1}).

Para a medição das velocidades, a partir da força eletromotriz (E), foi utilizado o equipamento modelo Flo-Tote3 (FT3) (Figura 5), fabricado por Mash-McBirney. O equipamento foi calibrado na fábrica, não sendo necessária a verificação da Equação 4.

O medidor eletromagnético foi testado em laboratório (Maldonado e Wendland, 2013) em comparação com um micromolinete, apresentando desvios de velocidade de 3 a 5%, justificando sua utilização no Ribeirão da Onça.

No dia 26/02/2009 foram realizadas medições de velocidades na seção transversal nos mesmos pontos onde foram realizadas as medições de velocidades com o molinete, para fins comparativos. O procedimento de coleta foi baseado na ISO 748 (ISO, 2007).

Figura 5. Medidor de velocidade eletromagnético (sensor verde). O cilindro branco contém o *datalogger* e baterias. A figura da direita apresenta o posicionamento do sensor no ribeirão.

3. RESULTADOS

3.1. Comparação entre as vazões medidas no bueiro e com o molinete

Entre 09/11/2007 e 21/11/2008 foram realizadas dezoito (18) medições de vazão com o molinete e pelo método do bueiro (Tabela 1), com valores mínimos e máximos de 0,52 e 2,09 $m^3 s^{-1}$, respectivamente.

A vazão medida de 2,09 $m^3 s^{-1}$ (Tabela 1) não foi considerada, pois sendo a primeira medição de vazão, foi realizada em uma seção à jusante da ponte, local verificado como inapropriado em função do estrangulamento da seção (menor área), menor número de verticais, assim como altas velocidades. Considerando o hidrograma obtido pela Equação 3, a vazão de 1,39 $m^3 s^{-1}$ (nº 1) corresponde a um período de recorrência de 43 anos (ou probabilidade de 2,32% de ocorrer).

Tabela 1. Vazões medidas com o molinete hidrométrico e estimadas pela equação do Bueiro (Equação 3) no Ribeirão da Onça.

Nº	Data	Q ($m^3 s^{-1}$)		Desvio (%)	Nº	Data	Q ($m^3 s^{-1}$)		Desvio (%)
		Molinete	Equação				Molinete	Equação	
1	09/11/2007	2,09	1,39	-34	10	10/04/2008	0,80	0,74	-7
2	21/11/2007	0,55	0,58	5	11	30/04/2008	1,76	1,36	-23
3	06/12/2007	1,10	1,06	-3	12	14/05/2008	0,71	0,65	-9
4	19/12/2007	0,67	0,70	4	13	28/05/2008	0,57	0,62	10
5	09/01/2008	0,57	0,67	16	14	25/06/2008	0,68	0,67	-2
6	23/01/2008	0,57	0,65	13	15	11/07/2008	0,57	0,64	11
7	28/02/2008	0,75	0,77	4	16	24/07/2008	0,63	0,60	-4
8	12/03/2008	1,17	1,06	-9	17	08/08/2008	0,66	0,68	3
9	27/03/2008	0,86	0,78	-9	18	22/08/2008	0,66	0,64	-4

Considerando as medições de vazão com molinete como referência, o desvio médio de vazão estimada pelo bueiro foi de 2,1%, com desvios máximos entre +16 e -34%. Em situações de cheia, com vazões medidas pelo molinete acima de 1,7 $m^3 s^{-1}$, o método do bueiro sistematicamente subestima as vazões (Figura 6). No entanto, nessas condições o erro pode estar associado ao método do molinete, tendo em vista as dificuldades de realização das medições em situação de risco (velocidade máxima de 1,8 m s^{-1}).

Para as baixas vazões, o método dos bueiros superestima as vazões em até 16%, como na medição de número 5, para uma vazão de 0,57 $m^3 s^{-1}$ ou período de recorrência de 1,2 anos.

Como o método baseia-se na geometria e na declividade do bueiro (valores constantes na Equação), e na carga hidráulica (única variável), o método é de fácil implementação e baixo custo, permitindo a estimativa da vazão em modo contínuo.

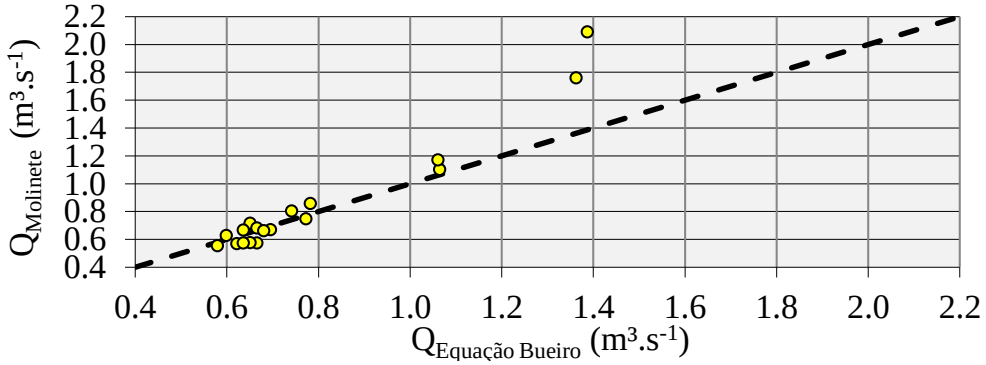


Figura 6. Comparação das vazões estimadas pela equação de bueiro e pelo molinete hidrométrico.

A partir da comparação apresentada (Tabela 1 e Figura 6), a metodologia para determinação de vazão por intermédio da equação de bueiros adequou-se ao local, mesmo com os desvios de vazão em situações hidrológicas extremas, e pode ser aplicada para a determinação do escoamento superficial da Bacia.

3.2. Comparação entre as vazões medidas com o Eletromagnético e com o Molinete

No dia 26/02/2009 foram realizadas medições de velocidade com o medidor eletromagnético e com o molinete hidrométrico na seção (3,0 m de largura e 0,75 m de profundidade) de medição de vazão, no Ribeirão da Onça. Com o molinete, as velocidades foram medidas a cada 10% da profundidade, em 11 verticais, ao longo da largura da seção transversal (Figura 7). O equipamento eletromagnético mediu a velocidade nas mesmas verticais, porém em três pontos por vertical (20, 60 e 80% da profundidade), pois a bateria do equipamento não permitiu medir velocidades a cada 10% da profundidade, o que totalizou 33 pontos de coletas de velocidade para comparação entre molinete e eletromagnético.

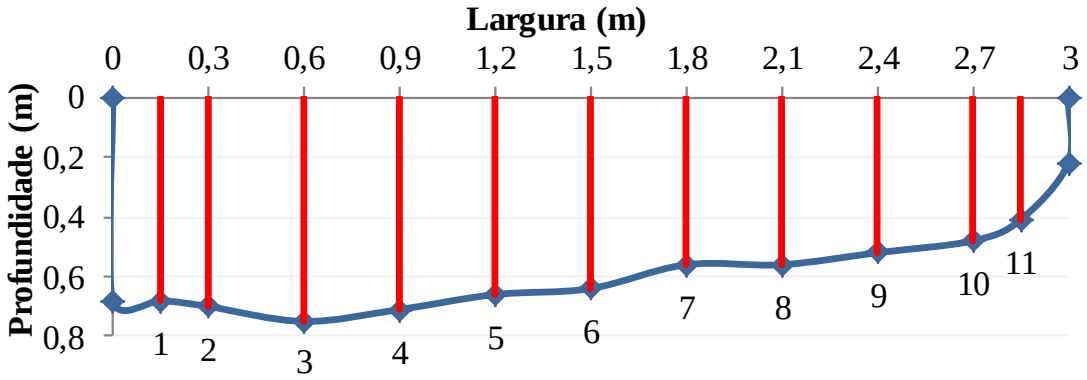


Figura 7. Perfil batimétrico e verticais (1 a 11), nas quais foram realizadas as medições de velocidade.

As velocidades medidas com o instrumento eletromagnético a 60% de profundidade (0,6p, sendo *p* a profundidade) foram, em média, 5,2% inferiores às velocidades medidas com o molinete (Figura 8). Nas verticais próximas às laterais do canal houve dispersão de resultados, devido à turbulência provocada pelas paredes. Na vertical de número um (1), o medidor eletromagnético indicou velocidades 20% maiores que o molinete. Na vertical de número onze (11), o medidor eletromagnético indicou velocidades negativas, condição não detectada pelo molinete. Os desvios nas verticais próximas às laterais também foram encontradas analisando os desvios nos pontos 0,2p, 0,6p e 0,8p (Figura 9).

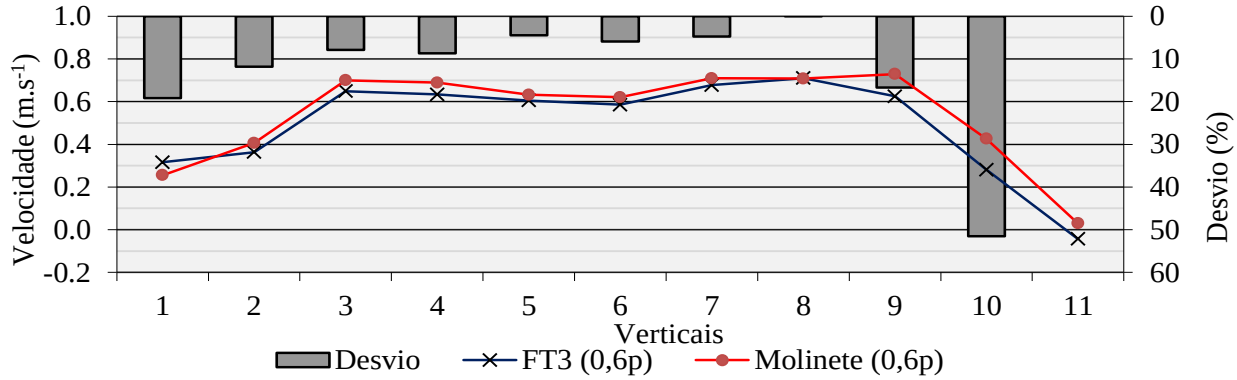


Figura 8. Velocidades médias medidas a 60% de profundidade (0,6p), com o medidor eletromagnético (FT3) e molinete. O desvio foi calculado usando a medição do molinete como referência.

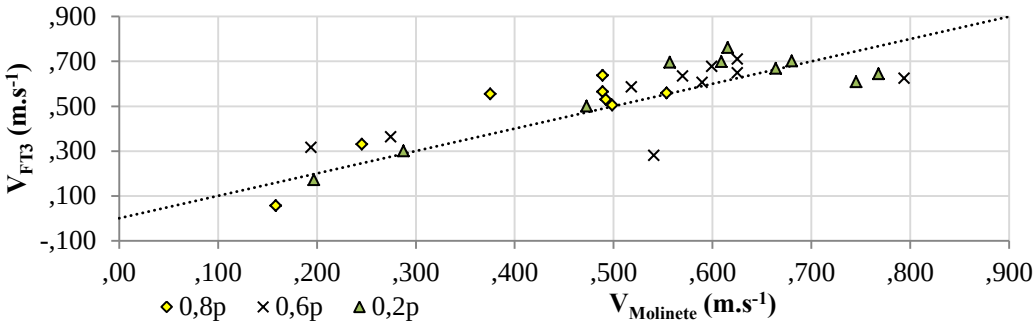


Figura 9. Velocidades medidas com o medidor Eletromagnético (VFT3) e Molinete (Vmolinete) para os pontos a 80% (0,8p), 60% (0,6p) e 20% (0,2p) para as 11 verticais.

As velocidades medidas em diferentes profundidades em cada vertical foram plotadas em quatro perfis ao longo da largura da seção (Figura 10) para verificar se o perfil de escoamento no ribeirão é do tipo logarítmico ou potencial, e se há ocorrência de turbulência.

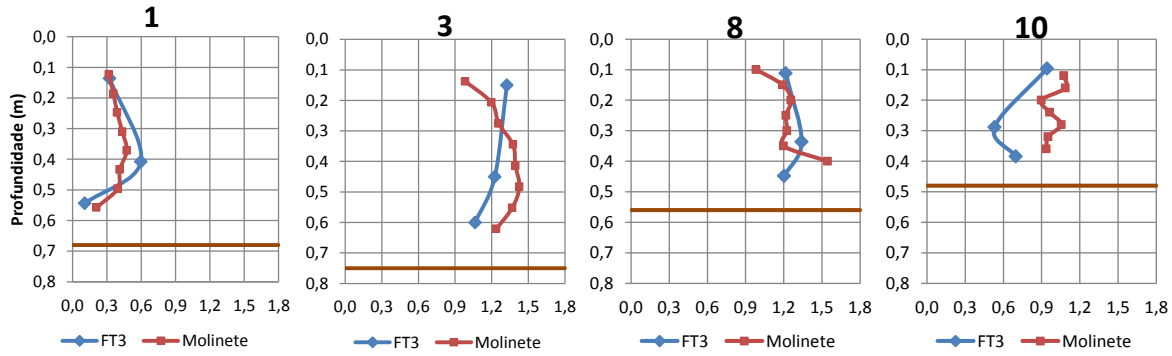


Figura 10. Perfis de velocidade obtidos com o molinete e eletromagnético (FT3) para as verticais 1, 3, 8 e 10. O eixo das abcissas representa as velocidades adimensionais e o eixo das ordenadas representa a profundidade (m).

Considerando as verticais apresentadas na Figura 10, verifica-se que a vertical de número três (3) apresentou características de perfil potencial/logarítmico (teórico) com diminuição de velocidades próximo às superfícies da lâmina d'água. Entretanto, nas verticais de números um (1), oito (8) e dez (10) verificaram-se variações das velocidades, como:

- vertical de número um (1) e oito (8): desvios de velocidades em 60% próximo do leito. Nesta região, em função da proximidade do leito, há uma turbulência maior da água aumentando a imprecisão do molinete;
- vertical de número dez (10): velocidades com mais de 50% de desvios entre equipamentos, indicativo de que o vetor de velocidade não esteja perpendicular à seção.

Plotando todas as velocidades medidas ao longo da seção transversal em forma de linhas, ou isotáquias (Figura 11), nota-se que as maiores velocidades localizam-se entre as verticais a 1,5 e 2,5 metros da margem direita, área não centralizada na seção, fator indicativo de canal não uniforme. Esta condição indica que as velocidades não são perpendiculares à seção e como o molinete não mede o ângulo do vetor velocidade e não o corrige, resultam em velocidades superestimadas. Em contrapartida, o medidor eletromagnético corrige este problema, tornando-o mais confiável nas medições em locais de maior turbulência.

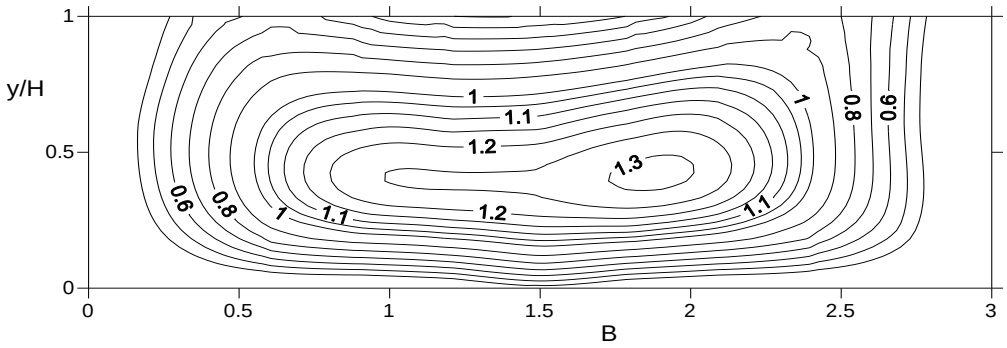


Figura 11. Isolinhas de velocidade (isotáquias) para a seção no Ribeirão da Onça.

4. CONCLUSÕES

A avaliação de métodos de baixo custo para a quantificação do escoamento em cursos d'água revelou que o método do bueiro apresentou um desvio médio de vazão de 2,1%. Embora o desvio tenha sido menor que o do método eletromagnético, as vazões foram subestimadas em situações de cheias e superestimadas em situações de estiagem. Com o medidor eletromagnético, o desvio médio de velocidade foi de 5%, porém com a vantagem de se poder realizar medições em pontos de maior turbulência e se estimar a direção da corrente d'água, o que o torna mais preciso e real que o molinete.

Assim, os dois métodos foram validados, porém devem-se conhecer suas limitações, para que seja possível obter valores de vazão confiáveis para uma melhor gestão dos recursos hídricos, como: emissão de outorgas, determinação de valores de referência, modelagens hidrológicas e parâmetros qualitativos.

Em função da facilidade e baixo custo, sugere-se a aplicação do método de bueiro em canais urbanos, para uso em sistemas de alerta em municípios.

5. AGRADECIMENTOS

Os autores manifestam seu agradecimento à CAPES (bolsa de mestrado) e ao CNPq (fomento) pelo suporte financeiro que viabilizou o desenvolvimento do projeto de pesquisa.

6. REFERÊNCIAS

BARRETO, C. E. A. G. **Balanço hídrico em zona de afloramento do sistema Aquífero Guarani a partir de monitoramento hidrogeológico em bacia representativa**. 2006. Dissertação (Mestrado) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2006.

BORGHETTI, N. R. B.; BORGHETTI, J. R.; ROSA FILHO, E. F. **Aquífero Guarani**: a verdadeira integração dos países do Mercosul. Curitiba: Maxigráfica, 2004.

CIRILO, J. A.; BAPTISTA, M. B.; COELHO, M. M. L. P.; MASCARENHAS, F. C. B. **Hidráulica aplicada**. 2. ed. Porto Alegre: ABRH, 2011.

FAN, F. M.; COLLISCHON, W.; RIGO, D. Modelo analítico de qualidade de água acoplado com Sistema de Informação Geográfica para simulação de lançamentos com duração variada. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 18, n. 4, 2013. http://dx.doi.org/10.1590/S1413-41522013000400008

HENDERSON, F. M. **Open channel flow**. 3. ed. New York: The Macmillan Company, 1966.

INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION – ISO. **748 Hydrometry**: Measurement of liquid flow in open channels using current-meters or floats. Geneva, 2007.

MALDONADO, L. H.; WENDLAND, E. C. Aplicação de medidores de vazão não-convencionais em rios: eletromagnético e vertedor circular. In: SIMPÓSIO BRASILEIRO DE RECURSOS HÍDRICOS - SBRH, 20., 2013, Bento Gonçalves. **Anais...** Rio de Janeiro: ABES, 2013.

MARSH-McBIRNEY. **Operation-using the Flo-Tote3 Flowmeter System**. Loveland, 2003.

MATTOS, A.; RIGHETTO, A. M.; CONTIN NETO, D.; POMPÊO, C. A. **Relações hidrológicas e hidrometeorológicas em bacia experimental na região de afloramento do Aquífero Botucatu**. São Carlos: Departamento de Hidráulica e Saneamento; EESC-USP, 1984. Relatório apresentado à FAPESP.

PRETO FILHO, V. O. **Implantação de uma bacia experimental para estudos hidrogeológicos e hidrometeorológicos**. São Carlos: Departamento de Hidráulica e Saneamento; EESC-USP, 1985. Primeiro relatório semestral jan-ago., apresentado à FAPESP. 16p.

RABELO, J. L.; WENDLAND, E. Assessment of groundwater recharge and water fluxes of the Guarani Aquifer System, Brazil**. Hydrogeology Journal**, v. 17, p. 1733-1748, 2009. http://dx.doi.org/10.1007/s10040-009-0462-y

SANTOS, I. dos; FILL, H. D.; SUGAI, M. R. V. B.; BUBA, H.; KISHI, R. T.; MARONE, E.; LAUTERT, L. F. **Hidrometria aplicada**. Curitiba: ITD, 2001.

SARMENTO, R. Estado da arte da vazão ecológica no Brasil e no Mundo. Relatório segundo Edital n. 5 do ano de 2006, PROJETO 704BRA2041. Geneva: UNESCO, 2007.

SILVEIRA, G. L.; TUCCI, C. E. M.; SILVEIRA, A. L. L. Quantificação de vazão em pequenas bacias sem dados. **Revista Brasileira de Recursos Hídricos**, v. 3, n. 3, p. 111-131, 1998.

TUCCI, C. E. M. **Hidrologia**: ciência e aplicação. 2. ed. Porto Alegre: UFRGS, 2001.

TURNIPSEED, D. P.; SAUER, V. B. Discharge measurements at gaging stations. In: UNITED STATES. Geological Survey. **Techniques and Methods**. Book 3, chap. A8. Washington, 2010. 87 p.

UNITED NATIONS EDUCATIONAL, SCIENTIFIC AND CULTURAL ORGANIZATION - UNESCO; WORLD METEOROLOGICAL ORGANIZATION - WMO; INTERNATIONAL ASSOCIATION OF HYDROLOGICAL SCIENCES - IAHS. **Three century of scientific hydrology 1674-1974**. Paris, 1974.

VESTENA, L. R.; OLIVEIRA, E. D.; CUNHA, M. C.; THOMAS, E. L. Vazão ecológica e disponibilidade hídrica na bacia das Pedras, Guarapuava-PR. **Revista Ambiente & Água**, v. 7, n. 3, 2012. http://dx.doi.org/10.4136/ambi-agua.840

WENDLAND, E.; BARRETO, C.; GOMES, L. Water balance in the Guarani Aquifer outcrop zone based on hydrogeologic monitoring. **Journal of Hydrology**, v. 342, n. 34, p. 261-269, 2007. http://dx.doi.org/10.1016/j.jhydrol.2007.05.033

WORLD METEOROLOGICAL ORGANIZATION – WMO. **Manual on Stream Gauging**. Vol 1, Fieldwork. Geneva, 2010.

Ambiente & Água - An Interdisciplinary Journal of Applied Science
ISSN 1980-993X – doi:10.4136/1980-993X
www.ambi-agua.net
E-mail: ambi.agua@gmail.com

As águas minerais no Brasil: uma análise do mercado e da institucionalidade para uma gestão integrada e sustentável

doi: 10.4136/ambi-agua.1357

Received: 04 Apr. 2014; Accepted: 02 Mar. 2015

Pedro dos Santos Portugal Júnior[1*]; Bastiaan Philip Reydon[2]; Nilton dos Santos Portugal[1]

[1]Centro Universitário do Sul de Minas (UNIS-MG), Varginha, MG, Brasil
[2]Universidade Estadual de Campinas (Unicamp), Campinas, SP, Brasil
Núcleo de Economia Agrícola, Agrária e do Meio Ambiente
[*]Autor correspondente: e-mail: pedrorotaract@hotmail.com,
basrey@eco.unicamp.br, nilton@unis.edu.br

RESUMO

O presente artigo visa apresentar uma análise geral do mercado de águas minerais no Brasil, envolvendo para isso três considerações importantes: primeiramente analisa-se a estrutura de mercado predominante neste segmento, abordando-se a evolução e principais grupos que compõem o mercado brasileiro de águas minerais; posteriormente faz-se uma breve referência ao quadro legal e institucional sobre as águas minerais; e por fim, analisam-se direcionamentos para uma gestão ambiental integrada e sustentável nesse segmento. Busca-se, dessa maneira, contextualizar o mercado estudado nos parâmetros legais, institucionais e econômicos, bem como, suas principais implicações que podem ser decisivas no processo de gestão ambiental a ser utilizado pelas empresas, enfatizando a importância de mudanças em suas institucionalidades para uma maior excelência nesse processo. Tais mudanças passam pela consideração da água mineral como recurso hídrico, incluída na Política Nacional de Recursos Hídricos (PNRH), e não mais como um minério. Bem como, incluir também na Política Nacional de Resíduos Sólidos (PNRS), com uma visão completa do ciclo de vida do produto.

Palavras-chave: arranjos institucionais, recursos hídricos, sustentabilidade ambiental.

Mineral waters in Brazil: an analysis of the market and institutional framework for integrated and sustainable management

ABSTRACT

This article presents an overview of the mineral water market in Brazil, based on three important considerations: first, the market structure prevailing in this segment is analyzed, addressing the evolution and main groups that make up the Brazilian market for mineral waters; next, we make a brief reference to the legal and institutional framework on mineral waters; and finally, we analyze the directions for integrated and sustainable environmental management in this segment. In this way, we sought to contextualize the market's legal, institutional and economic parameters, as well as the implications of these parameters that can be decisive in the environmental management process, which companies can use to enhance

the excellence of that process. These changes imply that mineral water be included in the national policy of water resources, named the PNRH, and not as an ore. It should also be included in the National Plan of Solid Waste (PNRS), with a complete view of the product life cycle.

Keywords: environmental sustainability, institutional arrangements, water resources.

1. INTRODUÇÃO

A sustentabilidade ambiental vem se colocando no debate público e nos mais variados fóruns de decisões públicas e privadas, como requisito para a utilização correta dos recursos naturais, respeitando a capacidade de suporte dos ecossistemas e sua regeneração. Integrar esse requisito maior no âmbito das tomadas de decisão nos domínios político, social e empresarial tem colocado desafios não negligenciáveis a construção de novas institucionalidades, ou reformulação das institucionalidades vigentes, no intuito de aperfeiçoar a gestão e a governança dos recursos naturais.

No caso da gestão de recursos hídricos – ou da governança da água – essa reconstrução institucional ganha contornos específicos e um caráter de urgência, principalmente em virtude da sua iminente escassez relativa e absoluta. Essa escassez, já é percebida atualmente em muitas partes do planeta, e tende a se aprofundar e a se estender.

De acordo com estudo das Nações Unidas (2014) atualmente cerca de 1,2 bilhão de pessoas vivem em áreas de escassez física de água. Até 2015 as previsões desse estudo indicam que 1,8 bilhão de pessoas viverão em países ou regiões com escassez absoluta de água. Tal fato poderá provocar deslocamentos de grandes contingentes populacionais em busca desse recurso, emergindo assim os "refugiados ambientais".

O Brasil aparentemente apresenta uma situação até certo ponto confortável em função de sua elevada disponibilidade hídrica per capta. No entanto, conforme a Agência Nacional de Águas (ANA, 2013), o país possui uma distribuição desigual dos recursos hídricos, sendo que 80% da disponibilidade hídrica concentram-se na Região Hidrográfica Amazônica que tem o menor contingente populacional. Nas regiões mais povoadas já ocorrem situações graves como, por exemplo: I) nos rios da região Nordeste onde há criticidade quantitativa dada a baixa disponibilidade hídrica para atender a demanda; II) na região Sul pela alta demanda para irrigação; e III) nas regiões metropolitanas do Sul e Sudeste que apresentam criticidade quali-quantitativa, tendo em vista a alta demanda e a grande quantidade de carga orgânica lançada nos rios.

Portanto, a escassez pode ser uma ameaça futura também no Brasil, tornando-se necessária uma governança da água bem implementada, primando pelo uso racional do recurso e combatendo o desperdício.

Diante desse quadro geral, considera-se de relevância inegável e de caráter urgente a implementação de visões inovadoras, sistêmicas e integradas, com relação à conceituação e à gestão dos recursos hídricos, que levem em conta sua utilização de acordo com os ciclos hidrogeológicos e que privilegiem sua distribuição e uso de forma socialmente justa.

No contexto dessa gestão cabe salientar a importância para o uso das águas subterrâneas, gênero na qual se enquadram as águas minerais extraídas para fins comerciais e cuja exploração vem aumentando consideravelmente no Brasil e no mundo. Segundo Kulaif (2010) entre 2005 a 2009 a produção total brasileira de água mineral cresceu 50,95%; no mundo a previsão de crescimento apontava para uma taxa de 4,2% ao ano. Tais dados justificam uma atenção especial a esse segmento para o entendimento de suas estruturas e institucionalidades, bem como, as formas para integrar sua gestão.

Dessa forma, o presente artigo visa analisar especificamente a questão das águas minerais, enfatizando o comportamento recente desse mercado no Brasil, os principais direcionamentos legais e institucionais e a gestão ambiental nesse segmento.

Para tanto, foi implantada uma variedade de métodos complementares, como a busca bibliográfica voltada à literatura especializada, o levantamento de dados quantitativos e informações qualitativas, a partir de fontes secundárias, com respeito ao segmento de águas minerais e a pesquisa documental referente às peças legais pertinentes, numa aplicação do método dedutivo.

Procura-se demonstrar a necessidade da alteração do padrão institucional vigente, que considera a água mineral como minério e não como recurso hídrico. O atual padrão concebe a água mineral não como recurso hídrico, mas sim como um recurso mineral, razão que a coloca sob a proteção do Código de Mineração e do Código de Águas Minerais, em detrimento da Política Nacional de Recursos Hídricos (PNRH).

Argumenta-se que este padrão institucional revela ou "esconde" uma distorção da compreensão da própria natureza do recurso "água mineral", como também evidencia a falta de uma visão sistêmica do próprio ciclo da água.

A revisão desta institucionalidade, defasada e mal instruída do ponto de vista científico, é urgente e essencial para a excelência não somente da gestão ambiental público-privada no segmento das águas minerais, mas também para uma governança integrada e sistêmica dos próprios recursos hídricos de maneira mais abrangente.

Dentro de uma nova institucionalidade, concebida dentro de uma abordagem sistêmica dos recursos hídricos no âmbito da bacia hidrográfica à qual pertencem as águas minerais em cada caso, os agentes econômicos deverão apresentar percepções e adotar compromissos e ações que primem por uma exploração sustentável desse recurso, considerando os limites impostos pela capacidade de renovação dada pelas condições dos ciclos hidrogeológicos e os objetivos mais amplos de preservação dessas fontes como reservas hídricas para o futuro. É dentro desse contexto maior que se devem incluir as necessárias análises e considerações com relação ao ciclo de vida, às ações voltadas ao correto destino dos resíduos gerados na produção, na comercialização e no consumo.

O artigo encontra-se estruturado em quatro partes, além dessa introdução. No item 1 apresenta-se os dados referentes ao mercado de águas minerais no Mundo e, principalmente, no Brasil demonstrando ainda algumas perspectivas futuras para o segmento. Em seguida, o item 2 discute o atual quadro legal e institucional brasileiro sobre as águas minerais, enfatizando o fato desse recurso ainda ser considerado minério e não hídrico. No item 3 analisam-se os principais direcionamentos para uma exploração mais sustentável desse recurso, enfatizando a necessidade de sua integração na Política Nacional de Recursos Hídricos (PNRH) e na Política Nacional de Resíduos Sólidos (PNRS). Ao final, apresentam-se as considerações finais.

2. ANÁLISE DO COMPORTAMENTO RECENTE DO MERCADO E SUAS PERSPECTIVAS

Para a construção desse item utilizam-se principalmente os dados divulgados pelo DNPM (Departamento Nacional de Produção Mineral), por meio de publicações como Sumário Mineral e Anuário Mineral Brasileiro, bem como o estudo realizado pelo Ministério de Minas e Energia a respeito das águas minerais. O uso dessas fontes justifica-se devido ao cuidado que se deve ter quando da realização dessas análises, pois, segundo Kulaif (2010), as estatísticas sobre a produção de água mineral no Brasil não apresentam uma uniformidade quanto à abrangência, sendo algumas delas referentes somente a águas engarrafadas e outras abrangendo essas e mais a água mineral incorporada a produtos industrializados, ingestão na

fonte ou até mesmo para fins balneários. Outra questão que deve ser explicada é o fato de que as publicações sobre mineração no Brasil referem-se sempre ao ano anterior às mesmas. O último trabalho publicado sobre águas minerais data de 2010 e refere-se ao ano de 2009. O Sumário Mineral 2011, referente a 2010, não incluiu os dados sobre água mineral.

Kulaif (2010) indica que, conforme a consultoria *Zenith International*, em 2009 o mercado mundial apenas de águas engarrafadas atingiu a marca de 215 bilhões de litros, representando um crescimento de 3,9% em relação ao ano anterior, prevendo-se uma expansão média de 4,2% ao ano, nos próximos cinco anos.

As quatro maiores empresas do setor dominam, aproximadamente, 30% do mercado específico de águas engarrafadas no mundo, sendo elas: Nestlé 10,5%; Danone 8,2%; Coca-Cola 6,8% e PepsiCo 4%. Conforme o MME (Brasil, 2009), considerando-se todo o setor de águas envasadas (incluindo a incorporação em produtos industrializados) o domínio dessas empresas aproxima-se de 50% do mercado.

A Tabela 1 apresenta os principais mercados consumidores de água mineral engarrafada no mundo. Segundo MME (Brasil, 2009) a China é o país que apresenta a maior expansão no consumo mundial de água mineral, tendo passado de uma participação de 8,7% em 2004 para 11,02 % em 2009. Outro país com importante expansão nesse segmento foi a Indonésia passando sua participação de 5,2% para 6,51%. No Brasil o nível aparente de consumo em 2009 foi de 5,2 bilhões de litros, representando uma participação no consumo mundial de 2,42%, estando também em expansão. Consumo aparente de um bem se refere ao total da produção adicionada das importações e subtraída das exportações.

Tabela 1. Consumo mundial de água mineral engarrafada (em 2009).

País	Consumo (bilhões de litros)	% de participação
Estados Unidos	30,8	14,33
China	23,7	11,02
México	16,5	7,67
Indonésia	14,0	6,51
Alemanha	13,0	6,05
Itália	11,0	5,12

Fonte: Kulaif (2010).

Segundo o MME (Brasil, 2009), 48,2% das águas minerais no Brasil são classificadas como fluoretadas; 16,2% como proveniente de fontes hipo a hipertermal; 14,68% de fontes radiotivas frias a hipertermais e 10,20% de potáveis de mesa. Dessa forma, têm-se à disposição da sociedade os mais variados tipos de água em diferentes volumes e embalagens, desde águas mais ricas em sais (bicarbonatadas, alcalinas, alcalinas terrosas, sulfurosas e ferruginosas) até as mais leves (carbogasosas, hipotermais, radiotivas, fracamente radiotivas, fluoretadas, litinadas e potáveis de mesa). As águas mais ricas em sais são oferecidas para ingestão direta na fonte em parques e estâncias hidrominerais. Já as águas leves é que são oferecidas via mercado em embalagens plásticas ou de vidro, com ou sem gás natural ou artificial, bem como, utilizadas como insumo na produção de outras bebidas.

A Tabela 2 apresenta o comportamento da produção total de água mineral no Brasil entre 2005 e 2009, indicando o que foi destinado para engarrafamento e para a composição de produtos industrializados, este último apresenta o que foi usado para a produção de bebidas em geral.

Tabela 2. Produção brasileira de água mineral (em 1.000 litros).

Ano	Engarrafamento	Composição de Produtos Industriais	Total
2005	4.270.301	751.326	5.021.627
2006	3.978.935	688.078	4.667.013
2007	4.017.412	901.101	4.918.513
2008	4.746.208	1.795.453	6.541.661
2009	5.323.779	2.256.496	7.580.275

Fonte: DNPM (2006; 2007; 2010) e Kulaif (2010).

No período considerado percebe-se uma queda na produção de água mineral engarrafada no ano de 2006, com pequena recuperação em 2007, causada principalmente em virtude das incertezas no cenário econômico mundial diminuindo a realização de investimentos por empresas brasileiras e transnacionais, bem como pela reestruturação patrimonial e produtiva pela qual passaram algumas empresas desse segmento, principalmente as tradicionais Caxambu, Cambuquira, Lambari e Araxá em Minas Gerais. Somente a partir de 2008 a empresa Caxambu voltou a produzir. Cambuquira foi reativada em 2011 e as demais (Lambari e Araxá) estão em processo de reativação. Em 2008 e 2009 nota-se uma plena recuperação no segmento de engarrafamento, crescendo 11,14% e 24,67%, respectivamente, em relação a 2005.

Já o segmento de água mineral destinada à composição de produtos industriais vem apresentando expansão considerável nesses cinco anos, exceto também no ano de 2006, principalmente em virtude dos altos investimentos realizados pelas empresas de bebidas, tanto nacionais como estrangeiras. Em 2005 apenas 14,96% da produção de água mineral destinava-se a esse fim, em 2009 essa cifra passou para 29,8%, um crescimento de 200,34%. Isso ocorreu em virtude da implantação do selo fiscal em alguns estados e de hidrômetros nas empresas de refrigerantes, que auxiliou na obtenção de dados mais reais e precisos sobre a produção (Kulaif, 2010; CPRM, 2011). O selo fiscal é implantado e controlado pelas secretarias estaduais de receita, visando, principalmente, um maior controle da produção e o combate à informalidade e clandestinidade do setor. A implantação do selo está sendo realizado a critério de cada Estado da federação, o que demonstra uma falta de articulação a nível nacional desse processo, o que permitiria um maior controle e fiscalização da exploração desse recurso.

Em virtude do exposto, a produção total em 2006 também apresentou queda de 7,06% em relação a 2005, sendo que não foi compensada em 2007, quando ainda apresentava um nível 2,05% abaixo do de 2005. Porém, em 2008 e 2009 a produção total viria a recuperar-se plenamente com níveis 30,27% e 50,95%, respectivamente, maiores que 2005.

Cabe, mais uma vez salientar, que esses valores são considerados extremamente conservadores, pois, consultorias internacionais do setor de bebidas indicam que a produção de água mineral engarrafada no Brasil seria o dobro, ou até mesmo o triplo do montante declarado. Porém, como o DNPM é o órgão principal desse setor, optou-se nesse trabalho por manter e analisar esses dados que são considerados os oficiais do setor (Kulaif, 2010). No entanto, tal fato mostra a necessidade de uma melhor governança dos recursos hídricos a fim de que os órgãos envolvidos possam resolver esse problema de informações desencontradas sobre a exploração do recurso.

A Tabela 3 apresenta os dez estados brasileiros com maior nível de produção total no ano de 2009, apresentando seus respectivos destinos para engarrafamento e composição de produtos industriais.

Tabela 3. Dez maiores estados produtores segundo a produção total em 2009.

	Engarrafamento		Composição de Produtos Industriais		TOTAL	
Estado	Qtde. (1.000 L)	Valor (R$)	Qtde. (1.000 L)	Valor (R$)	Qtde. (1.000 L)	Valor (R$)
SP	980.746	327.716.132	797.245	14.064.650	1.777.991	341.780.782
BA	366.518	94.527.237	973.885	31.764.177	1.340.403	126.291.414
PE	876.622	70.604.974	415.287	332.230	1.291.910	70.937.204
RJ	381.174	71.422.688	-	-	381.174	71.422.688
MG	369.136	118.576.505	510	97.136	369.646	118.673.641
RS	237.635	134.585.169	-	-	237.635	134.585.169
PA	222.860	30.162.435	-	-	222.860	30.162.435
CE	205.006	63.236.887	55	55.000	205.061	63.291.887
PR	201.784	60.142.390	75	48.599	201.859	60.190.989
AM	148.021	32.004.107	28.874	2.887.416	176.895	34.891.523

Fonte: DNPM (2010).

Nessa tabela é possível notar alguns destaques importantes: o estado de São Paulo como o maior produtor total e para engarrafamento; a Bahia é o maior produtor de água mineral destinada à composição de produtos industriais, seguida por São Paulo e Pernambuco, estando esses três estados bem distantes dos demais, isso se deve principalmente às empresas de refrigerantes e cervejas que se localizam nesses estados, com destaque para a Primo Schincariol Indústria de Cervejas e Refrigerantes do Nordeste S/A cujas fábricas se encontram na Bahia e Pernambuco. As diferenças nos valores em unidades monetárias, com destaque para Minas Gerais e Rio Grande do Sul, devem-se ao fato de suas águas minerais serem de uma tipologia de melhor qualidade e mais valorizada no mercado.

Conforme DNPM (2010) o destino da produção brasileira é quase totalmente para o mercado interno, sendo os cinco principais estados consumidores e respectivas participações: SP 25,96%; PE 14,14%; RJ 6,99%; BA 6,50%; e MG 5,11%.

Apenas uma pequena fatia de 0,015% da produção total destina-se à exportação, sendo que em 2009, atingiu-se a cifra de US$ 963.000,00 FOB *(Free On Board)*. Os principais destinos da água mineral brasileira exportada em 2009 foram: Japão com 89.76% do total exportado; Angola 4,24%; Paraguai 1,61%; Chile 1,32%; e Guiana com 1,20%; os outros destinos somados totalizam 1,87%.

Já a importação totalizou em 2009 US$ 709.000,00 FOB, sendo os principais fornecedores: França com 52%; Itália 36%; Uruguai 10%; Portugal e Japão juntos 2%.

Nota-se que o comércio exterior de águas minerais no Brasil é pouco explorado e com baixa participação no montante total da produção. Mesmo assim, o país apresentou uma balança comercial superavitária nesse segmento em 2009 no valor de US$ 254.000,00 FOB.

Segundo o MME (Brasil, 2009) o segmento empresarial de água mineral no Brasil é composto por duas categorias:

- As grandes empresas/grupos nacionais e multinacionais;
- As micros, pequenas e médias empresas nacionais

As primeiras seguem, tanto em funcionamento quanto em investimento, o modelo europeu e norte americano. Já a Nestlé, de origem suíça, Danone, de origem francesa e Coca-Cola de origem norte americana, mesmo aqui no Brasil, seguem a orientação de suas sedes e

investem na pesquisa em novas fontes, aquisição de empresas locais e novos posicionamentos de mercado.

Já em relação à segunda categoria, muitas são empresas familiares, fracamente capitalizadas e culturalmente adversas a investimentos em pesquisa. Esperam sempre que a atitude de investimentos em pesquisa tenha sua origem no governo federal, estadual ou mesmo municipal.

As Tabelas 4 e 5 apresentam as dez principais empresas produtoras nos anos de 2005 e 2009, respectivamente, incluindo informações sobre o grupo empresarial a qual pertencem, principais marcas, os Estados onde ocorreu a comercialização e/ou o consumo da produção beneficiada, bem como, a participação percentual no mercado.

Tabela 4. Principais empresas produtoras em 2005.

Empresa	Grupo Empresarial	Principais marcas	UF	% Mercado
Spal Indústria Brasileira de Bebidas S/A	Coca-Cola	Crystal	SP	9,97
Indaiá Brasil Águas Minerais	Edson Queiroz	Indaiá	AL, BA, CE, DF, GO, MA, MG, PA, PB, PE, RN, SE.	8,14
Nestlé Waters Brasil – Bebidas e Alimentos Ltda.	Nestlé	São Lourenço e Petrópolis	MG e RJ	6,75
Primo Schincariol Ind. de Cervejas e Refrigerantes S/A	Schincariol	Schin	GO e SP	5,36
Minalba Alimentos e Bebidas Ltda	Edson Queiroz	Minalba	SP	4,10
Refrigerantes Coroa Ltda.	Coroa	Campinho	ES	4,06
Mocellin e Cia Ltda.	Ouro Fino	Ouro Fino	PR	3,93
Empresa Mineradora Ijuí S/A	CVI	Fonte Injuí	RS	3,84
Águas Minerais Sarandi Ltda.	Sarandi	Fonte Sarandi e Fonte Floresta	RS	3,28
Empresa Mineradora Charruá Ltda.	CVI	Charruá	RS	3,00

Fonte: DNPM (2006).

A análise dessas duas tabelas permite verificar importantes mudanças no *ranking* das principais empresas de águas minerais no Brasil em um breve intervalo de cinco anos. O fato que merece maior atenção é a expansão do Grupo Edson Queiroz (Indaiá e Minalba) que em 2005 detinha 12,24% de participação total no mercado, já em 2009 essa participação sobe para 21,61%, sendo as únicas empresas que apresentaram aumento, todas as demais tiveram sua fatia de mercado diminuída.

As dez maiores empresas em 2005 somadas detinham 52,43% do mercado, em 2009 a participação das dez maiores caíram para 48,68%. Porém, essa análise deve ser vista com reservas, pois, ao verificar a participação somente das quatro maiores empresas em 2005 somavam 30,22%, enquanto que em 2009 detinham conjuntamente 32,17%, exclusivamente em função da expansão do Grupo Edson Queiroz, com destaque para a Indaiá. Conforme Mendes (2005) um índice de concentração das quatro maiores firmas abaixo de 40% significa que esse mercado apresenta baixa concentração, com provável concorrência entre elas e baixa possibilidade de conluio.

Tabela 5. Principais empresas produtoras em 2009.

Empresas	Grupo Empresarial	Principais marcas	UF	% Mercado
Indaiá Brasil Águas Minerais	Edson Queiroz	Indaiá	AL, BA, CE, DF, GO, MA, MG, PA, PB, PE, SE.	15,91
Spal Indústria Brasileira de Bebidas S/A	Coca-Cola	Crystal	SP	5,84
Minalba Alimentos e Bebidas Ltda.	Edson Queiroz	Minalba	SP	5,70
Nestlé Waters Brasil – Bebidas e Alimentos Ltda	Nestlé	São Lourenço, Petrópolis e Pureza Vital	MG, RJ e SP	4,72
Mocellin e Cia Ltda.	Ouro Fino	Ouro Fino	PR	3,23
Fountain Água Mineral	Spaipa e Coca-Cola	Crystal	SP	2,97
CPN Mineração Ltda.	Danone	Icoara/Bonafont	MG	2,75
Schincariol Empresa de Mineração Ltda.	Schincariol	Schin	SP	2,75
Empresa Mineradora Ijuí S/A	CVI	Fonte Injuí	RS	2,39
Primo Schincariol Ind. de Cervejas e Refrigerantes S/A	Schincariol	Schin	BA, PE	2,38

Fonte: DNPM (2010).

Outro fato importante é a maior presença de empresas multinacionais entre as dez maiores do segmento. Em 2005 apenas duas figuravam na lista, Coca-Cola e Nestlé Waters, já em 2009 somam-se quatro empresas com participação direta ou indireta de multinacionais na lista, e são elas: Coca-Cola na Spal Indústria Brasileira de Bebidas e na Fountain Água Mineral, Nestlé-Waters e a Danone que, mesmo sem possuir título minerário no Brasil, comprou a empresa Icoara Indústria e Comércio de Águas S/A de Jacutinga – MG que pertencia ao Grupo CPN, atribuindo-lhe a marca Bonafont.

Cabe ainda citar que em 2007 o Grupo Companhia Vontobel de Investimentos (CVI) realizou um processo de permuta de ações e de quotas com a Coca-Cola, passando esta última a deter 50% das ações da Charruá Águas Ltda., localizada no Rio Grande do Sul.

Nota-se assim, perspectivas de participação mais efetiva das empresas multinacionais no mercado de água mineral no Brasil. Fato esse corroborado pelo MME (Brasil, 2009) ao afirmar que, com a aquisição pela Nestlé Waters Brasil da água Santa Bárbara (SP) e com os investimentos e início da produção da água Bonafont pela Danone em Jacutinga (MG), o mercado de água mineral envasada no Brasil deverá sofrer alterações significativas nos próximos anos e o capital estrangeiro, que até 2008 participava timidamente do mercado brasileiro, deverá ampliar consideravelmente sua participação.

Conforme CPRM (2011) a PepsiCo, quarta maior produtora mundial, pretende instalar uma fábrica em São Paulo ou na Bahia nos próximos anos onde deverá envasar a água Aquafina, segunda marca de água envasada mais vendida nos Estados Unidos.

Tais processos de aquisição de pequenas empresas nacionais por grupos multinacionais demonstram a importância desse mercado para esses grandes *players* internacionais. Muito mais do que uma reestruturação patrimonial, esses movimentos indicam uma tendência de concentração de capital nesse setor, visto se tratar de um recurso estratégico para essas grandes multinacionais e cujo acesso no mundo está ficando cada vez mais restrito. Tal fato

implica na necessidade de um controle do acesso desses grandes grupos, sejam nacionais ou internacionais, à exploração de águas minerais no Brasil.

Ainda com relação às perspectivas de mercado, o DNPM (2010) divulgou os investimentos previstos para os próximos três anos no segmento de águas minerais no Brasil. O valor total previsto é de R$ 251.094.942,00, indicando uma média anual de R$ 83.698.314,00, valor esse 10% maior do que o nível de investimento no ano de 2009; porém, o órgão não assigna os valores dos investimentos por empresa, mas somente as categorias que receberão esses investimentos e os Estados nos quais estes serão realizados.

A distribuição dos investimentos previstos para os próximos três anos entre as categorias do segmento apresenta a seguinte relação:

- Aquisição e/ou reforma de equipamentos: 39,20%
- Instalação de engarrafamento: 22,20%
- Infraestrutura: 12,20%
- Instalação de balneários e/ou hoteleiras: 3,30%
- Outros: 23,10%

Nota-se que a parte mais expressiva dos investimentos previstos volta-se às categorias diretamente relacionadas à pesquisa de novas fontes e capacidade de produção, com um baixo destino de recursos para as áreas de crenologia e ecoturismo, demonstrando assim a finalidade puramente produtiva dos recursos a serem empregados.

Os Estados que serão os principais destinos dos investimentos previstos para os próximos três anos são: São Paulo com 21,49% dos investimentos totais; Minas Gerais com 11,11%; Paraná 9,35%; Pará com 5,47%; e Rio de Janeiro 5,44%.

A Tabela 6 apresenta os montantes que deverão ser investidos nesses Estados divididos de acordo com cada uma das categorias do segmento. Optou-se por apresentar aqui somente os cinco principais Estados que receberão esses investimentos, salientando que a fonte pesquisada não informa a origem de tais recursos, deduzindo-se que deverão ser principalmente, privados.

Tabela 6. Principais estados alvos dos investimentos previstos de 2010-2012 (em R$).

Estado	Aquisição e/ou reforma de equipamentos	Infraestrutura	Instalações Balneárias / hoteleiras	Instalações de engarrafamento	Outros	Total
SP	25.521.600	6.407.600	421.000	10.937.500	10.669.900	53.957.600
MG	9.480.600	5.582.700	593.360	6.227.200	6.003.560	27.887.420
PR	8.399.000	2.116.200	2.310.000	7.429.000	3.234.500	23.488.700
PA	11.565.000	721.000	-	1.029.000	416.000	13.731.000
RJ	2.704.600	1.819.350	-	4.684.500	4.458.220	13.666.670

Fonte: DNPM (2010).

Cumpre atentar-se para o fato de que o Estado do Pará é o que deve apresentar maior evolução de produção nos próximos anos, o que se explicaria pelo fato de possuir grandes reservas de água mineral de fácil acesso, em razão de seu solo ter-se formado a partir de sedimentos. O Pará é considerado o segundo maior Estado brasileiro em potencial hídrico (Araújo, 2009). Essa possibilidade de aumento da produção fica evidente na análise da tabela 6 onde se visualiza que a maior parte dos investimentos previstos tem como destino a aquisição e/ou reforma de equipamentos para a exploração do recurso.

Configura-se assim a possibilidade de importantes mudanças no segmento de águas minerais no Brasil nos próximos anos, principalmente no que tange o surgimento de novas regiões produtoras e fortalecimento das já existentes, além de um aumento no mercado consumidor, principalmente pelo fato da população urbana já não considerar de boa qualidade as águas provenientes das empresas de abastecimento e saneamento. Presume-se ainda que deva ocorrer um processo de evolução e seleção nesse segmento, ocasionando uma provável concentração de mercado, com as pequenas empresas, que competem via redução de preços, não resistindo ao avanço dos grandes grupos, seja por se tornarem alvos de aquisição, seja por sua simples eliminação no processo concorrencial.

3. O QUADRO LEGAL E INSTITUCIONAL

Nesse item procura-se apresentar as diretrizes legais mais importantes sobre a exploração de águas minerais no Brasil, buscando demonstrar a importância de uma relação mais estreita entre essas legislações específicas e a Política Nacional de Recursos Hídricos.

A questão ambiental no Brasil está inserida atualmente, de uma forma geral, na Constituição Federal de 1988, onde se afirma que todos têm o direito ao meio ambiente ecologicamente equilibrado, bem de uso comum do povo e essencial à sadia qualidade de vida, impondo-se ao poder público e à coletividade o dever de defendê-lo e preservá-lo para a presente e futuras gerações (Brasil, 1988).

Porém, muito antes da promulgação da lei magna do País, algumas questões referentes ao meio ambiente já figuravam em leis específicas. O tratamento legal dado às águas é uma dessas questões, já que desde a década de 1940 já existem leis que tratam de forma direta sobre as águas minerais.

Importante ressaltar, conforme Ninis (2006), que até a década de 1930 a Constituição de 1891 previa a agregação da propriedade do subsolo à propriedade do solo. Porém, na Constituição de 1934 foi alterada essa questão, estabelecendo que as minas e jazidas tivessem sua propriedade distinta do solo, ou seja, estabeleceu-se a distinção entre propriedade mineral e territorial. Também é neste mesmo ano de 1934 que surge o primeiro Código de Minas que mais tarde sofreria alterações.

A água, em virtude de suas características intrínsecas, recebe um tratamento legal diferenciado segundo sua fonte e utilização. Segundo Obata et al. (2005) como recurso mineral, a água é bem da União, estando seu aproveitamento regido pelo Código de Águas Minerais (Decreto Lei 7.841 08/08/1945) conjugado com o Código de Mineração (Decreto Lei 227, 27/02/1967) e legislação correlata, cuja aplicação é de responsabilidade do Departamento Nacional da Produção Mineral (DNPM), órgão do Ministério de Minas e Energia. Já como recurso hídrico é um bem público da União ou dos Estados, sendo sua utilização subordinada ao Plano Nacional de Recursos Hídricos (que se trata de um instrumento de aplicação instituído pela Lei 9.433/1997) da Secretaria de Recursos Hídricos e Ambiente Urbano do Ministério do Meio Ambiente, gerenciada pelo Sistema Nacional de Gerenciamento dos Recursos Hídricos. Essa última Lei caracteriza-se por uma descentralização do processo operacional e decisório, transparência e publicidade na execução das ações, podendo inclusive estabelecer a cobrança pelo uso da água, tendo como seus importantes órgãos os Comitês de Bacias Hidrográficas e as Agências de Águas.

As águas minerais, de forma particular, são consideradas em um contexto de jazidas regidas por leis especiais, sendo que, até a determinação da Portaria de Lavra, seguem-se os mesmos determinantes de qualquer outro mineral, após a obtenção da lavra a exploração passa a seguir determinações específicas (Brasil, 1945). O mesmo código, em seu artigo 1º, define águas minerais como sendo "aquelas provenientes de fontes naturais ou de fontes artificialmente captadas que possuam composição química ou propriedades físicas ou

físico-químicas distintas das águas comuns, com características que lhes confiram uma ação medicamentosa." Importante salientar também a existência da água potável de mesa (água natural) também regida por esse código e definida no artigo 3º como sendo aquelas de "composição normal provenientes de fontes naturais ou de fontes artificialmente captadas que preencham tão somente as condições de potabilidade para a região".

O artigo 4º do Código de Águas Minerais determina que o "aproveitamento comercial das fontes de águas minerais ou de mesa, [...] far-se-á pelo regime de autorizações sucessivas de pesquisa e lavra, instituído pelo Código de Mineração, observadas as disposições especiais da presente lei."

Sendo assim, a água envasada e comercializada possui dois tipos de classificação: a água mineral propriamente dita, que é uma espécie do gênero água subterrânea contendo elementos e teores de sais minerais, que lhe dão uma qualidade terapêutica e medicamentosa; e a água natural que é captada da mesma forma, porém sem apresentar aqueles elementos característicos (Guimarães, 2008). Além disso, o Código de Águas Minerais trata dos aspectos particularizados intrínsecos a essa substância em termos de classificação, pesquisa, captação, envase e características das respectivas instalações.

Cabe ainda salientar que, em termos ambientais, os artigos 12 e 13 do Código de Águas Minerais determinam que nas fontes de exploração de água mineral poderá ser estabelecido, por meio de decreto, um perímetro de proteção, sujeito a modificações posteriores caso seja necessário; e que nenhuma sondagem ou trabalho subterrâneo poderá ser realizado em tal perímetro sem a autorização prévia do DNPM.

Segundo o Código de Mineração (Brasil, 1967) a lavra de água mineral somente deve ser requerida por pessoa jurídica, sendo necessário o requerimento inicial de pesquisa por meio de um projeto cuja área máxima é de 50 ha. O alvará de pesquisa terá dois anos de prazo a partir de sua publicação, podendo ser prorrogado por igual período até mais de uma vez, tendo a possibilidade de ser cedido e/ou transferido e, também, renunciado. Após o prazo de pesquisa deve-se apresentar um Relatório Final de Pesquisa.

No que tange o Sistema Nacional de Gestão dos Recursos Hídricos (SRHU) a Lei 6.101/2007 (Brasil, 2007a) em sua Seção II Art. 23 instituiu a esse órgão duas competências que envolvem, de maneira indireta, a gestão das águas minerais, são elas:

- ✓ Item V: coordenar, em sua esfera de competência, a elaboração de planos, programas e projetos nacionais, referentes a **águas subterrâneas**, e monitorar o desenvolvimento de suas ações, dentro do princípio da gestão integrada dos recursos hídricos;

- ✓ Item XII: promover, em **articulação** com órgãos e entidades estaduais, federais e internacionais, os estudos técnicos relacionados aos recursos hídricos e propor o encaminhamento de soluções.

Percebe-se certa discrepância nos ditames legais referentes à água mineral que, conforme Caetano (2005) pode levar a certo conflito em virtude do fato de se tratarem de prerrogativas legais de diferentes épocas e situações políticas no Brasil, sendo que a Política Nacional dos Recursos Hídricos (PNRH) é de 1997 (período democrático, descentralizador e participativo) e os Códigos de Mineração e de Águas Minerais são, respectivamente, de 1967 e 1945 (períodos de regimes autoritários e centralizadores). Cabe salientar que o Código de Mineração passou por algumas reestruturações, uma delas inclusive em 2012, porém, a parte referente às águas minerais e o seu código específico continuam sem mudanças mesmo com a expansão da exploração desse recurso.

Verifica-se, portanto, a existência de uma divergência na aplicação do comando e controle em virtude da existência de dois instrumentos institucionais distintos, o Código de Águas Minerais e a Política Nacional de Recursos Hídricos, que tratam do mesmo recurso: a

água. A resolução dessa divergência somente será possível por meio da integração das águas minerais na gestão de recursos hídricos.

Esse processo de integração vem sendo alvo de discussões e debates há algum tempo, envolvendo órgãos e instituições como ABINAM (Associação Brasileira de Indústria de Água Mineral), CNI (Confederação Nacional da Indústria), DNPM, Conselho Nacional de Recursos Hídricos, Agência Nacional de Águas, Secretarias Estaduais de Recursos Hídricos, Comitês de Bacia Hidrográfica e, até mesmo, associações de moradores de cidades com balneários de águas minerais; porém, sem uma solução definitiva e de comum acordo. Ainda conforme Caetano (2005) existem divergências consideráveis, pois de um lado estão os representantes do setor mineral e das indústrias representados, principalmente, por DNPM, ABINAM e CNI que defendem a obediência fiel e indiscutível às legislações minerais de 1945 e 1967. De outro lado encontram-se os órgãos de gestão de recursos hídricos estaduais e federais, bem como as entidades ambientais e associações de moradores, que aclamam pelo cumprimento da Constituição de 1988 e da lei 9.433/1997 (PNRH) (Brasil, 1997).

Cada um dos lados fundamenta sua posição da seguinte maneira:

- para o setor mineral e industrial, a água mineral é um recurso nobre e de qualidade superior às águas subterrâneas, sendo assim, não podem fazer parte de uma gestão integrada de um recurso ao qual não pertencem. Sua instância de discussão e defesa de seus interessados está concentrada essencialmente no Ministério de Minas e Energia. Haja visto, que a recente mudança do Código de Mineração não abarcou em nenhum momento o debate sobre a gestão das águas minerais;

- para os órgãos gestores dos recursos hídricos a água mineral não é assim tão nobre que não possa participar de uma gestão unificada, afinal todas as águas são nobres em sua essência, unidas direta e indiretamente pelo ciclo hidrogeológico e para seu aproveitamento sustentável devem ser geridas de forma integrada, com a participação de diversos setores e atores da sociedade. Tais discussões ocorrem principalmente nos âmbitos do Conselho Nacional de Recursos Hídricos e Ministério do Meio Ambiente, além do amplo envolvimento de Comitês de Bacia Hidrográfica e associações de moradores de municípios com exploração de águas minerais. As ONGs ambientais, juntamente com essas associações de moradores, chamam a atenção para a exploração irracional desse recurso, principalmente quando as empresas locais são adquiridas por grandes grupos nacionais e multinacionais.

Um passo para essa integração entre PNRH e as águas minerais foi dado pela Resolução 76/2007 (Brasil, 2007b) do Conselho Nacional de Recursos Hídricos que estabeleceu as diretrizes gerais para a integração da gestão de recursos hídricos e a gestão de águas minerais, termais, gasosas, potáveis de mesa ou destinadas a fins balneários. O intuito maior dessa resolução é promover o intercâmbio de informações e compatibilização de procedimentos entre o órgão gestor dos recursos hídricos e o órgão gestor de recursos minerais.

O trâmite básico a ser seguido se inicia com o recebimento do requerimento de autorização para pesquisa de água mineral pelo órgão gestor de recursos minerais (DNPM) que dará conhecimento do mesmo para o órgão gestor de recursos hídricos, que deverá analisar e informar ao DNPM apenas duas questões: 1) se existem outorgas de direito de uso de recursos hídricos, demais atos autorizativos e os usos cadastrados existentes na área requerida para pesquisa e em seu entorno; e 2) se existem áreas de restrição e controle que possam ter interferência com a área requerida.

Percebe-se que a integração proposta pela resolução é muito restrita e não abarca questões de suma importância como a cobrança pelo uso da água mineral, a situação das empresas já estabelecidas, as ações pertinentes ao Comitê de Bacia, a limitação de autorização para exploração comercial de águas minerais por uma mesma empresa ou grupo empresarial, dentre outras importantes considerações.

Uma maior integração entre o Plano Nacional dos Recursos Hídricos e a exploração comercial das águas minerais tende a ser de considerável importância, afinal permitirá uma participação e fiscalização mais efetiva dos Comitês de Bacia Hidrográfica nesse segmento e a própria cobrança pelo uso exploratório da água, tendo por foco a utilização sustentável do recurso de acordo com sua capacidade de regeneração via ciclo hidrogeológico.

Tal integração também será importante para as empresas de águas minerais, pois permitirá uma melhor relação com as sociedades locais e com as tomadas de decisões dos comitês, evitando processos e ações judiciais pelo uso indiscriminado do recurso, como também, objeções por parte da comunidade onde se localiza a empresa. Soma-se a isso o fato de não ser mais necessário o pagamento da Compensação Financeira pela Exploração Mineral (CFEM), sendo substituída pela cobrança pelo uso da água.

Corrobora com essa discussão o fato de que a extração de água mineral ou potável de mesa diferencia-se das demais indústrias extrativas minerais nos seguintes aspectos, conforme MME (Brasil, 2009):

- Sua ocorrência é mais disseminada pelo planeta.
- As pesquisas geológicas são mais voltadas para a área de hidrogeologia onde clima, vegetação, permeabilidade e sistemas de fraturamento são importantes para a indicação da jazida.
- A frente de lavra é pontual, com captação em surgência ou poço, a maioria dos outros minerais tem uma lavra extensiva.
- A água mineral ou potável de mesa pode ser infinita se mantidas as condições ambientais e climáticas da região e, principalmente, respeitando a capacidade de recarga do aquífero. Os demais recursos minerais têm suas reservas finitas.
- A definição da jazida exige padrões microbiológicos de qualidade para sua utilização na indústria de envase.
- Seu aproveitamento está voltado para a área de alimentos e bebidas e, em alguns casos, para a medicamentosa por meio de ingestão na fonte, banhos, duchas e gargarejos.
- Há uma interface direta entre a água como recurso hídrico subterrâneo e como recurso mineral, que ainda não foi bem estabelecida.

4. OS DIRECIONAMENTOS DE GESTÃO AMBIENTAL NESSE SEGMENTO

O segmento de águas minerais também deve seguir padrões de gestão ambiental, porém seu modo de aplicação é diferenciado dos demais segmentos de exploração de recursos minerais. Isso ocorre pelo fato de que no caso das águas minerais a maior parte das degradações ocasionadas não possui gravidade da mesma natureza de outros recursos como, por exemplo, no caso da exploração do minério de ferro.

Porém, mesmo com essa peculiaridade, a questão da exploração sustentável deve ser devidamente considerada pelas empresas de águas minerais. Rosa (1999) informa que nesse segmento o montante gasto com a preservação ambiental tem um caráter muito mais preventivo do que corretivo, exatamente por tentar evitar qualquer tipo de degradação que provocaria sérios danos na lavra e no próprio produto.

Um dos mais sérios problemas ambientais que ocorre nesse segmento refere-se à sobre-exploração das fontes de águas minerais, que podem provocar sérios danos como o rebaixamento do terreno no perímetro da lavra, a secagem da fonte e a perda das características físico-químicas do recurso. Tal fato advém, na maioria das vezes, da ausência de uma fiscalização mais efetiva sobre as empresas, contribuindo para esse tipo de comportamento que pode levar a uma insustentabilidade no uso da água mineral.

Além desse sério problema, Rosa (1999) aponta o uso de embalagens pelas empresas para a comercialização do produto como outra questão que merece análise profunda, levando em consideração todo o ciclo de vida do produto. Pois, o uso de tais embalagens, principalmente de material plástico, contribui diretamente para a produção de lixo e impacto ambiental quando da sua disposição final incorreta.

Ainda para o mesmo autor outra preocupação na gestão ambiental de empresas de água mineral refere-se à implementação de áreas de preservação no entorno de fontes, denominadas áreas de proteção à captação ou perímetros de proteção ao poço, para evitar a infiltração de substâncias poluentes.

Tal fato é de suma importância, pois, segundo o MME (Brasil, 2009) a maior parte da água mineral no Brasil encontra-se em aquíferos rasos, de fluxos locais e de rápido tempo de trânsito, sendo assim de elevada vulnerabilidade ambiental, necessitando de um correto estabelecimento das áreas de proteção a fim de evitar futuras contaminações.

No Brasil esse zoneamento de proteção é estabelecido pelo DNPM, que adota modelos já aplicados em outros países. Como o ciclo hidrogeológico da água mineral é muito longo, a preocupação com qualquer tipo de impacto ambiental deve ser considerada, pois, caso ocorra uma degradação, os investimentos serão muito altos e o tempo para sua recuperação será relativamente extenso.

A expansão industrial e urbana também agrava o risco de um impacto na qualidade da água mineral, o que preconiza implantações de parques naturais hidrogeológicos, a fim de reforçar o processo de proteção ambiental.

Tachizawa (2005) relaciona algumas estratégias ambientais genéricas que devem ser comuns no segmento industrial do qual faz parte a indústria de água mineral:

- mudança na composição, desenho e embalagem do produto para tornar seu uso menos prejudicial à saúde humana e ao meio ambiente;

- redução do uso de matérias-primas por qualidade de produto fabricado ou substituição da fonte de energia utilizada;

- reciclagem das embalagens utilizadas na comercialização do produto;

- seletividade de fornecedores e distribuidores ambientalmente corretos;

- expansão dos investimentos em controle ambiental;

- desenvolvimento e aperfeiçoamento de sistemas de auditoria ambiental;

- realização e participação em projetos sociais de meio ambiente;

- investir na imagem ambiental da empresa para fins de marketing.

Entretanto, entende-se que estas estratégias gerais devem ser a base do planejamento da gestão ambiental de quaisquer empresas seja qual for seu segmento. Tratando-se das empresas no ramo de água mineral, essas medidas não serão únicas, principalmente devido às especificidades do setor. Sendo assim, estratégias complementares devem ser utilizadas com a finalidade de contribuir efetivamente com a sustentabilidade, além de se obter vantagens competitivas.

Uma dessas especificidades refere-se ao fato de que a água utilizada no processo de produção e a geração de resíduos minerais nesse segmento se confundem afinal a água é o próprio "minério". Dessa forma, segundo MME (Brasil, 2009), as determinações legais brasileiras estabelecem que o último enxágue dos vasilhames retornáveis seja realizado com a água da própria fonte captada e autorizada pelo DNPM e ANVISA. Soma-se a isso a determinação da Portaria 374/2009 do DNPM (2009) de que toda a água usada no enxágue final deve ser reaproveitada para outras lavagens intermediárias ou utilizadas para outros fins na indústria.

Ainda segundo o mesmo autor a indústria de águas minerais pode gerar outros tipos de resíduos, a saber:

- resíduos líquidos no processo de sanificação, sejam na limpeza ou na desinfecção por meio de detergentes e desinfetantes;

- resíduos sólidos, como restos e aparas de embalagens, papéis de rótulos, caixas de papelão, lacres, tampas de metal e/ou de plástico;

- resíduos gasosos, como o CO_2 gerado pela queima de lenha para utilização em caldeiras e na queima de óleo diesel utilizado nos geradores.

Mesmo com todas essas considerações sobre a gestão ambiental nas empresas de águas minerais, nenhuma empresa, até julho de 2009, possuía a certificação ISO 14.001 e apenas cinco empresas possuíam a ISO 9.001, de acordo com o MME (Brasil, 2009) baseado em dados do INMETRO.

A falta da aplicação correta de uma gestão ambiental por essas empresas pode trazer consequências graves não apenas a ela, mas a toda a comunidade, podendo impactar as atividades turísticas, a tradição, o comércio e os serviços locais, bem como, causar a perda de referência da identidade histórico-social da cidade.

Além dessas considerações sobre a gestão ambiental nesse setor outra especificidade deve ser considerada: a exclusividade das águas minerais. Conforme Ninis (2006), cada água mineral possui uma composição própria, não existindo uma água mineral igual à outra, mesmo que ambas sejam da mesma marca comercial, se forem captadas em fontes diferentes, essas águas não serão iguais. Sendo assim, mesmo se tratando de um recurso renovável, sua exploração deve considerar certos fatos como a capacidade de recarga e a vulnerabilidade à degradação, a fim de evitar perdas que podem ser irreversíveis.

Dessa forma, fica claro que deve haver um acordo entre a percepção por parte das empresas de água mineral sobre a importância da gestão ambiental e a aplicabilidade e participação das mesmas no processo de gerenciamento e preservação dos recursos hídricos e do meio ambiente.

Para tanto e primeiramente, as empresas devem considerar, em seu gerenciamento ambiental, a importância de se pensar numa forma de minimizar os impactos resultantes das embalagens utilizadas através da sua integração no contexto da Política Nacional de Resíduos Sólidos (PNRS).

A PNRS foi instituída pela Lei 12.305/2010 (Brasil, 2010) buscando determinar a responsabilidade e seu compartilhamento correto na destinação dos resíduos e disposição adequada dos rejeitos. Um instrumento importante da PNRS que pode influenciar o segmento de águas minerais é a logística reversa, por meio da qual as empresas devem estabelecer formas de gerenciar o ciclo de vida do seu produto e a reutilização de embalagens de pós-consumo e pós-venda.

Nesse sentido, uma institucionalidade que precisa ser revista refere-se às normas estabelecidas pelo DNPM na Portaria 374/2009 que dispõe sobre as especificações técnicas para o aproveitamento da água mineral onde se afirma que as embalagens devem ser fabricadas com resinas virgens, tipo Policarbonato, PET ou similar. Esse fato interfere na reutilização dessas embalagens, no entanto, encontra-se em fase de implantação no mercado uma nova tecnologia que combina o insumo reciclado com a resina PET virgem tradicional, na proporção de 20% por 80%, sendo que tal tecnologia já foi validada pela ANVISA (Accioli et al., 2011). Porém, essa nova tecnologia ainda é pouco utilizada pelas empresas do setor, o que demonstra a necessidade de torna-la mais efetiva, por meio de incentivos e uma maior institucionalidade para sua aplicação.

No que se refere à preservação do entorno da lavra e dos seus arredores, além da implantação dos parques hidrogeológicos e balneários, Canadá (2006), citando a lei 9.433/97

da PNRH, afirma que é importante a incorporação das águas minerais na gestão dos recursos hídricos que, além do poder público, deve contar com a participação da comunidade e entidades civis para uma gestão descentralizada. Vale ressaltar que neste caso a própria participação de representantes de empresas de água mineral é de significativa importância, visto que um dos objetivos de um comitê de bacia hidrográfica é exatamente propor a criação de áreas de proteção dos recursos hídricos.

Considera-se também que uma parceria entre os órgãos públicos municipais e estas empresas deve levar a tomadas de decisão que beneficiem a comunidade local pela preservação ambiental. Tal fato poderá contribuir para uma maior fiscalização da exploração comercial das águas minerais, evitando assim os casos de captação acima da capacidade do aquífero e fomentando o uso sustentável do recurso.

5. CONSIDERAÇÕES FINAIS

O presente trabalho buscou caracterizar o segmento de águas minerais no Brasil, apontando elementos sobre sua estrutura e sobre sua dinâmica recente. Além disso, apresentou as formas institucionais desenhadas para o controle do acesso e dos recursos, explicitando os conflitos e desafios colocados à sua transformação, necessária para atender aos requisitos de uma boa governança para a sustentabilidade. Finalmente, foram apontados direcionamentos para o uso e exploração de maneira sustentável desse recurso, contribuindo para uma excelência na gestão ambiental nas empresas desse segmento.

A pesquisa realizada permitiu demonstrar que o mercado de águas minerais no Brasil é constituído por dois tipos principais de empresas, de um lado os grandes grupos empresariais nacionais e multinacionais; e do outro lado as pequenas empresas regionais. Porém, essas pequenas empresas estão sendo alvos de aquisição por parte dos grandes grupos, principalmente, multinacionais, o que aponta para uma possível concentração de capital nesse mercado. Esse fato ficou evidenciado com as recentes movimentações e aquisições realizadas pela Coca-Cola, pela Nestlé-Waters e pela Danone. Tal fato merece atenção por parte das instâncias institucionais brasileiras, pois, a concentração de um recurso tão importante em poucos agentes empresariais pode se tornar extremamente danoso às futuras gerações.

No entanto, o estudo também evidenciou os conflitos existentes entre diferentes instâncias, exatamente sobre essa questão institucional das águas minerais. Verificou-se que de um lado se encontram os agentes ligados diretamente à exploração comercial das águas minerais, representados principalmente por, DNPM, ABINAM e CNI que defendem a manutenção da atual institucionalidade baseada no Código de Mineração e no Código de Águas Minerais, contrários a uma integração das águas minerais com a gestão dos recursos hídricos. De outro lado encontram-se os órgãos de gestão de recursos hídricos, as entidades e ONGS ambientais e associações de moradores dos municípios com exploração comercial do recurso, que pedem o cumprimento da Constituição de 1988 e a referida integração das águas minerais na Política Nacional de Recursos Hídricos.

Posto isso, fundamenta-se como principal proposição das análises realizadas a necessidade de uma integração mais efetiva das águas minerais na gestão de recursos hídricos via PNRH, juntamente com a aplicação dos ditames da PNRS por meio da implantação do processo de logística reversa e melhor gestão do ciclo de vida do produto. Somam-se a esses direcionamentos a aplicação de instrumentos econômicos e de certificação que incentivem a adoção de padrões avançados de gestão ambiental por essas empresas.

Outro fato importante é o estabelecimento de um limite da participação dos grupos empresariais, sejam multinacionais ou nacionais, nesse segmento, impedindo assim que surjam grandes oligopólios concentrados na exploração de um recurso tão importante como a água, evitando ainda sua transformação em uma *commodity*. Salienta-se isso principalmente

em vista da previsão para os próximos anos da continuidade da expansão no Brasil dos grupos multinacionais que dominam o mercado mundial: Coca-Cola, Danone, Nestlé e Pepsi.

A água seja ela superficial, subterrânea ou mineral, não deve ser vista como uma mercadoria ou *commodity*, mas como um recurso hídrico de domínio público e gerido pelas instituições da sociedade, visando não apenas ao objetivo econômico, mas também, social e ambiental. Essa consideração contribuiria fortemente para a gestão ambiental mais avançada por parte das empresas desse segmento.

6. REFERÊNCIAS

ACCIOLI, C.; MONTEIRO, S.; IAQUINTO, K. Reciclar é preciso. **Conjuntura econômica,** Rio de Janeiro, v. 65, n. 10, p. 18–37, out. 2011.

AGÊNCIA NACIONAL DE ÁGUAS – ANA (Brasil). **Conjuntura dos recursos hídricos no Brasil: 2013.** Brasília, 2013.

ARAÚJO, A. L. **Um mar inteiro de lucro**. 2009. IBRAM. Disponível em: http://www.ibram.org.br/150/15001002.asp?ttCD_CHAVE=82856. Acesso em: 10 mar. 2011.

BRASIL. **Decreto-Lei 7.841/1945 de 8 de ago. 1945**. Disponível em: http://www.dnpm.gov.br/conteudo.asp?IDSecao=67&IDPagina=84&IDLegislacao=3. Acesso em: 07 jan. 2012.

_____**Decreto-Lei 227/1967 de 28 de fev. 1967**. Disponível em: http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/Decreto-Lei/Del0227.htm. Acesso em: 07 jan. 2012.

_____**Constituição da República Federativa do Brasil.** 1988. Brasília, DF: Senado, 1988.

_____**Lei nº 9.433 de 8 de jan. 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. Disponível em: http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/leis/L9433.htm. Acesso em: 15 dez. 2011.

_____**Decreto 6.101 – 26 de abr. 2007**. Aprova a Estrutura Regimental e o Quadro Demonstrativo dos Cargos em Comissão e das Funções Gratificadas do Ministério do Meio Ambiente, e dá outras providências. Disponível em: http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_Ato2007-2010/2007/Decreto/D6101.htm. Acesso em: 07 out. 2011.

_____**Resolução nº 76 de 16 de out. 2007**. Estabelece diretrizes gerais para a integração entre a gestão de recursos hídricos e a gestão de águas minerais, termais, gasosas, potáveis de mesa ou destinadas a fins balneários. Disponível em: http://www.cnrh.gov.br/sitio/index.php?option=com_docman...17. Acesso em: 07 jan. 2012.

_____**Lei nº 12.305 de 2 de ago. 2010**. Institui a Política Nacional de Resíduos Sólidos; altera a Lei nº 9.605, de 12 de fevereiro de 1998; e dá outras providências. Disponível em: http://www.planalto.gov.br/ccivil03/ato2007-2010/2010/lei/l12305.htm. Acesso em: 15 set. 2011.

BRASIL. Ministério de Minas e Energia. **Relatório Técnico 57 – Perfil da água mineral.** Brasília: SGM; BIRD, 2009.

CAETANO, L. C. **A política da água mineral:** uma proposta de integração para o Estado do Rio de Janeiro. 2005. 299 f. Tese (Doutorado em Ciências) - Instituto de Geociências da Unicamp, Campinas, 2005.

CANADA, C. B. dos S. **A política de água mineral e a avaliação do indicador energético-ambiental:** uma proposta de política pública para o município de Poá – SP. 2006. 94 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil). Faculdade de Engenharia Civil, Arquitetura e Urbanismo da Unicamp, Campinas, 2006.

COMPANHIA DE PESQUISA DE RECURSOS MINERAIS. Serviço Geológico do Brasil. **A evolução da produção de água mineral no Brasil.** 2011. Disponível em: http://www.cprm.gov.br/publique/cgi/cgilua.exe/sys/start.htm?infoid=1386&sid=46. Acesso em: 11 jan. 2012.

DEPARTAMENTO NACIONAL DE PRODUÇÃO MINERAL – DNPM (Brasil). **Anuário Mineral Brasileiro 2006.** Brasília: Ministério de Minas e Energia, 2006.

_____**Anuário Mineral Brasileiro 2007.** Brasília: Ministério de Minas e Energia, 2007.

_____**Anuário Mineral Brasileiro 2010.** Brasília: Ministério de Minas e Energia, 2010.

_____**Portaria 374/2009:** aprova a norma técnica que dispõe sobre as especificações técnicas para o aproveitamento da água mineral, termal, gasosa e potável de mesa. Disponível em: http://www.dnpm.gov.br/conteudo.asp?IDSecao=67&IDPagina=84&IDLegislacao=575 Acesso em: 10 jan. 2012.

GUIMARAES, B. C. A importância da água mineral. **Revista das águas,** São Paulo, ano 2, n. 6, jun. 2008.

KULAIF, Y. **Sumário mineral:** água mineral. São Paulo: DNPM, 2010.

MENDES, J. T. G. **Economia:** fundamentos e aplicações. São Paulo: Pearson, 2005.

NAÇÕES UNIDAS. **Water scarcity.** Disponível em: <http://www.un.org/waterforlifedecade/scarcity.shtml>. Acesso em: 19 jun. 2014.

NINIS, A. B. **A ecologia política e a exploração da água mineral de São Lourenço.** 2006. 187 f. Dissertação (Mestrado em Desenvolvimento Sustentável) - Centro de Desenvolvimento Sustentável da Universidade de Brasília, Brasília, 2006.

OBATA, O. R.; CABRAL JÚNIOR, M.; SINTONI, A. **Águas minerais orientação para regularização e implantação de empreendimentos.** São Paulo: Instituto de Pesquisas Tecnológicas, 2005.

ROSA, F. V. T. da. **Elementos para estudo de viabilidade de projetos de explotação de água mineral.** 1999. 138f. Dissertação (Mestrado em Administração e Política de Recursos Minerais) - Instituto de Geociências da Unicamp, Campinas, 1999.

TACHIZAWA, T. **Gestão ambiental e responsabilidade social corporativa.** 3. ed. São Paulo: Atlas, 2005.

Ambiente & Água - An Interdisciplinary Journal of Applied Science
ISSN 1980-993X – doi:10.4136/1980-993X
www.ambi-agua.net
E-mail: ambi.agua@gmail.com

Caracterização morfométrica das sub-bacias no município de Xapuri: subsídios à gestão territorial na Amazônia Ocidental

doi: 10.4136/ambi-agua.1426

Received: 17 Jun. 2014; Accepted: 02 Mar 2015

Éllen Albuquerque Abud[1*]; João Luiz Lani[2]; Edson Alves de Araújo[3]; Eufran Ferreira do Amaral[4]; Nilson Gomes Bardales[5]; Elpídio Inácio Fernandes Filho[2]

[1]Secretaria de Estado de Extensão Agro-florestal e Produção Familiar, Rio Branco, AC, Brasil
[2]Universidade Federal de Viçosa (UFV), Viçosa, MG, Brasil
[3]Universidade Federal do Acre (UFAC), Rio Branco, AC, Brasil
[4]Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (EMBRAPA), Rio Branco, AC, Brasil
[5]Instituto de Mudanças Climáticas e Regulação de Serviços Ambientais, Rio Branco, AC, Brasil
[*]Autor correspondente: e-mail: ellenabud@hotmail.com, lani@ufv.br, earaujo.ac@gmail.com, eufranferreiraamaral@gmail.com, nilsonbard@yahoo.com.br, elpidio@ufv.br

RESUMO

O trabalho objetivou a caracterização morfométrica das sub-bacias hidrográficas que ocorrem no município de Xapuri e a construção de um modelo explicativo do nível de impacto e resiliência das bacias hidrográficas do município com ênfase na estruturação de uma ferramenta para uso por não especialistas para subsidiar a tomada de decisão sobre a ocupação do território. A área de estudo está localizada no Estado do Acre e apresenta quatro sub-bacias: Alto Acre, rio Xapuri, Xipamanu e Riozinho do Rola. Realizou-se o levantamento cartográfico da área, as características morfométricas e de uso e cobertura da terra que resultou no zoneamento pedo-hidrográfico do município. As sub-bacias Xapuri, Xipamanu e Riozinho do Rôla apresentaram densidade e ordem de drenagem que indicam uma baixa eficiência de drenagem, porém o Alto Acre apresentou ordem de drenagem elevada (nona ordem) contrariando os índices geométricos e a densidade de drenagem, sendo considerada eficiente a drenagem. Ocorre no município de Xapuri alteração considerável nas áreas de preservação permanente e já se tem uma conversão em áreas de menor resiliência sujeitas a impactos associados a uma alta sensibilidade. O zoneamento pedo-hidrográfico permite visualizar o município num contexto de gestão territorial por meio de um enfoque ecossistêmico e de uma visão qualitativa dos potenciais e das fragilidades.

Palavras-chave: ordenamento territorial, recursos hídricos, zoneamento pedo-hidrográfico.

Morphometric characterization of sub-basins in the municipality of Xapuri: subsidies to land management in the Western Amazon

ABSTRACT

This work morphometrically characterized watersheds that occur in the municipality of Xapuri and constructed a model that explains the extent of watershed impact and resilience.

Emphasis was given to provide a decision-making tool for non-specialists. The study area is located in the State of Acre and has four sub-basins: Alto Acre, Rio Xapuri, Xipamanu and Riozinho do Rola. A cartographic survey was conducted, to include the morphometric characteristics of the area and land use and cover features that resulted in the soil-hydrographic zoning of the municipality. Sub-basins Xapuri, Xipamanu and Riozinho do Rôla revealed drainage densities and orders that indicate low drainage efficiency, while Alto Acre presented high drainage orders (ninth order) and densities, contrary the geometric indices and drainage densities, and is considered to have efficient drainage. Considerable alterations in permanent preservation areas occur in the municipality of Xapuri, with conversion to less resilient areas highly sensitive to impacts. The soil-hydrographic zoning assists in visualizing the municipality in a land management context through an ecosystem approach and a qualitative view of the possibilities and weaknesses.

Keywords: Hydrological resources, soil-hydrographic zoning, territorial ordering**.**

1. INTRODUÇÃO

O município de Xapuri destaca-se no Estado do Acre e na história da sustentabilidade ambiental como berço do socioambientalismo. O governo do Estado tem investido em estudos e levantamentos de aspectos socioeconômicos, culturais e ambientais, como o Zoneamento Ecológico-Econômico em suas fases I e II (Acre, 2000; 2006) e o Ordenamento Territorial Local a nível municipal (Acre, 2010). O estudo dessa unidade de gestão pode servir de auxílio no planejamento estratégico do município.

A Política Estadual de Recursos Hídricos do Acre definiu como um de seus instrumentos de gestão dos recursos hídricos o Plano Estadual de Recursos Hídricos (Acre, 2012). O referido plano propôs a divisão do Estado em seis unidades de gestão, uma delas compreende a bacia do Rio Acre. Nas áreas vulneráveis e de interesse estratégico serão elaborados futuramente os Planos de Bacia ou de Desenvolvimento Estratégico, por meio de uma Agenda 21 da Bacia Hidrográfica, pelos respectivos Comitês de Bacias Hidrográficas, quando implantados (Almeida et al., 2009).

A bacia do Rio Acre tem suas cabeceiras na Reserva Extrativista Chico Mendes e concentra vários pontos de ação antrópica (principalmente próximas a sua foz) que podem culminar em mudanças significativas no regime hidrológico, alterando a qualidade das águas e o regime sazonal e, ou intermitente dos igarapés (Macêdo et al., 2013). Esse fenômeno pode resultar em enchentes periódicas, considerando que cada vez mais eventos extremos de enchentes e seca estão ocorrendo com maior frequência na região (Sena et al., 2012a, Sena, 2012b).

Para fins de estudo e caracterização morfométrica de bacias hidrográficas Christofoletti (1999) afirma que geoprocessamento e o processamento digital constituem-se em ferramentas que auxiliam na análise das informações espaciais georreferenciadas. Silva e Zaidan (2004) citam que a principal característica do geoprocessamento é permitir a investigação sistemática das propriedades e relações posicionais dos eventos e entidades representados em uma base de dados georreferenciados, transformando dados em informação destinada ao apoio à tomada de decisão.

Entender as inter-relações existentes envolvidas nos processos hidrológicos de uma bacia hidrográfica depende da expressão da dinâmica da água e de uso da terra em termos qualitativos e quantitativos, de forma a qualificarem as alterações ambientais (Alves e Castro, 2003; Resende et al., 2007).

Tonello et al. (2006) mencionam que a quantificação da disponibilidade hídrica serve de base para o planejamento dos recursos hídricos quando todas as características de forma, processos e inter-relações existentes são expressos de forma quantitativa; e os índices são tratados de maneira conjunta.

Segundo Tucci (1993) a bacia hidrográfica é o elemento fundamental de análise do ciclo hidrológico, principalmente na sua fase terrestre. Áreas que apresentam argila expansiva, comum no Estado, podem afetar a infiltração da água no solo e contribuir para a erosão, além de influenciar na flutuação acentuada nas cotas fluviométricas dos rios, o que é um fenômeno observado no Acre (Rezende e Machado, 1988; Macedo et al., 2013; Schaefer, 2013).

A sensibilidade ambiental (reação do sistema a mudanças em função de impactos) pode ser relacionada à capacidade de resiliência do sistema podendo, uma ou outra, ser utilizada em uma matriz de gerenciamento ambiental.

O trabalho objetivou a caracterização morfométrica das sub-bacias hidrográficas que ocorrem no município de Xapuri, considerando suas características fisiográficas e o uso e cobertura atual da terra, com o uso de ferramentas de geoprocessamento; e construir um modelo explicativo do nível de impacto e resiliência das bacias hidrográficas do município com ênfase a estruturação de uma ferramenta para uso por não especialistas para subsidiar a tomada de decisão sobre a ocupação do território.

2. MATERIAIS E MÉTODO

A área de estudo corresponde as sub-bacias que se encontram dentro dos limites do município de Xapuri. Este se localiza no Estado do Acre, na regional do Alto Acre. Foi possível identificar as seguintes sub-bacias: Riozinho do Rôla, Xapuri, Alto Acre e Xipamanu (Figura 1).

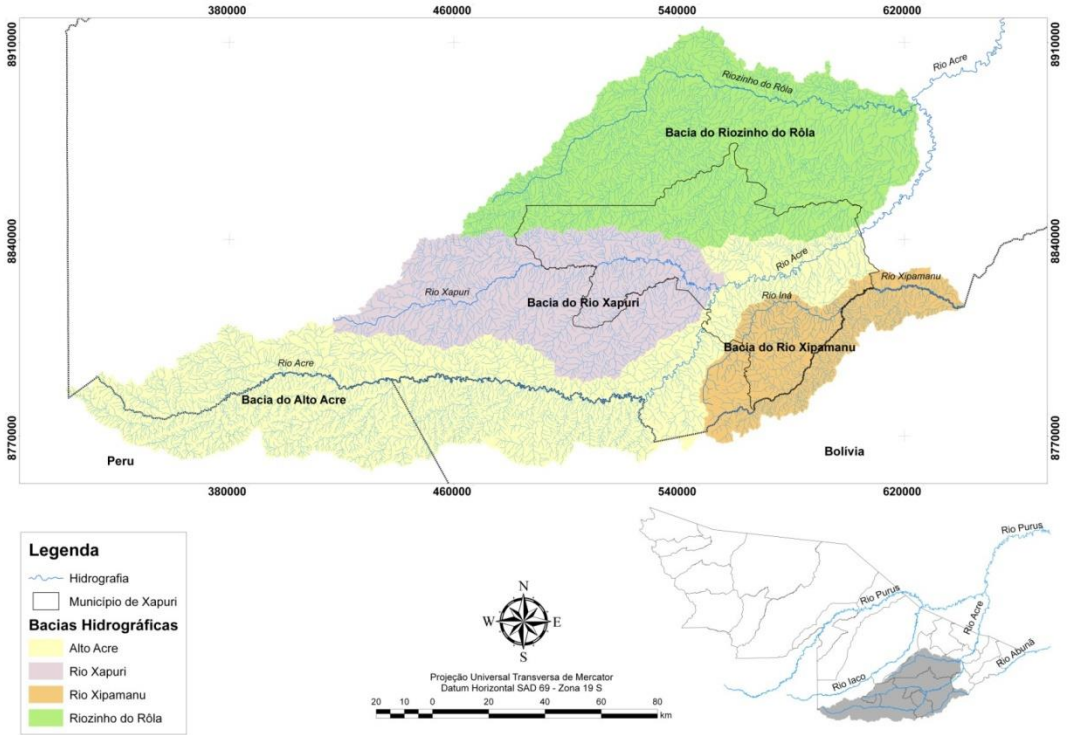


Figura 1. Localização das sub-bacias encontradas dentro dos limites do município de Xapuri, Acre.

A ocupação populacional segue o mesmo modelo do restante da Amazônia. O crescimento das cidades inicia-se nas margens dos rios em direção as terras mais altas. A cidade de Xapuri localiza-se na foz do rio Xapuri que desemboca no rio Acre. Na cidade concentra aproximadamente 64% da população do município que é de 16.016 habitantes (IBGE, 2010).

A maior área do município de Xapuri é ocupada pela sub-bacia do Riozinho do Rôla (165.777,4 ha) o que corresponde a 31% da área do município. Nesta sub-bacia encontra-se o maior número de nascentes que estão parcialmente preservadas pela Reserva Extrativista (RESEX) Chico Mendes.

As sub-bacias dos rios Xapuri (133.224,4 ha) e Acre (Alto Acre) (134.906,3 ha) correspondem ambas a aproximadamente 25% e a do rio Xipamanu (100.787,1 ha) ocupa 18% da área de estudo.

A base cartográfica foi elaborada a partir dos novos limites municipais do Estado do Acre, sendo utilizados os dados de hidrografia, curvas de nível, comunidades, sedes municipais, rede viária, na escala de 1:100.000 (Acre, 2006).

Para elaborar o Modelo Digital de Elevação Hidrologicamente Consistente (MDEHC) utilizou-se imagens SRTM reamostradas para 50 m, de acordo com a área mínima mapeável em escala 1:100.000 e eliminou-se erros sistemáticos da imagem, como as depressões espúrias. A base de dados e as análises foram geradas utilizando o sistema de informações geográficas (SIG), por meio do software ArcGis 9.3 e a extensão Hydrology Tools.

O MDEHC foi utilizado como entrada para a elaboração dos mapas de declividade e altitude. As classes de declividade foram separadas e reclassificadas em seis intervalos distintos (Santos et al., 2013). A declividade média foi obtida com o uso da ferramenta Zonal Statistics as Table.

Com a delimitação da área das sub-bacias, obtiveram-se diferentes características morfométricas, tais como: coeficiente de compacidade (Kc); fator de forma; índice de circularidade; ordem dos cursos d´ água; densidade de drenagem e padrão de drenagem.

Para a análise fisiográfica foram utilizadas imagens TM/LANDSAT 02/67 e 02/68 com composição colorida das bandas 3 (vermelho), 4 (vermelho próximo) e 5 (infravermelho médio), ano de 2010 e imagem do SRTM (Shuttle Radar Topography Mission), ano de 2006, com pixel de 90 m.

O uso e cobertura da terra foram obtidos por meio da estratificação de sete categorias: floresta, capoeira, agricultura, pastagem, solo exposto, mancha urbana e corpos d'água. Além destas, foram utilizadas imagens Formosat com bandas multiespectrais (coloridas) de 8 metros de resolução, compostas por 4 bandas espectrais, a saber: infravermelho próximo, vermelho, verde e azul, do acervo da Secretaria de Meio Ambiente do Estado do Acre.

Para delimitação das áreas de preservação, foi considerada uma zona-tampão conforme o Código Florestal (Lei n° 12.651/2012), que dispõe sobre parâmetros, definições e limites de áreas de preservação permanente.

No zoneamento pedo-hidrográfico a definição de sensibilidade foi o resultado do cruzamento das informações de morfometria e de desmatamento, sendo definidas três classes de sensibilidade (alta, média e baixa). Na definição da resiliência foi utilizada a base de informações de pedoambientes, sendo definidas três classes de acordo com as características dos solos predominantes (alta média e baixa).

As curvas de correspondência entre índices de impacto dos indicadores e valores de utilidade foram expressos em equações multicoeficientes (desmatamento, morfometria, uso da terra e solos) derivadas caso a caso, com ajuste mínimo correspondente a R^2=0,95 (Hyams, 1995). As equações e coeficientes foram inseridas nas matrizes de ponderação e vinculadas ao índice de impacto, traduzindo-os diretamente em valores de utilidade para expressão gráfica e calculo do índice do zoneamento pedo-hidrográfico.

O uso e cobertura da terra foram reclassificados de acordo com o nível de intensidade, assim como: floresta (10), capoeira (8), agricultura (6), pastagem (4), solo exposto (2), mancha urbana (1) e corpos d'água (5). Com o grau de resiliência e de sensibilidade de cada unidade territorial foram definidas nove classes de gerenciamento ambiental.

Para os níveis de resiliência e sensibilidade foram atribuídos os seguintes pesos:

alta resiliência com baixa sensibilidade – 10;

alta resiliência com média sensibilidade – 8;

alta resiliência com alta sensibilidade – 5;

média resiliência com baixa sensibilidade – 9;

média resiliência com média sensibilidade – 7;

média resiliência com alta sensibilidade – 5;

baixa resiliência com baixa sensibilidade – 4;

baixa resiliência com média sensibilidade – 2 e

baixa resiliência com alta sensibilidade – 1.

O uso atual da terra integrado com as classes de gerenciamento ambiental consolidou cinco zonas de unidades pedo-hidrográficas que se constituem na base síntese da análise do território. As seguintes zonas são: sem impacto, baixo, médio, alto e muito alto impacto nas unidades pedo-hidrográficas.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A morfometria das seguintes sub-bacias: Alto Acre, Riozinho do Rôla, Xapuri e Xipamanu foi representada pelas características e índices apresentados na Tabela 1.

A maior área do município de Xapuri é ocupada pela sub-bacia do Riozinho do Rôla (165.777,4 ha) o que corresponde a 31%. Nesta sub-bacia encontra-se o maior número de nascentes que estão parcialmente preservadas pela RESEX Chico Mendes.

A declividade em ambas as sub-bacias apresentaram predominância do relevo suave ondulado, seguido das classes ondulado e plano. A declividade influencia a relação entre a precipitação e o deflúvio da bacia hidrográfica, sobretudo devido ao aumento da velocidade de escoamento superficial, reduzindo a possibilidade da infiltração no solo (Cardoso et al., 2006). Em algumas áreas da sub-bacia Xapuri, Riozinho do Rôla e Alto Acre apresentam relevo ondulado, mas são áreas localizadas dentro da RESEX Chico Mendes, a alta declividade pode ser compensada pela boa cobertura vegetal.

A principal classe de solo encontrada nas sub-bacias dentro do município de Xapuri pertence aos Argissolos (Acre, 2006; 2010). De acordo com estudos de Ranzani (1980), em solos da Amazônia, os Argissolos tendem a apresentar índice de erodibilidade mais elevado do que em Latossolos. Essa informação aliada ao fato de que os Argissolos descritos na área de Xapuri apresentam maior quantidade de areia fina no horizonte superficial e maior conteúdo de argila em subsuperfície resulta na dificuldade de infiltração em profundidade e favorece o escoamento superficial.

Portanto, a cobertura vegetal exerce papel fundamental na diminuição da erosão superficial e permite a infiltração da água. A associação da cobertura vegetal, declividade e características físicas solo tornam-se fatores importantes na tomada de decisão em relação ao manejo adequado de cada sub-bacia.

A altitude nas sub-bacias variou de 426 m na sub-bacia do Alto Acre e a mínima de 140 m no Riozinho do Rôla, sendo a altitude média de 222 a 280 m respectivamente. Quanto maior a altitude da bacia menor a quantidade de energia solar que o ambiente recebe e, portanto, menos energia estará disponível (Tonello, 2005).

O comportamento hidrológico de uma bacia hidrográfica depende, além das características geomorfológicas, da ação antrópica sobre o meio; uma vez que, ao intervir no meio natural, o homem acaba interferindo nos processos do ciclo hidrológico (Tonello, 2005).

Tabela 1. Características morfométricas das sub-bacias do município de Xapuri, Acre.

Área de Drenagem	Unidade	Sub-bacia			
		Riozinho do Rôla[(1)]	Rio Xapuri	Rio Xipamanu	Alto Acre
Área	ha	763.695,90	480.653,02	250.197,66	942.930,89
Perímetro	km	654,20	556,14	357,32	1.076,18
Área Drenagem	km^2	7.637,00	4.806,53	2.501,98	9.429,31
Forma da Bacia					
Fator de Forma (Kf)	-	0,27	0,24	0,23	0,11
Índice de Circularidade (IC)	-	0,22	0,20	0,25	0,10
Coeficiente de Compacidade (Kc)	-	2,10	2,25	2,00	3,10
Relevo da Bacia					
Declividade Máxima	%	36,07	23,24	26,98	29,36
Declividade Média	%	5,55	6,16	5,15	5,74
Declividade Mínima	%	0,06	0,00	0,00	0,00
Altitude Máxima	m	340	358	313	426
Altitude Média	m	222	262	222	280
Altitude Mínima	m	140	160	142	146
Amplitude Altimétrica	m	200	198	171	280
Sistema de Drenagem					
Ordem	-	6	4	4	9
Densidade de Drenagem (Dd)	$km.km^{-2}$	0,93	0,82	0,96	0,91
Padrão de Drenagem	-	Dendrítica	Dendrítica	Dendrítica	Dendrítica
Sinuosidade do curso d´ água	-	1,82	1,66	1,82	2,87
Comprimento total dos canais	km	7.111,07	3.934,48	2.390,40	8.570,42
Comprimento do eixo principal (reta)	km	169,42	140,20	103,44	288,40
Comprimento do canal principal	km	307,82	233,00	188,44	826,45

[(1)]**Fonte:** Macêdo (2010).

As sub-bacias foram classificadas como endorreicas e dentre as sub-bacias identificadas a do Alto Acre representa a maior área de drenagem com 9.429,31 km^2, seguido do Riozinho do Rôla, Xapuri e Xipamanu. A quantidade de água que atinge os cursos fluviais está na dependência do tamanho real da área ocupada pela sub-bacia e outras variáveis, sendo a principal variável para calcular os índices morfométricos (Christofoletti, 1974).

O fator forma (Kf) das sub-bacias apresentou-se semelhantes variando entre 0,23 (Xipamanu) a 0,27 (Riozinho do Rôla), com exceção do Alto Acre com 0,11. O fator relaciona a forma da sub-bacia com a de um retângulo, podendo ser influenciada por algumas características, principalmente a geologia (Villela e Mattos, 1975). Podem atuar também sobre alguns processos hidrológicos ou sobre o comportamento hidrológico da bacia (Cardoso et al., 2006).

Pode-se inferir a cerca do fator forma, que as sub-bacias possuem poucas chances de sofrerem inundações e a sub-bacia Alto Acre está menos sujeita a esse fenômeno do que as demais, dentro das condições normais de precipitação. Esse fato é corroborado pelo índice de circularidade (IC), com valores menor que 0,26 (quanto mais próximo do valor 1,00, mais parecido com a forma circular), e o coeficiente de compacidade (Kc), maior que 2,00

(quanto maior o valor mais irregular) os quais apresentaram o mesmo comportamento do fator de forma, com semelhanças entre as sub-bacias Riozinho do Rôla, Xapuri e Xipamanu, com exceção do Alto Acre.

De acordo com os índices geométricos a forma superficial é importante na determinação do tempo de concentração da água, ou seja, tempo necessário para que toda a bacia contribua para a sua saída após precipitação. Pode-se inferir que as sub-bacias são alongadas, não circulares e o escoamento direto da chuva não se concentra rapidamente, amenizando a influência da intensidade das chuvas, diminuindo assim a variação no curso d´água (Torres et al., 2009), se mantidas constantes outras características (Villela e Mattos, 1975). Além disso, por ser alongada, menor a possibilidade de chuvas intensas cobrindo simultaneamente toda a extensão da bacia. Importante saliente, que além desses índices, outros fatores estão relacionados às enchentes, como: cobertura florestal, duração da chuva e permeabilidade do solo (Macêdo, 2010).

A densidade de drenagem (Dd) obtida nas sub-bacias do Riozinho do Rôla, Xipamanu, Xapuri e Alto Acre apresentaram-se semelhantes com 0,93, 0,96, 0,82 e 0,91 $km.km^{-2}$ respectivamente. De acordo com Villela e Mattos (1975) a densidade pode variar de 0,5 $km.km^{-2}$ em bacias de drenagem pobre a 3,5 $km.km^{-2}$ ou mais nas bacias mais bem drenadas, assim as seguintes sub-bacias são consideradas moderadamente drenadas. A sub-bacia do Alto Acre se comportou de forma diferente, com densidade menor 0,45 $km.km^{-2}$, baixa eficiência na drenagem.

Segundo Cardoso et al. (2006), a Dd indica a maior ou menor velocidade com que a água deixa a bacia hidrográfica, sendo assim, o índice indica o grau de desenvolvimento do sistema de drenagem, ou seja, fornece uma indicação da eficiência da drenagem da bacia.

De acordo com a hierarquia de canais de Strahler (1957), as sub-bacias Xapuri e Xipamanu apresentaram grau de ramificação de quarta ordem, Riozinho do Rôla de sexta ordem e o Alto Acre nona ordem, considerada como a mais ramificada, possui maior eficiência no sistema de drenagem de acordo com a sua hierarquia.

Porém, segundo Teodoro et al. (2007) quanto maior a ordem de drenagem, maiores as possibilidades de cheias e inundações, por proporcionarem uma drenagem mais rápida e uma aumento também mais rápido da vazão do curso d´água principal. A bacia do Alto Acre apresentou a maior ordem, contrariando os índices geométricos que indicam poucas chances de inundação e a densidade de drenagem que indicou baixa eficiência na drenagem.

O padrão de drenagem de todas as sub-bacias é enquadrado como dentrítico ou arborescente. De acordo com Christofoletti (1974), esse padrão é tipicamente desenvolvido sobre rochas de resistência uniforme, ou em estruturas sedimentares horizontais, como ocorre na área de estudo, com presença de argilitos, siltitos e arenitos com estratificação paralela (Brasil, 1976).

As características do padrão de drenagem refletem o processo morfogenético do terreno na escultura da paisagem (Christofoletti, 1974), repercutem no comportamento hidrológico e litológico de cada unidade de solo. Em locais onde a infiltração é difícil, ocorre maior escoamento superficial, sendo possível maior esculturação da rede hidrográfica, tendo como consequência uma densidade de drenagem mais alta (Pissarra et al., 2004).

As características do padrão de drenagem diferenciaram-se entre as unidades de solos, o mesmo verificado por Manzoli Jr. (1990) e Demattê e Demétrio (1996). Isto se deve ao fato de que, nos Latossolos, o intemperismo é mais avançado, sendo a superfície desenvolvida sob condição de maior permeabilidade, manifestando-se, portanto, uma drenagem menos dissecada nas partes mais baixas da bacia hidrográfica (Pissarra et al., 2004).

As APP's ocupam 29.322,9 ha que corresponde a 5,6% do território de Xapuri. Encontra com 25,2% de sua extensão convertida em outros usos e a maior extensão desta área de conversão é de pastagens, sendo utilizada para agricultura menos de 5%. As capoeiras

ocupam a segunda maior extensão e reforçam a dinâmica de uso nas margens de rios e igarapés com pequenos roçados de agricultura familiar.

Na maior parte do município (Tabela 2 e Figura 2) apresentou muito baixo e baixo impacto nas unidades pedo-hidrográficas, em função da cobertura florestal dos solos que possuem também maior resiliência. Nestas áreas devem ser priorizadas ações de conservação e valorização da floresta em pé.

Tabela 2. Classes pedo-hidrográficas do município de Xapuri, Acre.

Classes pedo-hidrográficas	hectares (ha)	%
Muito alto impacto	45.574,2	8,6
Alto impacto	28.645,6	5,4
Médio impacto	4.968,9	0,9
Baixo impacto	173.508,1	32,6
Muito baixo impacto	280.291,2	52,6
TOTAL	532.988,0	100,0

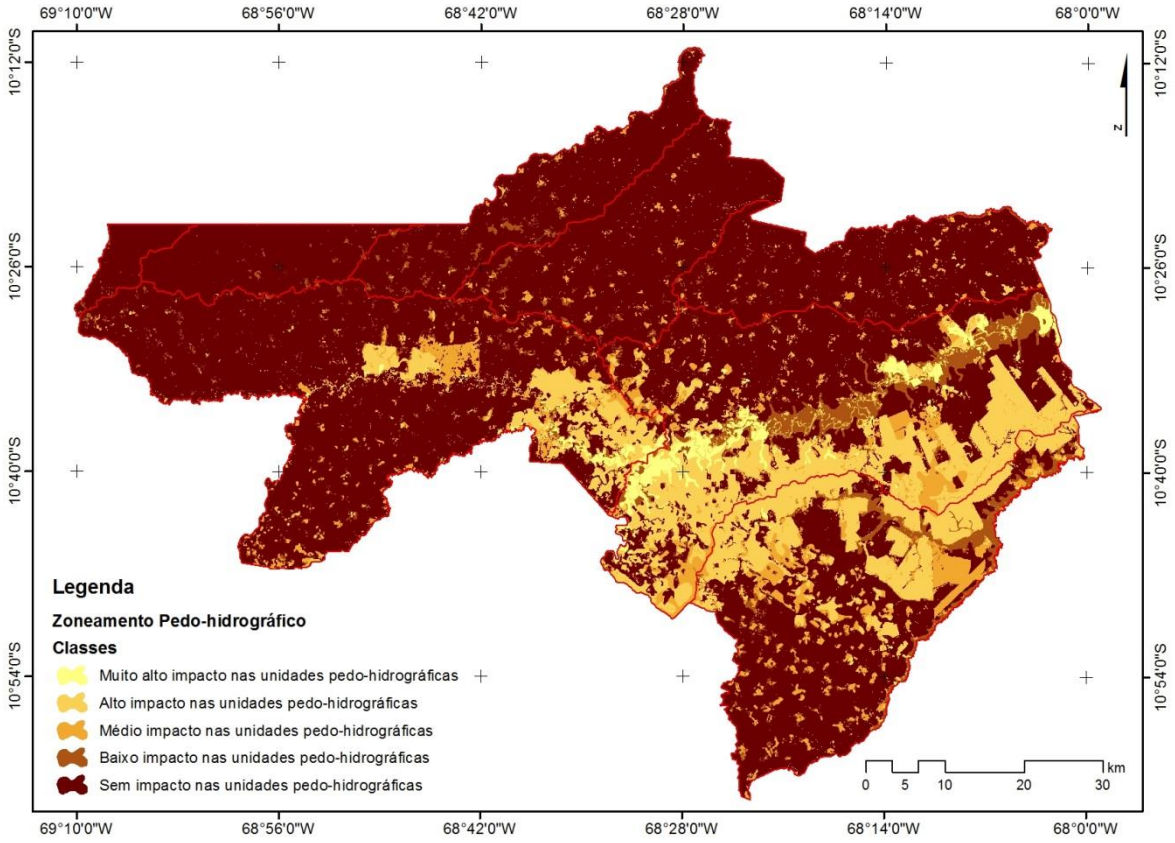


Figura 2. Zoneamento pedo-hidrográfico do município de Xapuri, Estado do Acre.

As áreas de alto e muito alto impacto somam 14% do território e nestas áreas devem ser priorizadas ações de recuperação e de inserção de usos mais sustentáveis. As áreas de médio impacto são aquelas nas quais ocorre um uso adequado à capacidade de resiliência das áreas e a sensibilidade das bacias. Ocupam 0,9% do território, evidenciando a utilização do solo com atividades não sustentáveis.

4. CONCLUSÃO

As sub-bacias Xapuri, Xipamanu e Riozinho do Rôla apresentaram densidade e ordem de drenagem que indicam uma baixa eficiência de drenagem, porém o Alto Acre apresentou ordem de drenagem elevada (nona ordem) contrariando os índices geométricos e a densidade de drenagem, sendo considerado de drenagem eficiente.

No município de Xapuri ocorre alteração considerável nas áreas de preservação permanente e uma conversão em áreas de menor resiliência que condicionam um maior impacto e uma alta sensibilidade.

O zoneamento pedo-hidrográfico permite visualizar o município num contexto de gestão territorial por meio de um enfoque ecossistêmico e de uma visão qualitativa dos potenciais e fragilidades.

5. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a Universidade Federal de Viçosa (UFV) pelo apoio ao desenvolvimento da pesquisa. Ao Núcleo de Estudo e Planejamento do Uso da Terra (NEPUT/UFV) pelo apoio financeiro, a Secretária de Meio Ambiente do Estado do Acre (SEMA) pela logística de campo e disponibilização de dados e a Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (Embrapa) pelo apoio nas análises laboratoriais.

6. REFERÊNCIAS

ACRE. Secretaria do Meio Ambiente. **Programa estadual de zoneamento ecológico-econômico do Acre, Fase I**. Rio Branco, 2000. 250p.

ACRE. Secretaria do Meio Ambiente. **Programa estadual de zoneamento ecológico-econômico do Acre, Fase II**. Documento síntese – Escala de 1:250.000. Rio Branco, 2006. 350 p.

ACRE. Secretaria do Meio Ambiente. **Ordenamento territorial local de Xapuri**. Rio Branco, 2010. 202p.

ACRE. Secretaria do Meio Ambiente. **Plano estadual de recursos hídricos**. Rio Branco, 2012. 123p.

ALMEIDA, J. S.; REIS, V. L.; SILVA, M. M. F. **Governança pública das águas**: experiência dos estados brasileiros. Salvador: Instituto de Gestão das Águas e Clima, 2009. p. 19-29. (Textos água e ambiente, 4)

ALVES, J. M. P.; CASTRO, P. T. A. Influência de feições geológicas na morfologia da bacia do rio do Tanque (MG) baseada no estudo de parâmetros morfométricos e análises de padrões de lineamentos. **Revista Brasileira de Geociências**, p. 117-1245, jun. 2003.

BRASIL. Ministério das Minas e Energia. Departamento Nacional de Produção Mineral. **Projeto RADAMBRASIL**. Folha SC. 19. Rio Branco; geologia, geomorfologia, pedologia, vegetação, uso potencial da terra. Rio de Janeiro, 1976. 458 p. (Levantamento de Recursos Naturais, 12).

CARDOSO, C. A.; DIAS, H. C. T.; SOARES, C. P. B.; MARTINS, S. V. Caracterização morfométrica da bacia hidrográfica do rio Debossan, Nova Friburgo, RJ. **Revista Árvore**, v. 30, n. 2, p. 241-248, 2006. http://hdl.handle.net/123456789/11425

CHRISTOFOLETTI, A. **Geomorfologia**. São Paulo, Universidade de São Paulo, 1974. 149 p.

CHRISTOFOLETTI, A. **Modelagem de sistemas ambientais**. São Paulo, Universidade de São Paulo, 1999. 236 p.

DEMATTÊ, J. A. M.; DEMÉTRIO, V. A. Fotointerpretação de padrões de drenagem em amostras circulares na caracterização de solos basálticos do estado do Paraná. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 20, n. 1, p. 109-115, 1996.

HYAMS, D. **Curve expert 1.37**: a curve fitting system for Windows. Seattle: Microsoft, 1995.

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA – IBGE. **População recenseada e estimada, segundo os municípios – Acre.** Rio de Janeiro, 2010.

MACÊDO, M. N. C. **Caracterização hidroambiental e sociocultural da bacia hidrográfica do Riozinho do Rôla, região sudeste do Estado do Acre.** 2010. 177f. Tese (Doutorado em Ciência Florestal) - Universidade Federal de Viçosa, Viçosa – MG, 2010.

MACÊDO, M. N. C.; ARAÚJO, E. A.; DIAS, H. C. T.; COELHO, F. M. G.; SOUZA, M. L. H.; SILVA, E. Precipitação pluviométrica e vazão da bacia hidrográfica do Riozinho do Rôla, Amazônia Ocidental. **Revista Ambiente & Água**, v. 8, p. 206-221, 2013. http://dx.doi.org/10.4136/ambi-agua.809

MANZOLI Jr., W. **Unidades de solos caracterizadas por ocupação, rede de drenagem e relevo de bacias hidrográficas no município de Sud-Mennucci, São Paulo.** 1990. 127f. Tese (Doutorado) - Universidade Estadual Paulista, 1990.

PISSARRA, T. C. T.; POLITANO, W.; FERRAUDO, A. S. Avaliação de características morfométricas na relação solo superfície da bacia hidrográfica do córrego rico, Jaboticabal (SP). **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 28, p. 297-305, 2004. http://dx.doi.org/10.1590/S0100-06832004000200008

RANZANI, G. Erodibilidade de alguns solos do Estado do Amazonas. **Revista Acta Amazônica**, v. 10, n. 2, p. 263-269, 1980.

RESENDE, M.; CURI, N.; REZENDE, S. B.; CORRÊA, G. F. **Pedologia**: base para distinção de ambientes. Lavras: UFLA, 2007. 322 p.

REZENDE, M.; MACHADO, R. P. Cotas fluviométricas do rio Acre: suas causas e implicações na política de colonização. **Revista Acta Amazônica**, v.18, n. 3-4, p.85-92, 1998.

SANTOS, R. D.; LEMOS, R. C.; SANTOS, H. G.; KER, J. C.; ANJOS, L. H. C. SHIMIZU, S. H. **Manual de descrição e coleta de solo no campo**. 6. ed. revista e ampliada Viçosa, Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2013, 100 p.

SCHAEFER, C. E. G. Clima e paleoclima do Acre: memórias e cenários da aridez quaternária na Amazônia e implicações pedológicas. In: REUNIÃO BRASILEIRA DE CLASSIFICAÇÃO E CORRELAÇÃO DE SOLOS, 9., 2013, Brasília. **Guia de campo...** Brasília: Embrapa, 2013. p. 60-79.

SENA, J.; FREITAS, M.; BERREDO, D.; FERNANDES, L. Evaluation of vulnerability to extreme climatic events in the Brazilian Amazonia: methodological proposal to the rio Acre Basin. **Water Resources Management**, New York, v. 26, n. 15, p. 4553-4568, 2012a. http://dx.doi.org/10.007/s11269-012-0166-2

SENA, J.; BESER DE DEUS, L.; FREITAS, M.; COSTA, L. Extreme events of droughts and floods in Amazonia: 2005 and 2009. **Water Resources Management**, New York, v.26, n. 6, p. 1665-1676, 2012b. http://dx.doi.org/10.007/s11269-012-9978-3

SILVA, J. X.; ZAIDAN, R. T. **Geoprocessamento e análise ambiental**: aplicações. Rio de Janeiro, 2004. 363 p.

STRAHLER A. Quantitative analysis of watershed geomorphology. **Transactions-American Geophysical Union**, n. 38, p. 913–920, 1957. http://dx.doi.org/10.1029/TR038i006p00913

TEODORO, V. L. I.; TEIXEIRA, D.; COSTA, D. J. L.; FULLER, B. B. O conceito de bacia hidrográfica e a importância da caracterização morfométrica para o entendimento da dinâmica ambiental local. **Revista Uniara**, v. 20, p. 137-157, 2007.

TONELLO, K.C. **Análise hidroambiental da bacia hidrográfica da Cachoeira das Pombas, Guanhães, MG**. 2005. 85f. Dissertação (Mestrado em Ciência Florestal) - Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, MG, 2005.

TONELLO, K. C.; DIAS, H. C. T.; SOUZA, A. L.; RIBEIRO, C. A. A. S.; LEITE, F. P. Morfometria da bacia hidrográfica da Cachoeira das Pombas, Guanhães-MG. **Revista Árvore**, v. 30, p. 849-857, 2006.

TORRES, J. L. R.; SILVA, S. R. S.; PEDRO, C. A. S.; PASSOS, A. O.; GOMES, J. Q. Morfometria e qualidade da água da microbacia do ribeirão da vida em Uberaba-MG. **Global Science and Technology**, v. 02, n. 01, p. 01 09, jan/abr. 2009.

TUCCI, C. E. M. **Hidrologia**: ciência e aplicação. 2. ed. Porto Alegre: ABRH, 1991. 943 p.

VILLELA, S. M.; MATTOS, A. **Hidrologia aplicada.** São Paulo: McGraw-Hill do Brasil, 1975. 245 p.

Ambiente & Água - An Interdisciplinary Journal of Applied Science
ISSN 1980-993X – doi:10.4136/1980-993X
www.ambi-agua.net
E-mail: ambi.agua@gmail.com

Sistemas Alagados Construídos em Batelada: remoção de Demanda Bioquímica de Oxigênio e regulação de pH no tratamento de efluentes de laticínios

doi: 10.4136/ambi-agua.1511

Received: 22 Sep. 2014; Accepted: 29 Jan. 2015

Henrique Vieira de Mendonça[1*]; Celso Bandeira de Melo Ribeiro[1]; Alisson Carraro Borges[2]; Ronaldo Rocha Bastos[1]

[1]Universidade Federal de Juiz de Fora (UFJF), Juiz de Fora, MG, Brasil
[2]Universidade Federal de Viçosa (UFV), Viçosa, MG, Brasil
[*]Autor correspondente: e-mail: henriqueufv@gmail.com,
celso.bandeira@ufjf.edu.br, borges@ufv.br, ronaldo.bastos@ufjf.edu.br

RESUMO

Este trabalho foi desenvolvido, com sistemas alagados construídos (SACs), para avaliar a eficiência no tratamento de efluentes de laticínios. Procurou-se avaliar a influência de substratos e espécies vegetais, sobre a eficiência na remoção de DBO e regulação de pH, em seis unidades experimentais operadas, em batelada, em escala piloto. Os seis SACs foram montados em tanques de polietileno etileno de alta densidade (PEAD) com volume total de 100 litros, para tratamento de águas residuárias de laticínios (ARC). Os substratos utilizados foram a brita n° 0 em três dos SACs e brita n° 0 e areia em outros três, na proporção de 80% brita e 20% areia. Quatro unidades experimentais foram cultivadas e duas mantidas como testemunhas. As espécies selecionadas foram as macrófitas *Typha dominguensis* (taboa) e o *Hedychium coronarium* (lírio do brejo). A eficiência média mínima encontrada no tratamento foi de 77,8 % e máxima de 95,2 %, em termos de remoção de DBO, e foi mantida a faixa de pH entre 5 e 9, conforme estabelecido pela Resolução CONAMA 430/2011, para lançamento e curso de água. Os seis tratamentos apresentaram remoção de compostos carbonáceos biodegradáveis semelhantes não havendo diferenças significativas entre tratamentos com nível de confiança de 95%. O estudo mostrou que os SACs operando em batelada podem ser utilizados no tratamento de águas residuárias de laticínios para a remoção de DBO e regulação do pH.

Palavras-chave: eficiência, macrófitas, tamponamento.

Constructed Wetlands Systems Batch: removal of Biochemical Oxygen Demand and pH regulation for treatment dairy effluent

ABSTRACT

This work assessed the effectiveness of using constructed wetlands (CW's) to treat dairy effluent. The purpose of the research was to evaluate the influence of substrates and cultivated plants on the efficiency of Biochemical Oxygen Demand (BOD) removal and pH regulation in six experimental units operating at pilot scale. Six CW's for dairy sewage treatment were constructed in 100-liter High-Density Polyethylene Ethylene (HDPE) tanks. Three

constructed wetlands containing fine gravel (0 mm) and another three with a mix of 20% sand and 80% fine gravel (0 mm) were used in the filtering stage. Four experimental units were planted with the macrophytes *Typha dominguensis* (cattail) and *Hedychium coronarium* (pond lily), the selected plants for this study, and two others were maintained as control units. A minimum average of 77.8% and a maximum of 95.2% BOD efficiency removal were achieved and a pH range of 5 to 9 was maintained as required by the Brazilian Resolution CONAMA N. 430 /2011 in order to release the effluent into a waterway. The six treatments showed similar removal of biodegradable carbonaceous compounds with no significant differences between the treatments at a 95% confidence level. This work showed that CW's operating in batch can be used to treat dairy raw water for BOD removal and pH regulation.

Keywords: buffering, efficiency, macrophytes.

1. INTRODUÇÃO

Considerando o potencial poluidor de uma indústria de laticínios, os efluentes líquidos gerados nos mais diversos setores de produção são considerados os principais responsáveis pela poluição deste tipo de agroindústria.

Segundo Mendonça (2011), uma unidade de beneficiamento de leite de pequeno porte que processa aproximadamente 10.000 L de leite por dia, sendo a DBO do efluente da ordem de 2.000 mg L^{-1} gera uma quantidade de efluentes 3 vezes maior (30.000 L) que o volume de matéria prima processada por dia e possui poder poluente semelhante ao de um núcleo populacional de aproximadamente 1.111 pessoas, considerando que em média cada habitante produza 54 g de DBO dia^{-1}, ficando evidente a necessidade do tratamento dos efluentes antes de seu lançamento em curos de água.

Uma biotecnologia prática e de baixo custo para remoção de DBO da água residuária de laticínios (ARL) são os sistemas alagados construídos (SACs). Este sistema ainda tem como vantagem a remoção de nutrientes como nitrogênio e fósforo da ARL (Mendonça et al., 2012) e também capacidade de manutenção do pH dentro de limites aceitávies e preconizados pela legislação federal CONAMA 430/2011 (Brasil, 2011), para lançamento de efluentes em cursos de água.

Os mecanismos envolvidos no tratamento de águas residuárias em sistemas alagados construídos são: filtração, degradação microbiana da matéria orgânica por biofilmes aderidos ao substrato, absorção de nutrientes pelos rizomas das vegetações e microrganismos, adsorção e dessorção, entre outros.

Nos últimos anos, o uso de sistemas lagados construídos (SACs) para o tratamento da ARL tem ganhado popularidade, devido a seu baixo custo de implantação e monitoramento em comparação aos demais sistemas convencionais. Nos Estados Unidos e Europa, o uso de SACs vem sendo registrado em um grande número de indústrias de laticínios, apresentando resultados promissores (Healy e Cawley, 2002).

Na Irlanda, o método mais comum de tratamento da ARL era a disposição no solo. Atualmente este método vem sendo substituído pelos SACs, por estes fornecerem desempenho de tratamento eficaz, proporcionando também redução de espaço físico para implantação e aumento substancial das taxas de carga orgânica em termos de DBO a serem aplicadas (Healy et al., 2007).

Na província de Reggio Emilia, Itália, Mantovi et al. (2003), relataram o uso de um sistema alagado construído para tratar a ARL de uma queijaria. O sistema possuía um pré-tratamento composto por um decantador tipo Imhoff e dois SACs, cada um com 72 m², preenchidos com cascalho lavado e brita n° 3. Ambos os sistemas alagados foram cultivado com caniço d'água (*Phragmites australis*). Os resultados encontrados foram considerados promissores e os autores apontaram esta biotecnologia como apropriada para reduzir material

orgânico biodegradável contido na ARL, atingindo remoções de 93,7% de DBO da água residuária. Neste estudo o autor aplicou uma taxa de carga orgânica (TCO) de 19 Kg DBO ha^{-1} d^{-1}, adotando um tempo de detenção hidráulica (TDH) de 10 dias.

Na Lituânia, Gasiunas et al. (2005), relataram o uso de um sistema de 100 m² com substrato composto por areia e também cultivados com *Phragmites australis,* no tratamento da ARL. Os autores obtiveram na pesquisa uma remoção de 96,8% de DBO, do efluente bruto. Foi adotada uma TCO de 221 Kg DBO ha^{-1} d^{-1}, e um TDH de 10 dias.

Drizo et al. (2006) ao estudarem sistemas cultivados com *Schoenoplectus fluviatilis* para tratar efluentes de leite em Vermont, Estados Unidos, encontraram resultados indicativos de que os sistemas possuem relevante potencial para utilização mesmo em temperaturas extremamente reduzidas da região do estudo.

Reaves (1995), monitorando SACs de escoamento subsuperfical em LaGrange County, no estado de Indiana, nos Estados Unidos, observou uma redução de 62 a 81% na DBO, fazendo uso de um TDH de 100 dias com uma TCO de 6,2 Kg DBO ha^{-1} d^{-1}. Foram utilizadas três parcelas, ocupando uma área total de 0,11 ha, onde os leitos foram cultivados com *Phalaris arundinacae* (capim amarelo).

Em uma pesquisa realizada na Universidade de Connecticut (EUA), Neafsey e Clausen (1994), utilizando três células em paralelo, ocupando uma área total de 0,037 ha, adotando um TDH de 27 dias, cultivando em consórcio as macrófitas *Typha* spp., *Phragmites* spp. e *Scirpus americanus*, conseguiram uma remoção de 56,6 a 99,1% na DBO.

Matos et al. (2010a) realizaram um estudo com SACs, na Universidade Federal de Viçosa, variando a TCO entre 66 e 570 Kg DBO ha^{-1} d^{-1} atingindo uma remoção superior a 85% de DBO, utilizando um sistema com escoamento sub superficial cultivado com as forrageiras *Cynodon dactylon* Pers (tifton-85) e *Pennisetum purpureum* Schum (Napier), com um TDH de 4,8 dias.

Devido a carência de pesquisas sobre o tratamento da ARL por SACs em condições de clima tropical, com ênfase na remoção de DBO e regulação de pH, objetivou-se com esta pesquisa, avaliar o potencial destes sistemas para remover e regularizar, estes parâmetros, em condições de clima tropical, no município de Juiz de Fora – MG.

2. MATERIAL E MÉTODOS

O experimento foi conduzido nas instalações do Laticínio Flórida no município de Juiz de Fora – MG, com coordenadas geográficas 21°40’45” de latitude sul e 43°26’31” de longitude oeste. No laticínio são fabricados os seguintes produtos: doce de leite em pasta e barra, leite condensado e leite pasteurizado tipo C.

Nesta pesquisa, a água residuária de laticínios (ARL) aplicada aos SACs foi submetida apenas ao tratamento preliminar, composto por grades finas em alumínio de 9,52 x 25,4 mm, com espaçamento de 25 mm, largura de 0,30 m, altura de 0,60 m e ângulo de inclinação de 60º, desarenador com 0,30 m de comprimento e 1,55 m de largura e uma caixa de gordura de alvenaria, com 1,37 m de comprimento e 0,84 m de largura, com TDH médio de 30 minutos.

As unidades experimentais foram constituídas por seis leitos horizontais, instalados em paralelo. Os SACs foram construídos por meio de recipientes de polietileno etileno de alta densidade (PEAD) de 200 L de capacidade, cortados transversalmente, formando duas calhas, cada uma com o volume total de 100 L e volume útil de aproximadamente 47 L, descontando as bordas livres e a camada de brita superficial que não entrou em contato com o efluente (10 cm).

Após a inserção do meio suporte nos reservatórios, estes passaram a apresentar o volume de 16 L, considerando a porosidade média do material.

A brita utilizada nesta pesquisa foi retirada de jazidas de granito, rochas ígneas compostas basicamente por biotita e feldspato, minerais que possuem ferro e alumínio em sua estrutura molecular. A porosidade para brita n° 0 (Pedrisco), com granulometria 4,8 mm e areia média lavada, com granulometria 2,4 mm, foram de 0,35 m^3 m^{-3} e 0,20 m^3 m^{-3} respectivamente.

Cada unidade apresentava seção transversal semicircular com raio interno aproximado de 0,24 m e comprimento de 1,10 metros, com uma declividade média de 0,05% sobre o solo.

Foram utilizados como substrato: brita n° 0 em três dos SACs e brita e areia média lavada em outros três, na proporção de 80% brita n° 0 e 20% de areia.

As espécies vegetais selecionadas para o cultivo foram a *Typha dominguensis* (taboa) e a *Hedychium coronarium* (lírio do brejo).

Quatro leitos foram plantados, sendo dois com cada espécie selecionada e dois sistemas foram mantidos sem vegetação, servindo como testemunhas.

Na Tabela 1 sumariza-se a concepção das unidades experimentais de tratamento.

Tabela 1. Concepções de tratamento adotadas no experimento (Mendonça, 2012).

Sistema	Substrato*	Vegetação	Volume	TC
SAC1	B e A	Taboa	7,5 L	2 dias
SAC2	B e A	Lírio	7,5 L	2 dias
SAC3	B	Taboa	7,5 L	2 dias
SAC4	B	Lírio	7,5 L	2 dias
SAC5	B	Testemunha	7,5 L	2 dias
SAC6	B e A	Testemunha	7,5 L	2 dias

*B - Brita n° 0 (Pedrisco); A - Areia média lavada; TC = Tempo de ciclo

Na Figura 1 é mostrada a disposição dos SACs na área experimental conforme a descrição da Tabela 1.

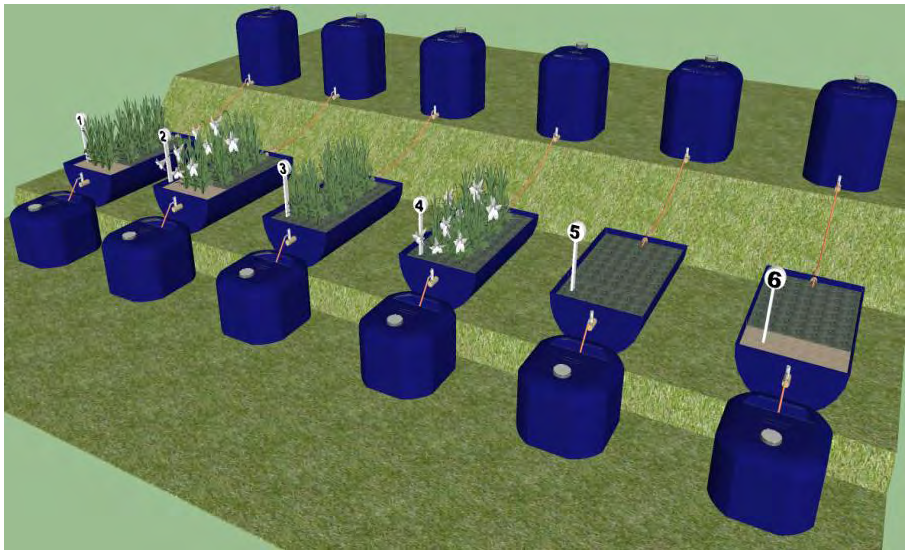


Figura 1. Arranjo e disposição dos SACs na área experimental para tratamento da ARL e demonstrativo do uso de somente brita, ou brita e areia e das espécies cultivadas.

A média da água residuária após passagem pela caixa de gordura foi de 1.701 mg L^{-1} (considerando 10 amostras), apresentando um desvio padrão de ± 1.056,0. Já a faixa de pH afluente aos sistemas obteve uma média de 5,2 (considerando 25 amostras) e desvio padrão de ± 1,9.

O volume aplicado aos sistemas 7,5 L, foi empregado para manter a taxa de aplicação de carga orgânica em torno de 232 kg ha^{-1} d^{-1}, levando em consideração uma DBO de 1.701 mg.L^{-1}, valor médio da água residuária gerada pelo empreendimento.

O método empregado na operação dos SACs, descontínuo, foi realizado por meio de uma adaptação do método em batelada, onde a ARL ao ser aplicada na zona de entrada dos leitos, expulsava o efluente tratado para os reservatórios a jusante dos sistemas, sem haver esvaziamento das unidades experimentais. O tempo de ciclo (TC) adotado foi de 2,0 dias, aplicando a ARL por meio de registros conectados a mangueira.

Anteriormente à aplicação da ARL nos sistemas, durante quinze dias consecutivos foi realizada a lavagem com água limpa do substrato, visando desobstrução do meio filtrante.

Posteriormente, por 30 dias fez-se saturação dos tanques diariamente, com o efluente a jusante do sistema preliminar, objetivando-se o desenvolvimento de um biofilme adaptado às condições do biossistema construído, antes de sua efetiva operação.

Em seguida, foram plantadas as espécies vegetais por meio de propágulos vegetativos (rizoma + caule) com aproximadamente, 25 cm de comprimento, no caso da taboa. O lírio do brejo foi inserido ao substrato, plantando-se mudas jovens entre 30 e 40 cm, ambas as espécies foram cultivadas com um adensamento de plantio de 12 propágulos por metro quadrado (m^2).

Após o plantio das vegetações, foi iniciada a operação dos sistemas, com ciclos de 48 horas em regime de bateladas, monitorando por durante 260 dias valores pH e 140 dias valores de DBO.

A regra operacional foi realizada da seguinte forma: a ARL foi coletada no tanque de equalização a uma profundidade de 0,5 metros, para posterior armazenamento nos reservatórios de 60 L em PEAD indicados por (1) na Figura 2A. Logo após, abria-se lentamente os registros dos reservatórios, permitindo o escoamento do efluente pelas mangueiras (2) por gravidade até os SACs indicados por (3). A ARL depois de ocupar o volume de vazios dos leitos, permanecia estática por dois dias em seu interior. Ao completar 48 horas iniciava-se um novo ciclo. Na medida em que a ARL ia ocupando o interior dos leitos, gradativamente o efluente tratado deslocava-se para os reservatórios de coleta (4), onde se realizava as inspeções de qualidade da água residuária tratada. Um detalhe do escoamento temporário no meio poroso é apresentado na Figura 2B.

Para avaliar se houveram diferenças significativas entre as médias das eficiências dos tratamentos dos SACs vegetados e não vegetados, fez-se uso de análise de variância ANOVA para medidas repetidas no tempo e os testes de Dunnett e Student-Newman-Keuls.

Neste estudo foram analisados 2 parâmetros, sendo eles, DBO e potencial hidrogeniônico (pH).

Para DBO foram realizadas 10 amostragens espaçadas aproximadamente de 15 em 15 dias, e os resultados obtidos pelo método iodométrico, sendo quantificado a concentração de oxigênio dissolvido antes e após a incubação, sob temperatura de 20° C durante cinco dias.

Para pH foram realizadas 25 amostragens para cada sistema avaliado, sendo sua determinação executada em campo utilizando-se um medidor de pH digital da marca CapLab modelo PG 1.400.

Figura 2. (A) Diagrama esquemático do sistema operacional: (1) reservatório da ARL pré-tratada preliminarmente, (2) registros e mangueira de condução da água residuária para os sistemas alagados construídos (SACs), (3) SACs, (4) reservatório de coleta da ARL tratada nos SACs. (B) Detalhe do escoamento subsuperficial temporário no leito poroso dos SACs.

As análises laboratoriais foram realizadas em conformidade com as recomendações de APHA et al. (1998).

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados das eficiências de tratamento de cada parâmetro analisado são apresentados a seguir.

3.1. Variação do Potencial Hidrogeniônico (pH)

Houve ampla variação das faixas de pH do efluente bruto (afluente aos SACs), apresentando valores de 3,0 a 11,0. Entretanto, independente da variação do pH afluente, foi verificado que a ARL aplicada apresentou condição predominantemente ácida durante o período experimental com média 5,2 (Tabela 2).

Tabela 2. Valores médios, mínimos e máximos e desvio padrão (DP) no afluente e efluente dos sistemas alagados construídos (SACs) utilizados no tratamento das águas residuárias de laticínios.

Sistema	Média	Máximo	Mínimo	DP
Afluente	5,0	11,0	3,0	±1,90
SAC1	6,0	5,5	5,2	± 0,81
SAC2	6,0	8,0	5,0	± 0,92
SAC3	6,0	7,2	5,2	± 0,67
SAC4	6,0	8,2	5,1	± 0,93
SAC5	6,0	8,5	5,0	± 0,94
SAC6	6,0	8,7	5,1	± 1,00

O aspecto ácido do afluente foi atribuído ao lançamento de soro de leite ácido, junto à água residuária. As faixas de pH com características básicas são atribuídos a descargas de soda cáustica, produto comumente usado em limpeza de tubulações neste tipo de indústria.

Os efluentes do sistema piloto apresentaram valor médio de pH 6,0, dentro da faixa de sobrevivência de muitas das bactérias responsáveis pelo tratamento do resíduo líquido de 4,0 a 9,5 (Mansor, 1998), e também dentro da faixa ótima para crescimento bacteriano em torno da neutralidade (6,5 e 7,5) (Metcalf & Eddy, 1991). Estes autores destacam que a maioria das bactérias não suporta valores de pH acima de 9,5 e abaixo de 4,0. Mesmo quando se aplicou a ARL com pH 3,0 e 11,0, os sistemas foram capazes de tamponar a solução nos SACs, mantendo o meio propício ao desenvolvimento microbiológico, produzindo um efluente com pH apto ao lançamento em curso de água em conformidade com a resolução CONAMA 430/2011, entre 5 e 9.

Matos et al. (2010a; 2008) encontraram valores médios de pH entre 6,55 a 6,85 estudando SACs de escoamento sub superficial cultivados com forrageiras. As faixas encontradas pelos autores encontram-se próximas às do presente estudo, indicando boa capacidade de tamponamento dos leitos no tratamento da ARL.

De acordo com a análise de variância não houve diferença significativa ($p > 0,05$) entre os valores de pH do efluente tratado pelas seis unidades experimentais. Sendo assim, não houve influência das vegetações ou dos substratos utilizados na variação dos valores de pH.

Matos et al. (2010b) encontraram faixas de pH no efluente da suinocultura tratado por SACs variando entre 6,5 e 6,7, sendo os valores afluentes da ordem de 3,7 a 4,8, indicando que a presença de matéria orgânica proporcionou tamponamento dos leitos. Nesta pesquisa a capacidade de tamponamento dos sistemas também foi atribuída à presença do material orgânico proveniente da ARL, associado a seu pH predominantemente ácido (5,2) junto aos leitos.

Por meio da análise da Figura 3, pode ser observado a amplitude da variação do pH do afluente ao longo do tempo, assim como a capacidade dos leitos de manter a faixa de pH do efluente tratado entre da faixa de 5 a 9 preconizado pela Legislação Federal CONAMA 430/2011, para lançamento de efluentes em curso de água.

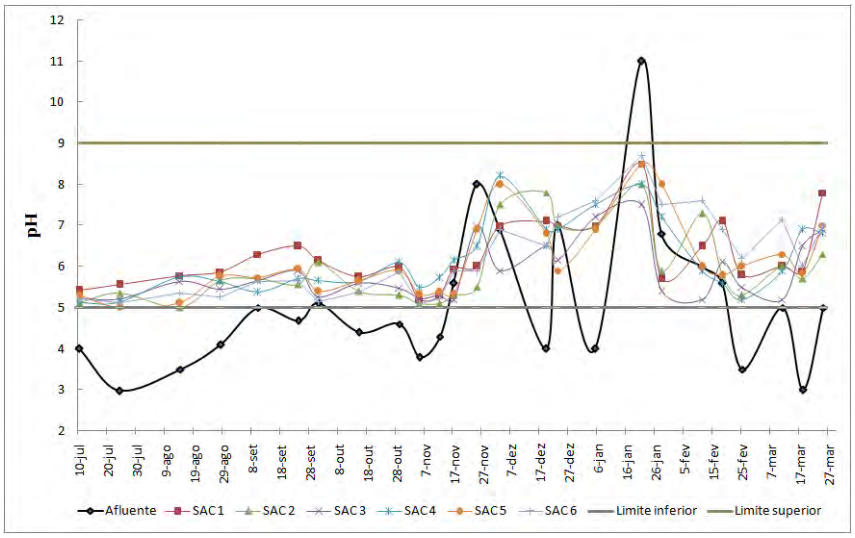


Figura 3. Série temporal da variação do pH durante 260 dias de operação dos SACs (julho de 2009 a março de 2010), evidenciando os limites superior e inferior para lançamento de efluentes em curso de água entre 5 e 9 preconizado pela resolução CONAMA 430/2011.

Os estudos em SACs realizados por Matos et al. (2010b) com água residuária da suinocultura (ARS) e Matos et al. (2010a) com ARL em escoamento contínuo, também não apresentaram diferença significativa das faixas de pH entre as parcelas estudadas para o pH do efluente. Nos estudos acima citados e também nesta pesquisa em regime intermitente, as faixas de pH mantiveram-se próximas da neutralidade na saída dos sistemas. Tal fato é também reportado a degradação predominantemente anaeróbia no meio, favorecendo a produção de ácidos orgânicos voláteis no processo. Tais ácido não foram acumulados no meio causando declínio do pH, permanecendo este numa faixa favorável à decomposição do material orgânico biodegradável, ao longo da operação dos SACs.

3.2. Remoção da Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO)

De forma geral os seis SACs avaliados apresentaram relevante remoção de material carbonáceo biodegradável. A eficiência máxima encontrada foi de 95,2% atribuído ao SAC 3 cultivado com taboa com substrato constituído por brita n° 0, a menor de 77,8% para os SAC 6 (testemunha) tendo como substrato brita n° 0 e areia média lavada. Em média, ao longo de todo o experimento o SAC 1 cultivado com taboa tendo como substrato brita n° 0 e areia média lavada, apresentou melhor regularidade no tratamento, com os melhores resultados, alcançando eficiência média de 91,5% na remoção de DBO. Este sistema apresentou maior estabilidade com menores variações na amplitude da eficiência.

A maior estabilidade do SAC 1 pode ser verificada também pelo seu menor valor do desvio padrão (± 2,6) em comparação com os demais sistemas, como evidenciado na Tabela 3. Os SACs 3 e 5 apresentaram a segunda melhor eficiência média com 90,4%, o SAC 3 possuía como substrato brita n° 0 e foi cultivado com taboa, O SAC 5 foi constituído por brita n° 0 e não foi vegetado (testemunha).

Os SACs 2 e 4 apresentaram eficiências médias idênticas da ordem de 89,4%, sendo que ambos tiveram como substrato brita n° 0 e areia, o primeiro cultivado com lírio do brejo e o último não vegetado (testemunha). Na tabela 3 a seguir são sumarizadas as eficiências dos sistemas e na Figura 4 a variação temporal das mesmas.

Tabela 3. Eficiência de remoção média, mínima e máxima por SAC e desvio padrão (DP).

Sistema	Média (%)	Máximo (%)	Mínimo (%)	DP
SAC1	91,5	93,9	85,8	± 2,6
SAC2	89,4	94,3	80,7	± 4,2
SAC3	90,4	95,2	79,0	± 5,0
SAC4	89,4	92,5	79,3	± 4,1
SAC5	90,4	94,9	80,2	± 4,3
SAC6	90,2	94,9	77,8	± 5,3

Nos primeiros 30 dias de avaliação dos sistemas até o dia 27/11/2009 foi observado um crescente aumento da eficiência de remoção de DBO. A partir de então, houve uma pequena queda nas eficiências dos sistemas exceto para o SAC 1 que teve sua eficiência reduzida após 43 dias (10/12/2009). Esta queda na eficiência média de 2,6%, na remoção de DBO, foi atribuída a descarga de soda cáustica (hidróxido de sódio) no sistema. O pH afluente neste momento apresentou valor igual 8, indicando a presença do sal, uma vez que a ARL afluente nesta pesquisa e também nos estudos de Matos et al. (2010a) apresentava características predominantemente ácidas com valores iguais a 5,0 e 3,78 respectivamente.

O SAC 1 provavelmente resistiu mais tempo às condições de alteração do pH por apresentar maior estabilidade biológica em seu ecossistema (maior resiliência do sistema),

uma vez que por observações de campo, esta unidade apresentava melhores condições de desenvolvimento da vegetação cultivada e do biofilme junto ao substrato.

A partir do 50° dia (17/12/2009) os sistemas começaram a se recuperar elevando novamente sua eficiência, com destaque para o SAC 4 que teve seu aumento de eficiência elevado a partir do 43° dia (10/12/2009).

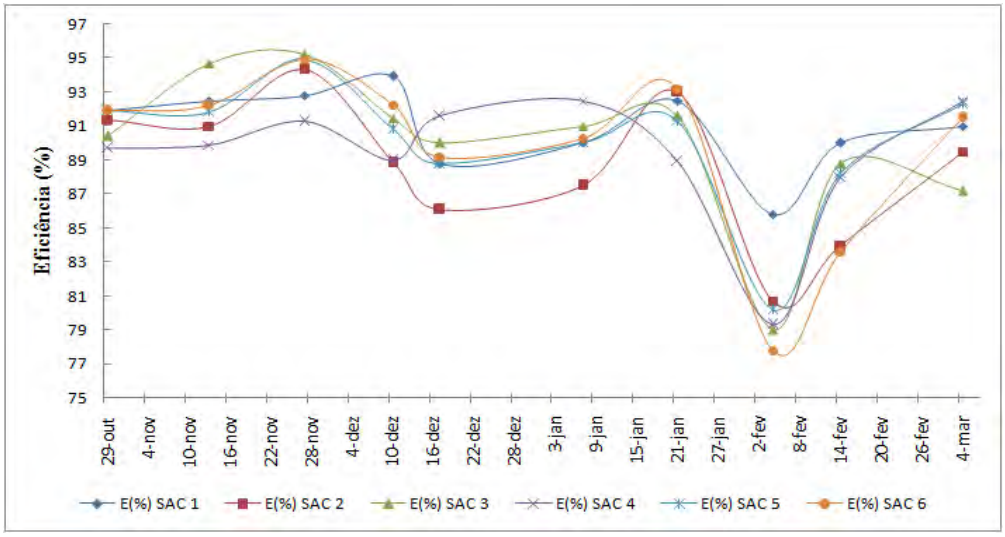


Figura 4. Série temporal da eficiência de remoção de DBO, durante 140 dias (outubro de 2009 a março de 2010 de operação dos SACs).

A partir do 71° dia do monitoramento (07/01/2010) houve recuperação dos sistemas. Esta recuperação foi sendo intensificada até o dia 21 de janeiro de 2010 (85° dia), exceto para o SAC 4, que apresentou declínio em relação aos demais tratamentos. Mesmo com a redução na eficiência do SAC4, tal diferença não apresentou diferença significativa ($p > 0,05$) pelo teste de análise de variância (ANOVA), nem pelos testes "post-hoc" de Dunnett, Student-Newman-Keuls e Bonferroni t-test, em relação às outras unidades experimentais.

Apesar do SAC 4 ter se recuperado antecipadamente em relação aos outro leitos, sua eficiência foi declinando no mês de janeiro de 2010, isto é, no 90° dia experimental, acompanhando a tendência dos demais tratamento.

O declínio da eficiência em todas as parcelas experimentais a partir do 85° dia experimental (21/01/2010) até o 99° (04/02/2010), na remoção de DBO, foi atribuído ao pH afluente que apresentou valor igual a 11, valor distante da faixa ótima para crescimento bacteriano em torno da neutralidade (6,5 e 7,5) (Metcalf & Eddy, 1991), associado a presença de maiores concentrações de hidróxido de sódio. A presença do sal nos sistema provocou toxicidade na entrada dos leitos o que acarretou o consolidado declínio da curva de eficiência no 99° dia experimental, onde foram verificadas as menores remoções percentuais de DBO pelos sistemas entre 77,8 e 85,5, levando em consideração a TCO aplicada de 232 kg ha^{-1} d^{-1}. Mesmo com a queda da eficiência não foram verificadas diferenças significativas entre os tratamentos ($p > 0,05$), por meio da análise de variância.

Observando a influência do pH básico do afluente, proporcionado pelo hidróxido de sódio, sobre a eficiência dos sistemas, verificou-se que valores de pH acima da neutralidade afetam os valores percentuais de remoção de DBO. No momento em que se aplicou a ARL com o pH de 8 houve uma queda na média geral dos tratamentos de 2,6%. A aplicação da ARL com pH de 11 reduziu a eficiência média geral em 11,3%. Mesmo com o declínio das eficiências não foram detectadas diferenças significativas entre os percentuais de remoção dos tratamentos pelo teste de análise de variância (ANOVA), nem pelos testes "post-hoc" de Dunnett, Student-Newman-Keuls e Bonferroni t-test.

Os valores de pH médio nas saídas dos sistemas, no momento em que se aplicou a ARL com pH 8 e 11, apresentaram valor 6 e 8, respectivamente, indicando boa capacidade de tamponamentos dos leitos. Mesmo sujeitos ao pH básico, os SACs foram capazes de manter a faixa ideal para decomposição do material orgânico biodegradável e também para descarte do efluente em curso de água preconizados pela resolução CONAMA 430/2011.

Por meio das análises do 111° dia, 14/02/2010, foi verificado recuperação dos sistemas, elevando novamente suas eficiências. O aumento acerca da eficiência pode ser constatado na amostra do dia 04/03/2010 (140 dias), exceto para o SAC 3, que apesar de ter elevado potencialmente sua remoção de DBO obteve um valor inferior a análise anterior do dia 14/02/2010.

A análise de variância (ANOVA), assim como os testes "post-hoc" (Dunnett, Student-Newman-Keuls e Bonferroni t-test) evidenciaram que não houve diferença significativa ($p > 0,05$) na eficiência de remoção de DBO entre as parcelas estudadas. Sendo assim, não houve influência das espécies cultivadas nos SACs ou a ausência delas sobre os resultados, confirmando que a remoção deste parâmetro dar-se-á primordialmente por mecanismos físicos e microbiológicos, para DBO particulada e DBO solúvel, respectivamente.

A operação dos SACs por bateladas com tempo de ciclo de dois dias mostrou-se eficiente para o tratamento da ARL. Matos et al. (2010a) testando estes sistemas com água residuária de laticínios (ARL) obteve uma remoção de DBO média de 78,5 % e máxima de 96,3 % utilizando forrageiras como vegetações, operados em fluxo contínuo sub superficial com substrato composto por brita n° 0, aplicando uma TCO variável entre parcelas entre 66 e 570 Kg DBO ha^{-1} d^{-1}. Neste estudo os autores identificaram maiores remoções de DBO em SACs que receberam maiores TCOs. Em comparação com a presente pesquisa, o maior valor de remoção de DBO de 96,3 % pelos SACs, encontrado por Matos et al. (2010a), foi atribuído ao maior TDH utilizado na pesquisa pelos autores, de 4,8 dias.

Mantovi et al. (2003) atingiram uma eficiência de 93,7% operando dois SAC de fluxo sub superficial aplicando uma TCO inferior ao da presente pesquisa, de 19 Kg DBO ha^{-1} d^{-1}, com TDH de 10 dias. Os autores utilizaram cascalho lavado e brita n° 3 como meio suporte, cultivando a macrófita *Phragmites australis*. O valor remoção de DBO encontrado pelos autores supera os da presente pesquisa em função do TDH adotado de 10 dias, associados a menores TCOs aplicadas.

Matos et al. (2010b) em sua pesquisa com águas residuárias da suinocultura tratadas por SACs com TDH de 4,8 dias, verificaram em todas as amostras coletadas eficiência de tratamento superior a 50 %, variando entre 84 e 88%, com médias estatisticamente iguais entre si, ($p>0,05$) em relação a DBO_{total}. A eficiência média nesta pesquisa variou de 89,4 a 91,2 valores próximos aos encontrados pelos autores.

Fia et al. (2012), tratando efluentes da suinocultura (ARS) por meio de SACs em escala laboratorial, condicionados a uma temperatura de 20° C, sob duas taxas de carregamento orgânico (TCOs) de 246 e 328 Kg DBO ha^{-1} d^{-1}, com TDH de 1,463 e 1,052 dias, obtiveram satisfatórias eficiências de remoção de DBO entre 73 e 66%. Na presente pesquisa, onde se aplicou uma TCO de 232 kg ha^{-1} d^{-1}, com tempo de ciclo de dois dias, as remoções foram superiores, levando em consideração o maior tempo de contato do efluente com o meio e também a amplitude de variação térmica do ar que variou de 20 a 23,1° C, no período de condução do experimento.

No presente estudo, os SACs operando em bateladas apresentaram eficiências semelhantes aos trabalhos de Mantovi et al. (2003), tratando efluentes de laticínios com TDH de 10 dias e Matos et al. (2010b) tratando efluentes da suinocultura com TDH de 4,8 dias, onde os SACs operaram em escoamento contínuo sub superficial. O tempo de detenção empregado nesta pesquisa (2 dias), foi considerado satisfatório para tratamento da ARL após tratamento preliminar.

Neafsey e Clausen (1994) trataram efluentes de laticínios em SACs, adotando um tempo de residência hidráulica de 27 dias, cultivando as macrófitas *Typha* spp., *Phragmites* spp. e *Scirpus americanus*. Estes autores observaram uma remoção máxima de 99,1% de DBO. O valor superior encontrado pelos autores na remoção de DBO, em relação a presente pesquisa, foi atribuído ao tempo de retenção elevado de 27 dias.

4. CONCLUSÕES

Os testes estatísticos evidenciaram que não houve diferenças significativas na remoção de DBO, nem de regulação do pH, pelos leitos vegetados em relação aos não vegetados (testemunhas).

Os SACs apresentaram características de efeito tampão, mantendo as faixas de pH efluentes dentro dos limites exigidos pela Legislação Federal vigente CONAMA 430/2011, para lançamento de efluentes em curso de água, não havendo diferenças significativas entre as parcelas estudadas.

A operação de SACs por bateladas demonstrou ser uma eficiente concepção de tratamento na remoção de compostos orgânicos biodegradáveis e regulação de pH.

O tempo de ciclo (TC) de dois dias possibilitou que as reações bioquímicas ocorressem com sucesso.

Os resultados obtidos neste trabalho, embora preliminares, indicaram que os sistemas alagados construídos podem se utilizados para o tratamento de águas residuárias de laticínios, após passagem por sistema preliminar composto por: grade, desarenador e caixa de gordura.

5. REFERÊNCIAS

AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION - APHA; AMERICAN WATERWORKS ASSOCIATION - AWWA; WATER ENVIRONMENT FEDERATION - WEF. **Standard methods for the examination of water and wastewater**. 21th. ed. Washington, 1998.

BRASIL. Conselho Nacional de Meio Ambiente. Resolução CONAMA nº 430, de 13 de maio de 2011. **Diário Oficial [da] União**, Brasília, DF, 16 maio 2011, p. 89.

DRIZO, A.; TWOHIG, E.; WEBER, D.; BIRD, S.; ROSS, D. Constructed wetlands for dairy effluent treatment in Vermont: two years of operation. In: INTERNAT. CONF. WETLAND SYSTEMS FOR WATER POLLUTION CONTROL, 10., Lisbon, Portugal. **Proceedings...**, Lisbon, 2006. p. 1611-1621.

FIA, F. R. L.; MATOS, A. T.; FIA, R.; BORGES, A. C.; TEIXEIRA, D. L. Remoção de matéria orgânica e determinação de parâmetros cinéticos em sistemas alagados construídos em escala laboratorial. **Revista Acta Scientiarun. Technology**, Maringá, v. 34, n. 2, p. 149-156, 2012.

GASIUNAS, V.; STRUSEVICIUS, Z.; STRUSEVICIÉNE, M.S. Pollutant removal by horizontal subsurface flow constructed wetlands in Lithuania. **Journal Environ. Sci. Health,** Philadelphia, v. 40, p. 1467-1478, 2005. http:/dx.doi.org/10.1081/ESE-200055889

HEALY, M. G.; CAWLEY, A. M. The nutrient processing capacity of a constructed wetland in western Ireland. **Journal of Environmental Quality**, New Jersey, v. 31, n. 5, p. 1739–1747, 2002. http://dx.doi.org/10.2134/jeq2002.1739

HEALY, M. G.; RODGERS, M.; MULQUEEN, J. Treatment of dairy wastewater using constructed wetlands and intermittent sand filters. **Bioresource Technology**, v. 98, p. 2268-2281, 2007. http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2006.07.036

MANSOR, M. T. C. **Uso de leitos de macrófitas no tratamento de águas residuárias**. 1998. 106f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Agrícola) - Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1998.

MANTOVI, P.; MARMIROLI, M.; MAESTRI, E.; TAGLIAVINI, S.; PICCININI, S.; MARMIROLI, N. Application of a horizontal subsurface flow constructed wetland on treatment of dairy parlour wastewater. **Bioresource Technology**, v. 88, n. 13, p. 85–94, 2003.

MATOS, A. T.; ABRAHÃO, S. S.; PEREIRA, O. G. Desempenho agronômico de capim tifton 85 (*cynodon spp*) cultivado em sistemas alagados construídos utilizados no tratamento de água residuária de laticínios. **Revista Ambi-Água**, Taubaté, v. 3, n. 1, p. 43-53, 2008. http://dx.doi.org/10.4136/ambi-agua.41

MATOS, A. T.; ABRAHÃO, S. S.; BORGES, A. C.; MATOS, M. P. Influência da taxa de carga orgânica no desempenho de sistemas alagados construídos cultivados com forrageiras. **Revista Engenharia Sanitária e Ambiental**, Rio de Janeiro, v. 15, n. 1, p. 83-92, 2010a.

MATOS, A. T.; FREITAS, W. S.; LO MONACO, P. A. V. Eficiência de sistemas alagados construídos na remoção de poluentes de águas residuárias da suinocultura. **Revista Ambient. Água**, Taubaté, v. 5, n. 2, p. 119-132, 2010b. http://dx.doi.org/10.4136/ambi-agua.142

MENDONÇA, H. V. **Avaliação da eficiência de sistemas alagados construídos em operação por bateladas no tratamento de efluentes da indústria de laticínios.** 2011. 113f. Dissertação (Mestrado em ecologia aplicada ao manejo e conservação de ecossistemas) – Universidade Federal de Juiz de Fora, Minas Gerais, 2011.

MENDONÇA, H. V. Remoção de nitrogênio e fósforo de águas residuárias de laticínios por sistemas alagados construídos operando em bateladas. **Revista Ambient. Água**, Taubaté, v. 7, n. 2, p. 75-87, 2012. http://dx.doi.org/10.4136/ambi-agua.805

METCALF & EDDY. **WASTEWATER ENGINEERING – TREATMENT, DISPOSAL AND REUSE**. NEW YORK: MCGRAW HILL, 1991. 1334 P.

NEAFSEY, J. A.; CLAUSEN J. C. **Constructed Wetlands for Treatment of Milkroom Wastewater**. Internal report. [S.l.: s.n.], 1994. 122p.

REAVES, R. **Evaluation of Free Water Surface Constructed Wetlands for Treatment of Livestock Waste in Indiana**. 122p. Ph.D. Dissertation, Purdue University, Lafayette, Indiana, 1995.

Ambiente & Água - An Interdisciplinary Journal of Applied Science
ISSN 1980-993X – doi:10.4136/1980-993X
www.ambi-agua.net
E-mail: ambi.agua@gmail.com

Uso de sementes de *Moringa oleifera* na remoção da turbidez de água para abastecimento

doi: 10.4136/ambi-agua.1439

Received: 25 Jun. 2014; Accepted: 02 Mar. 2015

Gustavo Lopes Muniz*; Francinete Veloso Duarte; Suelaine Barbosa de Oliveira

Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG), Montes Claros, MG, Brasil
Instituto de Ciências Agrárias (ICA)
*Autor correspondente: e-mail: gustavolopesmuniz@yahoo.com.br, francivel@hotmail.com, suelaine.barbosa@yahoo.com.br

RESUMO

A água utilizada para consumo humano pode conter várias impurezas e partículas sólidas em suspensão que elevam seu nível de turbidez. A *Moringa oleifera* Lam. é uma planta que tem potencial para ser usada como agente coagulante na remoção da turbidez. O objetivo deste trabalho foi avaliar a eficiência de sementes de *Moringa oleifera* utilizadas com casca e sem casca na remoção da turbidez de águas com diferentes níveis de turbidez. Utilizaram-se águas com 70, 250 e 400 UNT inicial. O extrato de sementes de *Moringa oleifera* foi preparado utilizando sementes sem casca e sementes com casca, visando um procedimento simplificado e prático. Os tempos de sedimentação e as dosagens da solução coagulante utilizadas foram baseados em dados já existentes na literatura. Todos os tratamentos foram realizados com três repetições e as médias foram descritas em gráficos. Os resultados mostraram que o uso do extrato de sementes com casca foi mais eficiente na remoção da turbidez do que os tratamentos nos quais foram utilizadas sementes sem casca, havendo remoção de mais de 99% da turbidez inicial das amostras de água. Além disso, verificou-se uma relação direta entre eficiência de remoção da turbidez com o nível de turbidez inicial das amostras, visto que as sementes foram mais eficientes na remoção da turbidez de águas com nível de turbidez inicial maiores.

Palavras-chave: coagulante natural, sedimentação, tratamento de água.

Use of *Moringa oleifera* seeds for the removal of turbidity of water supply

ABSTRACT

Water used for human consumption may contain various impurities and solid particles in suspension that increase its turbidity level. *Moringa oleifera* Lam is a plant that has the potential to be used as coagulating agent in removing turbidity. The objective of this work was to evaluate the efficiency of *Moringa oleifera* seeds used in shells and without shells in the removal of turbidity from waters with different degrees of turbidity. Waters were used with 70, 250 and 400 initial NTU obtained synthetically. The extract of moringa seeds was prepared using unshelled and shelled seeds, seeking a simplified procedure and practice. The sedimentation times and dose of coagulant solution used were based on existing

recommendations in the literature. All treatments were performed with three replicates and the averages depicted in graphs. The results showed that the use of extract of moringa seeds in shells was more efficient than with unshelled seeds in the removal of turbidity of all treatments and that the shelled seeds removed more than 99% of the initial turbidity of the water samples. Furthermore, there was a direct relationship between turbidity removal efficiency and the level of initial turbidity of the samples. The seeds were more efficient in removing turbidity of the water with a higher level of initial turbidity.

Keywords: natural coagulant, sedimentation, water treatment.

1. INTRODUÇÃO

Atualmente, as sementes da *Moringa oleifera* têm sido bastante utilizadas na remoção da cor e turbidez de águas para fins potáveis, principalmente em comunidades rurais onde não ocorre o tratamento da água. Quando coletada para uso doméstico, a água de mananciais superficiais pode conter impurezas, particularmente na estação chuvosa, pois a água carrega sedimentos, partículas em suspensão, dissolvidas e coloidais, além de micro-organismos e outros contaminantes passíveis de causar danos à saúde humana (Arantes et al., 2012).

A *Moringa oleifera* Lam é uma planta pertencente à família Moringaceae que é composta apenas de um gênero (Moringa) e quatorze espécies conhecidas; nativa do Norte da Índia desenvolve-se atualmente em vários países dos trópicos, possui rápido crescimento, se desenvolve bem em regiões secas, suporta longos períodos de estiagem, além de se adaptar a uma ampla faixa de solos (Dalla Rosa, 1993; Borba, 2001; Bezerra et al., 2004; Santana et al., 2010; Silva et al., 2011), cresce em regiões subtropicais secas e úmidas e também em regiões tropicais secas e florestas úmidas (Gallão et al., 2006).

Conforme Muyibi e Evision (1995), as sementes de *Moringa oleifera* têm sido uma alternativa viável no tratamento de água em substituição aos coagulantes químicos devido a suas propriedades coagulantes e a sua capacidade de remoção de bactérias. Nas estações de tratamento de água utilizam-se coagulantes químicos a base de alumínio nas etapas de coagulação/floculação, o que tem gerado passivo ambiental. De acordo com Paterniani et al. (2009), os coagulantes químicos, às vezes, não estão disponíveis a um preço razoável para as populações dos países em desenvolvimento sendo, o uso de coagulantes naturais, em geral de origem vegetal, uma alternativa para promover a coagulação de partículas presentes na água. Ainda segundo Amagloh e Benang (2009), o coagulante à base de sementes de moringa, por ser de origem natural, possui significativa vantagem, quando comparado ao coagulante químico, sulfato de alumínio, principalmente para pequenas comunidades, uma vez que pode ser preparado no próprio local.

As sementes de moringa contêm quantidades significativas de proteínas solúveis com carga positiva (Schwarz, 1996). Quando o pó das sementes é adicionado à água turva, as proteínas liberam cargas positivas atraindo as partículas carregadas negativamente, como barro, argila, bactérias, e outras partículas tóxicas presentes na água (Kallogo et al., 2001; Amagloh e Benang, 2009; Silva et al., 2011). As sementes de moringa comparadas com os sais de alumínio não alteram significativamente a alcalinidade nem o pH da água após o tratamento e não causam problemas de corrosão (Gallão, 2006), além de não ter o gosto modificado, o que torna a mesma palatável (Amaral et al., 2006).

Em alguns países em desenvolvimento a água dos rios utilizada para consumo pode, em geral, ser altamente túrbida, sobretudo na estação chuvosa, contendo material sólido em suspensão, bactérias e outros microrganismos sendo que, a cada ano, milhões de crianças poderão morrer nesses países devido à utilização de água contaminada, sendo necessário então, que se remova a maior quantidade possível desses materiais antes de utilizá-la para consumo (Paterniani et al., 2009).

A eficiência de remoção da turvação nas etapas de coagulação/floculação utilizando a *Moringa oleifera* é dependente da turbidez inicial das amostras de água, sendo o potencial coagulante superior para valores muito elevados de turvação (Katayon et al., 2006; Bhatia et al., 2007).

Segundo as metodologias existentes na literatura, é indicado que se retire as cascas das sementes da *Moringa oleifera* para utilizá-las na coagulação/floculação, no entanto, esse processo torna-se complicado e dificultoso, principalmente nos locais onde não há um tipo de máquina que possa fazer o descascamento das sementes, tal processo acaba inviabilizando o uso das mesmas no tratamento da água, já que o descascamento manual requer muito tempo. Diante desse obstáculo, visando um procedimento mais simplificado e prático, objetivou-se nesse trabalho avaliar o efeito das sementes de *Moringa oleifera* com casca e sem casca na redução da turbidez de águas com diferentes níveis de turbidez.

2. MATERIAL E MÉTODOS

O experimento foi conduzido no Laboratório de Química Analítica do Instituto de Ciências Agrárias (ICA) da UFMG em Montes Claros - MG. As sementes de *Moringa oleifera* utilizadas foram colhidas em árvores situadas no ICA. As sementes foram coletadas em período de estiagem, evitando que uma umidade maior, proveniente de chuva, pudesse deteriorar as sementes ou possibilitar a proliferação de micro-organismos, interferindo na qualidade das mesmas (Arantes et al., 2012). Assim que coletadas, as sementes foram levadas para o laboratório ainda na vagem para o processo de beneficiamento.

O beneficiamento, inicialmente, consistiu em retirar as sementes da vagem. Posteriormente, parte destas sementes tiveram suas cascas removidas manualmente, outra parte permaneceu com a casca. Em seguida, as sementes foram trituradas em liquidificador doméstico conforme descrito por Ndabigengesere et al. (1995) e Katayon et al. (2006) e peneiradas para retirada de partículas maiores (Paterniani et al., 2009; 2010).

Visto que a eficiência das sementes de *Moringa oleifera* na remoção da turbidez depende do valor inicial da turvação das amostras de água (Katayon et al., 2006; Bhatia et al., 2007), buscou-se utilizar amostras de água com diferentes níveis de turbidez. Sendo assim, utilizaram-se amostras com: 70, 250 e 400 UNT, uma vez que as águas utilizadas para abastecimento podem ter valores de turbidez baixos a muito elevados, principalmente em épocas chuvosas, onde há maior variação da turbidez de águas superficiais. Para um controle mais rigoroso dos níveis de turbidez, optou-se por utilizar amostras de água com níveis de turbidez obtidos sinteticamente, conforme descrito por Arantes et al. (2012). O preparo da água foi feito manualmente adicionando determinadas quantidades de argila em 1 litro de água destilada e agitando com o auxílio de um bastão até a completa dissolução da argila. Após a agitação, a água foi mantida em repouso durante 10 min, recolhendo após esse período o sobrenadante. A quantidade de argila variou em função do nível de turbidez a ser atingido.

As quantidades de sementes de *Moringa oleifera* utilizadas e os tempos de sedimentação foram escolhidos baseados nos ensaios de Cardoso et al. (2008). Sendo assim, utilizou-se 250, e 500 mg de pó de sementes de moringa por litro de água turva com os seguintes tempos de sedimentação: 60, 90 e 120 min.

A solução coagulante foi preparada e utilizada no mesmo dia seguindo as recomendações de Ndabigengesere e Narasiah (1998). As quantidades de moringa foram pesadas em uma balança analítica e adicionadas em 20 ml de água destilada, formando assim uma mistura esbranquiçada e pastosa. Posteriormente, adicionou-se esta mistura em 1 litro de água turva, preparada anteriormente, agitando-se a mistura com um bastão. Logo em seguida os tratamentos foram levados para um agitador magnético uma velocidade de 1300 rpm durante 30 min.

Após a agitação a solução foi colocada para sedimentação utilizando-se os tempos já descritos anteriormente. Posterior à sedimentação retirou-se o sobrenadante e filtrou-se com auxílio de uma bomba a vácuo. Retiraram-se então alíquotas do filtrado para a análise da turbidez.

As análises foram feitas com três repetições e com base no Standard Methods (APHA et al., 2005). Para a expressão dos resultados descreveu-se as médias lidas dos tratamentos em gráficos. Os dados foram submetidos à análise de variância (ANOVA) utilizando o pacote estatístico Sistema de Análise de Variância para Dados Balanceados - SISVAR (Ferreira, 2000), e as médias foram comparadas pelo teste de Tukey a 5% de probabilidade. Efetuou-se ainda uma regressão linear para verificar uma possível relação entre o valor de turbidez inicial e a melhor dosagem de coagulante.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A partir dos resultados da ANOVA pode-se constatar que houve interação significativa para os fatores tempo de sedimentação, nível de turbidez inicial x tipo de semente e tempo de sedimentação x tipo de semente, como mostra a Tabela 1.

Tabela 1. Resultado da ANOVA para a turbidez final das amostras.

FV	GL	SQ	QM	Fc	Pr>Fc
Turbidez inicial	2	23,535739	11,767869	3,279	0.0731
Dosagem	2	4,141225	4,141225	1,154	0.3039
Tempo	2	127,978372	63,989186	17,830	0.0003*
Tipo de semente	1	2,428403	2,428403	0,677	0.4268
Turbidez inicial x Dosagem	2	5,114850	2,557425	0,713	0.5100
Turbidez inicial x Tempo	4	8,404328	2,101082	0,585	0.6793
Turbidez inicial x Tipo de semente	2	40,367506	20,183753	5,624	0.0189*
Dose x Tempo	2	0,095317	0,047658	0,013	0.9868
Dosagem x Tipo de semente	1	3,174336	3,174336	0,884	0.3655
Tempo x Tipo de semente	2	37,261239	18,630619	5,191	0.0237*
Turbidez inicial x Dosagem x Tempo	4	5,985528	1,496382	0,417	0.7934
Erro	12	43,066722	3,588894		
CV (%):	61,05				
Média geral:	3,10				

**valores de Pr>Fc iguais ou menores que 0,05(*) indicam diferença significativa ao nível de 5%. CV e média geral correspondem à variável turbidez final; GL: Graus de liberdade; SQ: soma de quadrados; QM: quadrados médios; Fc: Teste de Fisher; Pr > Fc: probabilidade.

O desdobramento dos dados, feito pelo teste de Tukey a 5% de probabilidade, mostrou que o tratamento ideal foi aquele no qual se utilizaram 500 mg L^{-1} de dosagem de *Moringa oleifera* com casca com um tempo de sedimentação de 120 min e turbidez inicial da água de 400 UNT, tratamento no qual foi observado um valor médio da turbidez final de 0,36 UNT. Já o tratamento menos eficiente, ou seja, que menos reduziu a turbidez da água, foi aquele no qual se utilizou 250 mg L^{-1} de sementes de *Moringa oleifera* sem casca com um tempo de sedimentação de 60 min, em água com turbidez inicial de 70 UNT.

Nas Figuras 1, 2 e 3 estão apresentadas as taxas de remoção da turbidez em função do tipo de semente utilizada (com casca e sem casca) e dos tempos de sedimentação (60, 90 e 120 min) em amostras de água com turbidez inicial de 70, 250 e 400 UNT, respectivamente.

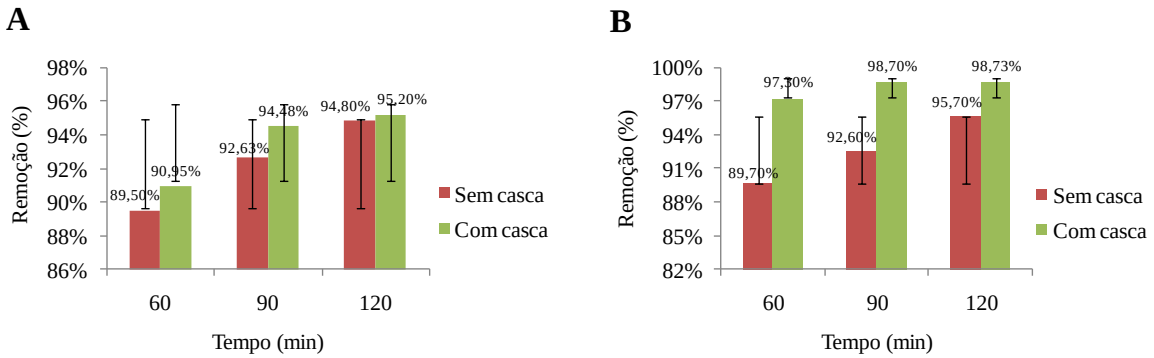


Figura 1. Taxas de remoção da turbidez da água (%) em função dos tempos de sedimentação e do tipo de semente utilizada, para dosagens de moringa de 250 mg L^{-1} (A) e 500 mg L^{-1} (B) em amostras de água com turbidez inicial de 70 UNT.

De acordo com os resultados apresentados na Figura 1, após o período de coagulação e sedimentação dos flocos, ocorreu uma redução aproximada de 89,5 a 98,73% da turbidez das amostras em comparação com a amostra inicial (Testemunha), que era de 70 UNT. A menor taxa de remoção (89,5%) ocorreu no tratamento cujo tempo de sedimentação estudado foi o menor (60 min) e com a dosagem de 250 mg L^{-1} (Figura 1A) utilizando sementes de *Moringa oleifera* sem casca, onde a turbidez caiu de 70 para 7,35 UNT. Para a dosagem de 500 mg L^{-1} de *Moringa oleifera*, com 60 min de sedimentação, a turbidez final foi 6,33 UNT, havendo uma redução de 89,7% em relação a amostra inicial de 70 UNT.

Pela Figura 1, percebe-se claramente uma relação entre eficiência na remoção da turbidez com o aumento da dosagem de *Moringa oleifera*, uma vez que a maior dosagem (500 mg L^{-1}) proporcionou maior redução do que a menor dosagem (250 mg L^{-1}). No entanto, a diferença observada foi mínima, em termos de turbidez, uma vez que, os valores finais de turbidez foram muito próximos para as concentrações de *Moringa oleifera* estudadas, e já que não houve diferença considerada significativa entre as dosagens, torna-se conveniente utilizar a concentração cuja quantidade de sementes de *Moringa oleifera* seja as menores. Conclui-se, portanto que, a quantidade de 250 mg L^{-1} de sementes de *Moringa oleifera* é a ideal para a clarificação de águas com valores de turbidez menores, em torno de 70 UNT, já que é mais conveniente que se utilize menor quantidade de sementes na preparação do extrato.

Observações semelhantes foram feitas por Lo Monaco et al. (2010). A autora observou que os valores finais de turbidez foram muito próximos para as concentrações de 400, 800 e 1200 mg L^{-1} de sementes de *Moringa oleifera*, sendo mais conveniente utilizar a menor concentração, ou seja, a de 400 mg L^{-1}. A dosagem ideal de sementes de *Moringa oleifera* encontrada por Lo Monaco et al. (2010) de 400 mg L^{-1} foi superior a dosagem ideal encontrada neste trabalho, que foi de 250 mg L^{-1}.

Observa-se também pela Figura 1 que, o tempo de sedimentação influenciou na remoção da turbidez, uma vez que, com o aumento gradativo do tempo de sedimentação, a turbidez diminuiu consideravelmente chegando a maior remoção (98,73%) no tempo máximo estudado, 120 min, com a dosagem de 500 mg L^{-1} de sementes com casca (Figura 1B). No entanto, o tempo de sedimentação de 90 min proporcionou quase as mesmas reduções de turbidez, o que pode ser observado também na Figura 1B, com 90 min de sedimentação e dosagem de 500 mg L^{-1} de sementes de *Moringa oleifera* com casca, a turbidez reduziu cerca de 98,7% em relação ao valor inicial. Pode-se concluir que, com um maior tempo de sedimentação, a formação e sedimentação dos flocos tornam-se mais eficientes. Entretanto,

como os dois tempos proporcionaram quase as mesmas reduções, pode-se optar por um menor tempo de sedimentação, o de 90 min, por tornar o procedimento mais rápido. No entanto, deve-se ressaltar que há uma diferença considerada significativa entre os tempos estudados.

Cardoso et al. (2008), estudando a otimização dos tempos de mistura e decantação no processo de coagulação/floculação da água bruta por meio da *Moringa oleifera* encontrou o tempo de 90 min como o tempo ideal para a sedimentação, observando uma redução de 95,6% da turbidez com 550 mg L^{-1} de sementes de *Moringa oleifera*. Segundo Cardoso et al. (2008), quanto maior o tempo de repouso, maior a quantidade de partículas floculadas que decantarão.

A mesma observação também foi feita por Lo Monaco et al. (2010). A autora estudando os tempos de 2 e 24 h observou que, o tempo de 24 h proporciona reduções um pouco maior na turbidez de águas, porém, deve-se optar por um tempo menor, de 2 h, já que a redução da turbidez é semelhante para os dois tempos.

Quanto à taxa de remoção da turbidez em função do tipo de semente de *Moringa oleifera* estudada, de acordo com os dados apresentados nas Figuras 1, 2 e 3, observa-se que tanto as sementes sem casca quanto as sementes com casca proporcionaram quase os mesmos valores de redução da turbidez. O que mais chamou a atenção nos resultados foi que, as sementes utilizadas com casca foram mais eficientes na redução da turbidez para a maioria dos tratamentos, exceto para os tratamentos que tiveram tempo de sedimentação de 60 min em amostras com maior turbidez inicial, 250 e 400 UNT. Acredita-se que, para águas mais turvas, que apresentam maior quantidade de partículas sólidas em suspensão, um tempo menor de sedimentação como o de 60 min não é suficiente para a formação dos flocos com o extrato de sementes de *Moringa oleifera* com casca.

Como pode ser observado na Figura 2, a utilização das sementes de *Moringa oleifera* com casca proporcionou reduções acima de 99% da turbidez das amostras de água com 250 UNT inicial, para ambos os tempos de 90 e 120 min de sedimentação e para ambas as dosagens de 250 e 500 mg L^{-1}. Com 500 mg L^{-1} de sementes e 120 min de sedimentação houve uma redução de 99,68% da turbidez, ou seja, a turbidez da água caiu de 250 para 0,8 UNT, valor não muito menor do que o do tratamento considerado como ideal neste trabalho, 1,0 UNT (99,6% de remoção) com 250 mg L^{-1} de sementes e 90 min de sedimentação.

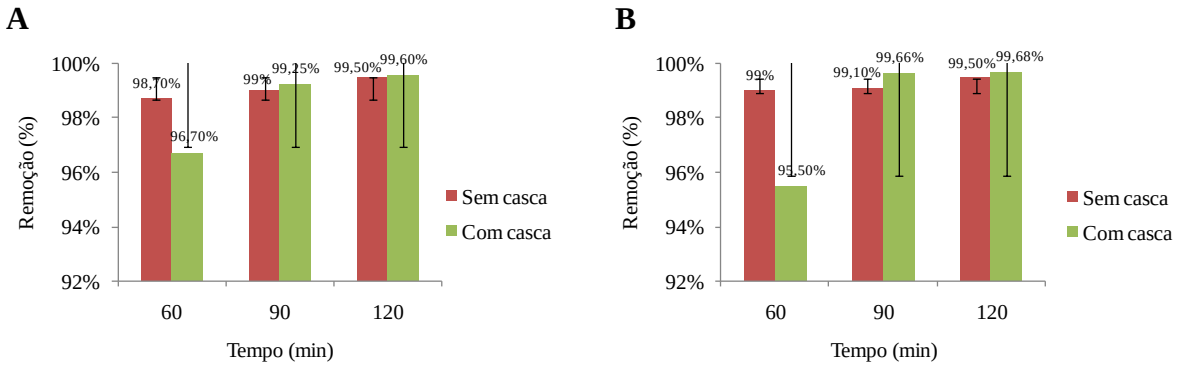


Figura 2. Taxas de remoção da turbidez da água (%) em função dos tempos de sedimentação e do tipo de semente utilizada, para dosagens de moringa de 250 mg L^{-1} (A) e 500 mg L^{-1} (B) em amostras de água com turbidez inicial de 250 UNT.

Assim como na Figura 1, para as amostras de água com turbidez inicial de 250 UNT, a taxa de remoção, além de ter variado em função do tipo de semente utilizada, variou também em função do tempo de sedimentação e da dosagem de *Moringa oleifera*, onde as maiores reduções da turbidez foram observadas nos maiores tempos de sedimentação com uma maior dosagem de *Moringa oleifera*. No entanto, como as diferenças observadas foram mínimas,

para amostras de água com 250 UNT inicial, pode-se optar pela utilização de uma dosagem de moringa e tempo de sedimentação que sejam eficientes e que não sejam os maiores, sendo assim, é aplicável que se utilize 250 mg L^{-1} de sementes com tempo de sedimentação de 90 min.

Os valores encontrados neste trabalho foram parecidos com os encontrados por Amaral et al. (2006), a autora observou uma redução da turbidez de 98,1% para amostras de água com 250 UNT inicial, utilizando extrato de cinco sementes de *Moringa oleifera* sem casca e 24 h de sedimentação.

A Figura 3 apresenta os resultados para as amostras com maior turbidez inicial, de 400 UNT. Para essas amostras os melhores resultados também foram encontrados nos tempos de sedimentação de 90 e 120 min, havendo diferença considerada significativa entre os dois tempos. Em termos de dosagem de semente não houve diferença considerada significativa entre as dosagens estudadas. Quanto ao tipo de semente utilizada, fica evidente mais uma vez que, as sementes com cascas foram tão eficientes quanto às sementes utilizadas sem casca, haja vista que, com a maior dosagem (500 mg L^{-1}) e com o maior tempo de sedimentação (120 min) as sementes com caca proporcionaram uma redução de 400 para 0,36 UNT, melhor tratamento segundo o teste de Tukey a 5% de probabilidade, enquanto que as sementes sem casca proporcionaram redução de 400 para 0,8 UNT.

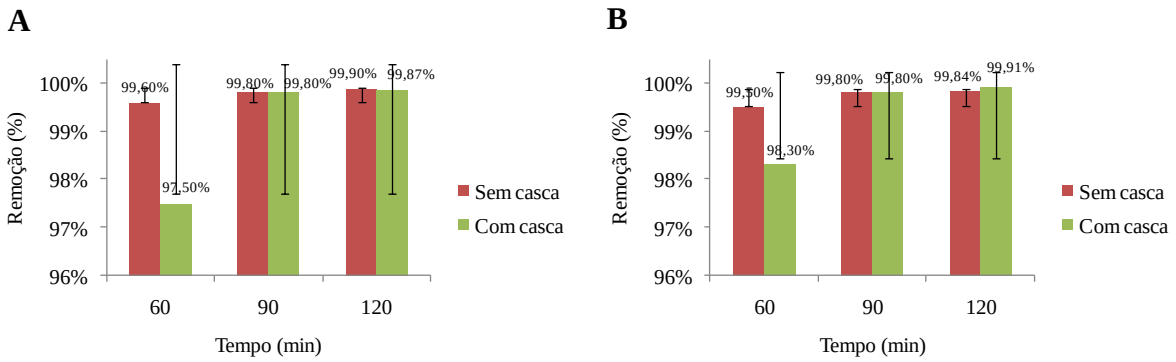


Figura 3. Taxas de remoção da turbidez da água (%) em função dos tempos de sedimentação e do tipo de semente utilizada, para dosagens de moringa de 250 mg L^{-1} (A) e 500 mg L^{-1} (B) em amostras de água com turbidez inicial de 400 UNT.

A Figura 4 ilustra os resultados da análise de regressão entre os valores iniciais de turbidez e melhor dosagem de coagulante à base de sementes de *Moringa oleifera*.

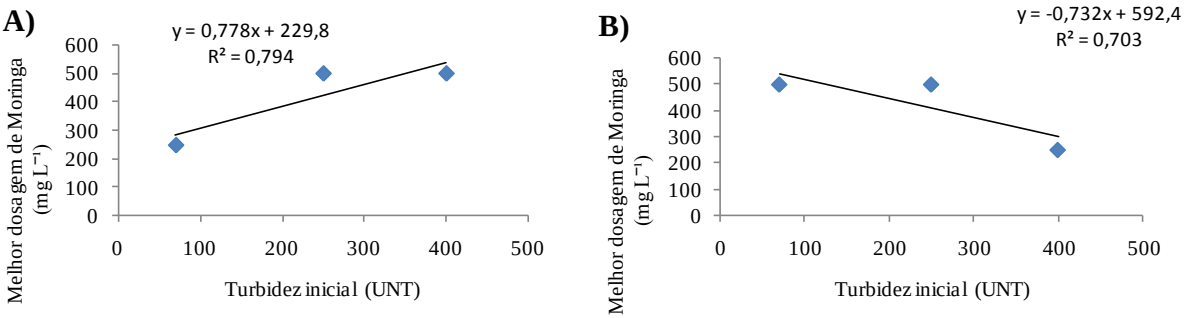


Figura 4. Análise de regressão linear entre turbidez inicial e a melhor dosagem de *Moringa oleifera* sem casca (A) e com casca (B).

A partir da análise da curva de regressão pode-se constatar que há uma relação existente entre melhor dosagem de *Moringa oleifera* e nível inicial de turbidez, embora a dosagem ideal

para os níveis de turbidez de 70 e 400 UNT tenha variado em função da semente utilizada. Observa-se também um elevado valor do coeficiente de determinação (r^2), no entanto, Arantes (2010) e Paterniani et al. (2009) observaram um maior valor de r^2, o que indica um melhor ajuste dos dados estudados. Os autores constataram então, que a dosagem de coagulante deve ser proporcional à turbidez de água bruta a ser tratada. Os dados deste trabalho poderiam ter ficado mais bem distribuídos, caso tivesse sido estudado mais dosagens de *Moringa oleifera,* pois assim, poderia ter sido encontrado com mais exatidão a melhor dosagem para cada nível de turbidez inicial estudado.

4. CONCLUSÕES

De acordo com os resultados obtidos, pode-se concluir que:

A taxa de remoção da turbidez das amostras de águas variou em função da dosagem de sementes de *Moringa oleifera* e do tempo de sedimentação, embora para as dosagens estudadas não houve diferença considerada significativa.

A eficiência das sementes de moringa na remoção da turbidez variou em função dos níveis de turbidez inicial das amostras de água, sendo que as amostras com turbidez inicial de 70, 250 e 400 UNT sofreram, respectivamente, reduções maiores ou iguais a 89,5, 95,5 e 97,5% em relação à turbidez inicial. Além disso, observou-se uma relação linear entre níveis de turbidez inicial da água com a melhor dosagem de sementes.

As sementes de *Moringa oleifera* utilizadas com casca proporcionaram melhores reduções da turbidez das águas estudadas, exceto para o tempo de sedimentação de 60 min, embora a análise de variância não tenha indicado uma diferença considerada significativa entre ambas. Sendo assim, para aplicação, opta-se pela utilização das sementes com casca na remoção da turbidez de águas, tornando o processo mais simples e prático.

5. REFERÊNCIAS

AMAGLOH, F. K.; BENANG, A. Effectiveness of *Moringa oleifera* seed as coagulant for water purification. **African Journal of Agricultura Research**, v. 4, n. 1, p. 119-123, 2009.

AMARAL, L. A.; ROSSI JUNIOR, O. D.; SOARES E BARROS, L. S.; LOREZON, C. S.; NUNES, A. P. Tratamento alternativo da água utilizando extrato de semente de *Moringa oleifera* e radiação solar. **Arquivos do Instituto de Biologia**, São Paulo,v. 73, n. 3, p. 287-293, 2006.

AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION – APHA; AMERICAN WATER WORKS ASSOCIATION – AWWA; WATER ENVIRONMENT FEDERATION – WEF. **Standard methods for the examination of water and wastewater**. 21. ed. Washington, 2005. 1268 p.

ARANTES, C. C. **Utilização de coagulantes naturais à base de sementes de *Moringa oleifera* e tanino como auxiliares da filtração em mantas não tecidas.** 2010. 106f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Universidade estadual de Campinas, Campinas, 2010.

ARANTES, C. C.; RIBEIRO, T. A.; PATERNIANI, J. E. S. Processamento de sementes de *Moringa oleifera* utilizando-se diferentes equipamentos para obtenção de solução coagulante. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, Campina Grande, v. 16, n. 6, p. 661–666, 2012. http://dx.doi.org/10.1590/S1415-43662012000600011

BEZERRA, A. M. E.; MOMENTÉ, V. G.; MEDEIROS FILHO, S. Germinação de sementes e desenvolvimento de plântulas de moringa (*Moringa oleifera* Lam.) em função do peso da semente e do tipo de substrato. **Horticultura Brasileira**, Brasília, v. 22, n. 2, p. 295-299, 2004. http://dx.doi.org/10.1590/S0102-05362004000200026

BHATIA, S.; OTHMAN, Z.; AHMAD, A. Pretreatment of palm oil mill effluent (POME) using *Moringa oleifera* seeds as natural coagulant. **Journal of Hazardous Materials**, v. 145, n., p. 120-126, 2007. http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.11.003

BORBA, L. R. **Viabilidade do uso da *Moringa oleifera* Lam no tratamento simplificado de água para pequenas comunidades.** 2001. 96p. Dissertação (Mestrado em Desenvolvimento e Meio Ambiente) – Universidade Federal da Paraíba, Paraíba, 2001.

CARDOSO, K. C.; BERGAMASCO, R.; COSSICH, E. S.; MORAES, L. C. K. Otimização dos tempos de mistura e decantação no processo de coagulação/floculação da água bruta por meio da *Moringa oleifera* Lam. **Acta Scientiarum. Technology**, Maringá, v. 30, n. 02, p. 193-198, 2008. http://dx.doi.org/10.4025/actascitechnol.v30i2.5493

DALLA ROSA, K. R. ***Moringa oleifera*: a perfect tree for home gardens**. Agroforestry species highlights. Paia: The Agroforestry Information Service, 1993.

FERREIRA, D. F. **Sistema de análise de variância de dados balanceados SISVAR: pacote computacional**. Lavras: UFLA/ DEX, 2000.

GALLÃO, M. I.; DAMASCENO, L. F.; BRITO, E. S. Avaliação química e estrutural da semente de Moringa. **Revista Ciência Agronômica**, Fortaleza, v.37, n. 01, p. 106-109, 2006.

KALOGO, Y.; M'BASSINGUIÈ SÈKA, A.; VERSTRAETE, W. Enhancing the start-up of a UASB reactor treating domestic wastewater by adding a water extract of *Moringa oleifera* seeds. **Applied Microbiology Biotechnology**, v. 55, p. 644-651, 2001. http://dx.doi.org/10.1007/s002530000544

KATAYON, S.; NOOR, M. J. M. M.;ASMA, M.; GHANI, L. A. A.; THAMER, A. M.; AZNI, I. et al. Effects of storage conditions of *Moringa oleifera* seeds on its performance in coagulation. **Bioresource Technology**, v. 97, p. 1455-1460, 2006. http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2005.07.031

LO MONACO, P. A. V.; MATOS, A. T.; RIBEIRO, I. C. A.; NASCIMENTO, F. S.; SARMENTO, A. P. Utilização de extrato de sementes de moringa como agente coagulante no tratamento de água para abastecimento e águas residuárias. **Revista Ambiente & Água**, Taubaté, v. 5, n. 3, p. 222-231, 2010. http://dx.doi.org/10.4136/ambi-agua.164

MUYIBI, S. A.; EVISON, L. M. *Moringa Oleifera* Seeds for Softening Hardwater. **Water Research**, Great Britain, v. 29, n. 4, p. 1099 - 1105, 1995. http://dx.doi.org/10.1016/0043-1354(94)00250-B

NDABIGENGESERE, A.; NARASIAH, S. K. Quality of water treated by coagulation using *Moringa oleifera* seeds. **Water Research**, Great Britain, v. 32, n. 3, p. 781-791, 1998. http://dx.doi.org/10.1016/S0043-1354(97)00295-9

NDABIGENGESERE, A.; NARASIAH, S. K.; TALBOT, B. G. Active agents and mechanism of coagulation of turbid waters using *Moringa oleifera*. **Water Research**, Great Britain, v. 29, p.703-710, 1995. http://dx.doi.org/10.1016/0043-1354(94)00161-Y

PATERNIANI, J. E. S.; MANTOVANI, M. C.; SANT'ANNA, M. R. Uso de sementes de *Moringa oleifera* para tratamento de águas superficiais. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, Campina Grande, v. 13, n. 6, p.765-771, 2009. http://dx.doi.org/10.1590/S1415-43662009000600015

PATERNIANI, J. E. S.; RIBEIRO, T. A. P.; MANTOVANI, M. C.; SANT'ANNA, M. R. Water treatment by sedimentation and slow fabric filtration using *Moringa oleifera* seeds. **African Journal of Agricultural Research**, v. 5, n. 11, p. 1256-1263, 2010. http://dx.doi.org/10.5897/AJAR09.600

SANTANA, C. R.; PEREIRA, D. F.; ARAÚJO, N. A. DE; CAVALCANTI, E. B.; SILVA, G. F. DA. Caracterização físico-química da Moringa (*Moringa oleifera* Lam). **Revista Brasileira de Produtos Agroindustriais**, Campina Grande, v. 12, n. 1, p. 55-60, 2010.

SCHWARZ, D. Water clarification using *Moringa oleifera.* **Gate Information Service**, Berlin, 1996.

SILVA, G. F. DA; SANTOS,W. R. DOS; MATOS, D. B. DE; OLIVEIRA, B. M. DE; SANTANA, T. M.; SANTANA, M. M. DE. Estudo do tratamento e clarificação de água com torta de sementes de *Moringa oleifera* Lam. **Revista Brasileira de Produtos Agroindustriais**, Campina Grande, v. 13, n. 3, p. 295-299, 2011.

Ambiente & Água - An Interdisciplinary Journal of Applied Science
ISSN 1980-993X – doi:10.4136/1980-993X
www.ambi-agua.net
E-mail: ambi.agua@gmail.com

Carcinofauna como indicador da integridade biótica de um ambiente estuarino no litoral de Santa Catarina, Brasil

doi: 10.4136/ambi-agua.1540

Received: 13 Oct. 2014; Accepted: 26 Dec. 2014

Fabiane Fisch[*]; Joaquim Olinto Branco; João Thadeu de Menezes

Universidade do Vale do Itajaí (UNIVALI), Itajaí, SC, Brasil
Programa de Pós-graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental
[*]Autor correspondente: e-mail: fabianebarragens@hotmail.com, branco@univali.br, thadeu@univali.br

RESUMO

Inúmeros métodos são utilizados para calcular índices de integridade biótica (IIB) em diferentes regiões do mundo. O objetivo deste trabalho foi verificar a variação da qualidade ambiental de uma região estuarina, no litoral de Santa Catarina, com base no cálculo do IIB que utiliza como parâmetros dados da comunidade de crustáceos que ocorrem na área. Os dados utilizados foram coletados por diversos autores para o período de 2000 até 2005 e comparados com os dados obtidos por este estudo para os anos de 2012 a 2013, utilizando os mesmos métodos de coleta dos anteriores. Para o cálculo do IIB foram escolhidos 14 atributos inerentes a carcinofauna local e definidas quatro categorias de integridade biótica (muito pobre, pobre, regular e bom). Os valores do IIB foram calculados para cada período e classificados em diferentes categorias para reconhecer suas variações temporais. Os valores obtidos oscilaram ao longo do período amostral, sendo maiores nos anos de 2000-2001, resultando em um valor equivalente a categoria regular, alterando para pobre em 2001-2003, regular entre 2003-2004 e pobre entre 2004-2005, regressando a categoria regular em 2012-2013. Os valores do IIB, encontrados para a região do Saco da Fazenda, refletem a situação de instabilidade da área, característica de ambientes estuarinos, quando avaliados em escalas temporais.

Palavras-chave: índice, qualidade ambiental, Sul do Brasil.

Crustaceans as indicators of biotic integrity of a coastal estuarine area of Santa Catarina, Brazil

ABSTRACT

Numerous methods are used to calculate indices of biotic integrity (IBI) in different regions of the world. The objective of this study was to determine the variation of the environmental quality of a coastal estuary of Santa Catarina State, based on the IBI calculation, using the data of the area's crustacean community as parameters. The data were collected by several authors for the period 2000 to 2005 and compared with the data obtained in this study for the years 2012 to 2013, using the same methods of the previous collections. To calculate the IBI, 14 attributes inherent to local crustaceans were chosen and four categories of biotic integrity (very poor, poor, regular and good) were defined. The values of

IBI were calculated for each period and classified into different categories to distinguish their temporal variations. The values obtained ranged over the sample period, being higher in 2000-2001, resulting in an value equivalent to the regular category, changing to poor in 2001-2003, regular between 2003-2004, poor between 2004-2005 and regressing to the regular category in 2012-2013. The values of IBI found for the "Saco da Fazenda" region reflect the instability of the area, which is characteristic of estuarine environments when evaluated on time scales.

Keywords: environmental quality, index, Southern Brazil.

1. INTRODUÇÃO

Estuários são ecossistemas complexos que formam uma interface entre os ambientes de água marinha e continental, sendo utilizados como berçários ou refúgio para peixes, aves, moluscos e crustáceos (Pinto et al., 2009). A proximidade dos estuários com as aglomerações urbanas os tornam locais ideais para o monitoramento das ações antropogênicas (Alve, 1995; Scott et al., 2005). Assim, planos de gestão que incluam indicadores biológicos são vantajosos para o conhecimento do estado de conservação dos ambientes, ao incorporarem condições que facilitam a detecção dos impactos por meio de índices de biointegridade (Bryce et al., 2002; Elliott e Whitfield, 2011), que servem como ferramenta de processos decisórios ao descreverem as pressões que afetam os ecossistemas ou avaliando o estado do ambiente em relação a ações dos gestores (Pinto et al., 2009).

Neste sentido, a carcinofauna pode ser utilizada como um bioindicador por que: fornece índices ecológicos decorrentes de seus ciclos de vida curtos; responde rapidamente a modificações ambientais (Boltovosky, 1999); vive e se alimenta no interior ou sobre os sedimentos e tendem a acumular as toxinas que são incorporadas na cadeia alimentar; é sensível a estressores presentes na água; é fonte primária de alimento para muitos peixes; e contribui na degradação da matéria orgânica e na ciclagem dos nutrientes (Reynoldson, 1987; Schindler 1987; Reice e Wohlenberg, 1993; Reece e Richardson, 2000).

O uso de índices de diversidade como bioindicadores tem diminuído pela dificuldade no estabelecimento de uma relação causa-efeito entre a estabilidade dos ecossistemas e a sua diversidade (Washington, 1984). Em sua maioria são calculados com base na riqueza ou distribuição da abundância de espécies e não consideram o tipo de organismo presente e a capacidade de se adaptar as mudanças no meio. A utilização de índices de integridade biótica alterou o "conceito" de organismo indicador que foi substituído por comunidade indicadora (Segnini, 2003). A integridade biótica é então compreendida como uma escala de condições biológicas de áreas muito perturbadas em relação às áreas com pouca ou nenhuma intervenção, (Karr, 1999).

Entre as vantagens deste índice estão a facilidade na interpretação dos resultados já que a informação é resumida em um único valor que é comparável a uma referência e assim possibilita uma maior "compreensão" dos tomadores de decisões, diferentes níveis de organização ecológica estão ordenados em uma única medida, a metodologia tem custo baixo o que facilita a sua execução e reflete as respostas biológicas em relação às intervenções antropogênicas. Como desvantagem a subjetividade no estabelecimento das variáveis que definem conceitualmente a integridade biótica, pois dificultam o entendimento entre as modificações naturais e as induzidas pelo homem (Fore et al., 1996; Karr e Chu, 1999).

Mas toda esta informação sobre um determinado ambiente precisava ser organizada e integrada de maneira que fosse possível a identificação dos fatores que a alteravam. Karr (1981) propôs então um cálculo do Índice de Integridade Biótica para a ictiofauna de um riacho e indicou as variáveis que poderiam afetar a sua integridade biótica (composição, riqueza de espécies e fatores ecológicos). Ele estabeleceu seis categorias de integridade

(excelente, bom, ruim, regular, muito pobre, ausência de peixes) e para cada variável foi atribuído um valor (1,3,5) que somados indicariam uma das categorias de qualidade do ambiente.

Esta primeira proposta foi então modificada e utilizada em ambientes marinhos (Jameson et al., 2001), estuarinos (Breine et al., 2008), lacustres (Karr e Dionne, 1991) e terrestres (O'Connell et al., 2007) e também agregando outros componentes da biota aquática como macroinvertebrados (Couceiro et al., 2012) e anfíbios (Simon et al., 2000).

No Brasil os Índices de Integridade Biótica (IIB) foram propostos para ecossistemas de água doce (Araújo, 1998; Bozzetti e Schulz, 2004; Ferreira e Cassati, 2006; Ferreira e Flynn, 2012), estuários (Soares et al., 2011), como ferramenta para diagnosticar a integridade ambiental costeira, aplicado a Baixada Santista/SP (Bolta e Flynn, 2013) e para fragmentos florestais, utilizando aves como indicadores (Anjos et al., 2009).

Embora a utilização de crustáceos para a caracterização da integridade biótica de um ecossistema não seja recorrente (Gabriels et al., 2010), para o grupo dos braquiúros a variedade de espécies em determinadas regiões pode indicar a existência de ambientes favoráveis ao seu desenvolvimento e o seu estudo servir como base na definição de mecanismos de conservação, monitoramento e manutenção da biodiversidade (Braga et al., 2005).

O objetivo deste trabalho foi verificar a variação da qualidade ambiental de uma região estuarina, no litoral de Santa Catarina, utilizando-se o Índice de Integridade Biótica (Karr, 1981), utilizando como parâmetros para este cálculo dados da comunidade de crustáceos que ocorrem na área, coletados por diversos autores para o período de 2000 até 2005 (Branco e Freitas Jr., 2009; Branco et al., 2011; Freitas Jr. et al., 2013) e comparados com os dados obtidos por este estudo para os anos de 2012 a 2013, utilizando os mesmos métodos de coleta.

2. MATERIAL E MÉTODOS

2.1. Área de estudo

A área de estudo, localizada no Saco da Fazenda (denominada como baía Afonso Wippel) (Itajaí, 2004), é um corpo de água costeiro, na área urbana do município de Itajaí/SC (Figura 1), com uma área de aproximadamente 0,7 km^2, submetido ao regime de micro-marés misto e hegemonia semidiurna, apresenta variação do nível de água entre 0,4 e 1,2 m para períodos de maré de quadratura e sizígia, respectivamente (Schettini, 2008). O Saco da Fazenda foi formado pelas obras de retificação e fixação do canal de acesso ao Porto de Itajaí (Vargas, 1935) e está inserido no sistema estuarino da foz do rio Itajaí-Açu, recebendo aporte de diversos pequenos tributários, tais como o Ribeirão Schneider. O Saco da Fazenda apresenta uma tendência a acumular sedimentos provenientes do rio Itajaí-Açu e do Ribeirão Schneider (Schettini, 2008). A ocupação desordenada de suas margens origina o lançamento direto de grandes quantidades de efluentes devido à inexistência de uma rede de escoamento sanitário (Theis e Fernandes, 2002). O Saco da Fazenda é uma unidade de conservação municipal (Itajaí, 2008), gerida pela Fundação Municipal de Meio Ambiente de Itajaí.

No ano de 2000 foram iniciadas obras de revitalização no local com a dragagem e desassoreamento, que foi concluída no ano de 2003 e acarretou em modificações ambientais ao ecossistema. O volume dragado foi de 627.518,4 m^3 com uma redução entre 20 a 25% na toxicidade do sedimento em relação ao início das obras, porém a qualidade da água permaneceu a mesma (Araújo et al., 2009).

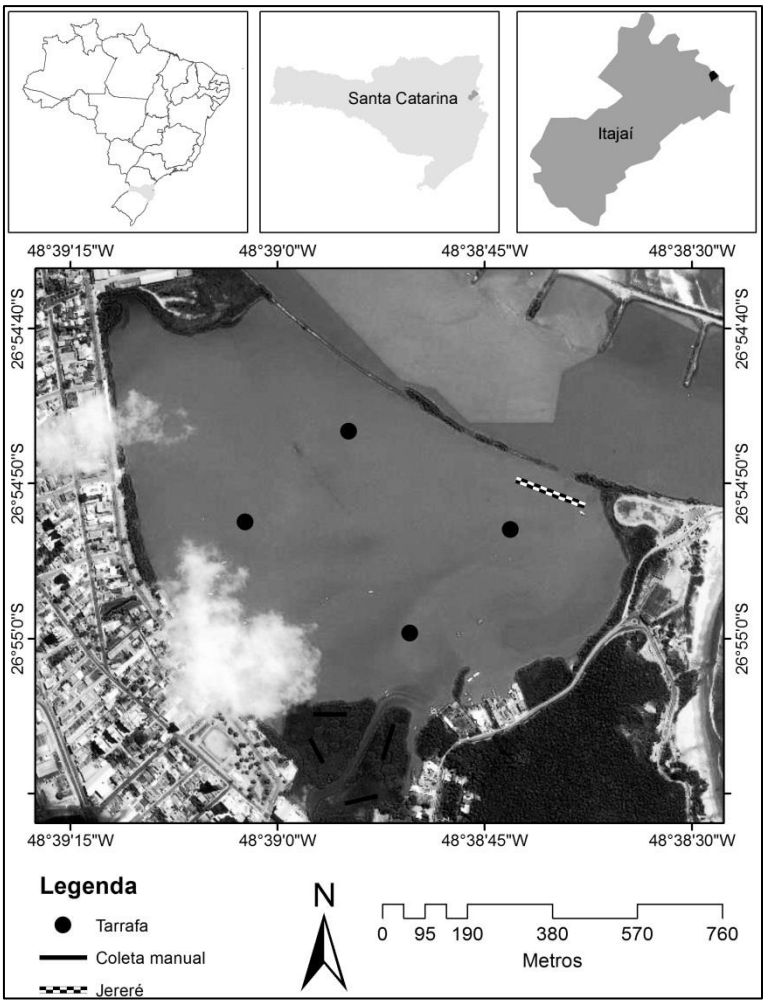


Figura 1. Localização geográfica do Saco da Fazenda e áreas de amostragem com os respectivos métodos – tarrafa, coleta manual e jereré (imagem modificada de Google Earth).

2.2. Coleta de dados e análises

Para o cálculo do IIB, para o Saco da Fazenda, foram utilizadas as bases de dados de trabalhos pretéritos da carcinofauna local (Branco e Freitas Jr., 2009; Branco et al., 2011; Freitas Jr. et al., 2013), que abrangeram o período de 2000 até 2005 e com metodologia similares que possibilitam a sua comparação com este estudo.

Além desta base de dados, foram realizadas amostragens trimestrais durante o período de maio de 2012 a abril de 2013. Os locais de coleta foram escolhidos em razão dos elementos naturais da área de forma a se obter uma maior representatividade dos diversos ambientes, bem como repetir os métodos utilizados nos estudos anteriores realizados na região (Figura 1).

As capturas dos camarões ocorreram com auxílio de tarrafa (25 mm de malha entre nós opostos), sendo realizados 20 lances em cada ponto. Para os siris foram distribuídos 16 jererés ao longo da abertura do canal de navegação, sendo revisados a intervalos de 30 minutos e mantidos submersos por quatro horas. Os caranguejos foram amostrados em quatro retângulos nas áreas de manguezal e marisma na desembocadura do Ribeirão Schneider. Em cada um utilizamos dois cordões de nylon com 10 m x 1 m de comprimento, amarrados em estacas de madeira, estendidos paralelamente, de modo que os exemplares avistados fossem capturados manualmente (Figura 1).

Todo o material coletado foi acondicionado em sacos plásticos etiquetados e mantidos sob refrigeração. No laboratório de Biologia da Universidade do Vale do Itajaí (UNIVALI) o material foi identificado até o nível de espécie, com o auxílio de guias de identificação (Holthuis, 1980; Melo, 1996) e bases de dados *online* (Palomares e Pauly, 2014; Worms, 2014). O número de espécies, nos diversos períodos avaliados, foi comparado utilizando-se Análise de Variância Unifatorial (ANOVA).

2.3. O Índice de Integridade Biótica

Utilizou-se o IIB desenvolvido por Karr (1981), com adaptação das métricas, metodologias e condições de referência, porém os pressupostos e a estrutura conceitual do IIB propostos por aquele autor foram mantidos.

2.3.1. Condição de referência

Para o cálculo do IIB para o Saco da Fazenda utilizou-se a informação pretérita mais antiga (análise quali-quantitativa dos crustáceos existentes no Saco da Fazenda entre os anos de 2000-2001) que serviu como hipótese das características de referência do local (Branco e Freitas Jr., 2009). Este método também foi empregado por Bozzetti e Schulz (2004), Ferreira e Cassati (2006) e Zhuo e Chang (2008) para outros sistemas.

2.3.2. Atributos do índice

Com base na proposta inicial do IIB de Karr (1981) e Karr et al. (1986) selecionaram-se os mais consistentes para a avaliação da carcinofauna na área e adaptaram-se os diferentes atributos aplicados em IIB que contemplam definições de funções ecológicas das diferentes partes do estuário (Courrat et al., 2009) e sensibilidade a ações antropogênicas (Breine et al., 2008).

Foi estabelecido um conjunto final de 14 atributos (Tabela 1) que melhor caracterizam a carcinofauna e os padrões de degradação do Saco da Fazenda:

a) Composição da comunidade: dentro de cada família, grupos de espécies podem ser mais ou menos vulneráveis às condições do habitat. A presença de espécies com baixa vulnerabilidade pode indicar um ambiente degradado com o aumento da influência antropocênica (Karr, 1981). A vulnerabilidade foi definida associada à história de vida e parâmetros ecológicos da espécie, expressa em uma escala arbitrária de 1 a 100, sendo 100 a mais vulnerável (Cheung et al., 2005; Palomares e Pauly, 2014);

b) Composição trófica: para que se possa estimar a produção e a dinâmica de consumo dentro da estrutura da cadeia trófica. Quando se tem um declínio na qualidade do local, a tendência é que ocorra um aumento no número de espécies onívoras que sugerem uma degradação nas bases alimentares. Por outro lado a ocorrência de espécies carnívoras de topo pode indicar um ambiente com uma comunidade mais diversificada (Karr, 1981);

c) Uso do habitat: a utilização do ambiente durante alguma fase do ciclo de vida da espécie reflete se as condições necessárias para o seu desenvolvimento estão sendo mantidas;

d) Outros: o número de espécies comerciais presentes na área permite inferir a sua capacidade de suporte. As Instruções Normativas do Ministério do Meio Ambiente (Brasil, 2004; 2005) foram utilizadas para reconhecer as espécies de invertebrados ameaçadas de extinção, sobreexplotadas ou ameaçadas de sobreexplotação.

2.3.3. Pontuação dos atributos

Para a determinação dos valores de cada atributo utilizou-se como referência os trabalhos de Schleiger (2000) e Ferreira e Cassati (2006) que foram modificados e adaptados para este sistema.

A pontuação superior indica 75% ou mais do valor de referência e a inferior 25% ou menos do valor de referência. Quando se encontrou 75% do valor de referência atribuiu-se um peso de 5, se as condições são intermediárias (25-75%) um peso de 3 e se forem 25% ou menos da condição de referência um peso de 1 (Tabela 1).

O Índice de Integridade Biótica (IIB) para cada ano foi determinado pelo somatório da pontuação obtida por cada atributo que foi dividido pelo total de atributos e classificado em uma das quatro categorias de integridade biótica (Tabela 2).

Tabela 1. Atributos biológicos e pontuação do IIB (adaptado de Karr, 1981; Roth et al., 1996; Ferreira e Cassati, 2006); Número de famílias e espécies (Branco e Freitas Jr., 2009; Branco et al., 2011; Freitas Jr. et al., 2013); Vulnerabilidade (Cheung et al., 2005; Palomares e Pauly, 2014); Composição trófica, uso e habitat (Palomares e Pauly, 2014; Worms, 2014), IN MMA nº 5/2004 (Brasil, 2004) e IN MMA nº 52/2005 (Brasil, 2005).

Atributos		Pontuação		
		5	3	1
Composição da comunidade	1. Número de famílias	>=7	3>n<7	<=3
	2. Número de espécies	>=11	5>n<11	<=5
	3. Número de espécies com baixa vulnerabilidade <50	<=5	5>n<11	>=11
	4. Número de espécies com alta vulnerabilidade >=50	>=11	5>n<11	<=5
Composição trófica	5. Número de espécies herbívoras	<=5	5>n<11	>=11
	6. Número de espécies herbívoras – detritívoras	<=5	5>n<11	>=11
	7. Número de espécies detritívoras	<=5	5>n<11	>=11
	8. Número de espécies detritívoras – onívoras	<=5	5>n<11	>=11
	9. Número de espécies onívoras	>=11	5>n<11	<=5
	10. Número de espécies carnívoras	>=11	5>n<11	<=5
Uso do habitat	11. Número de espécies com ciclo de vida 100% estuarino	>=11	5>n<11	<=5
	12. Número de espécies com ciclo de vida independe do estuário	<=5	5>n<11	>=11
Outros	13. Número de espécies com uso comercial	>=11	5>n<11	<=5
	14. Número de espécies registradas nas IN MMA nº 5/2004 e IN MMA nº 52/2005	>=11	5>n<11	<=5

O IIB foi estabelecido pela média destes valores e classificado em quatro categorias de qualidade de integridade biótica (Ferreira e Cassati, 2006) (Tabela 2).

Tabela 2. Descrição das categorias de integridade biótica (adaptado de Karr, 1981; Roth et al., 1999; Ferreira e Cassati, 2006).

Categoria	Valor Numérico	Descrição
Bom	4,0-5,0	Comparável as melhores situações sem a influência do homem (atributos biológicos > 75%) da condição referência.
Regular	3,0-3,9	Comparável a estuários de referência, mas com aspectos da biologia comprometida (atributos biológicos entre 75 e 50%).
Pobre	2,0-2,9	Sinais de deterioração adicionais, distantes da situação minimamente impactada (entre 50 e 25% da condição referência).
Muito Pobre	0,0-1,9	Poucos crustáceos presentes, com atributos biológicos abaixo de 25% da condição referência.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

De acordo com Branco e Freitas Jr. (2009) e Branco et al. (2011) para os diferentes períodos avaliados foram registradas seis famílias de crustáceos (2000-2001), duas famílias (2001-2002), três famílias (2002-2003), cinco famílias (2003-2004) e três famílias (2004-2005). Neste estudo, para o período de 2012-2013, foram registradas cinco famílias (Portunidae, Ocypodidae, Grapsidae, Penaeidae e Palaemonidae) (Tabela 3).

Das 16 espécies registradas, ao longo dos períodos analisados, seis foram capturadas em todas as amostragens, quatro espécies ocorreram em apenas um dos períodos e as demais espécies oscilaram entre duas, quatro e cinco ocorrências ao longo das amostragens (Tabela 3). O número de espécies, nos diversos períodos avaliados, não apresentou diferença significativa (ANOVA: F=0,3777, p=0,8616).

A carcinofauna do Saco da Fazenda quando comparada a pesquisas desenvolvidas em regiões próximas, como na foz do rio Itajaí-Açu (Leite e Pezzuto, 2012; Boss et al., 2012), no manguezal do rio Camboriú (Rodrigues et al., 1994; Boss et al., 2012) e baía da Babitonga (Branco, 1998; Wunderlich et al., 2008; Boos et al., 2012) indica a ocorrência de algumas espécies em comum, apesar das diferenças hidrológicas e metodológicas (Tabela 3).

Para o ano de referência (2000-2001) a contribuição foi de seis famílias e 13 espécies com um valor do IIB de 3,1. Nos anos de 2001-2002 e 2002-2003 ocorreu uma redução no número de famílias (duas e três respectivamente), com sete espécies para cada ano, porém o IIB oscilou entre 2,9 e 2,7. No ano de 2003-2004 ocorreu um incremento no número de famílias (n=5) e de espécies (n=10) e a pontuação do IIB somou 3,3. Para o ano de 2004-2005 ocorreu um novo declínio no número de famílias (n=3), de espécies (n=8) e da pontuação do IIB (2,9). No ano de 2012-2013 mesmo com o registro de cinco famílias e 12 espécies o IIB pontuou em 3,1.

Os valores de IIB oscilaram ao longo do período amostral, sendo maiores no início da amostragem (2000-2001), resultando em um valor equivalente a categoria regular, alterando para pobre em 2001-2003, regular entre 2003-2004 e pobre entre 2004-2005, para regressar a categoria regular em 2012-2013 (Figura 2). Para o primeiro (2000-2001) e último ano amostral (2012-2013) é possível constatar a ocorrência de uma maior variedade na composição trófica (onívoros, onívoro-detritívora, herbívoro-detritívora, detritívora, carnívoro) e de um maior número de espécies com ciclo de vida estuarino, com exceção do ano de 2003-2004, o que pode ter contribuído para uma melhor integridade biótica (regular) (Tabela 3). Nos anos em que o resultado do IIB atribuiu a área uma categoria pobre (2001-2002; 2002-2003; 2004-2005) a composição trófica foi caracterizada por espécies onívoras, detritívoras e carnívoras e com um ciclo de vida não estuarino (Tabela 3).

Ambientes estuarinos são instáveis em suas escalas temporais e espaciais podendo se tornar estressantes em decorrência de sua interação com fatores: físicos, químicos, geológicos e biológicos (Araújo et al., 2009; Schettini e Truccolo, 2009) porém algumas espécies que possuem alta resistência a poluição podem ser beneficiadas em relação a outras mais sensíveis (Dauvin et al., 2006). Esta "resistência" pode ser inferida para a área deste estudo porque a categoria de integridade biótica regular (2000-2001; 2003-2004; 2012-2013) foi registrada nos anos em que ocorreu o maior número de espécies com vulnerabilidade zero (Tabela 3).

Tabela 3. Lista das espécies registradas em trabalhos anteriores (* Branco e Freitas Jr., 2009; Branco et al., 2011; Freitas Jr. et al., 2013) e neste trabalho **. Dieta: O: onívoro, D: detritívora, H: herbívoro, C: carnívoro. Uso comercial: S: sim, N: não. Brasil, 2004 (IN MMA nº 5) e Brasil 2005 (IN MMA nº 52): S: consta na IN, N: não consta na IN. Ciclo de vida: N: dependente do estuário, S: independente do estuário. Outros estuários a=Branco, 1998; b=Rodrigues et al., 1994; c=Leite e Pezzuto, 2012; d=Boos et al., 2012; e=Wunderlich et al., 2008.

Família/Espécie	2000-2001 *	2001-2002 *	2002-2003 *	2003-2004 *	2004-2005 *	2012-2013 **	dieta	uso comercial	vulnerabilidade (0-100)	Brasil 2004 e Brasil 2005	ciclo de vida	Outros estuários
Grapsidae												
Sesarma rectum	x					x	O	S	0	N	S	a
Neohelice granulata	x					x	O-D	S	0	N	S	-
Ocypodidae												
Uca uruguayensis	x					x	D	N	0	N	S	a,b,d
Uca thayeri	x					x	D	N	0	N	S	a,b
Ucides cordatus	x						H-D	S	0	N	S	a,b,d,e
Portunidae												
Callinectes danae	x	x	x	x	X	x	C	S	10	N	N	a,b,d
Callinectes sapidus	x	x	x	x	X	x	O	S	13	S	S	a,b,d
Callinectes bocourti	x	x	x	x	X	x	C	S	10	N	S	a,b
Callinectes ornatus		x		x	X	x	C	S	10	N	S	a,b
Penaeidae												
Litopenaeus schmitti	x	x	x	x	X	x	O	N	10	N	S	a,c
Farfantepenaeus paulensis	x	x	x	x	X	x	O-D	S	10	S	N	a,b
Farfantepenaeus brasiliensis	x	x	x	x	X	x	O	S	10	S	N	-
Palaemonidae												
Macrobrachium acanthurus	x		x	x	X	x	O	N	0	N	S	b
Alpheidae												
Alpheus spp.				x			O	N	0	N	S	-
Solenoceridae												
Pleoticus muelleri	x						O-D	S	10	N	S	-
Kalliapseudidae												
Monokalliapseudes schubarti				x			O	N	0	N	S	-
Total de famílias	**6**	**2**	**3**	**5**	**3**	**5**	-	-	-	-	-	-
Total de espécies	**13**	**7**	**7**	**10**	**8**	**12**	-	-	-	-	-	-
Valor do IIB	**3,1**	**2,9**	**2,7**	**3,3**	**2,9**	**3,1**	-	-	-	-	-	-

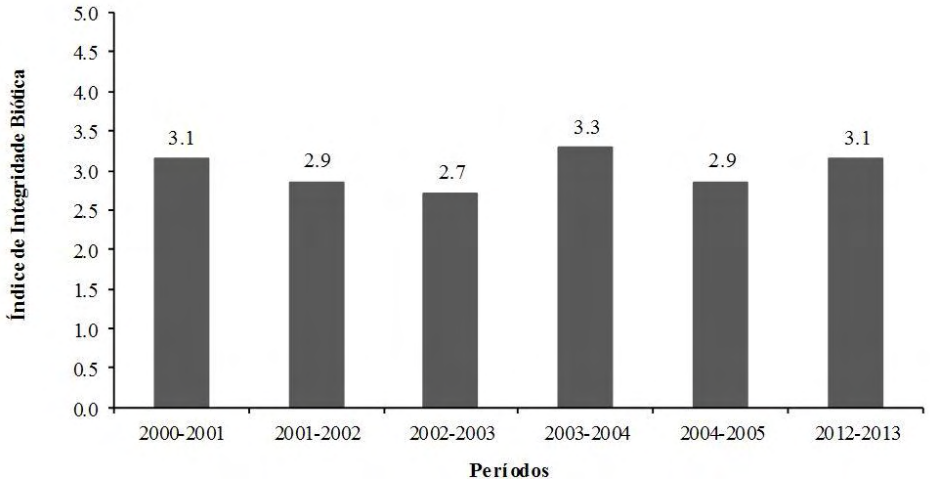


Figura 2. Variação do Índice de Integridade Biótica (IIB) entre os períodos avaliados. O valor acima de cada coluna indica o valor do Índice de IIB para o período.

A carcinofauna do Saco da Fazenda no ano de referência (2000-2001) possivelmente estava adaptada às condições ambientais existentes. Com o início das obras de dragagem o ecossistema alterou a sua hidrodinâmica (Araújo et al., 2009), ocorreu a remoção e re-alocação de sedimentos, a destruição de habitats bentônicos ou asfixia e morte de organismos causados pela ação de sucção do equipamento (Branco e Freitas Jr., 2009) o que pode ter ocasionado uma queda no número de espécies entre os anos de 2001-2003. Com o final da dragagem as condições do ecossistema possivelmente melhoraram o que tornou o ambiente mais favorável ao incremento de novas espécies no ano de 2004-2005. A sinergia de alguns fatores (físicos, químicos, biológicos) pode ter originado um novo declínio no número de espécies registradas no Saco da Fazenda entre 2004-2005. Passados sete anos desta última amostragem, no ano de 2012-2013 as espécies encontradas na área (n=12), com exceção de uma, são as mesmas do ano de referência (n=13) o que permite inferir que houve uma recuperação do ecossistema (Tabela 3).

Espécies estuarinas tendem a ser resistentes a processos de dragagem (Whitlatch e Zajac, 1985) com períodos de recuperação que podem ser muito variáveis, com intervalos de semanas ou anos (Jones, 1986). Freitas Jr. et al. (2010), em suas pesquisas na baía Sul em Florianópolis-SC, observaram que as atividades de dragagem não interferiram ou ocasionaram prejuízos a carcinofauna estuarina a longo prazo. Entretanto, Bemvenuti et al. (2005), na região estuarina da lagoa dos Patos-RS, identificaram uma diminuição do número e abundância de espécies como efeito inequívoco da dragagem, ocasionando um impacto na ecologia e economia do ecossitema, limitando sua capacidade de funcionar como uma área de berçário. A queda do número de taxons, abundância e biomassa também foram atribuídas como efeitos diretos de curto prazo das dragagens em outras pesquisas (Sánchez-Moyano e García-Asencio, 2010).

O período analisado, de seis anos de dados, permitiu inferir que as prováveis ações antropogênicas ocorridas no Saco da Fazenda alteraram a integridade local. Segundo Karr (1993) a qualidade da água ou outras condições do ambiente podem resultar na mudança e disponibilidade de muitos recursos alimentares o que direta ou indiretamente pode refletir nos resultados do IIB. Para Eklöv et al. (1998) os valores do IIB podem refletir o progressivo aporte de sedimentos, efluentes domésticos, alteração e ocupação desordenada das margens que geram uma transferência de patologias dentro da cadeia trófica com a eliminação das espécies mais sensíveis. Essas variáveis também são encontradas no Saco da Fazenda de

forma isolada ou associadas às obras de dragagem podem ter contribuído para os resultados encontrados neste estudo.

4. CONCLUSÃO

A partir do cálculo do Índice de Integridade Biótica, para diferentes períodos, foi possível ter uma visão geral da situação do ecossistema do Saco da Fazenda e as variações que está região estuarina teve ao logo dos períodos avaliados. A categoria "regular" (IIB=3,1) encontrada para a região do Saco da Fazenda, para o período de 2012-2013, reflete adequadamente a situação atual da área de estudo.

Apesar do IIB fornecer bons indicativos do status do ambiente, as decisões de gestores fundamentadas no mesmo devem ser cautelosas, devendo sempre ser utilizados vários outros índices associados e devidamente adaptados a cada região. O próprio IIB não deve ser utilizado indiscriminadamente para qualquer tipo de ambiente, sendo necessário escolher adequadamente os organismos e os parâmetros que irão compor o mesmo, os quais farão parte das métricas a serem utilizadas, que devem ser relevantes para cada estudo, melhorando, desta forma sua sensibilidade e robustez.

Para efeito de comparação, sugere-se que em estudos futuros sejam utilizados outros grupos da fauna, tais como peixes ou avifauna aquática, com seus respectivos parâmetros, para verificar o comportamento do IIB na mesma região com estes organismos.

5. AGRADECIMENTOS

F. Fisch agradece à CAPES/PROSUP pela bolsa de doutorado concedida, e J. O. Branco ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico/CNPq pela bolsa de produtividade recebida durante a elaboração deste artigo.

6. REFERÊNCIAS

ALVE, E. Benthic foraminiferal responses to estuarine pollution: a review. **Journal of Foraminiferal Research**, v. 25, p. 190–203, 1995.

ANJOS, L.; BOCHIO, G. M.; CAMPOS, J. V.; MCCRATE, G. B.; PALOMINO, F. Sobre o uso de níveis de sensibilidade de aves à fragmentação florestal na avaliação da Integridade Biótica: um estudo de caso no norte do Estado do Paraná, sul do Brasil. **Revista Brasileira de Ornitologia**, v. 17, n. 1, p. 28-36, 2009.

ARAÚJO, F. G. Adaptação do índice de integridade biótica usando a comunidade de peixes para o Rio Paraíba do Sul. **Revista Brasileira de Zoologia**, v. 58, p. 547-558, 1998.

ARAÚJO, S. A.; PETERMANN. R. M.; SILVA, F. E.; REIS, F. H.; BRANCO, J. O. 2009. Saco da Fazenda: alterações na paisagem local e processos de dragagem. In: BRANCO, J. O.; LUNARDON-BRANCO, M. J.; BELLOTTO, V. R. (Org.). **Estuário do Rio Itajaí-Açú, Santa Catarina**: caracterização ambiental e alterações antrópicas. Itajaí: Editora UNIVALI, 2009. p. 63-74.

BEMVENUTI, C. E.; ANGONESI, L. G.; GANDRA, M. S. Effects of dredging operations on soft bottom macrofauna in a harbor in the Patos Lagoon estuarine region of the Southern Brazil. **Brazilian Journal Biology**, v. 65, p. 573-581, 2005. http://dx.doi.org/10.1590/S1519-69842005000400003

BOLTA, P. M. P.; FLYNN, M. N. Índice M-AMBI como ferramenta para diagnosticar a integridade ambiental costeira, aplicado a Baixada Santista- SP. **RevInter Revista Intertox de Toxicologia, Risco Ambiental e Sociedade**, v. 6, n. 1, p. 45-77, 2013.

BOLTOVOSKY, D. **South Atlantic zoo-plankton**. Leiden: Backhuys Publishers, 1999. v.2 1706 p.

BOOS, H.; BUCKUP, G. B.; BUCKUP, L.; ARAÚJO, P. B.; MAGALHÃES, C.; ALMERÃO; SANTOS, R. A.; MANTELATTO, F. Checklist of the Crustacea from the state of Santa Catarina, Brazil. **Check List**, v. 8, n. 6, p. 1020–1046, 2012.

BOZZETTI, M.; SCHULZ, U. H. An index of biotic integrity based on fish assemblages for subtropical streams in southern Brazilian. **Hydrobiology**, v. 529, p. 133-144, 2004. http://dx.doi.org/10.1007/s10750-004-5738-6

BRAGA, A. A.; FRANSOZO, A.; BERTINI, G.; FUMIS, P. B. Composition and abundance of the crabs (Decapoda, Brachyura) off Ubatuba and Caraguatatuba,northern coast of São Paulo, Brasil. **Biota Neotropical**, v. 5, n. 2, p. 1-34, 2005.

BRANCO, J. O. Carcinofauna. In: **Proteção e Controle de Ecossistemas Costeiros-Manguezal da Baía da Babitonga.** Brasília, MMA, 1998. 146 p. (Meio Ambiente; Estudos de Pesca, n. 25)

BRANCO, J. O.; FREITAS JÚNIOR, F. Análise quali-quantitativa dos crustáceos no ecossistema Saco da Fazenda, Itajaí, SC. In: BRANCO, J. O.; LUNARDON-BRANCO, M. J.; BELLOTTO, V. R. (Org.). **Estuário do Rio Itajaí-Açu, Santa Catarina**: caracterização ambiental e alterações antrópicas. Itajaí: UNIVALI, 2009. p. 180-206.

BRANCO, J. O.; FREITAS JÚNIOR, F.; FRACASSO, H. A. A.; BARBIERI, E. Biodiversidade no estuário do Saco da Fazenda, Itajaí-SC. **O Mundo da Saúde**, São Paulo, v. 35, n. 1, p. 12-22, 2011.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. **Instrução Normativa nº 5**, de 21 de maio de 2004. Dispõe sobre as espécies ameaçadas de extinção e espécies sobreexplotadas ou ameaçadas de sobreexplotação, os invertebrados aquáticos e peixes. Disponível em: <www.ibama.gov.br/.../category/62-_?...4482%3Ain-mma-n-5-2004>. Acesso em: 25 março 2014.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. **Instrução Normativa nº 52**, de 8 de novembro de 2005. Altera os Anexos I e II da Instrução Normativa n° 5 do Ministério do Meio Ambiente, de 21 de maio de 2004. Disponível em:< www.ibama.gov.br/.../category/62-_?...4482%3Ain-mma-n-5-2004>. Acesso em: 25 março 2014.

BREINE, J.; MAES, J.; STEVENS, M.; SIMOENS, I.; ELLIOTT, M.; HEMINGWAY, K. et al. Habitat needs to realise conservation goals for fish in estuaries: case study of the tidal Schelde. **INBO.R. - Research Institute for Nature and Forest**, v. 3, p. 1-46, 2008.

BRYCE, S. A.; HUGHES, R. M.; KAUFMANN, P. R. Development of a Bird Integrity Index: Using Bird Assemblages as Indicators of Riparian Condition. **Environmental Management,** v. 30, n. 2, p. 294-310, 2002.

CHEUNG, W. W. L.; PITCHER, T. J.; PAULY, D. A fuzzy logic expert system to estimate intrinsic extinction vulnerabilities of marine fishes to fishing. **Biological Conservation**, v. 124, p. 97–111, 2005. http://dx.doi.org/10.1016/j.biocon.2005.01.017

COUCEIRO, S. R. M.; HAMADA, N.; FORSBERG, B. R.; PIMENTEL, T. P.; LUZ, S. L. B. A macroinvertebrate multimetric index to evaluate the biological condition of streams in the Central Amazon region of Brazil. **Ecological Indicators**, v. 18, p. 118-125, 2012. http://dx.doi.org/10.1016/j.ecolind.2011.11.001

COURRAT, A.; LOBRY, J.; NICOLAS, D.; LAFFARGUE, P.; AMARA, R.; LEPAGE, M.; GIRARDIN, M.; LE PAPE, O. Anthropogenic disturbance on nursery function of estuarine areas for marine species. **Estuarine, Coastal and Shelf Science**, v. 81, p. 179-190, 2009. http://dx.doi.org/10.1016/j.ecss.2008.10.017

DAUVIN, J. C.; DESROY, N.; JANSON, A. L.; VALLET, C.; DUHAMEL, S. Recent changes in estuarine benthic and suprabenthic communities resulting from the development of harbour infrastructure. **Marine Pollution Bulletin**, v. 53, p. 80-90, 2006. http://dx.doi.org/10.1016/j.marpolbul.2005.09.020

EKLÖV, A. G.; GREENBERG, L. A.; BRÖNMARK, C. LARSSON, P.; BERGLUD, O. Response of stream fish to improved water quality: a comparison between the 1960s and 1990s. **Freshwater Biology**, v. 40, p. 771-782, 1998. http://dx.doi.org/10.1046/j.1365-2427.1998.00370.x

ELLIOTT, M.; WHITFIELD, A. K. Challenging paradigms in estuarine ecology and management. **Estuarine, Coastal and Shelf Science**, v. 94, n. 4, p. 306-314, 2011. http://dx.doi.org/10.1016/j.ecss.2011.06.016

FERREIRA, C. P.; CASSATI, L. Stream biotic integrity assessed by fish assemblages in the Upper Rio Paraná basin. **Biota Neotropical**, v. 6, n. 3, p. 1-25, 2006. http://dx.doi.org/10.1590/S1676-06032006000300002

FERREIRA, G. L.; FLYNN, M. N. Índice biótico BMWP' na avaliação da integridade ambiental do Rio Jaguari-Mirim, no entorno das Pequenas Centrais Hidrelétricas de São Joaquim e São José. **RevInter Revista Intertox de Toxicologia, Risco Ambiental e Sociedade**, v. 5, n. 1, p. 128-139, 2012.

FREITAS JÚNIOR, F.; CHRISTOFFERSEN, M. L.; BRANCO, J. O. Monitoring of carcinofauna abundance and diversity during eight years of expressway construction in Santa Catarina, Brazil. **Latin American Journal of Aquatic Research**, v. 38, n. 3, p. 461-473, 2010. http://dx.doi.org/10.3856/vol38-issue3-fulltext-10

FREITAS JÚNIOR, F.; CHRISTOFFERSEN, M. L.; ARAÚJO, J. P.; BRANCO, J. O. Spatiotemporal Distribution and Population Structure of m*onokalliapseudes schubarti* (Tanaidacea: Kalliapseudidae) in an Estuary in Southern Brazil. **The Scientific World Journal**, v. 2013, p. 1-9, 2013. http://dx.doi.org/10.1155/2013/363187

FORE, L. S.; KARR, J. R.; WISSEMAN, R. W. Assessing invertebrate responses to human activities: evaluating alternative approaches. **Journal of the North American Benthological Society,** v. 15, n. 2, p.212-231, 1996. http://links.jstor.org/sici?sici=0887-3593%28199606%2915%3A2%3C212%3AAIRTHA%3E2.0.CO%3B2-O

GABRIELS, W.; LOCK, K.; DE PAUW, N.; GOETHALS, P. L. M. Multimetric Macroinvertebrate Index Flanders (MMIF) for biological assessment of rivers and lakes in Flanders (Belgium). **Limnologica**, v. 40, p. 199-207, 2010. http://dx.doi.org/10.1016/j.limno.2009.10.001

HOLTHUIS, L. B. Shrimp and prawns of the world. An annoted catalogue of species of interest to fisheries. **FAO Fisheries Synopsis**, v. 125, n. 1, p 1-261, 1980.

ITAJAÍ. **Decreto Municipal nº 4.063 de 2 de abril de 2004**. Denomina a baía localizada no bairro Fazenda. Disponível em: <http://portaldocidadao.itajai.sc.gov.br>. Acesso em: 15 julho 2013.

ITAJAÍ. **Decreto Municipal nº 8.513 de 4 de março de 2008**. Dispõe sobre a criação da Unidade de Conservação do Saco da Fazenda. Disponível em: <http://portaldocidadao.itajai.sc.gov.br>. Acesso em: 15 julho 2013.

JAMESON, S. C.; ERDMANN, M. V.; KARR, J. R.; POTTS, K. W. Charting a course toward diagnostic monitoring: a continuing review of coral reef attributes and a research strategy for creating coral reef indexes of biotic integrity. **Bulletin of Marine Science**, v. 69, p. 701-44, 2001.

JONES, A. R. The effects of dredging and spoil disposal on macrobenthos, Hawkesbury Estuary, N.S.W. **Marine Pollution Bulletin**, v. 17, n. 1, p. 17-20, 1986. http://dx.doi.org/10.1016/0025-326X(86)90798-8

KARR, J. R. Assessment of biotic integrity using fish communities. **Fisheries**, v. 6, n. 6, p. 21-27, 1981. http://dx.doi.org/10.1577/1548-8446(1981)006<0021:AOBIUF>2.0.CO;2

KARR, J. R. Measuring biological integrity: lessons from streams. In: WOODLEY, S.; KAY, J.; FRANCIS, G. **Ecologycal integrity and management of ecosystems.** Otawa: Sanit Lucie Press, 1993. p. 83-103.

KARR, J. R. Defining and measuring river health. **Freshwater Biology**, v. 41, p. 221-234, 1999. http://dx.doi.org/10.1046/j.1365-2427.1999.00427.x

KARR, J. R., CHU, Y. E. W. **Restoring life in running waters**: better biological monitoring. Washington, D.C.: Island Press, 1999.

KARR, J. R.; DIONNE, M. Designing surveys to assess biological integrity in lakes and reservoirs. In: UNITED STATES. Environmental Protection Agency **Biological criteria**: research and regulation. Washington, D.C., 1991. p. 62-72.

KARR, J. R.; FAUSH, K. D.; ANGERMEIER, P. R.; YANT, P. R.; SCHLOSSER, I. J. **Assessing biological integrity in running waters**: a method and its rationale. Champaign: Illinois Natural History Survey, 1986. 31 p.

LEITE, I. P.; PEZZUTO, P. R. Efeito de um evento extremo de enchente sobre os Decápodos infralitorais do estuário do Itajaí-Açu, SC, BRASIL. **Brazilian Journal of Aquatic Sciences and Technology**, v. 16, n. 2, p. 13-26, 2012. http://dx.doi.org/10.14210/bjast.v16n2.p13-26

MELO, G. A. S. **Manual de identificação dos Brachyura (Caranguejos e Siris) do litoral brasileiro**. São Paulo: Plêiade, 1996. 604 p.

O'CONNELL, T. J.; BISHOP, A. J.; BROOKS, R. P. Sub-sampling data from the North american breeding bird survey for application to the bird community index, an indicator of ecological condition. **Ecological Indicators**, v. 7, p. 679-671, 2007. http://dx.doi.org/10.1016/j.ecolind.2006.07.007

PALOMARES, M. L. D.; PAULY, D. (Eds.). **SeaLifeBase**. Disponível em: <www.sealifebase.org>, version (02/2014), Acesso em: 22 janeiro 2014.

PINTO, R.; PATRÍCIO, J.; BAETA, A.; FATH , B. D.; NETO, J. M.; MARQUES, J. C. Review and evaluation of estuarine biotic indices to assess benthic condition, **Ecological Indicators**, v. 9, n. 1, p. 1-25, 2009. http://dx.doi.org/10.1016/j.ecolind.2008.01.005

REECE, P.; RICHARDSON, J.S. Biomonitoring with the reference condition approach for the detection of aquatic ecosystem at risk. In: DEARLING, L. M. (Ed.). **Proceedings of a conference on the biology and management of species and habitats at risk.** Kamloops: University College of the Cariboo, 2000. v. 2. p.549-552.

REICE, S. R.; WOHLENBERG, M. Monitoring freshwater benthic macroinvertebrates and benthic processes: measures for assessment of ecosystem health. In: ROSENBERG, D. M.; RESH, V. H. (Eds.). **Freshwater biomonitoring and benthic macroinvertebrates**. New York: Chapman and Hall, 1993. p. 287-305.

REYNOLDSON, T. B. Interactions between sediment contaminants and benthic organisms. **Hydrobiologia**, v. 149, p.53–66, 1987.

RODRIGUES, A. M. T.; PEREIRA, M. T.; WEGNER, P. Z.; BRANCO, J. O.; CLEZAR, L.; HOSTIM-SILVA, M. et al. **Manguezal do Rio Camboriú:** preservação e controle da qualidade ambiental. Itajaí: IBAMA-CEPSUL, 1994. 65 p.

ROTH, N. E., ALLAN, J. D.; ERICKSON, D. L. Landscape influences on stream biotic integrity assessed at multiple spatial scales. **Journal of Landscape Ecology**, v. 11, p. 141-156, 1996. http://dx.doi.org/10.1007/BF02447513

SÁNCHEZ-MOYANO, J. E.; GARCÍA-ASENCIO, I. Crustacean assemblages in a polluted estuary from South-Western Spain. **Marine Pollution Bulletin**, v. 60, p. 1890–1897, 2010. http://dx.doi.org/10.1016/j.marpolbul.2010.07.016

SEGNINI, S. El uso de los macroinvertebrados bentónicos como Indicadores de la condición ecológica de lós cuerpos de agua corriente. **Ecotropicos**, v. 16, n. 2, p. 45-63, 2003.

SCHETTINI, C. A. F. Hidrologia do Saco da Fazenda, Itajaí, SC. **Brazilian Journal of Aquatic Science and Technology**, v. 12, n. 1, p. 49-58, 2008. http://dx.doi.org/10.14210/bjast.v12n1.p49-58

SCHETTINI, C. A. F.; TRUCCOLO, E. C. Circulação do baixo estuário do Rio Itajaí, In: BRANCO, J. O.; LUNARDON-BRANCO, M. J.; BELLOTTO, V. R. (Orgs.). **Estuário do Rio Itajaí-Açú, Santa Catarina**: caracterização ambiental e alterações antrópicas. Itajaí: UNIVALI, 2009. p.13-26.

SCHLEIGER, S. L. Use of an index of biotic integrity to detect effects of land uses on stream fish communities in West-Central Georgia. **Transactions of the American Fisheries Society**, v. 129, p. 1118-1133, 2000. http://dx.doi.org/10.1577/1548-8659(2000)129<1118:UOAIOB>2.0.CO;2

SCHINDLER, D. W. Detecting ecosystem responses to anthropogenic stress. **Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences**, v. 44, p. 6–25, 1987.

SCOTT, D. B.; TOBIN, R.; WILLIAMSON, M.; MEDIOLI, F. S.; LATIMER, J. S.; BOOTHMAN,W. A. et al. Pollution monitoring in two North American estuaries: historical reconstructions using benthic foraminifera. **Journal of Foraminiferal Research**, v. 35, n. 1, p. 65–82, 2005. http://dx.doi.org10.2113/35.1.65

SIMON, T. P.; JANKOWSKI, R.; MORRIS, C. Modification of an index of biotic integrity for assessing vernal ponds and small palustrine wetlands using fsh, crayfsh, and amphibian assemblages along southern Lake Michigan. **Aquatic Ecosystem Health and Management**, v. 3, p. 407-418, 2000. http://dx.doi.org/10.1016/S1463-4988(00)00033-6

SOARES, L. S.; JÚNIOR, M. G. S.; CASTRO, A. C. L.; SAINT-PAUL, U. Comunidade de peixes como Indicador de Qualidade Ambiental de alguns canais de maré do estuário do Rio Paciência, São Luís – MA. **Boletim do Laboratório de Hidrobiologia**, v. 24, n. 1, p. 01-12, 2011.

THEIS, M. I.; FERNANDES, C. A. Políticas públicas e degradação ambiental em Itajaí, SC. **Geosul**, v.17, n.33, p 95-116, 2002.

VARGAS, B. M. **Relatório da Comissão de Estudos do porto de Itajahy e rio Cachoeira**. [S.l. : s.n.], 1935. 135 p.

WASHINGTON, H. G. Diversity, biotic and similarity indices. A review with special relevance to aquatic ecosystems. **Water Research**, v.18, n. 653-694, 1984.

WHITLATCH, R. B.; ZAJAC, R. N. Biotic interactions among estuarine infaunal opportunistic species. **Marine Ecology. Progress Series**, v. 21, p. 299-311, 1985.

WORMS. **World Register of Marine Species**. Disponível em: <http://www.marinespecies.org>. Acesso em: 19 março 2014.

WUNDERLICH, A. C.; PINHEIRO, A. A.; RODRIGUES, A. M. Biologia do caranguejo-uçá, *Ucides cordatus* (Crustacea: Decapoda: Brachyura), na Baía da Babitonga, Santa Catarina, Brasil. **Revista Brasileira de Zoologia**, v. 25, n. 2, p. 188–198, 2008. http://dx.doi.org/10.1590/S0101-81752008000200005

ZHUO, D.; CHANG, J. Annual variations of biotic integrity in the upper Yangtze River using an adapted index of biotic integrity (IBI). **Ecological Indicators**, v. 8, p. 564-572, 2008. http://dx.doi.org/10.1016/j.ecolind.2007.07.004