

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

INSTITUTO DE PESQUISAS HIDRÁULICAS

EFEITO POTENCIAL DE GRADIENTE TRÓFICO  
EM RIO URBANO NA FORMAÇÃO DE  
TRIHALOMETANOS

ANDRÉ TORRES PETRY

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Recursos Hídricos e Saneamento Ambiental da Universidade Federal do Rio Grande do Sul como requisito para a obtenção do título de Mestre em Engenharia.

Porto Alegre, abril de 2005

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

INSTITUTO DE PESQUISAS HIDRÁULICAS

EFEITO POTENCIAL DE GRADIENTE TRÓFICO EM RIO URBANO NA FORMAÇÃO  
DE TRIHALOMETANOS

ANDRÉ TORRES PETRY

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Recursos Hídricos e Saneamento Ambiental da Universidade Federal do Rio Grande do Sul como requisito para a obtenção do título de Mestre em Engenharia.

ORIENTADOR: Prof. Dr. David M. L. da Motta Marques

Banca Examinadora

Prof. Dr. Antônio Domingues Benetti	IPH/UFRGS
Prof. Dr. Gino Roberto Gehling	IPH/UFRGS
Prof. Dr. Cláudio Luís Crescente Frankenberg	DEQ/PUCRS

Porto Alegre, abril de 2005

## APRESENTAÇÃO

Este trabalho foi desenvolvido no Programa de Pós-Graduação Em Engenharia de Recursos Hídricos e Saneamento Ambiental da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, sob orientação do Prof. David M. L. da Motta Marques, fazendo parte do projeto Águas Urbanas: Avaliação e Controle dos Impactos Ambientais Decorrentes da Urbanização.

## AGRADECIMENTOS

A minha família, pelo apoio durante todos esses anos;

À colega Ângela Hamester, pessoa fundamental na realização desse trabalho e companheira em todas as horas dedicadas a essa pesquisa;

Ao programa de Pós-Graduação em Recursos hídricos e Saneamento Ambiental, pela oportunidade de realização de meu mestrado;

Ao professor David da Motta Marques, pela orientação e auxílio durante a pesquisa;

Ao CNPQ, pela concessão de bolsa de estudo;

Ao projeto Águas Urbanas: Avaliação e Controle dos impactos Ambientais decorrentes da Urbanização, pelo financiamento de materiais e análises indispensáveis à pesquisa;

A mestra Carla Schuck, pela paciência e auxílio na manipulação do cromatógrafo;

Aos técnicos Álvaro Frantz, Tiago Centurião, Roberta Mota, Mara e Vera, pelo auxílio e ensinamento nas coletas e análises em laboratório;

Ao bolsista Leandro Putti, pela ajuda em todas as coletas;

Aos colegas de Pós-graduação, principalmente ao amigo Daniel Medeiros, pelo companheirismo desde o início do mestrado;

Aos professores Robin T. Clarke e Cíntia B. Uvo, pelo auxílio nas análises estatísticas;

## SUMÁRIO

LISTA DE TABELAS .....	VII
LISTA DE FIGURAS .....	VIII
LISTA DE SÍMBOLOS .....	X
<b>RESUMO</b> .....	XI
<b>ABSTRACT</b> .....	XII
1 INTRODUÇÃO .....	1
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....	3
2.1 RIOS URBANOS E POLUIÇÃO .....	3
2.2 ESTADO TRÓFICO DE UM RIO .....	4
2.3 CLASSIFICAÇÃO DO ESTADO TRÓFICO DE UM RIO .....	5
2.4 DESINFECÇÃO .....	7
2.4.1 Cloração .....	8
2.4.2 Residuais Formados .....	9
2.4.3 Pontos de aplicação do cloro .....	10
2.5 SUBPRODUTOS DA DESINFECÇÃO .....	11
2.6 OS TRIHALOMETANOS (THMs) .....	12
2.7 RISCOS DOS TRIHALOMETANOS À SAÚDE HUMANA .....	13
2.7.1 Clorofórmio .....	15
2.7.2 Bromodiclorometano .....	16
2.7.3 Dibromoclorometano .....	16
2.7.4 Bromofórmio .....	16
2.8 FATORES IMPORTANTES NA FORMAÇÃO DE TRIHALOMETANOS .....	17
2.8.1 Efeito do pH.....	17
2.8.2 Efeito da temperatura.....	17
2.8.3 Efeito do tempo de contato .....	18
2.8.4 Efeito do precursor orgânico .....	18
2.8.5 Efeito da concentração de cloro.....	20
2.8.6 Efeito da presença de íons brometo e iodeto .....	20
2.8.7 Efeito da presença de amônia .....	21
2.8.8 Efeito da presença de algas .....	21
2.8.9 Modelos de subprodutos da desinfecção .....	22
2.9 QUALIDADE DA ÁGUA E SUAS VARIÁVEIS .....	24
2.9.1 Vazão .....	25
2.9.2 Turbidez.....	26
2.9.3 Temperatura .....	26

2.9.4	Condutividade .....	27
2.9.5	Salinidade .....	28
2.9.6	pH .....	28
2.9.7	Potencial Redox .....	29
2.9.8	Oxigênio Dissolvido .....	29
2.9.9	Sólidos .....	30
2.9.10	Clorofila <i>a</i> .....	30
2.9.11	Fitoplâncton.....	31
2.9.12	Nitrogênio .....	33
2.9.13	Fósforo .....	36
2.9.14	Demanda Química de Oxigênio (DQO) .....	36
2.9.15	Carbono Orgânico Total (COT).....	37
2.9.16	UV.....	38
2.9.17	Cloretos .....	38
3	JUSTIFICATIVA .....	39
4	OBJETIVO .....	39
5	MATERIAIS E MÉTODOS.....	40
5.1	CARACTERIZAÇÃO DA ÁREA DE ESTUDO .....	40
5.2	COLETAS E ANÁLISES DA ÁGUA BRUTA.....	42
5.2.1	Análises de campo .....	42
5.2.2	Análises de nitrogênio, fósforo e sólidos.....	43
5.2.3	Fitoplâncton.....	43
5.2.4	Clorofila <i>a</i> .....	44
5.2.5	DQO.....	45
5.2.6	Análise de Turbidez, THMs, cloro livre e combinado, COD e UV .....	45
5.3	TESTES REALIZADOS .....	46
5.4	ANÁLISE DOS DADOS .....	49
6	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	51
6.1	ANÁLISE DAS VARIÁVEIS DA ÁGUA BRUTA.....	51
6.1.1	Vazão .....	55
6.1.2	Temperatura .....	55
6.1.3	pH .....	56
6.1.4	Oxigênio dissolvido .....	57
6.1.5	Turbidez.....	58
6.1.6	Potencial Redox.....	59
6.1.7	Condutividade e Salinidade .....	60
6.1.8	DQO, COD e UV 254 nm.....	61

6.1.9	Nitrogênio Total e Amônia.....	65
6.1.10	Fósforo Total e Reativo .....	67
6.1.11	Sólidos .....	68
6.1.12	Clorofila e Fitoplâncton.....	69
6.1.13	Cloro livre e combinado .....	73
6.1.14	Trihalometanos .....	73
6.2	VARIÁVEIS NOS TEMPOS DE REAÇÃO 04 E 24 HORAS .....	74
6.2.1	Trihalometanos .....	74
6.2.2	Cloro livre e combinado .....	76
6.2.3	UV.....	81
6.3	CLASSIFICAÇÃO DO ESTADO TRÓFICO .....	83
6.4	VARIABILIDADE ESPACIAL E TEMPORAL DOS THMs.....	87
6.5	RELAÇÃO DE ESTADO TRÓFICO E TRIHALOMETANOS.....	96
6.6	MODELOS DE REGRESSÃO MÚLTIPLA PARA PREVISÃO DE THMs .....	98
7	CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES .....	102
8	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	105

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 2.3-1</b> - Limites sugeridos para classificação trófica de rios a partir das distribuições de frequências cumulativas das figuras 2.3.1 e 2.3.2. ....	6
<b>Tabela 2.7-1</b> - Efeitos à saúde dos THMs individuais .....	15
<b>Tabela 5.1-1</b> - Características Gerais da Bacia Hidrográfica do Arroio Capivara .....	41
<b>Tabela 5.2-1</b> - Metodologias empregadas na análise das amostras de água .....	42
<b>Tabela 6.1-1</b> - Dados gerais das variáveis da água bruta no arroio Capivara, Porto Alegre-RS, de mai/04 à jan/05.....	53
<b>Tabela 6.1-2</b> - Precipitações nos dias anteriores e nos dias de coletas .....	54
<b>Tabela 6.2-1</b> - Médias de THMs nos diferentes tratamentos utilizados .....	75
<b>Tabela 6.3-1</b> - Classificação do estado trófico do arroio Capivara, Porto Alegre – RS, de mai/04 à jan/05. ....	84
<b>Tabela 6.6-1</b> - Transformações realizadas nas séries de dados.....	98
<b>Tabela 6.6-2</b> - Correlação ordinal de Spearman .....	99
<b>Tabela 6.6-3</b> - Correlação momento linear de Pearson.....	99

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 2.3.1</b> - Distribuição acumulada de clorofila <i>a</i> em rios .....	6
<b>Figura 2.3.2</b> - Distribuição acumulada de nitrogênio e fósforo total em rios .....	7
<b>Figura 5.1.1</b> - Mapa do Brasil e Rio Grande do Sul .....	40
<b>Figura 5.1.2</b> - Localização do arroio Capivara em Porto Alegre .....	41
<b>Figura 5.1.3</b> - Imagem da bacia do arroio Capivara, com seus dois pontos amostrais .....	41
<b>Figura 5.2.1</b> - Espectrograma obtido da análise de THMs .....	46
<b>Figura 5.3.1</b> - Esquema das simulações .....	47
<b>Figura 6.1.1</b> - Aspectos dos dois pontos de amostragem: (a) montante ponto A; (b) jusante ponto A; (c) e (d) pontos intermediários entre A e B; (e) montante ponto B; (f) jusante ponto B. ....	52
<b>Figura 6.1.2</b> - Distribuição temporal da vazão no arroio Capivara, Porto Alegre – RS, de mai/04 à jan/05. ....	55
<b>Figura 6.1.3</b> - Variação temporal da temperatura no arroio Capivara, Porto Alegre – RS, de mai/04 à jan/05. ....	56
<b>Figura 6.1.4</b> - Distribuição temporal do pH no arroio Capivara, Porto Alegre – RS, de mai/04 à jan/05. ....	57
<b>Figura 6.1.5</b> - Distribuição temporal do oxigênio dissolvido no arroio Capivara, Porto Alegre – RS, de mai/04 à jan/05. ....	58
<b>Figura 6.1.6</b> - Distribuição temporal da Turbidez no arroio Capivara, Porto Alegre – RS, de mai/04 à jan/05. ....	59
<b>Figura 6.1.7</b> - Distribuição temporal do potencial redox no arroio Capivara, Porto Alegre – RS, de mai/04 à jan/05. ....	59
<b>Figura 6.1.8</b> - Distribuição temporal da condutividade elétrica no arroio Capivara, Porto Alegre – RS, de mai/04 à jan/05. ....	60
<b>Figura 6.1.9</b> - Distribuição temporal da salinidade no arroio Capivara, Porto Alegre – RS, de mai/04 à jan/05. ....	61
<b>Figura 6.1.10</b> - Distribuição temporal da DQO no arroio Capivara, Porto Alegre – RS, de mai/04 à jan/05. ....	62
<b>Figura 6.1.11</b> - Distribuição temporal do COD no arroio Capivara, Porto Alegre – RS, de mai/04 à jan/05. ....	62
<b>Figura 6.1.12</b> - Distribuição temporal da variável UV 254 nm no arroio Capivara, Porto Alegre – RS, de mai/04 à jan/05. ....	64
<b>Figura 6.1.13</b> - Absorbância específica no arroio Capivara, Porto Alegre – RS, de mai/04 à jan/05. ....	64
<b>Figura 6.1.14</b> - Variação temporal do nitrogênio total no arroio Capivara, Porto Alegre – RS, de mai/04 à jan/05. ....	66
<b>Figura 6.1.15</b> - Variação temporal da amônia no arroio Capivara, Porto Alegre – RS, de mai/04 à jan/05. ....	66



<b>Figura 6.1.16</b> - Variação temporal do fósforo total no arroio Capivara, Porto Alegre – RS, de mai/04 à jan/05. ....	67
<b>Figura 6.1.17</b> - Variação temporal do fósforo reativo no arroio Capivara, Porto Alegre – RS, de mai/04 à jan/05. ....	68
<b>Figura 6.1.18</b> - Variação temporal dos sólidos no arroio Capivara, Porto Alegre – RS, de mai/04 à jan/05. ....	69
<b>Figura 6.1.19</b> - Variação temporal da clorofila <i>a</i> no arroio Capivara, Porto Alegre – RS, de mai/04 à jan/05. ....	70
<b>Figura 6.1.20</b> - Divisão dos táxons encontrados no arroio Capivara, Porto Alegre – RS, de mai/04 à jan/05. ....	71
<b>Figura 6.1.21</b> - Densidade de fitoplâncton no arroio Capivara, Porto Alegre – RS, de mai/04 à jan/05. ....	72
<b>Figura 6.1.22</b> - Riqueza do fitoplâncton no arroio Capivara, Porto Alegre – RS, de mai/04 à jan/05. ....	72
<b>Figura 6.1.23</b> - Cloro combinado no arroio Capivara, Porto Alegre – RS, de mai/04 à jan/05. ....	73
<b>Figura 6.1.24</b> - Trihalometanos na água bruta no arroio Capivara, Porto Alegre – RS, de mai/04 à jan/05. ....	74
<b>Figura 6.2.1</b> - Trihalometanos totais no ponto à montante no arroio Capivara, Porto Alegre – RS, de mai/04 à jan/05. ....	75
<b>Figura 6.2.2</b> - Trihalometanos totais no ponto à jusante no arroio Capivara, Porto Alegre – RS, de mai/04 à jan/05. ....	76
<b>Figura 6.2.3</b> - Cloro residual na pré-cloração no arroio Capivara, Porto Alegre – RS, de mai/04 à jan/05. ....	77
<b>Figura 6.2.4</b> - Cloro residual na pré-cloração seguida de pós-cloração no arroio Capivara, Porto Alegre – RS, de mai/04 à jan/05. ....	78
<b>Figura 6.2.5</b> - Cloro residual na pós-cloração no arroio Capivara, Porto Alegre – RS, de mai/04 à jan/05. ....	79
<b>Figura 6.2.6</b> - Consumo de cloro na pré-cloração ([pré+ pós]-[pré]) no arroio Capivara, Porto Alegre – RS, de mai/04 à jan/05. ....	80
<b>Figura 6.2.7</b> - Variação do UV no ponto à montante no arroio Capivara, Porto Alegre – RS, de mai/04 à jan/05. ....	81
<b>Figura 6.2.8</b> - Variação do UV no ponto à jusante no arroio Capivara, Porto Alegre – RS, de mai/04 à jan/05. ....	82
<b>Figura 6.4.1</b> - Variação mensal dos THMs formados no arroio Capivara, Porto Alegre – RS, de mai/04 à jan/05. ....	89
<b>Figura 6.4.2</b> - Residuais da Anova – Histograma (a) e normalidade (b) dos dados de THMs formados no arroio Capivara, Porto Alegre – RS, entre mai/04 e jan/05. ....	96

## LISTA DE SÍMBOLOS

ANOVA	Análise de Variância
AWWA	American Water Works Association
COD	Carbono Orgânico Dissolvido
COT	Carbono Orgânico Total
DBO	Demanda Bioquímica de Oxigênio
DMS	Diferença mínima significativa
DQO	Demanda Química de Oxigênio
Eh	Potencial de oxi-redução (potencial redox)
ETA	Estação de tratamento de Água
FAS	Sulfato Ferroso Amoniacal
IARC	International Agency for Research on Cancer
MSE	erro quadrático médio
NT	Nitrogênio total
OD	oxigênio dissolvido
pH	potencial hidrogeniônico
PT	Fósforo total
pré + pós	pré-cloração seguida de pós-cloração
R <sup>2</sup>	coeficiente de determinação
rpm	rotações por minuto
SAMAE	Serviço Autônomo Municipal de Água e Esgoto de Caxias do Sul
SDT	sólidos dissolvidos totais
SPD	Subprodutos da desinfecção
SST	sólidos suspensos totais
ST	sólidos totais
SUVA	Absorbância específica UV 254 nm
THMs	Trihalometanos
TTHM	Total de Trihalometanos (soma dos 4 principais)
USEPA	United States Environment Protection Agency
UV	Absorção a raios ultravioleta de comprimento de onda 254 nm

## RESUMO

Neste trabalho foi realizado um estudo para a associação do potencial de formação de trihalometanos (THMs) com o gradiente trófico de um rio urbano. Para isso amostras foram coletadas em dois diferentes pontos (montante e jusante) do arroio Capivara, localizado em Porto Alegre, RS. Foram analisadas variáveis como temperatura, pH, condutividade, potencial redox, oxigênio dissolvido, salinidade, vazão, nitrogênio total, amônia, fósforo total, fósforo reativo, sólidos, trihalometanos, cloro livre e combinado, turbidez, UV 254 nm, clorofila *a*, fitoplâncton, carbono orgânico dissolvido (COD) e demanda química de oxigênio (DQO). Em laboratório essas amostras foram cloradas e submetidas a um teste de jarros para simular os processos de tratamento de água e desinfecção como pré-cloração, pós-cloração e pré + pós-cloração. Após mediu-se a concentração de THMs dessas águas cloradas nos tempos de reação determinados, que foram analisados por ANOVA. Por fim foram criados modelos de regressão estatística que tentam relacionar as diferentes variáveis da água bruta com seu potencial de formação de THMs. Estes modelos foram validados pelo método de validação cruzada.

A classificação do estado trófico, feita com base nas curvas de distribuição da variável clorofila *a*, determinou o ponto à montante como sendo mesotrófico e o ponto à jusante como oligotrófico. A classificação com base nos dados de nitrogênio total e fósforo total apontou os dois pontos como eutróficos, mas de acordo com os resultados de variáveis como densidade de fitoplâncton se decidiu utilizar a classificação com base na clorofila *a*.

Foi feita uma análise de variância com os resultados de THMs formados para verificar diferenças entre pontos, tratamentos utilizados e meses de coletas. Não foi encontrada diferença significativa entre pontos de amostragem e tratamentos utilizados. Por isso nesse estudo não foi possível relacionar o gradiente trófico do rio urbano com o potencial de formação de THMs, nem avaliar qual tratamento produz mais THMs. Foi encontrada diferença significativa ( $P < 1\%$ ) entre os meses de coletas, onde as maiores produções de THMs ocorreram no período de julho a setembro. Essa maior produção nesse período não ocorreu devido a nenhuma variável descritora do estado trófico, temperatura ou pH, mas sim pela matéria orgânica disponível no rio (quantidade e tipo) e o cloro residual elevado nesses meses.

Os modelos de regressão determinados apresentaram valores de  $R^2$  razoáveis, em torno de 0,4. Isso indica que eles devem ser utilizados com cuidado, pois não possuem muita precisão. Mas por serem validados podem ser utilizados por outras pessoas para se ter uma noção da concentração final de THMs.

## ABSTRACT

In this work a study for the association of the THM formation potential with the trophic gradient of an urban stream was carried through. For this samples were collected in two different points (upstream and downstream) of the Capivara stream, located in Porto Alegre, RS. It had been analyzed variables as temperature, pH, conductivity, redox potential, dissolved oxygen, salinity, flow, total nitrogen, ammonia, total phosphorus, reactive phosphorus, solids, trihalomethanes, free and combined chlorine, turbidity, UV 254 nm, chlorophyll, phytoplankton, dissolved organic carbon and chemical oxygen demand. In laboratory these samples had been chlorinated and submitted to a jar test to simulate the processes of water treatment and disinfection as prechlorination, postchlorination and pre + postchlorination. Then the concentration of THMs of these chlorinated waters in the determined reaction times had been measured, and had been analyzed by ANOVA. Finally regression models had been created that try to relate the different variables of the raw water with its THM formation potential. These models had been validated by the cross-validation method.

The classification of the trophic state, made on the basis of the distribution curves of the variable chlorophyll, determined the upstream point as being mesotrophic and downstream point as oligotrophic. The classification on the basis of the data of total nitrogen and total phosphorus pointed both points as eutrophic, but in accordance with the results of variables as phytoplankton density it had been decided to use the classification on the basis of chlorophyll.

An analysis of variance with the results of formed THMs was made to verify differences between points, treatments and months of collections. It was not found significant difference between sampling points and treatments. Therefore in this study it was not possible to relate the trophic gradient of the urban stream with the THMs formation potential, nor to evaluate which treatment produces more THMs. It was found significant difference ( $P < 1\%$ ) among the months of collections, where the biggest productions of THMs had occurred in the period of July to September. This bigger production in this period did not occur due to any describing variables of the trophic state, temperature or pH, but for the available organic matter in the stream (amount and type) and elevated residual chlorine in these months.

The regression models determined had presented reasonable values of  $R^2$ , around 0,4. This indicates that they must be used carefully, because they do not possess much precision. But by being validated they can be used by other people to have a notion of the final THMs concentration.

# 1 INTRODUÇÃO

A desinfecção no tratamento de água é um processo de vital importância para a garantia da qualidade da água potável utilizada pela população dos centros urbanos. Ela tem como objetivo a inativação de microorganismos patogênicos que estejam nessas águas, controlando assim a disseminação de doenças de veiculação hídrica. Castro (1998) cita que “em países em desenvolvimento estima-se que 80% das enfermidades e mais de 1/3 das disfunções estejam associadas com a água”. Por isso a utilização da desinfecção auxilia muito o controle de doenças do público em geral nesses países.

Os benefícios da desinfecção de águas já são bastante conhecidos, mas existe um aspecto desse processo que causa preocupação para muitas pessoas, que é a formação de subprodutos. Esses compostos são gerados através do contato dos desinfetantes com a matéria orgânica presente na água, e podem ser muito prejudiciais a saúde humana.

Uma classe de subprodutos formados na desinfecção das águas são os trihalometanos (THMs), que são compostos formados na reação do cloro usado como desinfetante com a matéria orgânica presente na água. A agência de proteção ambiental americana (USEPA) relata que diversos estudos em animais de laboratório mostraram que esses compostos são carcinogênicos e causaram problemas reprodutivos e de desenvolvimento. Em humanos, a USEPA (2004) acredita que possa existir uma associação entre a exposição a esses compostos e o aumento da incidência de cânceres de bexiga, do reto e do cólon, embora não possa garantir essa relação. Por isso, esses compostos recebem uma preocupação especial quanto à regulação de suas concentrações que não causem efeitos adversos à saúde humana.

Conforme Reiff (1995), a opção mais econômica para a redução dos subprodutos da desinfecção é a seleção cuidadosa das fontes de água e sua proteção contra a contaminação. Mas muitas vezes isso não é possível, devido à falta de fontes não poluídas nas proximidades dos centros urbanos. Com os mananciais urbanos cada vez mais poluídos por esgotos domésticos e pluviais, o potencial de formação de subprodutos durante o processo de desinfecção aumenta consideravelmente, aumentando também o risco de problemas de saúde aos consumidores de água.

O processo de poluição de rios urbanos por esgotos domésticos e pluviais acaba acelerando o processo de eutrofização desses rios, podendo culminar em ambientes eutrofizados com grande presença de algas. Se existir a necessidade do uso de um ambiente eutrofizado para abastecimento público, será preciso ter um cuidado com as algas durante o processo de tratamento. Muitas vezes utiliza-se uma maior dosagem de cloro na chegada da

água à estação para prevenir o crescimento de algas nas bacias de sedimentação e nas unidades filtrantes. Esse procedimento implica no contato do cloro com uma maior quantidade de matéria orgânica, que acaba por gerar um maior potencial de formação de trihalometanos.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 RIOS URBANOS E POLUIÇÃO

No último século os rios de todo o mundo foram profundamente alterados pela ação humana. Essas mudanças aconteceram diretamente pela construção de reservatórios e canalização dos rios, e indiretamente pelo desenvolvimento do uso da terra nas bacias de drenagem. Com isso, algumas espécies da flora e fauna desapareceram, espécies exóticas apareceram nesses ecossistemas, características funcionais dos rios foram modificadas e houve uma perda no aspecto paisagístico desses ecossistemas (Petts, 1994).

A urbanização foi um processo que acabou por alterar toda a estrutura dos ecossistemas dos rios. O desenvolvimento de centros urbanos nas proximidades de rios fez com que houvesse a necessidade de alterações no ambiente fluvial para se adaptar às necessidades da população. Construíram-se reservatórios para abastecimento de água, urbanizaram-se as planícies de inundação, canalizaram-se trechos dos rios para evitar inundações, e por fim utilizaram os rios para o descarte das águas residuárias formadas nas cidades. Tudo isso criou um cenário de insustentabilidade desses ecossistemas, fato inadmissível nos dias atuais.

A principal consequência que a urbanização causa aos rios é a poluição. A sociedade aceita que os rios são ambientes adequados para se livrarem de suas águas residuárias. Em pequenas comunidades com baixas densidades os rios podem auxiliar nessa tarefa, já que possuem capacidade de autodepuração. Mas à medida que as comunidades aumentam, com aumento de densidade e uso de recursos do ambiente, os rios não conseguem assimilar crescentes cargas de poluentes, sendo necessário o tratamento dos efluentes dos centros urbanos. Quando isso não é feito ocorre um prejuízo à qualidade da água do rio e todo o seu ecossistema, prejudicando assim seus diferentes usos, como para abastecimento de água, pesca, recreação, uso agrícola ou industrial (Sweeting, 1994).

A poluição acaba por causar grandes impactos ecológicos nesses ecossistemas. A alteração das características físicas, químicas ou biológicas das águas naturais pode vir a prejudicar seriamente a vida dos organismos desses ecossistemas. Alterações na temperatura, turbidez, oxigênio dissolvido, pH, concentração de amônia e matéria orgânica pode acabar causando mortandade de peixes e outros organismos invertebrados que ali vivem. Também a poluição pode acelerar processos como o de acidificação das águas naturais e o de alteração do estado trófico desses ambientes, que é o processo de eutrofização de águas naturais.

Para Esteves (1998), a eutrofização é o aumento da concentração de nutrientes nos ecossistemas aquáticos, que tem como consequência o aumento de suas produtividades. Esses nutrientes são especialmente fósforo e nitrogênio. Como decorrência desse processo, o ecossistema aquático passa da condição de oligotrófico a mesotrófico para depois se tornar eutrófico.

Sweeting (1994) cita que a eutrofização e a oligotrofização de rios ocorrem naturalmente em um longo período de tempo, mas a atividade humana acelerou os processos de eutrofização de rios nos últimos 50 anos. Processos como o alargamento e a dragagem de rios com consequente diminuição da velocidade, a eliminação de árvores das margens dos rios e atividades de manutenção dos rios contribuíram bastante no aumento da eutrofização. Em rios canalizados ou “melhorados” é permitida uma maior entrada de luz na superfície do rio, contribuindo para o aumento da eutrofização.

O mesmo autor cita que as principais fontes de nutrientes das plantas na água são os esgotos domésticos, efluentes industriais, dejetos de fazendas e escoamento de áreas agrícolas, principalmente de nitratos e fosfatos. Com nutrientes em grande quantidade e com o aumento da luminosidade acontece um maior crescimento de plantas como macrófitas e algas. Assim existe predominância apenas de algumas espécies, com grande quantidade de biomassa, influenciando diretamente a diversidade de macroinvertebrados. Assim o rio fica em um estado de desequilíbrio em relação a suas características normais.

De acordo com Sweeting (1994) as comunidades de algas presentes em rios com grandes concentrações de nutrientes se estendem por toda a coluna d'água e só são limitadas por sua própria competição pela luz. Somente algumas macrófitas conseguem se desenvolver em ambientes assim, fazendo com que a pobreza do ecossistema do rio aumente. Também o número excessivo de algas na água pode impossibilitar a mesma de se usada para consumo humano.

## **2.2 ESTADO TRÓFICO DE UM RIO**

O estado trófico de um rio se refere a sua carga de nutrientes e a sua fertilidade. Ele pode ser classificado principalmente em três estados, que são o estado eutrófico, mesotrófico e oligotrófico. Geralmente o estado eutrófico apresenta grande quantidade de nutrientes e alta produção primária. O estado oligotrófico apresenta características como baixa concentração de nutrientes, baixa biomassa do fitoplâncton por unidade de volume e sedimento, e na maioria dos casos pouca matéria orgânica (Esteves, 1998). O estado mesotrófico apresenta características intermediárias entre os estados eutrófico e oligotrófico. Um rio pode atingir o



estado eutrófico através de um processo natural de sucessão biológica ou através de processos culturais, envolvendo o homem.

A grande preocupação que a mudança acelerada do estado trófico traz é o fato de que já se sabem que os processos de eutrofização de rios, lagos e reservatórios estão ligados com uma maior formação de subprodutos da desinfecção, principalmente os trihalometanos. Outras conseqüências geradas pela eutrofização podem ser uma depleção no oxigênio do hipolímio de lagos e aumento do pH, com uma conseqüente mudança para o domínio de cianobactérias (Palmstrom et al., 1992).

A principal conseqüência da mudança do estado trófico é o aumento da biomassa algal, com predominância de cianobactérias, o que acaba aumentando consideravelmente as concentrações de compostos precursores de THMs. Além disso, se essa água for utilizada para consumo humano ela irá requerer uma maior dosagem de cloro, o que aumentará a formação de trihalometanos (Palmstrom et al., 1992).

O aumento da biomassa também leva uma redução no oxigênio do hipolímio de lagos ou reservatórios, causando condições anaeróbias. Essas condições anaeróbias favorecem a liberação de metais e nutrientes que estavam sedimentados, o que pode estimular o crescimento de algas e causar problemas com o ferro e o manganês nas águas. Como esses metais são removidos com o aumento das doses de cloro e do pH, o potencial de formação de THMs também aumenta. Além disso, a matéria orgânica que estava co-precipitada com esses metais pode ser liberada, novamente aumentando o potencial de formação de trihalometanos (Palmstrom et al., 1992).

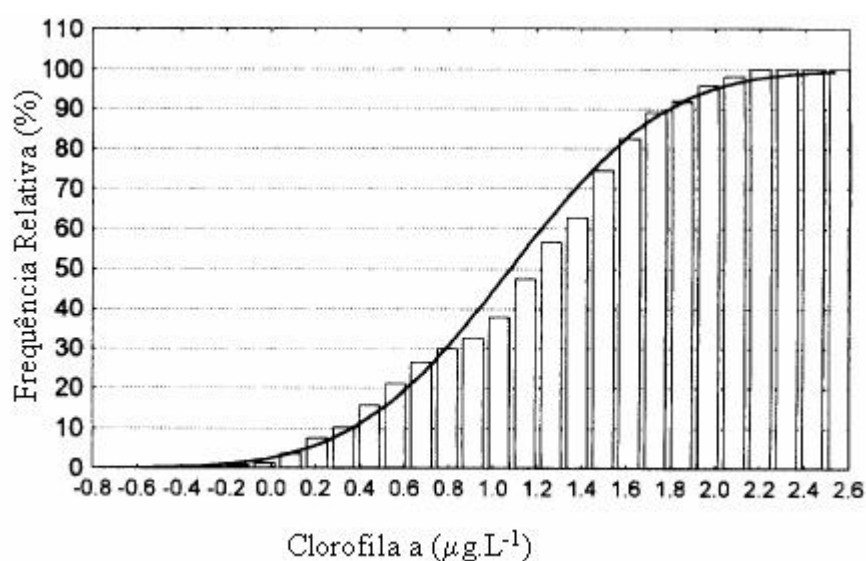
Outros efeitos indesejados da eutrofização de águas naturais são citados por Chapra (1997). Entre eles, o grande crescimento de plantas flutuantes pode vir a entupir filtros de estações de tratamento e prejudicar a navegação e a recreação nos corpos aquáticos. O crescimento exagerado de algas pode fazer com que a biota nativa seja deslocada de seu ambiente, bem como provocar problemas de gosto e odor nas águas.

### **2.3 CLASSIFICAÇÃO DO ESTADO TRÓFICO DE UM RIO**

A classificação de ecossistemas em diferentes estados tróficos é algo comum nas ciências aquáticas. Em lagos é comum a classificação desses ambientes usando como bases nutrientes e biomassa algal, onde os limites entre os diferentes estados tróficos são conhecidos (Carlson, 1977; Chapra, 1997). Como em rios o aumento da quantidade de nutrientes leva a um aumento da quantidade de biomassa algal (Van Nieuwenhuysen and Jones, 1996), Dodds et

al. (1998) sugeriram um critério para estabelecimento do estado trófico em ambientes lóticos usando variáveis como nutrientes e biomassa de algas, similar ao critério de lagos.

A caracterização do estado trófico de rios proposta por Dodds et al. (1998) é feita através do uso das distribuições de frequência de nutrientes e clorofila *a* para definir três categorias tróficas (figuras 2.3.1 e 2.3.2). Baseado na distribuição de valores através de um grande número de dados de vários rios definiu-se que o menor terço representa o estado oligotrófico, o terço médio representa o estado mesotrófico e o terço superior representa o estado eutrófico. O autor cita que se um rio possui uma concentração de nitrogênio total de  $1000 \mu\text{g.L}^{-1}$  ele pode ser considerado mesotrófico porque 50% dos rios da base de dados da distribuição possuem menos nitrogênio total.

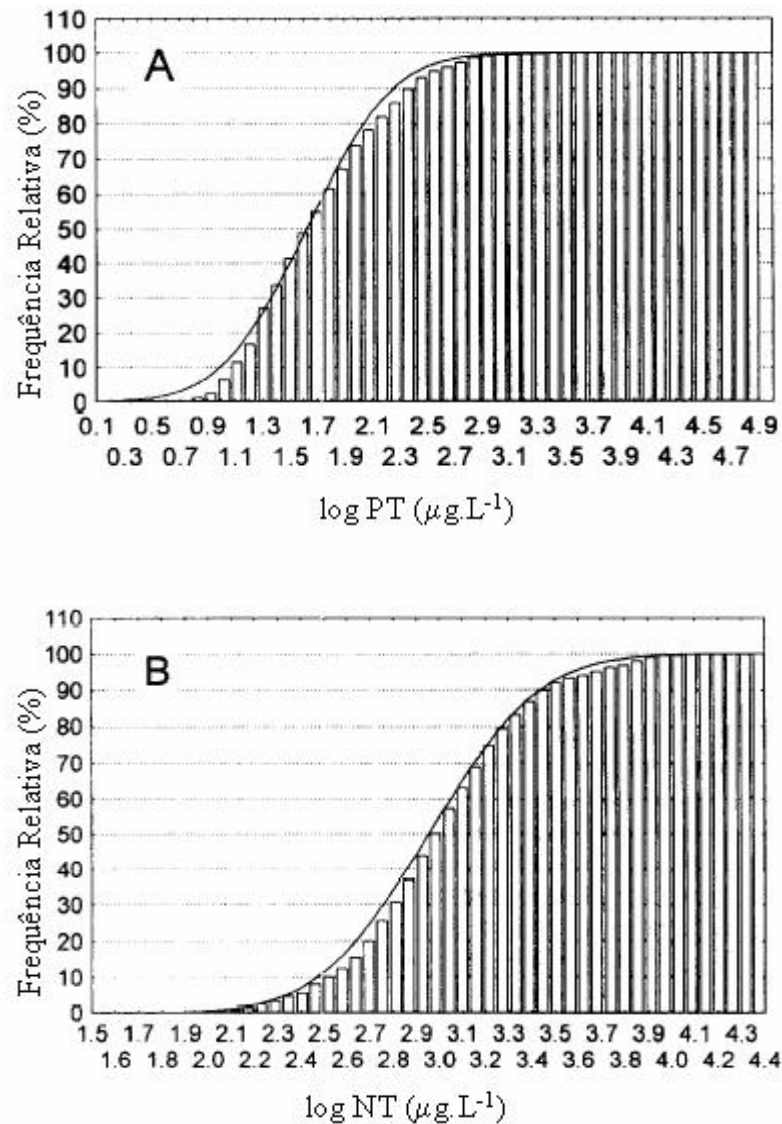


**Figura 2.3.1** - Distribuição acumulada de clorofila *a* em rios  
Fonte: Dodds et al. (1998)

**Tabela 2.3-1** - Limites sugeridos para classificação trófica de rios a partir das distribuições de frequências cumulativas das figuras 2.3.1 e 2.3.2.

Variável	Limite oligotrófico-mesotrófico	Limite mesotrófico-eutrófico	N
Clorofila <i>a</i> ( $\mu\text{g.L}^{-1}$ )	10	30	292
NT ( $\mu\text{g.L}^{-1}$ )	700	1500	1070
PT ( $\mu\text{g.L}^{-1}$ )	25	75	1366

Fonte: Dodds et al. (1998)



**Figura 2.3.2** - Distribuição acumulada de nitrogênio e fósforo total em rios  
 Fonte: Dodds et al. (1998)

É importante ressaltar que a base de dados utilizada para essa caracterização contempla principalmente rios de climas temperados. Por isso os limites divisores podem ser alterados assim que o número de dados aumentar, contemplando rios tropicais, macrófitas e as relações funcionais entre nutrientes e biomassa algal em ambientes lóticos for mais bem compreendida (Dodds et al, 1998). Apesar de essa classificação servir apenas como uma referência ela leva em conta dados de rios que sofreram ações antropogênicas, fato ocorrido em quase todos os rios hoje em dia. Por isso a classificação utilizando a distribuição de frequências pode ser utilizada para determinação do estado trófico de um rio em relação a outros.

## 2.4 DESINFECCÃO

Segundo Daniel et al. (2001) a desinfecção constitui-se na etapa do tratamento cuja função consiste na inativação de organismos patogênicos, realizada por intermédio de agentes

físicos e/ou químicos. Ainda que nas demais etapas da potabilização haja redução no número de microorganismos agregados às partículas coloidais, tal intento não consiste no objetivo principal dos demais processos e operações unitárias usuais no tratamento de águas de abastecimento.

A desinfecção pode ser realizada através de um agente físico, como a radiação ultravioleta, e por agentes químicos, como o cloro, ozônio, dióxido de cloro, permanganato de potássio, íon ferrato ( $\text{FeO}_4^{2-}$ ), o ácido peracético ( $\text{CH}_3\text{COOOH}$ ), e outros mais. Dentre esses desinfetantes, o mais comumente utilizado no Brasil é o cloro líquido ou gasoso, sendo empregado como desinfetante primário na vasta maioria das estações que tratam água superficial ou subterrânea, tanto como pré-desinfetante como pós-desinfetante (Daniel et al., 2001).

#### **2.4.1 Cloração**

De acordo com Castro (1998), o cloro tem sido o desinfetante primário empregado pela maioria das companhias de água. A forte capacidade oxidante do cloro produz excelentes resultados em termos de morte ou inativação de microorganismos patogênicos, além de vantagens adicionais como a remoção de ferro, manganês e cor. Para Connell (2002) o cloro é o desinfetante mais utilizado no tratamento de água devido a sua disponibilidade, eficiência, efetividade, economia de operação, conveniência e a manutenção de um residual de cloro. Outros benefícios também podem ser conseguidos, como a redução de desenvolvimento de algas nas bacias de sedimentação e no controle do crescimento biológico nos meios filtrantes quando utilizada a prática da pré-cloração em plantas de tratamento.

Os principais compostos de cloro utilizados em plantas de tratamento são o cloro gasoso, o hipoclorito de sódio e o hipoclorito de cálcio. O cloro gasoso é utilizado em grandes estações de tratamento, enquanto que as outras duas formas são consideradas por Daniel et al. (2001) agentes desinfetantes químicos alternativos, sendo empregados principalmente em pequenas comunidades, piscinas, poços, navios, barcos, hotéis e em campings.

Conforme Castro (1998) a cloração pode ser realizada por três métodos diferentes: cloração simples, cloração ao break-point e cloroaminação.

A cloração simples é o processo mais elementar e de uso mais generalizado de desinfecção pelo cloro. Nesse processo não existe a preocupação de satisfazer a demanda de cloro na água, bastando a aplicação de uma dosagem tal que, ao fim de um determinado tempo de contato, o cloro residual livre se mantenha em uma faixa considerada suficiente para águas não muito poluídas (Castro, 1998).

A cloração ao break-point é indicada para águas mais poluídas. Nessa situação se aplica uma dosagem de cloro que satisfaça a demanda (amônia e compostos nitrogenados orgânicos) e produza um residual de cloro livre. Nesse procedimento a amônia é oxidada progressivamente até um ponto em que o cloro combinado ou cloroaminas reagem com o cloro para produzir o gás nitrogênio. Nesse ponto, a amônia não está mais presente na forma de  $\text{NH}_3$  ou  $\text{NH}_4^+$ , e somente uma parte mínima está presente na forma de cloro combinado. Assim dosagens a partir desse ponto produzirão cloro residual livre, que possui efeito desinfetante maior do que o cloro residual combinado (Connell, 2002).

A aplicação de amônia juntamente com o cloro faz parte do processo de cloroaminação, que tem a finalidade de produzir cloroaminas. Esses compostos produzem residuais de cloro combinado mais estáveis do que os de cloro livre. Isso pode trazer vantagens, como a manutenção de um residual na rede de distribuição mais estável e também impedir o crescimento de ferro-bactérias e limo no interior das canalizações.

#### 2.4.2 Residuais Formados

O cloro é utilizado como desinfetante e oxidante. Quando se aplica o cloro na água, ocorrem reações químicas entre o cloro e impurezas presentes na água, formando compostos inertes ou quimicamente ativos. O nome de demanda de cloro é utilizado para os compostos formados sem ação desinfetante, onde a quantidade de cloro adicionada menos a quantidade sob a forma residual é a demanda de cloro. Dá-se a denominação de cloro residual para o cloro ativo capaz de exercer funções oxidantes e desinfetantes e que resta na água após certo tempo de aplicação. O cloro residual pode ser do tipo livre ou combinado (Castro, 1998).

O cloro residual livre é a soma do ácido hipocloroso ( $\text{HOCl}$ ) com o íon hipoclorito ( $\text{OCl}^-$ ) presentes na água. O ácido hipocloroso é formado na adição do cloro (gasoso ou hipoclorito de sódio, por exemplo) na água, que é hidrolisado rapidamente de acordo com as equações 1 e 2 (Daniel et al., 2001).



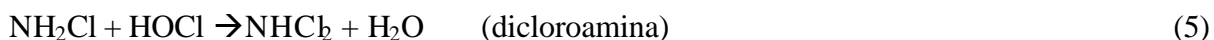
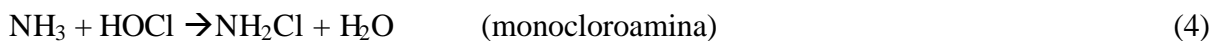
O ácido hipocloroso se dissocia fracamente em hidrogênio e íons hipoclorito conforme a equação 3 (Daniel et al., 2001).



Daniel et al. (2001) informam que a reação é dependente do pH, onde abaixo de pH 6,4 não ocorre a dissociação do  $\text{HOCl}$ , acima de 8,5 todo o ácido se dissocia ao íon

hipocloroso e entre esses valores de pH ocorre uma dissociação incompleta das duas espécies. Como o HOCl é mais efetivo como desinfetante do que o íon hipoclorito, preferem-se baixos valores de pH para a desinfecção com esse agente.

O cloro residual combinado é resultado da reação do cloro com a amônia. Castro (1998) informa que a reação do cloro com a amônia é rápida e preferencial sobre a formação de organo-clorados, de acordo com as equações 4, 5 e 6:



A formação das cloroaminas pode ocorrer simultaneamente, com competição entre os diferentes compostos. Fatores que influenciam essas reações são o pH, temperatura, tempo de contato e a concentração de reagentes ( $\text{NH}_3$ ,  $\text{NH}_4^+$ , HOCl). Em geral, baixos valores de pH e altas razões cloro:amônia favorecem a formação de dicloroaminas, que existem quase que exclusivamente na faixa de pH entre 4,5 e 5,5. Monocloroaminas existem quase que exclusivamente em valores de pH acima de 8,5. Entre 5,5 e 8,5 as monocloroaminas e dicloroaminas existem simultaneamente. Em valores de pH abaixo de 4,4, as tricloroaminas são produzidas (Jafvert & Valentine, 1992 *apud* Connell, 2002).

As cloroaminas são utilizadas onde uma reatividade menor confere vantagens, como uma formação reduzida de trihalometanos e uma manutenção do residual na rede de distribuição de água potável. Mas sua eficiência de desinfecção é menor do que a do cloro livre (Daniel et al., 2001).

### 2.4.3 Pontos de aplicação do cloro

O cloro pode ser aplicado em diferentes pontos de uma estação de tratamento de água. Cada ponto traz certas vantagens, mas pode acarretar em prejuízos como a formação dos trihalometanos.

A pré-cloração consiste na adição de cloro à água bruta na chegada à estação. O seu objetivo é melhorar a qualidade da água a ser tratada e diminuir a probabilidade de formação de algas nos decantadores e unidades filtrantes. Com essa prática se consegue uma melhor coagulação, redução de gosto e odor, redução de cor, remoção de ferro e de algas. Mas o risco de formação de trihalometanos aumenta, devido ao contato do cloro com maiores quantidades de matéria orgânica precursora desses compostos (AWWA, 1990).

A pós-cloração é o processo mais utilizado, onde o cloro é aplicado após o processo de clarificação da água. É o processo que deve garantir o residual mínimo exigido pelo ministério da saúde e deve sempre ser utilizado. Também é onde os riscos de formação de trihalometanos são diminuídos (AWWA, 1990).

A inter-cloração é utilizada para que as vantagens da pré-cloração fossem utilizadas, e suas desvantagens minimizadas. Consiste em se fazer a cloração antes da filtração.

## 2.5 SUBPRODUTOS DA DESINFECÇÃO

Segundo Castro (1998) a desinfecção, em todas as suas formas, produz subprodutos de desinfecção (SPD) como resultado de reações entre um agente químico desinfetante e compostos precursores presentes na água. Os precursores aparecem na água bruta devido à decomposição de matéria orgânica vegetal presente nos leitos de rios e lagos. Por isso, mananciais mais protegidos e que possuem maior quantidade de vegetação são mais abundantes em materiais precursores, sendo a matéria orgânica naturalmente presente a fonte predominante desses compostos precursores.

A mesma autora cita que os subprodutos da desinfecção raramente existem na água bruta, sendo formados no tratamento após o processo de desinfecção (cloração). Os principais precursores dos SPD são os ácidos húmicos e fúlvicos, mas ácidos hidrofílicos e amino compostos também formam esses subprodutos. A descarga de resíduos materiais no ambiente, que podem incluir uma grande variedade de organo-sintéticos, é uma outra fonte de precursores.

Castro (1998) agrupa os subprodutos da desinfecção de acordo com o seu processo de formação em três grupos: os SPD do cloro livre, os SPD da cloroaminação e os SPD da ozonização. Como o desinfetante químico mais comumente utilizado na desinfecção para a produção de água potável é o cloro (Daniel et al., 2001), os subprodutos predominantes no processo de cloração são os trihalometanos, mas também podem ser formados ácidos acéticos halogenados, fenóis clorados, cloroacetonas e formaldeídos (Castro, 1998). Reiff (1995) cita outros subprodutos formados, como cloratos, 2-clorofenol, 2,4-diclorofenol, 3-cloro-4-diclorometil-5-hidroxi-2-(5H)-furanona, que é referenciado como MX, cloroacetona, ácido monocloroacético e bromocloroacetona.

De acordo com Bull (1991, *apud* Reiff, 1995), os subprodutos da desinfecção por cloração podem ser classificados em ordem descendente de importância em relação a como eles podem limitar o uso do cloro: ácidos acéticos clorados, trihalometanos e haloacetona.

Os trihalometanos serão os subprodutos da desinfecção analisados porque são os compostos mais formados na cloração (McGuire, 1989, Nieminsky et al., 1993 *apud* Arora et al., 1997 e Krasner et al., 1989), a sua química de formação é relativamente bem entendida (Black et al., 1996), seus padrões são geralmente aplicáveis para outras classes de subprodutos (Cowman et al., 1996 *apud* Black et al., 1996) e existem mais dados sobre a ocorrência e os efeitos na saúde humana do que os outros subprodutos halogenados da desinfecção (Black et al., 1996).

## 2.6 OS TRIHALOMETANOS (THMs)

Nas águas naturais os compostos orgânicos podem derivar de três fontes principais: a decomposição de materiais naturais orgânicos, de atividades domésticas e humanas e de reações que ocorrem durante o tratamento de água. A primeira fonte é que predomina, sendo composta principalmente de ácidos húmicos, microorganismos e seus metabólitos e hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos de alto peso molecular. Embora muitos desses compostos sejam benignos, alguns despertam preocupações devido ao fato de transmitirem odores, terem efeitos nocivos à saúde humana ou serem precursores de substâncias como os trihalometanos. (AWWA, 1990).

Os trihalometanos são compostos formados principalmente nos processos de desinfecção das águas para abastecimento, durante a reação de um agente oxidante (ex: cloro) com materiais precursores encontrados na água bruta (ex: ácidos húmicos). Os trihalometanos mais comuns são o clorofórmio, o dibromoclorometano, o bromodibromometano e o bromofórmio (AWWA, 1990).

O clorofórmio é um composto volátil e levemente solúvel formado a partir da reação do cloro com vários compostos orgânicos durante o tratamento de água. É utilizado também como refrigerante e como solvente para adesivos, pesticidas, óleos, borrachas e resinas (AWWA, 1990). Conforme Castro (1998) o clorofórmio tem uma estrutura orgânica simples, consistindo de uma molécula de metano substituída por três átomos de cloro:  $\text{CHCl}_3$ . Esse composto é o subproduto da desinfecção mais encontrado na água potável, conforme os estudos de Krasner et al. (1989) e El-Shafy & Grünwald (2000).

O bromodibromometano, assim como o dibromoclorometano, é considerado insolúvel na água (AWWA, 1990). É formado por uma molécula de metano, dois átomos de cloro e um de bromo:  $\text{CHCl}_2\text{Br}$ .

Conforme a AWWA (1990), o dibromoclorometano é geralmente produzido menos freqüentemente e em menores concentrações do que o clorofórmio durante a cloração da



água. Esse composto também é usado como um intermediário para a produção de agentes extintores de fogo, aerossóis refrigerantes e pesticidas. É composto de uma molécula de metano, um átomo de cloro e dois de bromo:  $\text{CHClBr}_2$ .

O bromofórmio é o trihalometano formado em menor quantidade na desinfecção de águas. Comercialmente, o bromofórmio é utilizado em produtos farmacêuticos, como solvente para graxas, ceras e óleos. Não é biodegradável na água, e é solúvel na relação de uma parte por 800 partes de água (AWWA, 1990). Sua estrutura consiste de uma molécula de metano substituída por três átomos de bromo:  $\text{CHBr}_3$ .

A soma das concentrações encontradas desses quatro compostos nos dá a concentração do total de trihalometanos (TTHM), parâmetro utilizado como referência pelo ministério da saúde para avaliar a potabilidade da água consumida pela população. A portaria do Ministério da Saúde nº. 518 (2004) admite uma concentração máxima de TTHM de  $0,10 \text{ mg.L}^{-1}$  na água distribuída aos consumidores.

Novotny (2003) inclui os quatro compostos citados acima no grupo dos hidrocarbonetos alifáticos, substâncias de carbono e hidrogênio de cadeia aberta que podem ser halogenadas por íons de bromo, iodo ou flúor. A halogenação pode ocorrer naturalmente ou pela adição de halogênios, como nos processos de desinfecção.

O mesmo autor considera que esses compostos estão na categoria de poluentes prioritários voláteis. Esses poluentes prioritários possuem pouca ou nenhuma afinidade para a sorção, e a volatilização é o mecanismo primário para a sua perda. São também pouco miscíveis com a água, mas são miscíveis na maioria dos compostos orgânicos (Pereira, 1989).

## 2.7 RISCOS DOS TRIHALOMETANOS À SAÚDE HUMANA

Muitos compostos apresentam efeitos toxicológicos ao ambiente e aos seres vivos em geral. Esses efeitos podem ser os mais diversos, como diferentes níveis de toxicidade (aguda, crônica) e efeitos de alterações genéticas. A definição desses efeitos, principalmente os de alterações genéticas é importante para a avaliação dos riscos que esses compostos trazem à saúde humana, sendo feita a seguir com base nas citações de Borges (2003) e Oliveira (2002):

- **Efeitos carcinogênicos:** a carcinogênese é um processo anormal e não controlado de diferenciação e proliferação celular devido a substâncias xenobióticas, inicialmente localizado, mas que pode ser disseminado pelo organismo. O câncer pode ser causado por substâncias que conseguem formar ligações covalentes com o DNA, alterando-o até que a replicação da célula se torna incontrolada. Também pode ser causado por agentes alquilantes

ou arilantes que se ligam com o DNA através das bases nitrogenadas na estrutura deste. A carcinogênese é o efeito mais comum relacionado aos agentes químicos tóxicos.

- **Efeitos mutagênicos:** a mutação é toda a alteração do material genético de uma célula que não resulta da segregação ou recombinação, causada por agentes químicos ou radiação ionizante. Pode ou não ser um processo letal para a célula, podendo então ser propagado no organismo em crescimento ou ser transmitido aos herdeiros com danos característicos.

- **Efeitos teratogênicos:** são efeitos tóxicos sobre a fertilidade e desempenho reprodutivo dos seres. Envolve desde danos ao embrião e células fetais até mutação nas células reprodutoras, óvulo e espermatozóide. A inibição de enzimas por xenobióticos, privação dos elementos essenciais e alteração da membrana placentária são os mecanismos bioquímicos da teratogênese.

- **Efeitos genotóxicos:** são efeitos que produzem algum tipo de alteração no material genético ou em seus componentes associados, devido a agentes em níveis subtóxicos de exposição. Alguns agentes genotóxicos interagem tanto direta como indiretamente com o DNA, provocando mutações e outros interferem em alguns processos enzimáticos da reparação, formação ou polimerização do material protéico dentro da estrutura cromossômica. Esses agentes podem produzir alguma modificação das características particulares de um determinado genoma. Mesmo que um agente apresente características genotóxicas não existe certeza de que ele represente um risco à saúde humana, mas sim um risco potencial. Isso se deve ao fato de um agente genotóxico ser definido como aquele agente que produz uma resposta positiva em qualquer bioensaio que se empregue e que meça qualquer ponto genético terminal.

A preocupação que os trihalometanos trazem à saúde humana é a respeito da sua presença na água potável. Como os trihalometanos são compostos que apresentam potencial carcinogênico aos humanos, o consumo de água com grandes concentrações desses compostos durante um longo intervalo de tempo pode favorecer o surgimento de diversos tipos de cânceres. Vicenti et al. (2004) realizaram um estudo, tentando relacionar o aumento de mortes por câncer com o consumo de água com altos teores de trihalometanos em uma cidade do norte da Itália durante três décadas. A conclusão que eles chegaram é que existiu um aumento na incidência de cânceres na população submetida à água com maiores teores de trihalometanos. Apesar de alguns aumentos da incidência de cânceres estarem ligados a fatores como estilo de vida, condições sócio econômicas e o fumo, maiores taxas de morte por cânceres de próstata, ovário e mama puderam ser relacionados com a longa exposição aos trihalometanos.

Um aspecto importante de se ressaltar é que existem outras formas de exposição das pessoas aos trihalometanos, além da ingestão de água potável. A exposição aos trihalometanos também pode acontecer através da inalação e absorção na pele. Por exemplo, nos estudos de Benoit et al. (1997, *apud* Richardson, 2003) foi verificado que a exposição aos trihalometanos através da inalação e absorção dermal em banhos pode ser duas vezes maior do que a ingestão de água. Esses fatores também devem ser levados em cálculos de risco de desenvolvimento de câncer devido aos trihalometanos presentes na água potável.

A tabela 2.7-1 apresentada por Krasner et al. (1994) possibilita avaliar os efeitos à saúde humana de cada um dos trihalometanos. Na sua análise é possível concluir que o bromodiclorometano é o THM que mais traz riscos à saúde humana.

Em relação à toxicidade, de Luca et al. (2003) verificaram que não existe uma relação entre a geração de trihalometanos e a mortalidade de alevinos de Tilápia do Nilo.

**Tabela 2.7-1** - Efeitos à saúde dos THMs individuais

THM	Nível máximo do contaminante ( $\mu\text{g/L}$ )	Nível teórico de excesso para risco de câncer - $\mu\text{g/L}$		
		$10^{-4}$	$10^{-5}$	$10^{-6}$
$\text{CHCl}_3$	0	600	60	6
$\text{CHCl}_2\text{Br}$	0	60	6	0,6
$\text{CHClBr}_2$	60	ND*	ND	ND
$\text{CHBr}_3$	0	400	40	4

\*ND – não disponível

Fonte: USEPA (1992) *apud* Krasner et al. (1994)

### 2.7.1 Clorofórmio

Komulainen (2004) e Fawell (2000) citam que o clorofórmio apresenta carcinogenicidade com o aumento de tumores nos rins e no fígado de ratos. Existe também a evidência de que o clorofórmio não é genotóxico, isto é, não induz mutações genéticas ou outro tipo de dano direto ao DNA (IPCS, 1994 *apud* Fawell, 2000). Por isso, acredita-se cada vez mais que o clorofórmio promove a formação de tumores através da morte de células e proliferação reparativa das mesmas (Fawell, 2000).

Para a agência internacional de estudos de câncer (IARC) existem evidências suficientes para a carcinogenicidade do clorofórmio em animais, o que levou a classificar o clorofórmio como um possível carcinogênico para humanos (Komulainen, 2004). A AWWA (1990) relata que em humanos doses entre 30 e 100 mL de clorofórmio resultam em sérios problemas à saúde, e a ingestão de 200 mL é fatal. Exposições a longo tempo em porcos levaram a prejuízos das células sanguíneas e a problemas no fígado. O risco carcinogênico para os humanos expostos ao clorofórmio foi de  $8,9 \times 10^{-8,41}$ . Segundo Jorgenson (1985) *apud*

AWWA (1990) esse valor representa um intervalo de confiança de 95%, assumindo-se o consumo de 1 litro de água por dia contendo  $1 \mu\text{g.L}^{-1}$  de clorofórmio.

### 2.7.2 Bromodiclorometano

Poucos efeitos são causados pelo bromodiclorometano à saúde humana. Sabe-se que em ratos e camundongos a exposição a esse composto pode ocasionar distúrbios no intestino e nos rins. Ratos machos que foram expostos à água potável desenvolveram cânceres de fígado (Komulainen, 2004).

A agência internacional de estudos do câncer (IARC) divulgou no relatório de 1999 que a carcinogenicidade do bromodiclorometano em animais é considerada suficiente, e que esse composto pode ser classificado como possível carcinogênico para humanos (Komulainen, 2004). O bromodiclorometano apresentou alguma atividade genotóxica, como aberrações em cromossomos de células de mamíferos *in vitro*. Os cânceres de rins e fígado a partir desse composto resultam de danos aos tecidos e proliferação reparativa das células. Fawell (2000) cita que a Organização Mundial da Saúde (1993) propôs um valor máximo de  $60 \mu\text{g.L}^{-1}$  de bromodiclorometano nas águas de abastecimento.

### 2.7.3 Dibromoclorometano

O dibromoclorometano aumentou a incidência de tumores no fígado de camundongos (Fawell, 2000). O risco carcinogênico para os humanos expostos ao dibromoclorometano foi calculado, e resulta em um valor de  $8,3 \times 10^{-7}$ . Segundo a AWWA (1990) esse valor representa um intervalo de confiança de 95%, assumindo-se o consumo de 1 litro de água por dia contendo  $1 \mu\text{g.L}^{-1}$  de dibromoclorometano.

Segundo a IARC (1999, *apud* Komulainen, 2004) o dibromoclorometano apresentou mutagenicidade em bactérias e genotoxicidade em células de mamíferos *in vitro*. Por isso o dibromoclorometano foi classificado como potencial composto genotóxico. Em relação a sua carcinogenicidade, seu efeito em animais foi considerado limitado, fazendo a IARC classificar esse composto como não carcinogênico para humanos (Komulainen, 2004).

### 2.7.4 Bromofórmio

Estudos em ratos e porcos revelaram que a exposição ao bromofórmio trouxe problemas ao funcionamento dos rins e do fígado. Não foi feita ainda uma estimativa dos riscos carcinogênicos desse composto, mas testes em ratos apresentaram um aumento do número de tumores pulmonares devido à exposição ao bromofórmio (Fawell, 2000).

Estudos da IARC (1999, *apud* Komulainen, 2004) verificaram alguma evidência de genotoxicidade em células de mamíferos *in vitro* e *in vivo*. A mesma entidade considerou a evidência da carcinogenicidade do bromofórmio em animais limitada, fazendo com que esse composto fosse classificado como não carcinogênico para humanos.

## **2.8 FATORES IMPORTANTES NA FORMAÇÃO DE TRIHALOMETANOS**

A taxa de formação dos trihalometanos é influenciada por uma série de fatores, como o pH, temperatura, tempo de contato, quantidade de matéria orgânica precursora, concentração de cloro livre e presença de íons brometo e iodeto. Pode-se ter diferentes comportamentos quando os parâmetros acima sofrem algum tipo de variação.

### **2.8.1 Efeito do pH**

Com o aumento do pH, a taxa de formação dos THMs também aumenta. Isso acontece porque com o aumento do pH mudanças acontecem nos grupos ativos da superfície da molécula ou na forma da estrutura da molécula, tornando o precursor mais reativo. No estudo de Urano et al. (1983) chegou-se a um resultado de que a formação de THMs é proporcional ao logaritmo da concentração do íon hidroxila.

Borges (2003), Kim et al. (2002), El-Dib & Ali. (1995) e Garcia-Villanova et al. (1997a) em seus estudos também concluíram que a formação de trihalometanos aumenta com o aumento do valor do pH.

### **2.8.2 Efeito da temperatura**

O aumento da temperatura aumenta a taxa de formação e concentração dos THMs. Por isso existem diferenças sazonais na formação de THMs. Nas estações quentes do ano, como no verão, a produção de trihalometanos aumenta comparada com as taxas de formação no inverno. Isso foi comprovado nos estudos de Krasner et al.(1989) e Chen & Weisel (1998).

Koukouraki & Diamadopoulos. (2003) observaram que um aumento na temperatura de 20°C para 25°C resultava em um aumento de 20 a 40% na formação de trihalometanos, e que uma diminuição de 20°C para 15°C resultava em um decréscimo de 5 a 20% na formação dos trihalometanos. Garcia-Villanova et al. (1997a) encontraram uma correlação linear entre a temperatura e a formação de trihalometanos.

Borges (2003) verificou a influência da temperatura na formação de trihalometanos em amostras com concentrações conhecidas de ácidos húmicos e algas, e em ambas as amostras o aumento da temperatura aumentou a formação de trihalometanos. De Luca et al. (2003) observaram em efluentes um aumento na formação de THMs com o aumento da temperatura.

### 2.8.3 Efeito do tempo de contato

A formação dos trihalometanos não é instantânea, demorando certo tempo para acontecer. Sabe-se que quanto maior o tempo de contato mais é favorecida a formação dos THMs. Enquanto persistir um residual de cloro, esses compostos continuarão a ser formados (Castro, 1998).

Urano et al. (1983) em seu estudo chegaram à conclusão que a formação de trihalometanos aumenta rapidamente nas primeiras horas, para depois crescer vagarosamente nas demais horas. Nos estudos de Kim et al. (2002) e El-Dib & Ali. (1995) a concentração de THMs aumentou com o tempo em diferentes valores de pH. Em testes em efluentes clorados De Luca (2003) também observou um aumento na concentração total de THMs com o aumento do tempo reacional.

Borges (2003) em amostras com a presença de ácidos húmicos e algas concluiu que o tempo de contato exerce influência significativa na formação dos THMs.

### 2.8.4 Efeito do precursor orgânico

A matéria orgânica natural é o principal precursor, e a formação dos trihalometanos é diretamente proporcional à concentração de matéria orgânica presente. Essa matéria orgânica pode ser dividida em dois grupos principais quanto à formação de THMs: a matéria orgânica húmica (hidrofóbica) e não-húmica (hidrofílica). Existem diferentes meios de se caracterizar a matéria orgânica da amostra, através de testes como COT, UV e SUVA, por exemplo.

A principal fração precursora dos THMs são os ácidos húmicos, que são os compostos que propiciam os sítios de reação para o cloro formar os trihalometanos. Borges (2003) observou que a presença de ácidos húmicos na amostra possui maior influência na formação desses compostos do que a dosagem de cloro, e um aumento em sua concentração provoca um aumento “extraordinário” na formação de trihalometanos. Os ácidos húmicos reagem mais ativamente com o cloro, produzindo mais clorofórmio por unidade de carbono orgânico total (COT) e por unidade de cloro consumida em comparação com os ácidos fúlvicos (Pereira, 1989). Chang et al. (2001b) comprovaram que as substâncias hidrofóbicas formam mais THMs se comparadas às hidrofílicas.

Para alguns autores, como Imai et al. (2003), a matéria orgânica hidrofílica possui um potencial de formação de THMs comparável à matéria orgânica hidrofóbica.

Urano et al. (1983) concluíram que a concentração de THMs aumentou linearmente com a concentração de carbono orgânico total da amostra, que serviu para medir o teor de

matéria orgânica presente na água. Abdullah et al (2003) chegaram à conclusão que existe uma correlação entre a formação de THMs e o carbono orgânico total da amostra.

Outra maneira de se medir o tipo de precursor na matéria orgânica de uma amostra é através da absorvância aos raios ultravioleta na faixa de 254 nm (UV). Conforme Krasner et al. (1996) altos valores de absorvância UV indicam uma quantidade maior de ácidos húmicos na amostra, que são os principais precursores dos trihalometanos. De Luca et al. (2003) concluíram que a formação de trihalometanos aumenta com o aumento do teor de carbono orgânico total e com a presença de ligações duplas da matéria orgânica dissolvida (UV). Gallard & von Gunten (2001) encontraram uma relação positiva entre a formação de THMs e o valor de UV.

A absorvância específica (SUVA) também pode servir como base para a caracterização da matéria orgânica. Quanto maior o seu valor maior o teor de matéria orgânica húmica na amostra, o que leva a um maior potencial de formação de THMs (Krasner et al., 1996; Chang et al, 2001b).

Em estudos de águas naturais de lagos e rios do interior de São Paulo Borges (2003) encontrou uma correlação entre os valores de COT e UV. Mas quanto à formação de THMs foi encontrada correlação somente com a absorvância UV, e não com o teor de COT dessas águas.

Autores como Carlson e Hardy (1998) e Gallard & von Gunten (2002) se referem que os precursores orgânicos dos THMs podem ser caracterizados em precursores de rápida reação, onde a matéria orgânica reage rapidamente para formar THMs; e precursores de lenta reação, onde a matéria orgânica reage lentamente para a formação de THMs. Os primeiros se caracterizam por formar os THMs nos primeiros minutos de reação, enquanto que os precursores lentos formam THMs depois de longos tempos de reação.

Gallard & von Gunten (2002) estudaram os precursores lentos e rápidos de THMs, chegando à conclusão que substâncias como o resorcinol (meta-dihidroxibenzeno) podem explicar a formação inicial de THMs nas águas naturais. Já os fenóis estão mais relacionados com a formação lenta de THMs, onde depois de uma demanda inicial correspondente à cloração do anel aromático o fenol e os sítios reativos lentos de matéria orgânica produzem similares moles de THM por mol de cloro consumido, em uma reação de segunda ordem. Os autores ainda verificaram que em suas amostras cerca de 30% dos precursores orgânicos eram de reação rápida, e 70% de reação lenta.

### **2.8.5 Efeito da concentração de cloro**

Segundo Kavanaugh et al. (1980) *apud* Urano et al. (1983) a formação de trihalometanos é proporcional à terceira ordem da concentração de cloro livre residual. Urano et al. (1983) verificaram que a formação de THMs tem relação com o cloro residual livre, mas que para diferentes doses iniciais de cloro as taxas de formação dos trihalometanos para uma mesma concentração de cloro residual são diferentes. Isso significa que a formação de THMs é dependente da concentração inicial de cloro, através de substâncias intermediárias aos THMs que se formam rápido e dependem dessa concentração inicial.

Borges (2003) verificou em seus estudos em amostras de água com concentrações conhecidas de algas e ácidos húmicos que a dosagem de cloro é um fator limitante na formação de trihalometanos, onde o aumento da relação cloro/COT ou cloro/clorofila *a* provoca um aumento no potencial de formação dos THMs.

De Luca et al. (2003) chegaram à conclusão que a dosagem de cloro tem relação com a formação de THMs, e quanto maior essa dosagem maior a formação desses subprodutos. À mesma conclusão chegaram Abdullah et al. (2003), Koukouraki & Diamadopoulos (2003) e El-Dib & Ali. (1995), mas os últimos autores relatam que a formação de THMs não é proporcional à dose de cloro aplicada.

### **2.8.6 Efeito da presença de íons brometo e iodeto**

O aumento da concentração de íons brometo e iodeto na água levam a uma maior formação de trihalometanos bromados, devido à rápida oxidação pelo cloro livre do brometo e iodeto presentes nas águas (Castro, 1998).

Chang et al. (2001a) estudaram o efeito da concentração do íon brometo na formação de THMs, e concluíram que a concentração total de trihalometanos aumenta com o incremento da concentração de brometo; também foi notado um leve decréscimo na concentração total de THMs em altas concentrações de brometo e baixa dosagem de cloro. Em relação aos quatro compostos, com o aumento da concentração de brometo as concentrações de clorofórmio e diclorobromometano diminuíram; a concentração de dibromoclorometano aumentou inicialmente e depois diminuiu, com um pico na concentração entre 0,3 e 0,5 mg/L de brometo; e a concentração de bromofórmio aumentou continuamente.

Borges (2003) também verificou o aumento da formação de trihalometanos com o aumento da concentração do íon brometo, sendo que eram formados mais THMs bromados mesmo na presença de amônia. De Luca et al. (2003) em experimentos de desinfecção de



efluentes concluíram que a formação de THMs aumenta com a presença de bromatos no efluente.

### 2.8.7 Efeito da presença de amônia

A presença da amônia na água reduz a formação de trihalometanos, pois no momento da cloração o cloro reage preferencialmente com a amônia formando as cloroaminas. Como as cloroaminas têm uma reatividade menor com a matéria orgânica presente na água, a formação de trihalometanos é reduzida (Wolfe et al., 1984 *apud* Duong et al., 2003).

Borges (2003) testou o efeito da presença do íon amônio na formação de trihalometanos a partir da cloração de uma água Milli Q<sup>®</sup> com concentração de ácidos húmicos de 10 mg.L<sup>-1</sup> e concentração de cloro de 7,6 mg.L<sup>-1</sup>. Variando a concentração de 0 a 3 mg.L<sup>-1</sup> ele observou que quando a amônia não está presente na amostra a formação de trihalometanos totais foi de 120 µg.L<sup>-1</sup>, enquanto que uma concentração de aproximadamente 0,2 mg.L<sup>-1</sup> reduziu a formação de THMs para valores próximos a 10 µg.L<sup>-1</sup>.

O efeito da amônia na formação de THMs também foi observado por de Luca et al. (2003) e Duong et al. (2003).

### 2.8.8 Efeito da presença de algas

As algas presentes na água possuem características de precursores de trihalometanos. Borges (2003) em seus estudos com águas com presença de algas *Microsystes panniformis* verificou que existem correlações entre as medidas de clorofila *a*, TOC e absorção UV-665 nm, que servem como indicadores de algas, e a formação de trihalometanos. Ele também observou que a formação de THMs é proporcional à relação cloro/COT e cloro/clorofila *a*, bem como não foram formados THMs como o dibromoclorometano e o bromofórmio.

Em outro estudo, Borges (2003) comparou amostras com certa quantidade de ácidos húmicos com outras amostras contendo respectivamente algas *Microsystes panniformis* e *Monorahpidium* sp. Os resultados encontrados indicaram que a amostra com ácidos húmicos, mesmo com um valor de COT menor do que os das amostras com suspensões algais formaram maiores quantidades de THMs do que a das algas. As amostras com as algas clorofíceas ou cianofíceas formaram THM, ainda que em menores quantidades. Com isso foi possível concluir que as amostras com suspensões algais formam THMs, mas em menor quantidade do que os ácidos húmicos. Também pôde ser observado que o valor de COT não é muito bom para comparar diferentes mananciais.

No mesmo experimento verificou-se que o cloro consumido na amostra com ácidos húmicos foi menor para a geração de THMs. Provavelmente nas amostras com algas o cloro consumido foi utilizado para oxidar as mesmas ou os compostos orgânicos excretados por elas.

Borges (2003) também analisou a formação de THMs nas amostras com algas antes e depois de serem filtradas em filtros de fibra de vidro tipo GF/C, com o objetivo de verificar se os produtos extracelulares das algas podiam formar THMs. Os resultados mostraram que a formação de THMs nas amostras não filtrada gerou mais THMs que as amostras filtradas, que também produziram THMs. Assim ficou evidenciado que tanto as algas em suspensão como seus produtos extracelulares atuam como precursores de trihalometanos, sendo que as algas em suspensão apresentam maiores riscos de geração desses subprodutos.

### **2.8.9 Modelos de subprodutos da desinfecção**

Os modelos de SPD têm sido desenvolvidos para diferentes finalidades. Em alguns casos, a modelagem é dirigida à identificação da significância de diversos parâmetros da qualidade da água e operacionais que controlam a formação de SPD ou à investigação da cinética de sua formação. Em outros casos, eles são desenvolvidos com propostas preditivas como uma alternativa ao monitoramento em campo. Eles são utilizados para substituir a atual técnica de cromatografia gasosa, que é uma análise cara e que demanda certo tempo (Sadiq & Rodriguez, 2004).

A modelagem preditiva de SPD consiste em obter relações empíricas e mecanicistas de parâmetros operacionais e de qualidade da água com os níveis predominantes de THMs em vários estágios depois do tratamento da água. Os modelos das últimas décadas tentam principalmente ligar as concentrações de SPD (principalmente THMs) com variáveis como COT ou COD, UV, SUVA, pH, temperatura, concentração do íon bromo ( $\text{Br}^-$ ), dose de cloro e tempo de reação do cloro residual. A clorofila *a* também é utilizada como forma de caracterizar a matéria orgânica.

Muitos pesquisadores desenvolveram modelos multivariados para relacionar a concentração de SPD com várias combinações de variáveis explanatórias. As técnicas de regressões lineares múltiplas e não-lineares são as mais utilizadas no desenvolvimento de modelos de previsão de SPD. Esses modelos são baseados em dados de campo e de laboratório, sendo que os últimos são considerados os mais confiáveis para o desenvolvimento de modelos empíricos devido às condições controladas dos experimentos. Seu único problema é que os efeitos do sistema de distribuição na concentração residual do desinfetante e na

formação de SPD não são considerados. Geralmente em modelos baseados em experimentos de laboratório são desenvolvidos com grande número de dados (Sadiq & Rodriguez, 2004).

Vários autores, como Espigares et al. (2003) e Golfinopoulos & Arhonditsis (2002), tentaram criar modelos estatísticos de regressão linear considerando as variáveis da água bruta comumente monitoradas. Esses modelos levam em conta vários fatores combinados, que possam ter influência na formação dos THMs. Com isso esses autores esperam que esses modelos sirvam como um método acessível de detecção e controle de THMs.

Espigares et al. (2003), estudaram a formação de THMs na água utilizada para tratamento na cidade de Granada, Espanha. Essa água era de boa qualidade, pois possuía valores muito baixos de DQO e coliformes fecais, e sofria tanto pré como pós-cloração. Eles identificaram que variáveis como cloro livre, cloro combinado, alcalinidade, nitrato, cálcio, e dureza se correlacionavam linearmente com a formação de trihalometanos. Outras variáveis, como pH, clorofila *a* e coliformes fecais, não apresentaram correlação estatística com a formação de trihalometanos.

Os autores então criaram modelos lineares de regressão múltipla, utilizando as variáveis que se mostraram significantes na regressão simples ou que aumentaram a significância estatística ou o  $R^2$  da regressão. Foi verificado que em geral a regressão linear múltipla tinha como variáveis o cloro residual combinado, substâncias inorgânicas nitrogenadas (nitrito, nitrato e amônia) e DQO. As combinações que melhor explicaram a formação de THMs foram: cloro combinado/nitrito/nitrato, nitrito/nitrato/amônia e nitrito/nitrato/amônia/DQO.

Golfinopoulos & Arhonditsis (2002), ao criarem modelos estatísticos de regressão múltipla, verificaram que a temperatura, a dose de cloro e o pH influenciavam positivamente a formação de THMs. Também foi possível observar a relação quadrática entre o íon brometo e a formação de THMs. Por último os autores verificaram que no verão e outono eram formadas maiores quantidades de THMs se comparadas à primavera e inverno, resultado de processos no ecossistema.

Classicamente os modelos são utilizados para identificar a relativa significância da qualidade da água (matéria orgânica, nutrientes, etc.) e variáveis operacionais (dose de desinfetante, temperatura da água, tempo de contato, etc.) responsáveis pela formação dos SPD. Outros benefícios potenciais do desenvolvimento de modelos preditivos de SPD na água potável são:

- Para tomadas de decisões, no controle operacional durante o processo de tratamento (ajuste de pH ou dose de desinfetante, tempo de contato).
- Para estudos epidemiológicos (avaliação de exposição) e avaliação de riscos à saúde. Eles podem ser úteis para estimar a exposição humana aos SPD através da água potável por gerar dados para esse fim em diferentes locais.
- Utilizados por agências regulatórias para estimar a necessidade de melhorias na infraestrutura, melhorias essas que reduziriam a formação de SPD, mas que gerariam maiores custos.

Sadiq & Rodriguez (2004) fazem uma crítica quanto à performance dos modelos. Geralmente os modelos são avaliados somente por critérios estatísticos clássicos (coeficiente de determinação, coeficiente de correlação, erros médios absolutos entre valores medidos e previstos, etc.). Os autores desses modelos geralmente contam com esses critérios para o julgamento de seus modelos, sem especificar condições específicas (condições limites para os preditores) ou circunstâncias a que esses modelos possam ser aplicados. Soma-se a isso o fato de que a maioria dos modelos é avaliada com os mesmos dados que foram utilizados para a sua calibração, e não consideram base de dados externos para a validação do modelo. Isto não permite que esses modelos possam ser generalizados.

## **2.9 QUALIDADE DA ÁGUA E SUAS VARIÁVEIS**

A definição de qualidade da água não é simples de ser feita, em virtude da complexidade dos fatores que determinam sua qualidade e a grande escolha de variáveis usadas para descrever o estado dos corpos d'água em termos qualitativos.

Chapman (1992) engloba o termo qualidade do ambiente aquático em três definições:

- Conjunto de concentrações, especificações e divisões de substâncias orgânicas e inorgânicas;
- Composição e estado da biota aquática no corpo d'água;
- Descrição de variações temporais e espaciais devido a fatores internos e externos do corpo d'água.

Já para o termo poluição do ambiente aquático, a mesma autora define que a poluição é a introdução pelo homem, direta ou indiretamente, de substâncias ou energia que resultam em efeitos deletérios como danos aos seres vivos, prejuízos à saúde humana, obstáculos às atividades aquáticas incluindo a pesca e danos à qualidade da água com respeito ao seu uso em atividades agrícolas, industriais e econômicas.

A qualidade da água está relacionada com as características das águas naturais que não sofreram impactos antropogênicos. A poluição dessas águas ocorre em duas fases de degradação. A primeira fase mostra uma alteração na qualidade da água devido ao impacto humano, mas sem danos à biota ou restrição ao uso da água. Já a segunda fase consiste em alguma degradação da qualidade da água e possível restrição dos usos específicos da água, porque parâmetros de qualidade da água podem ser excedidos. Uma vez que concentrações aceitáveis de variáveis selecionadas em relação ao uso da água são excedidas, ou o habitat aquático e a biota forem claramente modificados, a qualidade da água é usualmente definida como poluída (Chapman, 1992).

A descrição da qualidade do ambiente aquático pode ser feita de diversas formas. Ela pode ser feita através de medições quantitativas, como determinações físico-químicas, testes biológicos ou bioquímicos e através de descrições semiquantitativas e qualitativas, como índices bióticos, aspectos visuais, inventário de espécies, odor, entre outros. Estas determinações são feitas em campo e em laboratório e produzem vários tipos de dados que devem ser interpretados (Chapman, 1992).

A seleção de variáveis para a verificação da qualidade da água depende principalmente dos objetivos do programa. Algumas variáveis são muito utilizadas para a caracterização da qualidade e da poluição das águas, estando relacionadas diretamente com o estado trófico do rio. Outras não possuem tal relação direta, mas podem ser utilizadas como uma medida indireta para a verificação do estado trófico do rio, devido à sua facilidade de medição.

### **2.9.1 Vazão**

A vazão representa o volume escoado em um dado período de tempo. Geralmente para rios é expressa como  $m^3.s^{-1}$ . Em rios pode ser calculada como o produto da velocidade média pela área, mas é afetada pela profundidade da água, alinhamento do canal, gradiente e rugosidade do leito do rio (Bartram and Ballance, 1996).

A quantidade total de matéria suspensa ou dissolvida em um corpo d'água depende da vazão, sendo o produto da concentração e da vazão. Normalmente substâncias naturais provenientes da erosão (material suspenso) aumentam sua concentração exponencialmente com o aumento da vazão. Já substâncias introduzidas artificialmente em um corpo d'água, como a matéria orgânica, tendem a sofrer um processo de diluição, diminuindo sua concentração com o aumento da vazão (Chapman, 1992).

## 2.9.2 Turbidez

A turbidez está relacionada com o tipo e a concentração de matéria suspensa e coloidal, resultando da dispersão e absorção da luz incidente pelas partículas. Segundo Bartram and Ballance (1996) essas substâncias contêm partículas de lama incluindo uma complexa mistura de substâncias sólidas orgânicas e minerais, colóides orgânicos coagulantes de hidróxidos de ferro e alumínio, microorganismos, fitoplâncton e zooplâncton, entre outros.

A turbidez pode variar sazonalmente de acordo com a atividade biológica na coluna d'água e com o escoamento superficial que carrega partículas de solo. Chuvas fortes também provocam grandes variações na turbidez (Chapman, 1992).

De acordo com a mesma autora a turbidez é medida em NTU, com valores normais variando entre 1 e 1000 NTUs. Os níveis de turbidez podem ser majorados pela presença de matéria orgânica poluidora, outros efluentes ou pelo escoamento de águas com grandes quantidades de matéria suspensa.

Conforme Branco (1986) além da turbidez dificultar a penetração de luz solar ela pode prejudicar os organismos pedônicos ou bentônicos, devido ao soterramento dos mesmos quando o material em suspensão sedimenta.

A desinfecção da água, principalmente a inativação de vírus, é tanto mais eficaz quanto menor é a turbidez da água.

## 2.9.3 Temperatura

A temperatura da água é uma das mais importantes características que determina, em uma quantidade considerável, as tendências de mudanças na sua qualidade. Conforme Chapman (1992) os corpos d'água sofrem variações de temperatura com as variações climáticas. Essas variações podem ser sazonais, e em alguns corpos d'água essa variação pode ser diária. A temperatura é influenciada pela latitude, altitude, estação, hora do dia, circulação de ar, vazão e profundidade.

A temperatura afeta os processos físicos, químicos e biológicos nos rios e a concentração de várias variáveis. O aumento da temperatura acarreta o aumento das taxas das reações químicas, bem como aumenta a evaporação e a volatilização de substâncias na água. O aumento da temperatura também diminui a solubilidade de gases na água, como o O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> e outros (Chapman, 1992). Para o grupo de estudos do IHD-WHO (1978) quando são discutidos parâmetros como sedimentação, mobilização de substâncias não-dissolvidas, solução de gases e sua perda da água para a atmosfera, processos químicos e bioquímicos de

auto-purificação e formação de poluentes secundários, é necessário saber a temperatura da água, do ar e em alguns casos dos depósitos de fundo.

A taxa metabólica dos organismos aquáticos também está relacionada com a temperatura, onde em águas quentes as taxas de respiração aumentam, levando a um maior consumo de oxigênio e maior decomposição de matéria orgânica. As taxas de crescimento também aumentam, levando ao aumento da turbidez da água, crescimento de macrófitas e algas, em condições favoráveis de nutrientes (Chapman, 1992).

Segundo Branco (1986), os seres habitantes de uma massa d'água podem ser diversamente afetados pelo que se poderia chamar de poluição térmica, causada pelo lançamento, num manancial, de despejos muito aquecidos. Os efeitos podem ser diretos, pela coagulação das proteínas que constituem a matéria viva, ou indiretos, seja através de um aumento da capacidade tóxica de certas substâncias que se encontram dissolvidas na água, como a rotenona, etc., ou por propiciar a proliferação de organismos concorrentes (parasitas), seja pela diminuição que a temperatura provoca na capacidade da água dissolver e reter oxigênio, ao mesmo tempo em que aumenta a atividade fisiológica dos organismos aquáticos, condicionando asfixia nos mesmos. Os peixes são muito sensíveis a variações bruscas de temperatura.

De acordo com Chapman (1992), normalmente as águas superficiais apresentam uma temperatura entre 0°C e 30°C. Essas temperaturas variam sazonalmente, com as menores temperaturas ocorrendo no inverno e as maiores no verão.

#### **2.9.4 Condutividade**

A condutividade é a medida da capacidade da água de conduzir uma corrente elétrica. Ela é sensível a variações nos sólidos dissolvidos, a maioria sais minerais. O grau em que esses sais se dissociam em íons, a quantidade de carga elétrica em cada íon, a mobilidade do íon e a temperatura da solução possuem influência sobre a condutividade (Chapman, 1992).

A condutividade é expressa como microsiemens por centímetro ( $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ ), e nas águas naturais seu valor varia entre 10 e 1000  $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ . Em águas poluídas, especialmente que recebem o escoamento de áreas rurais, o valor da condutividade pode vir a exceder os 1000  $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$  (Chapman, 1992).

A condutividade é um grande indicador da quantidade total de substâncias dissolvidas nas águas. Neste caso a medição da condutividade elétrica pode ser utilizada para estabelecer uma zona poluída, como nas proximidades do descarte de um efluente, como também a zona

de influência desse descarte, as condições de mistura, a descoberta de ação de jato da corrente, etc. (IHD-WHO, 1978).

### **2.9.5 Salinidade**

Segundo o Standard Methods (1995) a salinidade é uma importante propriedade de águas naturais e industriais. Ela foi originalmente concebida como uma medida da massa de sais dissolvidos em uma dada massa de solução. Geralmente na sua determinação se usam métodos indiretos envolvendo a medida de uma propriedade física como a condutividade ou densidade. A partir de uma relação empírica, determinada de uma solução padrão é que se obtém a salinidade.

### **2.9.6 pH**

O pH é uma variável importante para a qualidade da água, pois influencia muitos processos biológicos e químicos em um corpo d'água e todos os processos relacionados com o fornecimento e o tratamento da água.

O pH é a medida do balanço de ácidos e bases de uma solução e é definido como o logaritmo negativo na base dez do íon hidrogênio. A escala de pH varia de 0 a 14, onde  $\text{pH} < 7$  indica águas ácidas,  $\text{pH} > 7$  indica águas básicas e  $\text{pH} = 7$  indica águas neutras. Águas com pH baixo são corrosivas e agressivas, enquanto que o pH alto possibilita a formação de incrustações. Já nos corpos d'água pHs elevados podem estar associados à proliferação de algas. Segundo Branco (1986), variações muito grandes no pH do meio podem afetar a fauna e a flora de uma massa d'água. Os peixes podem agüentar variações de pH entre os valores 5 e 9.

Na águas naturais o pH é um importante índice de acidez ou alcalinidade e é o valor resultante da interação ácido/base de um grande número de componentes minerais e orgânicos presentes na água. Em águas não poluídas o pH é principalmente controlado pelo balanço de dióxido de carbono e íons carbonato e bicarbonato. Essa correlação depende da intensidade do processo de fotossíntese e a oxidação bioquímica de substâncias orgânicas, bem como nas conversões químicas de algumas substâncias minerais (oxidação do íon ferroso, amônia, oxidação e redução de minerais que possuem enxofre, etc.). O valor do pH é alterado pela quantidade de ácidos húmicos e fúlvicos, alguns compostos hidrolizantes e vários compostos ácidos e alcalinos que podem penetrar o corpo d'água em despejos industriais (IHD-WHO, 1978). Chapman (1992) informa que o balanço natural ácido-base de um corpo d'água pode ser afetado por efluentes industriais e deposição atmosférica de substâncias formadoras de



ácidos. Variações no pH também podem ser causadas pela fotossíntese e ciclos de respiração das algas em águas eutrofizadas .

O pH serve para a caracterização de águas de abastecimento brutas e tratadas, águas residuárias brutas e controle e operação de estações de tratamento de águas e esgotos. Na maioria das águas naturais o pH varia entre 6 e 8,5, embora menores valores possam ocorrer em águas com grande concentração de matéria orgânica, e valores superiores podem ocorrer em águas eutrofizadas (Chapman, 1992).

Com o aumento da biomassa algal aumenta-se a fotossíntese, o que acaba por aumentar o pH da água. O pH acaba por alterar a dissociação do cloro, a taxa da reação e a estrutura química dos precursores, favorecendo uma maior formação de THMs. Além disso, o aumento do pH dificulta a remoção de precursores através da coagulação (Palmstrom et al, 1992).

### **2.9.7 Potencial Redox**

O potencial redox (Eh) caracteriza o estado de oxidação-redução de águas naturais. Íons do mesmo elemento com diferentes estados de oxidação formam o sistema redox, que é caracterizado por certo valor. Os compostos orgânicos podem também formar sistemas redox. A co-existência de certo número desses sistemas leva a um equilíbrio que determina o estado redox da água. O oxigênio, o ferro e o enxofre, bem como alguns sistemas orgânicos são os que mais influenciam a determinação do Eh (Chapman, 1992).

Geralmente valores do potencial redox positivos indicam ambiente oxidativo (grande quantidade de oxigênio dissolvido por exemplo), enquanto que valores negativos evidenciam um ambiente com características redutoras (presença de grandes quantidades de ácido sulfídrico, por exemplo). Chapman (1992) considera que nas águas naturais o valor do potencial redox pode variar de - 500 mV a + 700 mV.

### **2.9.8 Oxigênio Dissolvido**

O oxigênio dissolvido (OD) é muito importante para indicar se as condições de um ambiente são aeróbias, mantendo assim a vida dos organismos aeróbios. Uma adequada concentração de oxigênio dissolvido é essencial para manter os processos de autodepuração em águas naturais. Esse é o principal parâmetro de caracterização dos efeitos da poluição das águas por matéria orgânica.

A quantidade de oxigênio dissolvido das águas naturais varia com a temperatura, salinidade, turbulência, a atividade fotossintética de algas e plantas, e com a pressão

atmosférica. A solubilidade do oxigênio decresce com o aumento da temperatura e da salinidade. Para águas não poluídas, o valor de oxigênio dissolvido é geralmente um valor um pouco inferior a 10 mg. L<sup>-1</sup> (Chapman, 1992).

As variações no OD podem ocorrer sazonalmente ou até mesmo em um período de 24 horas, em relação à temperatura e à atividade biológica. Para o grupo de pesquisadores da IHD-WHO (1978) desvios na concentração de oxigênio em relação ao equilíbrio podem ser causados por:

- Mudanças na pressão barométrica, temperatura da água, ou a aeração da água em estruturas hidráulicas;
- Processos físico-químicos, como a utilização do oxigênio para a oxidação química de substâncias ou a absorção de oxigênio durante a corrosão de metais; e
- Processos bioquímicos, como a oxidação bioquímica de substâncias orgânicas, a respiração de organismos aquáticos ou a produção de oxigênio durante o processo de fotossíntese.

Chapman (1992) considera que a determinação da concentração de OD é fundamental para o controle da qualidade da água, já que o oxigênio geralmente está envolvido ou influencia todos os processos químicos e biológicos em um corpo d'água. A medida de OD pode ser utilizada para medir o grau de poluição por matéria orgânica, a destruição de substâncias orgânicas ou o nível de autopurificação da água.

### **2.9.9 Sólidos**

De acordo com Chapman (1992), o termo sólidos é utilizado para a maioria dos compostos que estão presentes nas águas naturais e permanecem em estado sólido após a evaporação. Os sólidos totais suspensos (SST) e os sólidos dissolvidos totais (SDT) correspondem aos resíduos não-filtrados e filtrados, respectivamente. Sólidos fixos e sólidos voláteis correspondem aos sólidos restantes ao aquecimento em estufa, e aos que se perderam após o aquecimento, respectivamente.

### **2.9.10 Clorofila *a***

O pigmento verde clorofila está presente na maioria dos organismos fotossintéticos e fornece uma medida indireta da biomassa algal e uma indicação do estado trófico de um corpo d'água. A clorofila existe em três formas: clorofila *a*, *b* e *c*, sendo que a clorofila *a* é a mais medida geralmente. Este pigmento auxilia a assimilação de nutrientes em biomassa com o uso

da luz solar. A sua concentração está associada com a quantidade de carbono celular. (Bartram and Ballance, 1996).

Em águas com baixo aporte de sedimentos ou com pouca re-suspensão, a clorofila pode dar uma indicação aproximada da quantidade de material suspenso na coluna d'água. O crescimento de algas planctônicas num corpo d'água é ligado à presença de nutrientes (principalmente nitratos e fosfatos), temperatura e luminosidade. Águas com níveis baixos de nutrientes apresentam pequenos níveis de clorofila *a* ( $< 2,5 \mu\text{g.L}^{-1}$ ) enquanto que águas com grandes quantidades de nutrientes apresentam altos níveis de clorofila *a* ( $5\text{--}140 \mu\text{g.L}^{-1}$ ) (Chapman, 1992).

### **2.9.11 Fitoplâncton**

O fitoplâncton é constituído pelas algas que habitam os ambientes aquáticos. Wetzel (1983) considera que o fitoplâncton consiste de diversos grupos taxonômicos de algas que possuem necessidades fisiológicas diferentes e variam em resposta a parâmetros físicos e químicos como luz, temperatura e nutrientes. Essas algas, apesar da diversidade taxonômica e fisiológica, coexistem no mesmo volume de água. Mas devido às condições químicas, físicas e biológicas existem diversos gêneros dominantes espacialmente e sazonalmente.

Moss (1998) afirma que o fitoplâncton é composto de muitas espécies, a maioria cianobactérias procarióticas (Cyanophycota e Prochlorophycota) e algas eucarióticas. Entre as algas eucarióticas se destacam os grupos Cryptophyceae (criptófitas), Dinophyceae (dinoflagelados), Chlorophycota (algas verdes), Euglenophycota (euglenóides), Bacillariophyceae (diatomáceas) e Chrysophyceae e Haptophyceae (algas verde-amarelas ou amarelo-douradas).

A variação das comunidades fitoplancônicas é afetada por fatores como radiação solar, temperatura, nutrientes dissolvidos, predação por organismos herbívoros, parasitismo e competição. Para Esteves (1998) os principais fatores são a temperatura e a radiação solar em lagos de regiões temperadas e a disponibilidade de nutrientes nas regiões tropicais.

Wetzel (1983) considera que os efeitos da luz e da temperatura na fotossíntese das algas são inseparáveis devido às relações entre o metabolismo e saturação da luz. Comumente a intensidade de luz requerida para saturar a fotossíntese algal (melhores condições de luminosidade) aumenta com a temperatura. Assim, para maiores temperaturas a taxa de fotossíntese das algas aumenta, que significa maior produção primária dessas algas. Conforme o mesmo autor, para uma maior luminosidade a produção fotossintética das algas também aumenta.

O fitoplâncton necessita de aproximadamente 20 elementos para seu crescimento, mas só C, N e P são limitantes do crescimento (Moss, 1998). O aumento da concentração de nutrientes, principalmente do fosfato, nitrato, amônio e silicato aumenta a produtividade primária do fitoplâncton. Muitas vezes essa concentração pode ser o fator limitante do crescimento das algas nos rios (Esteves, 1998).

Em regiões temperadas é possível visualizar uma variação sazonal da comunidade fitoplanctônica. No inverno é onde existe a menor quantidade de fitoplâncton, com predomínio das algas flageladas. Na primavera existe um aumento da atividade e da biomassa de algas, chegando a um valor máximo, onde as diatomáceas predominam. Existe também um desenvolvimento das algas verdes no período de primavera e início de verão. No verão a população fitoplanctônica varia de acordo com o estado trófico do rio, com o predomínio de diatomáceas em rios com menos produção ou o desenvolvimento de algas cianofíceas fixadoras de nitrogênio em ambientes eutróficos (Wetzel, 1983).

Hutchinson (1967, *apud* Moss, 1998) apresenta algumas associações gerais de comunidades fitoplanctônicas em águas de alta e baixa fertilidade em lagos, como as quais:

***Ambientes Oligotróficos:***

- Dominados por uma grande variedade de desmídeos (*Staurodesmus*) e algumas espécies *Staurastrum* (pequenas unicélulas), com algumas algas verdes coloniais (*Sphaerocystis*) e de parede-fina (“thin-walled”) (*Rhizosolenia*), ou pequenas diatomáceas (*Tabellaria*). Geralmente em águas levemente ácidas, com pouca alcalinidade e cálcio.
- Dominados por pequenas diatomáceas (*Cyclotella*, *Tabellaria*) e algumas diatomáceas filamentosas (*Melosira* spp.) em águas neutras ou levemente alcalinas. Algas da classe Chrysophyceae podem ser as principais componentes, talvez junto com pequenos flagelados e cianobactérias tipo cocos.

***Ambientes Mesotróficos:***

- Dominados por dinoflagelados (*Peridinium*, *Ceratium*) e diatomáceas (*Cyclotella*, *Stephanodiscus*, *Asterionella formosa*), com desmídeos exceto dos gêneros *Staurastrum*, *Closterium* e *Cosmarium*; outras algas verdes (*Scenedesmus*, *Pediastrum*) e talvez algumas cianobactérias filamentosas, tanto fixando N<sub>2</sub> (*Anabaena*) ou não (*Oscillatoria*).

***Ambientes Eutróficos:***

- Dominados por *Oscillatoria* com diatomáceas em lagos
- Dominados por pequenos *Chlorococcales* (algas verdes) em pequenos reservatórios

- Dominados por *Spirulina* ou *Dunaliella* em lagos salinos
- Dominados por Euglenophyta em pequenos reservatórios fortemente fertilizados com matéria orgânica.

Em rios e lagos de regiões tropicais a biomassa total e a produtividade do fitoplâncton são geralmente maiores e mais constantes do que as encontradas em lagos de regiões temperadas (Wetzel, 1983). Para Esteves (1998) a temperatura não tem efeitos significativos sobre a variação temporal do fitoplâncton. Essa variação é controlada pela disponibilidade de nutrientes e a radiação subaquática.

Geralmente se observa relação entre a biomassa de fitoplâncton e o estado trófico de rios. Por isso muitas vezes usa-se a produtividade primária do fitoplâncton para classificar o estado trófico de um rio ou um lago. Esteves (1988) *apud* Esteves (1998) tenta classificar os ecossistemas lacustres tropicais apenas quanto à produtividade primária do fitoplâncton em termos anuais. Segundo esse critério, os lagos eutrofitivos apresentam produtividade primária maior do que 500 g C.m<sup>-2</sup>.a<sup>-1</sup>; lagos mesotrofitivos de 200 a 500 g C.m<sup>-2</sup>.a<sup>-1</sup> e lagos oligotrofitivos < 200 g C.m<sup>-2</sup>.a<sup>-1</sup>.

O fitoplâncton pode servir de alimento para outros grupos de microorganismos. Existe evidência de que grandes proporções de matéria orgânica produzida pelas algas pode ser usada pelo bacterioplâncton. Também protozoários e zooplâncton se utilizam do fitoplâncton como fonte de alimento (Moss, 1998).

### 2.9.12 Nitrogênio

Segundo Chapman (1992) o nitrogênio é essencial para os organismos vivos como um importante constituinte de proteínas, incluindo material genético. Plantas e microorganismos convertem nitrogênio inorgânico a formas orgânicas. No ambiente o nitrogênio inorgânico ocorre em diferentes estados de oxidação como nitrato (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>) e nitrito (NO<sub>2</sub><sup>-</sup>), o íon amônio (NH<sub>4</sub><sup>+</sup>) e nitrogênio molecular. Ele sofre transformações biológicas e não-biológicas no ambiente como parte do ciclo do nitrogênio. Os principais processos não biológicos envolvem transformações de fase como volatilização, sorção e sedimentação. As transformações biológicas consistem de:

- a) Assimilação de formas inorgânicas (amônia e nitrato) por plantas e microorganismos para formar nitrogênio orgânico, como os aminoácidos;
- b) Redução do gás nitrogênio para amônia e nitrogênio orgânico por microorganismos;
- c) Complexas conversões heterotróficas de um organismo para outro;

- d) Oxidação da amônia para nitrito e nitrato (nitrificação);
- e) Amonificação do nitrogênio orgânico para produzir amônia durante a decomposição da matéria orgânica;
- f) Redução bacteriana do nitrato a óxido nitroso ( $N_2O$ ) e nitrogênio molecular ( $N_2$ ) em condições anóxicas (desnitrificação).

O nitrogênio assume grande importância nos ambientes aquáticos por ser um dos nutrientes essenciais para o desenvolvimento de biomassa. Por isso o nitrogênio é considerado como um dos nutrientes chave no processo de eutrofização de lagos e rios (Bartram and Ballance, 1996).

### ***Amônia***

A amônia ocorre naturalmente em corpos d'água vindo da quebra de matéria orgânica nitrogenada orgânica e inorgânica no solo e na água, excreção pela biota, redução do gás nitrogênio pelos microorganismos e pela troca de gás com a atmosfera. É também descartada nos corpos d'água por alguns processos industriais, e também é um componente dos efluentes municipais. Conforme o pH altas concentrações de amônia são tóxicas à vida aquática (Chapman, 1992).

Nas soluções aquosas a amônia não-ionizada existe em equilíbrio com o íon amônio. A amônia total é a soma dessas duas formas. A concentração de amônia não-ionizada é dependente da temperatura, pH e concentração total de amônia. Em valores de pH próximos a 6 existe a predominância do íon amônio, enquanto que a valores de pH próximos a 11 quase a totalidade está na forma de amônia livre. Perdas de amônia podem ocorrer via volatilização com o aumento do pH (Chapman, 1992).

A amônia é um útil indicador de poluição urbana. Altas concentrações podem indicar poluição orgânica de esgotos domésticos, efluentes industriais ou escoamento superficial com fertilizantes. Variações sazonais também ocorrem, como resultado da morte e decaimento de organismos aquáticos, particularmente fitoplâncton e bactérias em águas ricas em nutrientes (Chapman, 1992).

Em corpos d'água oligotróficos, caracterizados por uma grande quantidade de oxigênio dissolvido e grande valor de potencial de oxi-redução a quantidade de íons amônio é pequena (IHD-WHO, 1978).

### ***Nitrito e nitrato***

O íon nitrato ( $\text{NO}_3^-$ ) é a forma comum do nitrogênio combinado encontrado em águas naturais, sendo o produto final da oxidação bioquímica da amônia. Ele pode ser bioquimicamente reduzido a nitrito ( $\text{NO}_2^-$ ) por processos de desnitrificação, geralmente em condições anaeróbias. O íon nitrito é rapidamente oxidado a nitrato. Fontes naturais de nitrato incluem rochas ígneas, drenagem da terra e de restos de plantas e animais (Chapman, 1992). O nitrato é um nutriente essencial para as plantas aquáticas e flutuações sazonais podem ser causadas pelo crescimento e decaimento das plantas, onde a quantidade de nitrato pode diminuir em períodos de intensivo desenvolvimento do fitoplâncton nos corpos d'água (IHD-WHO, 1978).

Águas residuárias domésticas e industriais podem elevar as concentrações naturais de nitrato na água. Concentrações acima de  $5 \text{ mg.L}^{-1}$  de  $\text{NO}_3 - \text{N}$  indicam poluição humana ou animal, ou ainda de escoamento com fertilizantes. (Chapman, 1992).

O nitrito nas águas naturais é resultado da oxidação bioquímica da amônia ou a redução de nitratos. Em águas superficiais com volume suficiente de oxigênio, a grandes valores de potencial de oxi-redução os processos de oxidação bioquímica são predominantes. A redução de nitratos com a formação de nitritos é predominante em condições onde existe um déficit de oxigênio nas camadas naturais da água e depósitos de fundo. Altas concentrações de nitrito são indicativas de efluentes industriais e estão frequentemente associadas com uma insatisfatória qualidade microbiológica da água (IHD-WHO, 1978).

### ***Nitrogênio orgânico***

O nitrogênio orgânico consiste principalmente de substâncias protéicas (aminoácidos, ácidos nucléicos e urina) e os produtos de suas transformações bioquímicas (ácidos húmicos e fúlvicos). O nitrogênio orgânico é naturalmente sujeito a variações sazonais da comunidade biológica porque é principalmente formado na água por fitoplâncton e bactéria, e ciclado na cadeia alimentar. O aumento da concentração de nitrogênio orgânico pode indicar poluição de um corpo d'água (Chapman, 1992).

O nitrogênio orgânico é usualmente determinado usando o método Kjeldahl que informa a amônia total nitrogenada mais o nitrogênio orgânico total. A diferença entre o nitrogênio total e as formas inorgânicas nos dá a quantidade total de nitrogênio orgânico.

### 2.9.13 Fósforo

O fósforo é um nutriente essencial para organismos vivos e existe nos corpos d'água nas formas dissolvida e particulada. É geralmente o nutriente limitante para o crescimento algal e controla a produtividade primária de um corpo d'água. Nas águas naturais e residuárias a maior parte do fósforo ocorre como ortofosfatos e polifosfatos dissolvidos, bem como fosfatos organicamente ligados. Mudanças entre essas formas ocorrem continuamente, e o equilíbrio entre as diferentes formas depende do pH (Chapman, 1992).

Fontes naturais de fósforo são principalmente o intemperismo de rochas fosfóricas e a decomposição de matéria orgânica. Efluentes domésticos (particularmente aqueles que contêm detergentes), efluentes industriais e escoamento com fertilizantes contribuem para elevados níveis de fósforo nas águas superficiais. O fósforo associado com constituintes orgânicos e minerais dos sedimentos nos corpos d'água pode ser mobilizado pelas bactérias e liberado na coluna d'água. O fósforo raramente é encontrado em grandes concentrações nas águas naturais, pois ele é assimilado pelas plantas. Como resultado podem existir consideráveis variações sazonais na concentração de fósforo. Na maioria das águas naturais o fósforo varia de 0,005 a 0,020 mg.L<sup>-1</sup> PO<sub>4</sub> – P (Chapman, 1992).

O fósforo não apresenta riscos à saúde nas águas de abastecimento, mas é um elemento indispensável para o crescimento de algas e microorganismos responsáveis pela degradação da matéria orgânica. O crescimento elevado de algas pode resultar em um processo de eutrofização em lagos e represas. Nos estudos de Van Nieuwenhuysse e Jones (1996) em lagos temperados chegou-se a conclusão de que existe uma relação positiva entre a clorofila *a* e o fósforo total, e que essa relação aumenta com o aumento da área da bacia de contribuição. Assim pode-se estimar a abundância média de algas a partir da concentração de fósforo total em pequenas e grandes bacias.

### 2.9.14 Demanda Química de Oxigênio (DQO)

A DQO é a medida do oxigênio equivalente à matéria orgânica em uma amostra de água suscetível à oxidação por um oxidante químico forte, como o dicromato de potássio. A DQO é muito utilizada como uma medida da suscetibilidade a oxidação dos materiais orgânicos e inorgânicos presentes nos corpos d'água e em efluentes domésticos e industriais (Chapman, 1992).

A DQO é um teste não-específico, que não identifica o material oxidável ou diferencia entre o material orgânico ou inorgânico presente. Similarmente, esse teste não indica o carbono orgânico total presente porque alguns compostos orgânicos não são oxidados pelo



dicromato, enquanto que alguns compostos inorgânicos são oxidados. Mas é um método de fácil medição, que nos dá uma resposta rápida sobre a quantidade de matéria orgânica presente na amostra. (Bartram and Ballance, 1996).

Chapman (1992) informa que o valor de DQO em águas não poluídas fica na faixa de menos de  $20 \text{ mg.L}^{-1} \text{ O}_2$ , e em águas que recebem efluentes a DQO apresenta valores maiores do que  $200 \text{ mg.L}^{-1} \text{ O}_2$ .

### **2.9.15 Carbono Orgânico Total (COT)**

Medida direta do carbono orgânico de uma amostra, através da medição de carbono liberado na forma de gás carbônico. Quantifica a massa de átomos de carbono por unidade de volume. Libânio et al. (2000) relatam que o carbono orgânico na água é proveniente basicamente de substâncias húmicas oriundas da decomposição da matéria orgânica de origem predominantemente vegetal e de atividades antrópicas, como descargas de efluentes domésticos ou industriais, lixiviação de vias urbanas e solos agriculturáveis. Por isso, a matéria orgânica total na água pode ser uma indicação útil do grau de poluição, particularmente quando as concentrações podem ser comparadas a montante e a jusante das fontes de poluição. Nas águas naturais, as concentrações de COT estão geralmente na faixa de 1 a  $20 \text{ mg.L}^{-1}$ . Em águas que recebam efluentes domésticos ou industriais e em águas fortemente coloridas a concentração de COT pode atingir valores até  $1000 \text{ mg.L}^{-1}$ .

O carbono orgânico total consiste de material dissolvido e particulado, e é afetado por flutuações nos sólidos suspensos. O carbono orgânico dissolvido e particulado (COD e COP) pode ser determinado através da filtração da amostra em filtros de fibra de vidro de porosidade de aproximadamente  $0,45 \mu\text{m}$  de diâmetro do poro.

O carbono orgânico total pode ser um indicativo tanto da presença de substâncias húmicas na água como de algas. Ambos podem funcionar como precursores de trihalometanos nas águas. Para Libânio et al. (2000) o COT, principalmente na forma dissolvida, assume papel preponderante no desenvolvimento da comunidade algal no ecossistema aquático, inserindo-se na cadeia trófica de bactérias e algas como agente precipitador de nutrientes na camada bentônica para produção primária e atuando também no processo de fotossíntese, por intermédio da interferência na penetração das radiações solares no corpo d'água. Essas algas, juntamente com seus subprodutos metabólicos, assumem um papel de importância na formação de clorofórmio por unidade de COT similar aos ácidos fúlvicos e húmicos.

### 2.9.16 UV

A radiação UV é utilizada para avaliação de constituintes orgânicos de águas doces, salgadas e efluentes. O princípio dessa medida é que alguns compostos comumente encontrados nas águas naturais e residuárias, como a lignina, o tanino, substâncias húmicas e vários compostos aromáticos absorverem fortemente a radiação ultravioleta. A absorção é proporcional à concentração dessas substâncias, sendo geralmente medida no comprimento de 254 nm (Standard Methods, 1995).

Existem grandes correlações entre a absorção a raios UV e a quantidade de carbono orgânico, cor e precursores de THMs e outros subprodutos da desinfecção. A absorção UV também tem sido utilizada para monitorar efluentes industriais e para avaliar a remoção de orgânicos por coagulação, adsorção por carvão e outros processos de tratamento de águas (Standard Methods, 1995).

Pode-se caracterizar a matéria orgânica natural através da absorção específica, que é a taxa de absorção UV para a concentração de carbono orgânico. Ela é o valor da absorção UV (em  $\text{cm}^{-1}$ ) dividida pelo valor do carbono orgânico dissolvido (em  $\text{mg.L}^{-1}$ ), multiplicados por 100  $\text{cm/M}$ . Edzwald (1994, *apud* Volk et al., 2000) classifica as águas naturais de acordo com a absorção específica. Valores maiores do que 4 ou 5 indicam que o carbono orgânico dissolvido é de natureza hidrofóbica, contendo principalmente material húmico aquático de alto peso molecular que é efetivamente removido durante o processo de coagulação. Para valores inferiores a 3 a indicação é que o carbono orgânico dissolvido é hidrofílico, com baixo peso molecular e levemente afetado pela coagulação.

### 2.9.17 Cloretos

A maioria dos cloretos ocorre como cloro (Cl) em solução. Ele entra nas águas superficiais com a deposição atmosférica de aerossóis oceânicos, com o intemperismo de certas rochas sedimentares (maioria depósitos de rochas salinas), a partir de efluentes domésticos e industriais e também do escoamento superficial de regiões agrícolas. Altas concentrações de cloro podem fazer as águas não ficarem palatáveis (Chapman, 1992). Também possui efeito corrosivo em canos e estruturas metálicas e é prejudicial à maioria das árvores e plantas (Bartram and Ballance, 1996).

Em águas não poluídas as concentrações de cloretos são frequentemente menores do que  $10 \text{ mg.L}^{-1}$  e algumas vezes menores que  $2 \text{ mg.L}^{-1}$ . Altas concentrações podem ocorrer próximas a despejos de esgotos, canais de irrigação, intrusões de águas salinas, em áreas áridas e em áreas úmidas costeiras. Como o cloreto usualmente está associado ao esgoto, ele é

geralmente utilizado como uma indicação de possível contaminação fecal ou como uma medida da extensão da dispersão de descargas de esgoto nos corpos d'água (Chapman, 1992).

### **3 JUSTIFICATIVA**

Os rios urbanos sofrem cada vez mais pressão da população das áreas urbanas. A poluição dessas áreas acaba por causar vários impactos nesses ecossistemas, como a alteração do estado trófico. Se um manancial com estado trófico mais avançado é utilizado como fonte de água para tratamento os riscos à saúde humana aumentam, devido à formação de subprodutos como os THMs na cloração dessas águas.

Torna-se cada vez mais importante o estudo de relações entre as características do manancial, como seu estado trófico, e seu potencial de formação de subprodutos da desinfecção. Com o conhecimento dessas características, é possível avaliar se uma fonte de água é apta ou não para servir a população, quando receber o tratamento e desinfecção, bem como se no futuro essa mesma fonte ainda será apta, devido ao seu estado trófico. Também existe a possibilidade de se avaliar se técnicas utilizadas em estações de tratamento existentes, como a da pré-cloração, resultam em riscos reais para a população consumidora.

Nesse estudo procedimentos realizados na prática pelas companhias de saneamento no Brasil foram avaliados, como a cloração após o tratamento de água e a pré-cloração. Estes procedimentos têm em geral potencial de geração de trihalometanos no tratamento de água, o que pode gerar riscos à população em geral. Também foi possível avaliar a aptidão de mananciais urbanos não explorados para o uso como água potável, bem como se a mudança de seu estado trófico poderia elevar os riscos da água utilizada como fonte para as ETAs.

### **4 OBJETIVO**

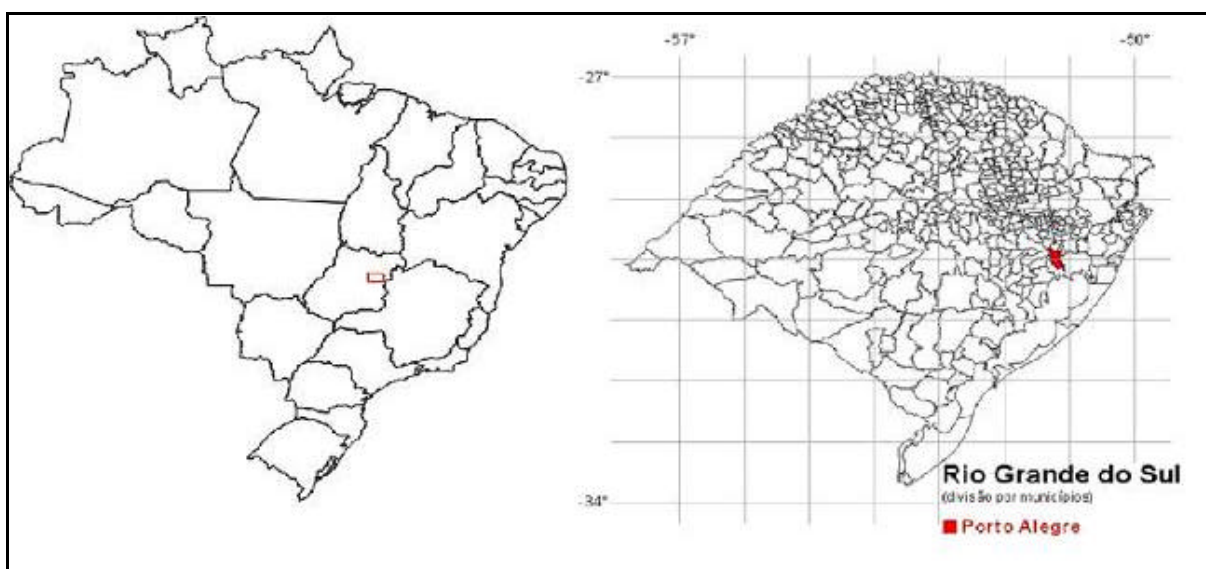
Os objetivos desse trabalho foram:

- Estabelecer uma relação entre o estado trófico de um rio em um ambiente urbano com o potencial de formação de trihalometanos durante a cloração dessa água.
- Através de uma análise estatística dos dados encontrados, buscar diferenças significativas entre pontos diversos no eixo do rio, os efeitos dos tratamentos empregados e o efeito da sazonalidade quanto à formação de trihalometanos.
- Gerar modelos, por ajuste de regressões lineares, que relacionem os parâmetros da água bruta com a quantidade de trihalometanos formada para cada ponto e tratamento, com a validação dos modelos.

## 5 MATERIAIS E MÉTODOS

### 5.1 CARACTERIZAÇÃO DA ÁREA DE ESTUDO

A água bruta utilizada no experimento era proveniente do arroio Capivara, que está localizado no município de Porto Alegre, estado do Rio Grande do Sul, Brasil. Os mapas de localização são mostrados nas figuras 5.1.1 e 5.1.2. A figura 5.1.3 mostra uma imagem da bacia, onde são mostrados os dois pontos de coleta.



**Figura 5.1.1** - Mapa do Brasil e Rio Grande do Sul

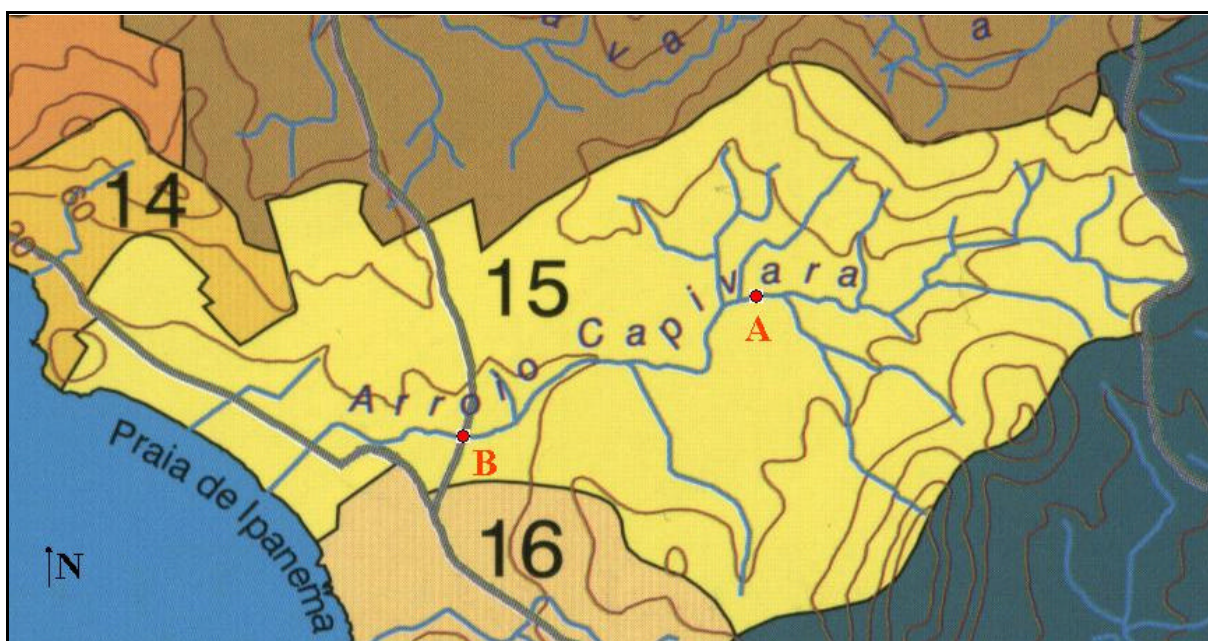
Fonte: Servidor de Mapas IBGE (2004)

O arroio Capivara está localizado na zona sul de Porto Alegre, em uma zona em processo de urbanização. A área total da bacia é de 12,48 km<sup>2</sup>, e o comprimento da calha do arroio é de 6768 m (Atlas Ambiental de Porto Alegre, 1999). As áreas próximas à nascente possuem uma ocupação menos densa, com características suburbanas, enquanto que quanto mais se aproxima da foz mais urbanizada é a bacia, com casas construídas próximas ao leito do arroio. A grande parte dessas residências não possui sistema de coleta de esgotos sanitários, despejando-os diretamente no arroio.

Bollmann (2003) em seu estudo verificou que conforme o censo de 2000 as áreas próximas à nascente (ponto A - montante) possuem densidade populacional média de 8 habitantes por hectare, enquanto que nas áreas mais próximas à foz (ponto B - jusante) essa densidade aumenta para 33 hab/ha. Também foram verificadas outras características dos pontos de amostragem, apresentadas na tabela 5.1-1.



**Figura 5.1.2** - Localização do arroio Capivara em Porto Alegre  
 Fonte: Plano diretor de drenagem urbana de Porto Alegre (2003)



**Figura 5.1.3** - Imagem da bacia do arroio Capivara, com seus dois pontos amostrais.  
 Fonte: Atlas Ambiental de Porto Alegre – 2 ed. (1999).

**Tabela 5.1-1** - Características Gerais da Bacia Hidrográfica do Arroio Capivara

VARIÁVEL	MONTANTE	JUSANTE
Latitude (°)	S 30°07'43,9''	S 30° 04'05,1''
Longitude (°)	W 51°12'13''	W 51° 10'20,9''
Altitude (m)	14,00	5,00

Fonte: Bollmann (2003)

As amostras foram coletadas em dois diferentes pontos do arroio, no período entre maio de 2004 e janeiro de 2005. No ponto A (mais a montante) as amostras eram coletadas

em uma calha Parshall que lá existe. A bacia a montante desse ponto é pouco urbanizada, com características mais rurais. A partir desse ponto o arroio começa a fluir em um trecho cada vez mais urbanizado, com presença predominante de residências, até chegar ao ponto de jusante. Nesse ponto o arroio já apresenta um trecho canalizado, onde recebe despejos de esgoto cloacal de várias casas.

## 5.2 COLETAS E ANÁLISES DA ÁGUA BRUTA

As variáveis da água bruta analisadas foram temperatura, pH, condutividade, potencial redox, oxigênio dissolvido, salinidade, vazão, nitrogênio total, amônia, fósforo total, fósforo reativo, sólidos, trihalometanos, cloro livre e combinado, turbidez, absorvância a raios UV, clorofila *a*, fitoplâncton, carbono orgânico dissolvido (COD) e demanda química de oxigênio (DQO). As metodologias utilizadas nas análises químicas e físicas são apresentadas na tabela 5.2-1, onde foi utilizado como base o livro Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater – 19 ed (1995).

**Tabela 5.2-1** - Metodologias empregadas na análise das amostras de água

Análise	Metodologia
Temperatura, pH, salinidade, condutividade, potencial redox, OD	Uso sonda Quanta em campo.
Fósforo total - mg.L <sup>-1</sup>	Digestão Ácida / Espectrofotometria / Ácido Ascórbico
P-PO <sub>4</sub> <sup>-3</sup> (Fosfato) - mg.L <sup>-1</sup>	Espectrofotometria / Ácido Ascórbico
Nitrogênio total kjeldahl (TKN) - mg.L <sup>-1</sup>	Digestão Kjeldahl/ Destilação / Titulometria
N-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> (Amônio) - mg.L <sup>-1</sup>	Destilação, MgO / Titulometria
N-NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (Nitrato) - mg.L <sup>-1</sup>	Destilação, Liga de Varda / Titulometria
N-NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> (Nitrito) - mg.L <sup>-1</sup>	Espectrofotometria / N-Naftil-etilenodiamina
Nitrogênio total - mg.L <sup>-1</sup>	Soma: N TKN + N nítrico (N-NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> + N-NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> )
Sólidos suspensos voláteis - mg.L <sup>-1</sup>	Filtração / Queima / Gravimetria
Sólidos suspensos fixos - mg.L <sup>-1</sup>	Filtração / Gravimetria
Sólidos suspensos totais - mg.L <sup>-1</sup>	Filtração / Gravimetria
Fitoplâncton	Anexo A
Clorofila <i>a</i> - µg.L <sup>-1</sup>	método 446.0 da USEPA (1997)
DQO - mg.L <sup>-1</sup>	método Merck espectrofotômetro SQ-118
Turbidez - NTU	2130 – Nepelométrico
UV e SUVA - cm <sup>-1</sup> e L.mg <sup>-1</sup> .M <sup>-1</sup>	5910
Cloro livre e combinado - mg.L <sup>-1</sup>	4500 – Titulométrico DPD
COD - mg.L <sup>-1</sup>	5310 – Combustão catalítica e infravermelho
THMs - µg.L <sup>-1</sup>	6210 D

### 5.2.1 Análises de campo

As amostras eram sempre coletadas em duplicata. Para a coleta se utilizava um balde de 12 litros onde se retirava a água do arroio. Nesse balde era inserida a sonda Quanta da marca Hydrolab, que fazia a medição de variáveis como temperatura, pH, condutividade,

potencial redox, oxigênio dissolvido e salinidade. Também era medida a vazão, através do nível da água na calha Parshall (ponto de montante) e no linígrafo do ponto de jusante. Após a obtenção desses dados a água era separada em recipientes específicos para cada análise, acondicionada em isopores e preservada em gelo até a chegada no laboratório.

### **5.2.2 Análises de nitrogênio, fósforo e sólidos**

As análises de nitrogênio total, amônia, fósforo total, fósforo reativo e sólidos foram realizadas no laboratório de solos da faculdade de Agronomia da UFRGS. O laboratório disponibilizava os frascos previamente lavados e com conservantes, quando necessário. Logo após a coleta esses frascos eram entregues nesse laboratório para análise. A preservação das amostras e a metodologia analítica foram empregadas segundo o Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater - 20th Edition-1998.

### **5.2.3 Fitoplâncton**

As amostras de fitoplâncton eram coletadas em frascos de polietileno contendo formol 4%. Chegadas no laboratório esses frascos eram acondicionados em locais escuros até a sua análise. As análises foram feitas separadamente por biólogas. A metodologia de análise e referências bibliográficas se encontram no anexo A.

As amostras foram depositadas no Herbário Dr. Alarich R. H. Schultz (HAS) do Museu de Ciências Naturais da Fundação Zoobotânica do Rio Grande do Sul (MCN/FZB).

As amostras de frasco foram colocadas em câmaras de sedimentação de 2; 5 e 10ml, segundo a técnica de Utermöhl (1958). O tempo de sedimentação em horas foi de três vezes a altura da câmara em centímetros, segundo Wetzel & Likens (1991).

A contagem foi realizada em microscópio invertido Leitz, modelo Labovert, com aumento de 400x. O procedimento de contagem escolhido foi o de campos aleatórios, descrito por Uehlinger (1964). O número de campos a serem contados em cada câmara foi determinado em função da curva da área mínima (espécie/área), em razão da variabilidade das amostras, tanto em diversidade quanto em quantidade, pelo qual se considerou a curva estabilizada quando ao acréscimo de 10% no número de campos contados corresponde a um acréscimo no número de espécies inferior a 10%.

Tanto os organismos unicelulares, cenobiais, coloniais, quanto os filamentosos e tricomas foram considerados como uma unidade de contagem. Os resultados foram expressos em número de indivíduos por mililitro ( $\text{ind.mL}^{-1}$ ). A riqueza específica refere-se ao número de táxons presentes em cada amostra.

Para determinação dos cálculos das espécies dominantes e abundantes foram seguidos os critérios de Lobo & Leighton (1986), que considera abundantes aquelas cuja ocorrência numérica supera a média de ocorrência dos indivíduos por espécie e, dominantes, as que apresentam uma ocorrência superior a 50% do total de indivíduos contados na amostra. Para as espécies raras são consideradas aquelas que foram registradas em uma única amostra, quando levados em consideração, cada ambiente e cada período estudado.

Na identificação em categorias taxonômicas de níveis divisão e classes foi adotado Hoek, Mann & Jahns (1995). As referências utilizadas para a identificação dos táxons foram:

### **Bacillariophyceae**

Para identificação foram utilizados os trabalhos de Hustedt (1930); Patrick & Reimer (1966); Germain (1981) Krammer & Lange-Bertalot (1991); Callegaro et al (1981); Callegaro (1981a,b); Rosa & Callegaro (1988); Callegaro & Salomoni (1988); Rosa & Werner (1993) e Rosa et al. (1994).

### **Chlorophyceae**

Para a identificação foram utilizados os seguintes trabalhos: Huber-Pestalozzi (1961); Bourrely (1972); Sant'anna (1984); Huszar (1985); Rosa & Miranda (1988); Huszar et al (1989); Sant'anna (1991) e Franceschini (1992).

### **Euglenophyceae**

Para a identificação foram utilizados os seguintes trabalhos: Huber-Pestalozzi, (1955); Bourrely (1972); Alves-da-Silva (1988).

### **Cyanophyceae**

Para as Chroococcales, Anagnostidis & Komárek (1988) para as Oscillatoriales e Anagnostidis (1989) para as Nostocales. Para a identificação dos táxons encontrados foram utilizados os seguintes trabalhos: Komárek, & Fott (1983); Werner (1988); Anagnostidis (1989); Sant'anna (1991); Werner & Rosa, (1992); Cromberg & Komárek, (1994).

### **Cryptophyceae**

Foram utilizados os trabalhos de Skuja (1948) e Huber- Pestalozzi (1968).

#### **5.2.4 Clorofila *a***

As amostras de clorofila *a* eram coletadas em frascos de vidro âmbar, para evitar a incidência de luz. Esses frascos eram colocados em um refrigerador até a filtração da amostra em filtros de fibra de vidro GF5 da marca MN (similar GFF Whatman). Depois da amostra



filtrada o filtro era colocado em uma placa de Petri com sílica gel e guardada em congelador até a extração. A extração era feita através da maceração do filtro com acetona, sendo essa solução (filtro macerado + acetona) guardada em congelador por 24 horas. Após esse período o sobrenadante da maceração era coletado e analisado quanto a sua absorbância em comprimentos de onda de 630, 647, 664 e 750 nm no espectrofotômetro UV Varian Cary 1E. Através de uma relação matemática entre esses comprimentos e o volume filtrado era determinado o valor de clorofila *a* da amostra.

### **5.2.5 DQO**

A amostra para análise de DQO era colocada em um frasco plástico com ácido sulfúrico para sua preservação, sendo então mantida refrigerada até sua análise, de acordo com o Standard Methods (1995). A análise era feita de acordo com o kit Merck para análise de DQO no espectrofotômetro SQ-118 da Merck.

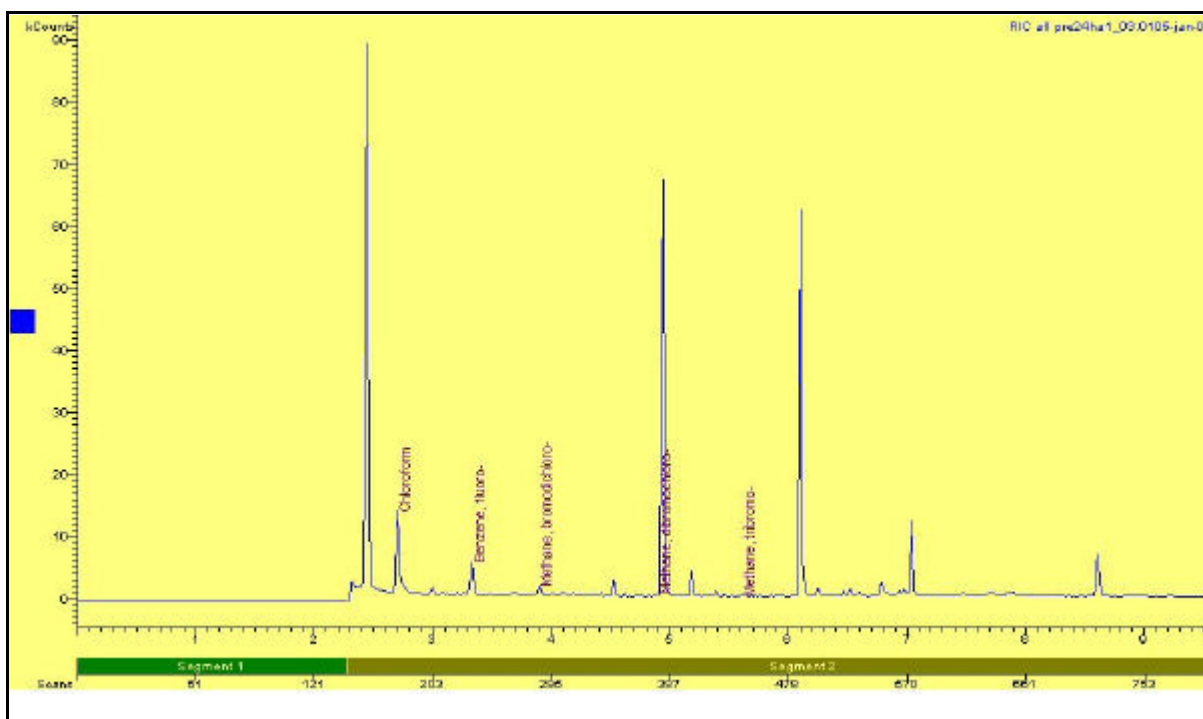
### **5.2.6 Análise de Turbidez, THMs, cloro livre e combinado, COD e UV**

Para as demais análises as amostras eram coletadas em frascos plásticos, de aproximadamente 5 litros. Essas amostras eram levadas para o Laboratório do Instituto de Pesquisas Hidráulicas da UFRGS, onde eram analisadas ou separadas para análise. As primeiras análises a serem feitas eram a da turbidez, no turbidímetro B250 Micronal e a do cloro livre e combinado, através do método DPD.

Após isso era separada uma parte dessa amostra, que era filtrada em filtro de fibra de vidro tipo GF-52C da marca SS (similar GFC Whatmann, porosidade 0,45  $\mu\text{m}$ ). Então parte dessa amostra filtrada era distribuída em frascos tipo vials com tampa de teflon para análise de THMs e em frascos de vidro para análise de carbono orgânico dissolvido, sendo então conservadas refrigeradas. Os frascos de carbono orgânico dissolvido recebiam ácido clorídrico para manter o pH abaixo de 2. A análise de carbono orgânico dissolvido então era realizada na faculdade de Agronomia da UFRGS, no aparelho Shimadzu através de combustão catalítica e detecção de  $\text{CO}_2$  por infravermelho.

Os THMs eram analisados no cromatógrafo gasoso com detector seletivo de massas GC/MS Varian Saturn 2000 e concentrador Purge & Trap Tekmar 3000. A resposta era dada através de um espectrograma como o mostrado na figura 5.2.1. Nesse espectrograma eram mostrados os picos dos compostos analisados, que eram obtidos em diferentes tempos de retenção. Então era calculada a área do pico de cada composto, que era relacionada à concentração de THMs através da área do padrão (também presente no espectrograma, equivalente a 1).

A outra parte da amostra filtrada era analisada no espectrofotômetro UV Varian Cary 1E para a absorvância a raios UV com comprimento de onda 254 nm.



**Figura 5.2.1** - Espectrograma obtido da análise de THMs

### 5.3 TESTES REALIZADOS

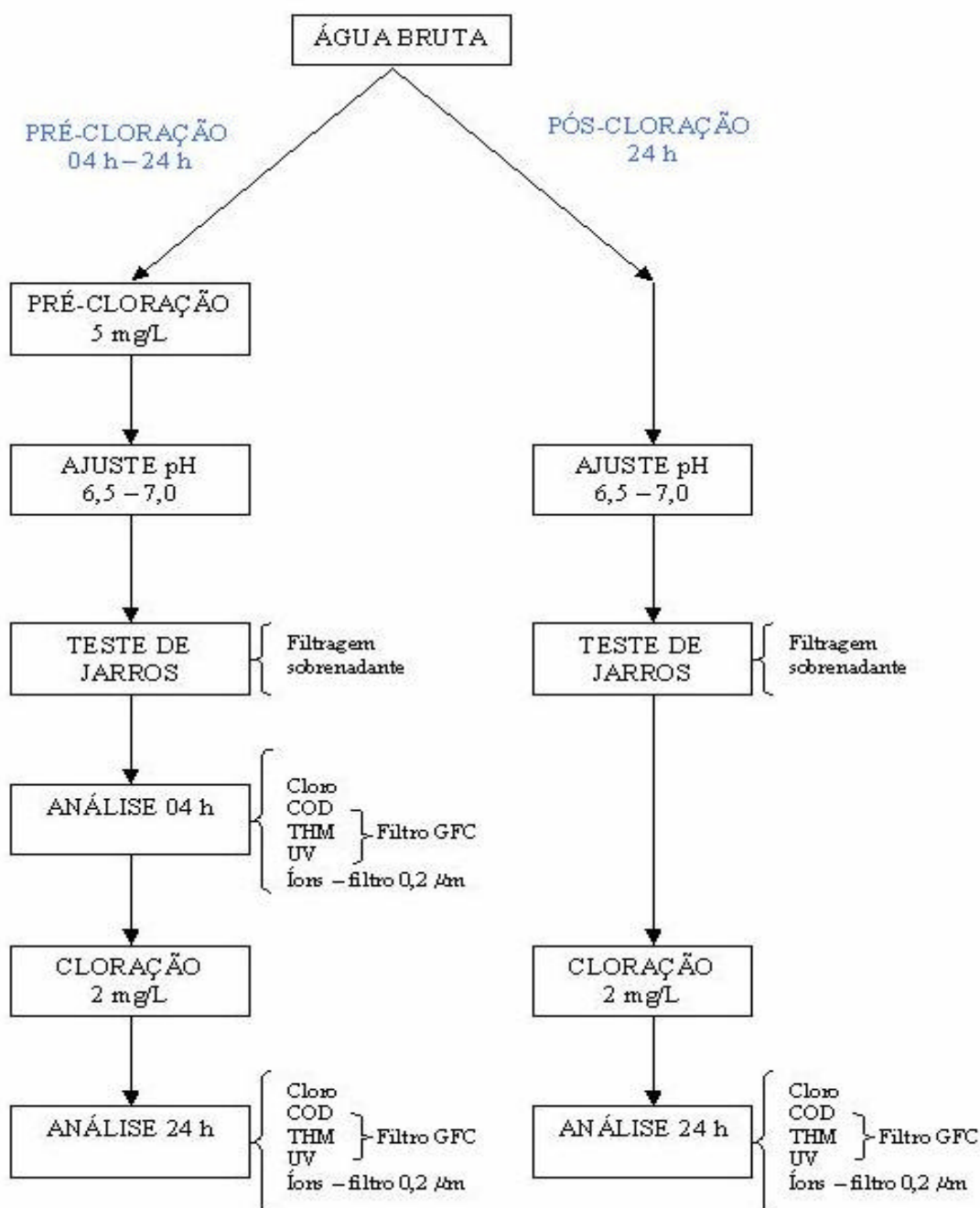
Nesse estudo foi simulado o processo de tratamento de água realizado nas ETAs com três diferentes tipos de cloração utilizadas nas estações de tratamento de água: pré-cloração, pré-cloração seguida de pós-cloração e pós-cloração. A figura 5.3.1 esquematiza como eram feitas as simulações.

A simulação do tratamento da água era feita através de um teste de jarros, onde eram simulados os processos de coagulação, floculação e sedimentação da água. Antes da amostra ser submetida a esse teste era realizada a correção do pH da amostra para a faixa entre 6,5 e 7,0, pois nessa faixa é que as ETAs (como a ETA Borges de Medeiros, SAMAE Caxias do Sul) operam.

O teste de jarros era composto pelas fases de coagulação, floculação e sedimentação. Como coagulante foi utilizado o sulfato de alumínio, na concentração de  $15 \text{ mg.L}^{-1}$ . Esse valor foi escolhido tendo como base um teste de jarros realizado previamente a esse estudo, onde várias concentrações de coagulante foram utilizadas e a concentração acima foi a que apresentou melhores resultados.

## ANÁLISES FEITAS NA ÁGUA BRUTA:

**Lab. Saneamento:** Cloro, THM, UV 254 nm, íons e clorofila.  
**Campo:** pH, temperatura, Pot. Redox, Condutividade, O.D., salinidade.  
**Lab. Agronomia:** DQO, nitrogênio total, amônia, fósforo total e reativo, COD e sólidos.  
**Fund. Zoobotânica:** Fitoplâncton



**Figura 5.3.1** - Esquema das simulações

Após a adição do coagulante vinha a fase da floculação. Para isso regulou-se o aparelho para funcionar nas rotações de 120, 30 e 15 rpm pelos períodos de 1, 10 e 20 minutos respectivamente. Assim era possível simular os processos de mistura rápida e lenta realizados nas ETAs. Após essa fase se esperava um tempo de aproximadamente 30 minutos para a sedimentação das partículas.

Após o tempo de sedimentação o sobrenadante era retirado através de um sifão e filtrado em filtros qualitativos, simulando assim a filtração dessa água. Essa amostra filtrada era transferida para frascos tipo DBO, onde eram armazenadas em incubadoras com temperatura controlada na faixa de  $20 \pm 1^\circ\text{C}$  sobre constante agitação.

Na desinfecção foram simuladas as práticas de pré-cloração, pré-cloração seguida de pós-cloração e pós-cloração. Em cada simulação a água era clorada em um diferente ponto com certa concentração. Depois de transcorridos os tempos de reação foram separadas partes da amostra para a análise de cloro residual e UV. No restante eram adicionados tiosulfato de sódio para interrupção da reação do cloro na amostra e ácido ascórbico para preservação dos trihalometanos formados. Então essa amostra com tiosulfato, bem como a separada para análise de UV, era filtrada em filtros de fibra de vidro de porosidade  $0,45 \mu\text{m}$ . A amostra com tiosulfato de sódio era separada em frascos de vidro de 40 mL com tampa revestida de teflon, onde era armazenada em geladeira para posterior análise de trihalometanos.

Na pós-cloração a água foi clorada com hipoclorito de sódio após a filtração com papel qualitativo na dosagem de  $2 \text{ mg.L}^{-1}$ , sendo levada para incubadora por um período de 24 horas. A dosagem escolhida teve como base a dosagem utilizada na ETA Borges de Medeiros (SAMAE, de Caxias do Sul). O tempo de reação (24 horas) foi escolhido por representar um tempo de detenção em que a água permanece na rede de distribuição.

Os tratamentos de pré-cloração e pré-cloração seguida de pós cloração eram realizados juntos. Nessas simulações a água foi clorada com dosagem de  $5 \text{ mg.L}^{-1}$ , antes do teste de jarros e correção do pH. Depois da filtração eram cheios dois frascos de DBO, que eram levados para a incubadora. Após o tempo de reação de quatro horas os frascos eram retirados da incubadora, onde um deles era analisado (pré-cloração), enquanto que o outro recebia uma dosagem adicional de  $2 \text{ mg.L}^{-1}$  de cloro, voltando para a incubadora por um tempo reacional de 24 horas (pré-cloração seguida de pós-cloração).

A dosagem de  $5 \text{ mg.L}^{-1}$  foi utilizada com base em valores utilizados em ETAs informados por El-Dib & Ali. (1995) em seus estudos. Já os tempos de reação foram escolhidos para simular o tempo que a água permanece em tratamento (4 horas) e um tempo que ela permaneça na rede de distribuição antes de chegar aos consumidores (24 horas).

A adição de cloro às amostras era realizada através da aplicação de hipoclorito de sódio, que sempre era titulado com sulfato ferroso amoniacal (FAS) antes da aplicação para ver qual sua real concentração. O tiosulfato de sódio era aplicado na proporção de 2,2 mg para cada 1 mg de cloro (Connell, 2002), enquanto que o ácido ascórbico era dosado na quantidade de 25 mg para cada  $5 \text{ mg.L}^{-1}$  de cloro residual (De Luca et al., 2003).

## 5.4 ANÁLISE DOS DADOS

Com os dados coletados de nitrogênio total, fósforo total e clorofila *a* foi determinado o estado trófico de cada ponto, através da metodologia proposta por Dodds et al. (1998). Foi calculada a média dos 13 valores das variáveis citadas acima no período compreendido entre maio de 2004 e janeiro de 2005. No cálculo da média dos valores de clorofila *a* foram utilizados 12 dados, visto que em uma coleta ocorreu um erro no procedimento de determinação em laboratório, fazendo com que esse dado não pudesse ser utilizado.

Com base no valor da média se determinou o estado trófico de cada ponto no período de coletas. O estado trófico então foi relacionado com a formação de trihalometanos nas diferentes simulações realizadas.

Os valores de THMs verificados na água bruta foram comparados a cada um dos tratamentos pelo teste *t*, para ver se existia diferença significativa entre esses valores para comprovar que os tratamentos formavam THMs. Pelo fato de que os THMs da água bruta sempre apresentarem valores muito baixos se comparados aos outros tratamentos eles não foram incluídos na ANOVA.

As diferenças entre tratamentos (cloração) nas datas de amostragem e entre pontos de amostragem ao longo do gradiente trófico foram verificados por ANOVA, através de uma abordagem em parcelas subdivididas. Para que isso fosse possível os dados de trihalometanos formados foram separados nos diferentes meses de coletas (maio/04 a janeiro/05). Nos meses em que ocorreram mais de uma coleta foi feita a média dos valores dos THMs. Assim para a elaboração da tabela ANOVA foram utilizados 54 valores de THMs, que eram fruto da combinação entre pontos (2), tratamentos (3) e meses (9).

Os resíduos das séries verificadas por ANOVA foram analisados quanto à presença de distribuição normal (teste de Kolmogorov-Smirnov) e variância constante. Para comparação de diferenças estatisticamente significativas ( $P < 5\%$ ) entre as médias analisadas para tratamentos, pontos e datas de amostragem se utilizou a comparação com a diferença mínima significativa (DMS, calculada através do erro padrão). Se essa diferença fosse maior do que a DMS, as médias eram consideradas diferentes significativamente ( $P < 5\%$ ). Caso contrário, não se pode afirmar que as médias são estatisticamente diferentes.

A seguir foram analisadas as séries de dados das variáveis da água e dos THMs formados para ver se apresentavam distribuição normal através do teste de Kolmogorov-Smirnov. As séries que não possuíam essa característica eram transformadas até apresentarem

distribuição normal. Nessa fase foram utilizados os dados de todas as coletas realizadas na pesquisa (n=13, de maio a janeiro de 2005).

Depois da certeza de que todas as séries de dados apresentavam distribuição normal verificou-se a correlação entre as variáveis descritoras do estado trófico e os THMs formados em cada tratamento, através da correlação linear-momento de Pearson e da correlação ordinal de Spearman. Um modelo de regressão linear foi aplicado nos dados visando a obtenção de um modelo para estimativa da concentração de trihalometanos a partir dos valores das variáveis descritoras do estado trófico para cada tratamento utilizado. As variáveis que fazem parte do modelo foram escolhidas seguindo o critério de apresentarem correlação estatisticamente significativa com a formação de THMs. Os resíduos da regressão linear também foram verificados quanto à normalidade e variância constante.

Para a validação do modelo foi utilizada a técnica da validação cruzada, mais precisamente da forma “leave-one-out” (deixar um fora). Essa técnica foi utilizada devido ao fato de a série de dados ser pequena, o que não possibilita desprezar nenhum dado no cálculo do modelo de regressão estatístico. A validação foi expressa através do comportamento de cada modelo gerado, através dos dados como o erro quadrático médio ( $s^2$  ou MSE) e o coeficiente de determinação ( $R^2$ ) entre os valores estimados e observados.

A validação cruzada foi feita para cada tratamento em cada ponto. Para a sua execução os valores de certa data eram retirados da série. Com o restante dos dados (12 datas) calculou-se uma regressão linear entre os THMs e as variáveis da água bruta. Os dados retirados da série eram então utilizados no modelo, que apresentava uma concentração de THMs estimada. Esse procedimento era então repetido para todos os dados da série. Daí surgiam 13 dados de THMs estimados e observados, que foram utilizados para o cálculo do MSE e  $R^2$ .

Os modelos finais apresentados são resultados de regressões com os 13 valores, mas com o MSE e  $R^2$  obtidos na validação cruzada. Assim é possível saber se o modelo funciona bem com novos dados diferentes dos que foram utilizados no cálculo da regressão linear.

Para a análise estatística dos dados se utilizou como ferramenta o pacote SigmaStat 2.0 (Jandel Software).

## 6 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 6.1 ANÁLISE DAS VARIÁVEIS DA ÁGUA BRUTA

No arroio Capivara a água bruta foi coletada em dois diferentes pontos, um à montante e um à jusante. As bacias de contribuição desses pontos são diferentes, principalmente na ocupação urbana dessas áreas. No estudo de Bollmann (2003) foi verificada a influência da densidade populacional sobre as variáveis físico-químicas das águas superficiais em pequenas bacias urbanas, incluindo a do arroio Capivara. Nele se comprovou que a densidade populacional possui influência nessas variáveis, geralmente piorando as condições ambientais das águas dos pontos com maior ocupação urbana. Em geral essa influência tem tendência do tipo logarítmica.

No presente estudo algo semelhante ocorreu entre os dois pontos estudados. O ponto A (montante) possui uma menor densidade populacional na sua bacia de contribuição, parecendo estar próximo de suas condições naturais. Por isso as variáveis estudadas indicaram menores valores na maioria dos casos, se comparadas ao ponto B (jusante), que possui uma área de contribuição com maior densidade populacional. Nesse ponto a aparência do arroio já é bem diferente, pois o leito está canalizado, existe contribuição direta de esgotos domésticos e existe a presença de lodo de esgotos e matéria vegetal misturados com os sedimentos depositados no local, dando ao mesmo um aspecto escuro. Também nesse ponto existe um forte odor, principalmente nas épocas de verão. A figura 6.1.1 mostra imagens dos dois diferentes pontos.

É possível observar que o arroio Capivara no ponto de coleta de montante está mais próximo de suas condições naturais, com a presença de vegetação ripária e o leito do arroio é livre (fig. 6.1.1. (a) e (b)). Apesar disso, esse ponto já sofre alguma contaminação, pois os níveis de nutrientes estão acima de valores encontrados em águas naturais. Por exemplo, os valores de fosfato encontrados (fósforo reativo) estão bem acima dos valores indicados pela resolução 20/86 do CONAMA para as águas naturais e dos citados por Chapman (1992). A água desse ponto certamente deveria receber um tratamento no mínimo convencional antes de ser utilizada pela população.

Essas condições passam a se alterar nas proximidades das figuras (c) e (d), que mostram um ponto intermediário entre os locais de coleta. Nesse ponto o arroio começa a sofrer pressão da urbanização, pois passa a correr entre as casas e receber esgotos domésticos. Na imagem (c) o arroio ainda corre livre, mas próximo às casas. Mas logo após (imagem (d)) o

arroio passa a ser canalizado, passando a correr cada vez mais por zonas com maior densidade populacional.



**Figura 6.1.1** - Aspectos dos dois pontos de amostragem: (a) montante ponto A; (b) jusante ponto A; (c) e (d) pontos intermediários entre A e B; (e) montante ponto B; (f) jusante ponto B.

As figuras 6.1.1 (e) e (f) foram feitas no ponto de coleta à jusante. Nesse ponto as águas do arroio apresentam um aspecto escuro e malcheiroso, resultado de toda a poluição jogada nessas águas. O arroio continua canalizado nesse ponto, e existe um grande acúmulo de sedimentos na forma de um lodo escuro. Nesse ponto de coleta existem algumas árvores que fazem sombra a maior parte do tempo. As condições da água nesse ponto se assemelham às de efluentes cloacais.

Foram calculadas estatisticamente as diferenças entre as variáveis nos dois pontos de estudo, através do teste t. A tabela 6.1-1 informa a significância estatística dessa diferença, além de fornecer os dados gerais das variáveis analisadas.



**Tabela 6.1-1** - Dados gerais das variáveis da água bruta no arroio Capivara, Porto Alegre-RS, de mai/04 à jan/05.

Variável	Unidade	Média	Desvio Padrão	Significância estatística da diferença
THM – Montante THM – Jusante	$\mu\text{g.L}^{-1}$	0,45 0,83	0,603 0,352	P<0,1%
Vazão – Montante Vazão – Jusante	$\text{L.s}^{-1}$	117,81 772,36	288,94 1504,61	P<0,1%
pH – Montante pH – Jusante		7,127 7,296	0,206 0,186	P<0,1%
Temperatura – Montante Temperatura – Jusante	$^{\circ}\text{C}$	16,966 17,962	3,858 3,605	Não significativo
Pot. Redox – Montante Pot. Redox – Jusante	mV	404,27 382,27	116,83 98,89	Não significativo
Condutividade – Montante Condutividade – Jusante	$\text{mS.s}^{-1}$	0,167 0,361	0,02 0,09	P<0,1%
OD – Montante OD – Jusante	$\text{mg O}_2.\text{L}^{-1}$	6,137 2,798	1,041 1,444	P<0,1%
Salinidade – Montante Salinidade – Jusante	PSS	0,08 0,172	0,011 0,043	P<0,1%
Turbidez – Montante Turbidez – Jusante	NTU	32,71 33,26	23,74 22,92	Não significativo
DQO – Montante DQO – Jusante	$\text{mg.L}^{-1}$	16,51 83,52	9,095 40,22	P<0,1%
Div. Fitoplâncton – Montante Div. Fitoplâncton – Jusante	$\text{Ind.ml}^{-1}$	564,61 320,38	346,93 220,94	P<1%
Clorofila <i>a</i> – Montante Clorofila <i>a</i> – Jusante	$\mu\text{g.L}^{-1}$	9,89 8,55	7,142 10,51	Não significativo
COD – Montante COD – Jusante	$\text{mg.L}^{-1}$	85,44 73,52	158,22 164,56	Não significativo
UV – Montante UV – Jusante	$\text{cm}^{-1}$	0,312 0,368	0,180 0,117	Não significativo
Nitrogênio total – Montante Nitrogênio total – Jusante	$\text{mg.L}^{-1}$	2,22 16,55	1,06 6,39	P<0,1%
Amônia – Montante Amônia – Jusante	$\text{mg.L}^{-1}$	0,70 12,25	0,311 4,85	P<0,1%
Fósforo Total – Montante Fósforo Total – Jusante	$\text{mg.L}^{-1}$	0,202 1,894	0,117 0,636	P<0,1%
Fósforo Reativo – Montante Fósforo Reativo – Jusante	$\text{mg.L}^{-1}$	0,149 1,516	0,102 0,593	P<0,1%
SST – Montante SST – Jusante	$\text{mg.L}^{-1}$	41,92 57,27	89,57 104,70	Não significativo
SDT – Montante SDT – Jusante	$\text{mg.L}^{-1}$	132,27 179,15	32,84 49,13	P<1%
ST – Montante ST – Jusante	$\text{mg.L}^{-1}$	174,19 236,42	102,46 98,12	P<1%
Cloro livre – Montante Cloro livre – Jusante	$\text{mg.L}^{-1}$	0,007 0	0 0	Não significativo
Cloro combinado – Montante Cloro combinado – Jusante	$\text{mg.L}^{-1}$	0,181 0,050	0,071 0,062	P<0,1%

A maioria das variáveis analisadas apresentou diferença significativa entre os dois pontos, resultado da carga orgânica que é lançada no ponto de jusante. Algumas variáveis como temperatura, potencial redox, turbidez, clorofila *a*, COD, UV, SST e cloro livre não apresentaram diferença estatisticamente significativa, isto é, os valores médios entre os dois grupos não são grandes o suficiente para excluir a possibilidade de que a diferença é devida à variabilidade de amostragem aleatória.

As variáveis estudadas também apresentaram variação com as diferentes épocas do ano. Foi possível observar diferentes comportamentos em épocas de verão ou inverno, onde o esgoto lançado no arroio se encontra mais ou menos diluído.

Outro valor que deve ser levado em conta na análise dos dados dessas variáveis é a precipitação nos dias anteriores às coletas. Uma chuva pode causar o efeito de diluição nas águas superficiais, diminuindo as diferenças entre os pontos. Também pode ocorrer o efeito de “lavagem da bacia”, prejudicando algumas análises. Por isso é importante analisar alguns dias antes da coleta se houve precipitação ou não. Na tabela 6.1-2 são mostradas as datas das coletas e as precipitações registradas. Foi escolhido o período de dois dias anteriores da coleta para análise pelo fato da bacia possuir tamanho pequeno e rápida exportação de nutrientes, onde talvez um período de três dias não tivesse influência nas amostragens. Os dados de chuvas utilizados foram da estação meteorológica do IPH, pois a estação meteorológica da bacia do arroio Capivara ficou alguns meses sem funcionar, o que acarretou a falta de dados.

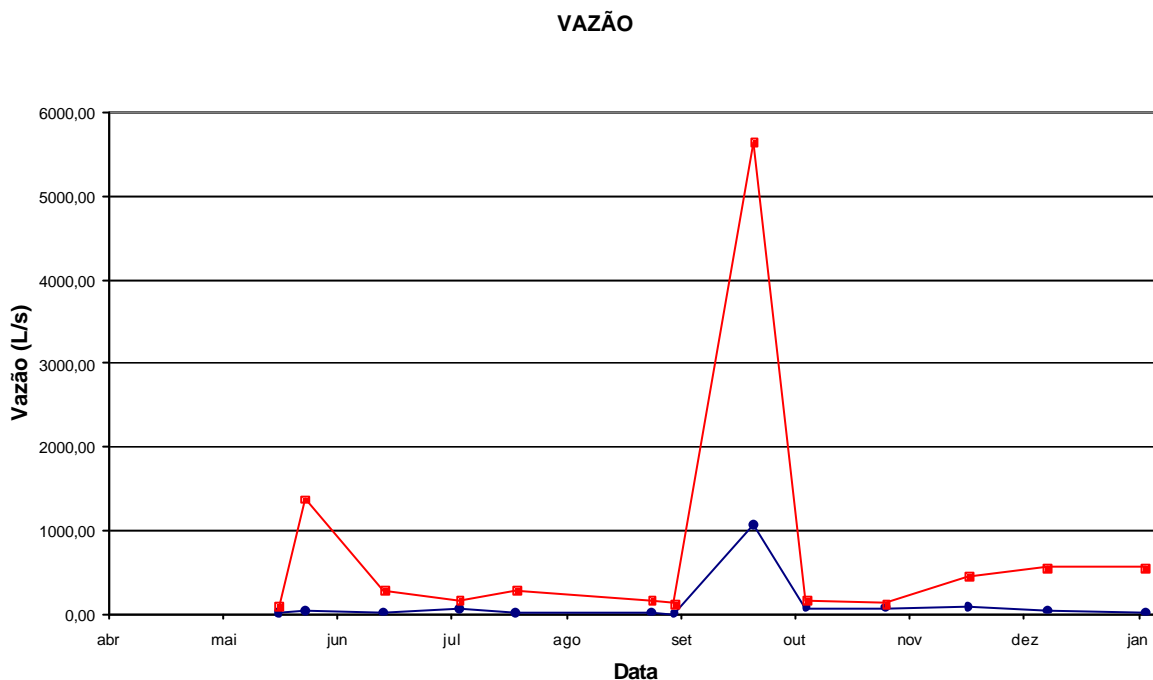
**Tabela 6.1-2** - Precipitações nos dias anteriores e nos dias de coletas

Coleta	Chuva no dia	Chuva no dia anterior	Chuva dois dias antes
13/4	Não	Não	Não
18/5	Não	Não	Não
25/5	Sim (1,40 mm)	Não	Sim (7 mm)
15/6	Não	Não	Não
05/7	Não	Não	Sim (19 mm)
20/7	Não	Não	Não
25/8	Não	Não	Não
31/8	Não	Não	Não
21/9	Sim (10 mm)	Sim (39 mm)	Não
05/10	Não	Não	Não
26/10	Não	Sim (8 mm)	Não
17/11	Não	Sim (3 mm)	Não
08/12	Não	Não	Sim (7 mm)
03/1	Sim (2 mm)	Não	Não

As coletas realizadas durante a chuva foram nos dias 25/5 e 21/9. A coleta do dia 03/1 foi realizada logo depois de encerrada a precipitação. A seguir serão analisadas separadamente as variáveis coletadas.

### 6.1.1 Vazão

A vazão apresentou ao longo do período pequenas variações em geral, com exceção nos dias de chuva. Os valores mais baixos foram registrados em junho e julho. Já os picos aconteceram em dias de eventos chuvosos, com volume muito maior no ponto de jusante. Isso se deve ao fato de além da área de contribuição ser maior a área impermeabilizada também é maior, o que aumenta a magnitude desses picos de vazão. A figura 6.1.2 mostra a distribuição temporal da vazão no arroio.

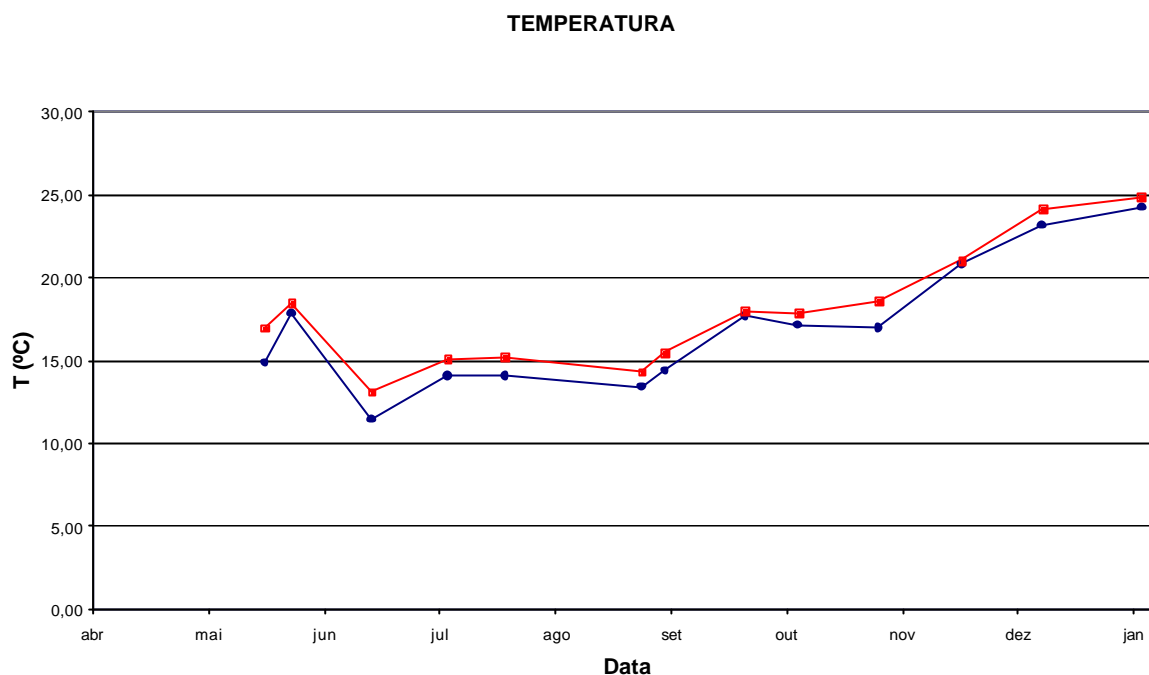


**Figura 6.1.2** - Distribuição temporal da vazão no arroio Capivara, Porto Alegre – RS, de mai/04 à jan/05. — Montante — Jusante.

### 6.1.2 Temperatura

A temperatura apresentou variação conforme a figura 6.1.3. É possível observar a variação sazonal da temperatura, onde possui altos valores nos meses de verão, chegando a valores menores em junho e julho.

A variação da temperatura foi semelhante nos dois pontos. É possível observar também que as diferenças entre essas temperaturas foram menores nos dias 25/5, 21/9, 03/01 e 17/11. Nas três primeiras datas isso pode ser explicado pelo fato de ter chovido no dia da coleta ou durante ela. Já em 17/11 apesar de ter chovido no dia anterior não se pode afirmar que essa foi a causa da pequena diferença entre os dois pontos, pois no dia 26 de outubro também choveu no dia anterior (inclusive um volume maior), e não houve uma diminuição da diferença entre os dois pontos.



**Figura 6.1.3** - Variação temporal da temperatura no arroio Capivara, Porto Alegre – RS, de mai/04 à jan/05. . — Montante — Jusante.

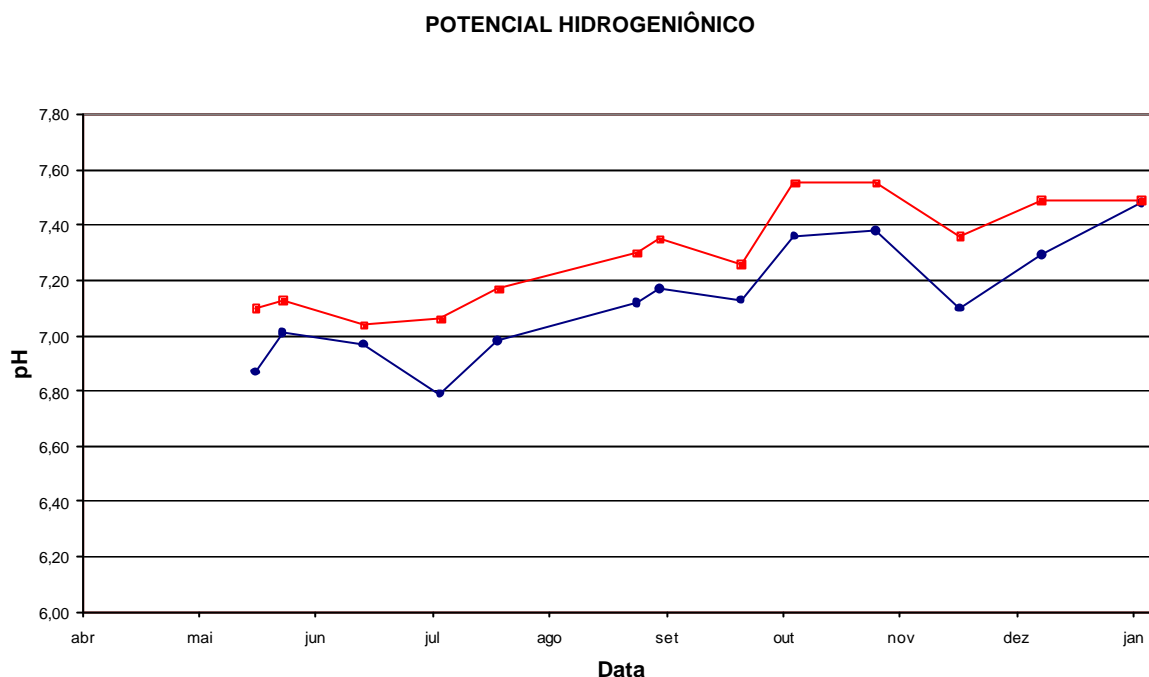
Apesar do teste estatístico não apresentar uma diferença significativa entre os dois pontos é possível perceber que a temperatura sempre foi maior no ponto de jusante, e a variação em ambos os pontos foi semelhante. Provavelmente a variação sazonal dos dados é que influenciou o resultado do teste de comparação nos dois pontos, pois a média da temperatura não foi constante. Assim, afirmar que a temperatura é maior no ponto de jusante do que no ponto de montante é algo razoável.

Uma explicação para a diferença de temperatura entre os dois pontos é que quanto maior a urbanização ao longo do rio maior é a destruição da vegetação ripária, o que pode ocasionar maior exposição ao sol e conseqüente aumento de temperatura. Bollmann (2003) relaciona o aumento da temperatura de águas superficiais com o aumento da densidade urbana. Entre os dois pontos de coleta o arroio passa por zonas com crescente urbanização, e conseqüente ausência de vegetação junto à calha. Mas exatamente no ponto de jusante existem árvores que fazem sombra no leito do rio, o que pode diminuir a temperatura no local. Por isso somente a ausência de vegetação ripária não explica a maior temperatura nesse ponto. Provavelmente os esgotos domésticos também contribuem para a maior temperatura encontrada no ponto de jusante, visto que nesse ponto a carga de efluentes é bem maior.

### 6.1.3 pH

O pH se situou numa faixa perto da neutralidade, ficando em torno de 7 nos meses de outono/inverno e 7,5 nos meses de primavera/verão. Aparentemente as chuvas não tiveram

influência na variação do pH. A figura 6.1.4 mostra a variação do pH nos diferentes meses da coleta.



**Figura 6.1.4** - Distribuição temporal do pH no arroio Capivara, Porto Alegre – RS, de mai/04 à jan/05. — Montante — Jusante.

A tendência de leve crescimento do pH no tempo pode indicar que está ocorrendo um processo de eutrofização no arroio. Essa hipótese pode ser reforçada pelo igual aumento de algumas variáveis descritoras do estado trófico, como a clorofila *a* e o fitoplâncton (densidade e riqueza). Chapman (1992) e Palmstrom et al. (1992) citam que o processo de eutrofização ocasiona o aumento do pH das águas naturais.

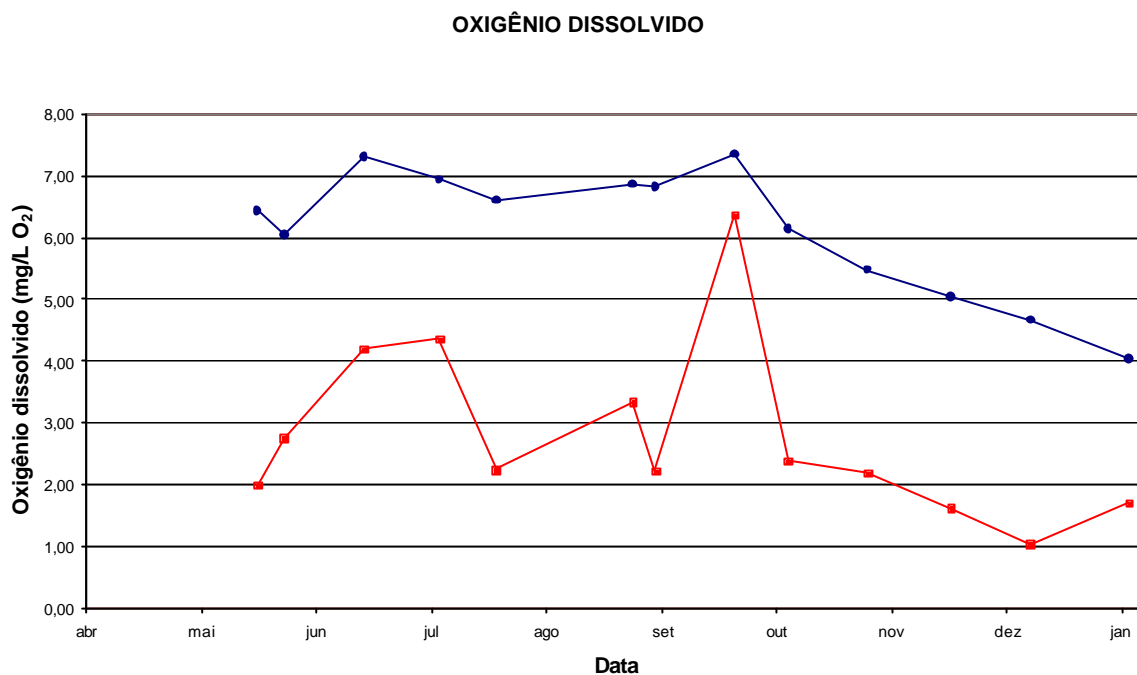
#### 6.1.4 Oxigênio dissolvido

O oxigênio dissolvido sempre foi maior no ponto de montante do que no ponto de jusante. Isso se deve ao fato de no ponto de jusante existir maior concentração de matéria orgânica, em termos de DQO. Os microorganismos presentes na água utilizam o oxigênio dissolvido para a degradação dessa matéria orgânica, o que diminui sua concentração disponível na água.

Quando as amostras tiveram influência da chuva e apresentaram concentrações parecidas de DQO (21/9), a concentração de oxigênio dissolvido nos dois pontos atingiu seu valor máximo, mas a diferença entre esses valores foi a menor.

Outro fator que afeta a concentração de OD é a temperatura (Chapman, 1992). Quanto maior a temperatura menor é a concentração de oxigênio de saturação. Por isso nos meses mais quentes a concentração de OD foi diminuindo, devido ao aumento de temperatura

combinada com o aumento da concentração de matéria orgânica. A figura 6.1.5 reflete a variação da concentração de oxigênio dissolvido durante o período de coletas.

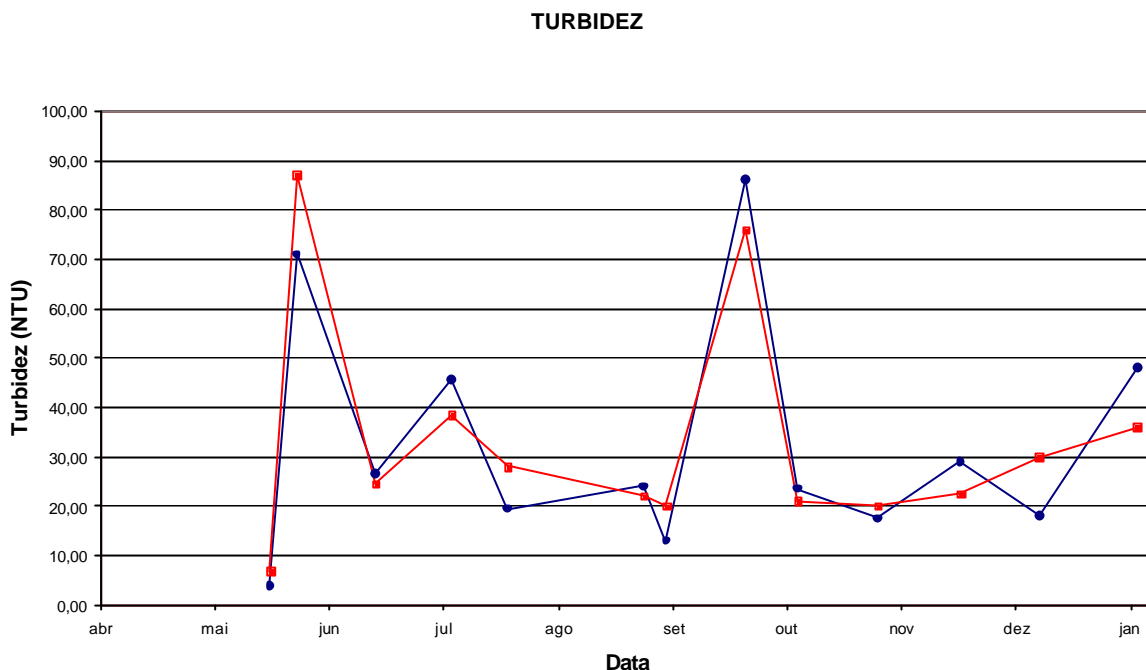


**Figura 6.1.5** - Distribuição temporal do oxigênio dissolvido no arroio Capivara, Porto Alegre – RS, de mai/04 à jan/05. — Montante — Jusante

### 6.1.5 Turbidez

A turbidez não apresentou um padrão definido de comportamento, onde algumas vezes os valores do ponto de montante eram maiores do que o ponto de jusante e vice-versa. Esses valores atingiram picos nos dias de eventos chuvosos, confirmando o que cita Chapman (1992). A figura 6.1.6 mostra o comportamento da turbidez no período de amostragem.

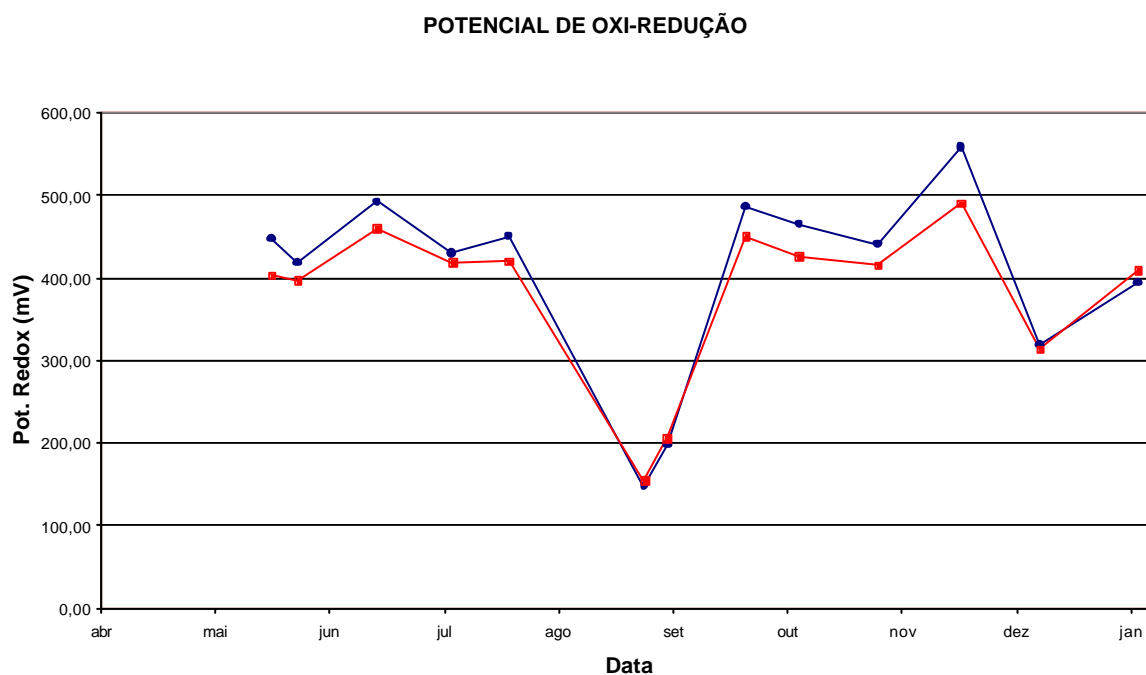
Bollmann (2003) relaciona o aumento da turbidez com o aumento da densidade populacional, através do desmatamento da vegetação ripária e da cobertura vegetal da bacia, o que ocasiona um maior transporte de sedimentos. Mas a figura 6.1.6 não mostra isso, pois a turbidez no ponto de jusante nem sempre é maior. Isso pode estar ocorrendo pela erosão do leito a montante do ponto de montante, devido a alguma pressão humana na área. Essa pressão pode ser pela retirada da vegetação ripária, ou alguma outra fonte de sedimentos que acaba indo para o arroio (ex: movimentação de terra em construções).



**Figura 6.1.6** - Distribuição temporal da Turbidez no arroio Capivara, Porto Alegre – RS, de mai/04 à jan/05. —●— Montante —■— Jusante

### 6.1.6 Potencial Redox

O potencial redox geralmente foi maior no ponto de montante, onde as condições aeróbias (presença de oxigênio dissolvido) eram predominantes. Em geral os valores do potencial redox se situaram na faixa entre 400 e 500 mV, dentro da faixa de valores citados por Chapman (1992). A figura 6.1.7 mostra a variação do potencial redox.

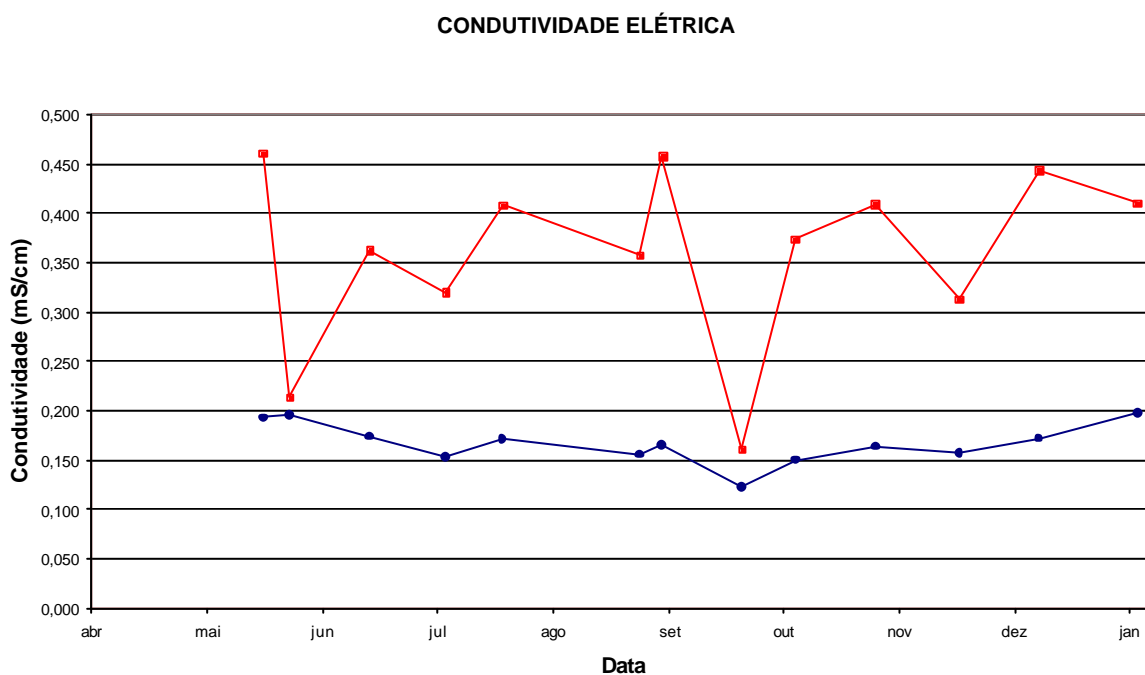


**Figura 6.1.7** - Distribuição temporal do potencial redox no arroio Capivara, Porto Alegre – RS, de mai/04 à jan/05. —●— Montante —■— Jusante.

Os valores de agosto foram baixos, provavelmente por falta de calibração na sonda, que foi recalibrada já para a coleta de setembro.

### 6.1.7 Condutividade e Salinidade

A condutividade e a salinidade apresentaram comportamentos semelhantes durante o período de amostragem. Por se tratarem de variáveis semelhantes por natureza, onde as medições são feitas por concentrações de sais, elas deveriam apresentar um comportamento semelhante. Bollmann (2003) encontrou um coeficiente de determinação entre as duas variáveis acima de 90%, comprovando a correlação existente entre as variáveis. O mesmo autor também identificou que a condutividade e a salinidade apresentaram correlação com variáveis orgânicas típicas de lançamentos de esgotos sanitários (DQO, fósforo total, nitrogênio total, amônia e sólidos totais), servindo como bons indicadores de contaminação das águas superficiais por esgotos sanitários. IHD-WHO (1978) também citam a condutividade como bom indicador de poluição por esgotos. As variações da condutividade e salinidade são mostradas nas figuras 6.1.8 e 6.1.9.

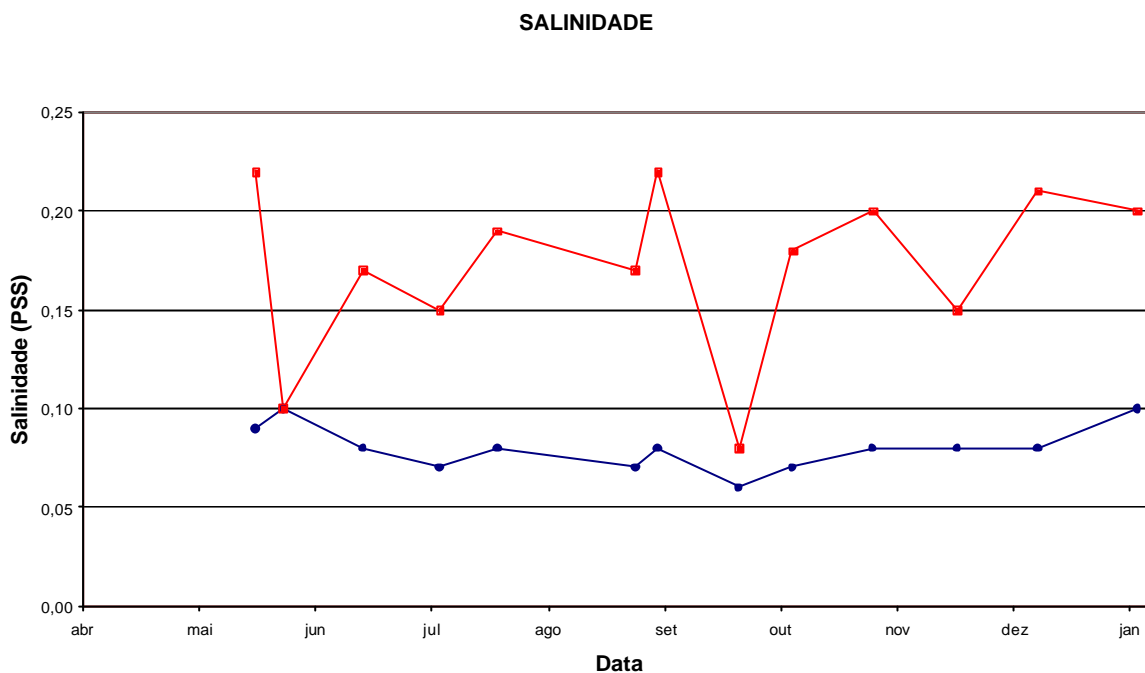


**Figura 6.1.8** - Distribuição temporal da condutividade elétrica no arroio Capivara, Porto Alegre – RS, de mai/04 à jan/05. —●— Montante —■— Jusante

Tanto as concentrações de condutividade como de salinidade foram sempre superiores no ponto de jusante. Isso se deve ao fato de o ponto de jusante receber maior carga de esgotos sanitários. Esses esgotos contêm muitos sais, que acabam sendo identificados nas medições de salinidade e condutividade. Nas datas onde as coletas foram durante os eventos chuvosos



(25/5 e 21/9) houve um efeito de diluição nos esgotos jogados no arroio, fazendo com que as concentrações das duas variáveis atingissem valores muito próximos nos dois pontos.



**Figura 6.1.9** - Distribuição temporal da salinidade no arroio Capivara, Porto Alegre – RS, de mai/04 à jan/05. — Montante — Jusante

### 6.1.8 DQO, COD e UV 254 nm

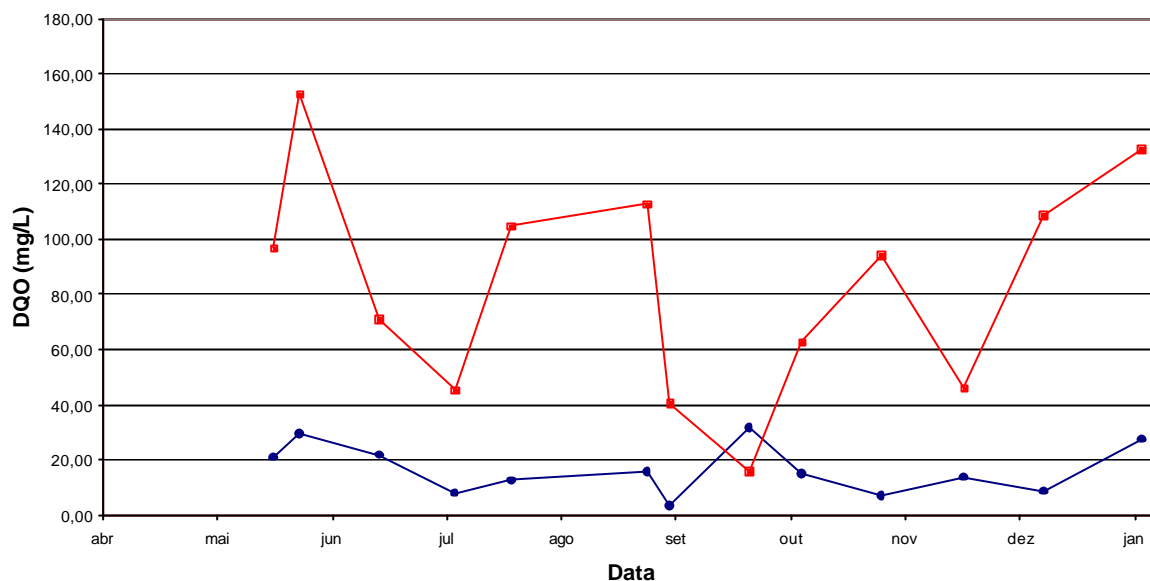
Essas três variáveis podem descrever a matéria orgânica presente na água. Em geral os valores encontrados no ponto de jusante são maiores do que os encontrados no ponto de montante, com exceção dos dias de chuvas (25/5 e 21/9). Isso pode também ser explicado pela maior densidade populacional e conseqüente carga de esgotos jogados no ponto de jusante (Bollmann, 2003).

A DQO teve valores maiores nos períodos de maiores temperaturas, devido ao fato dos esgotos cloacais estarem mais concentrados nas águas do arroio. O ponto de montante, que recebe menos carga de esgotos, varia menos se comparado ao ponto de jusante. Os valores encontrados se aproximam dos citados por Chapman (1992).

No dia 21/9 o valor de DQO do ponto de montante foi maior do que o do ponto de jusante. Isso ocorreu devido à diluição dos esgotos causada pela chuva, principalmente no ponto de jusante. Assim o valor de DQO no ponto de jusante foi menor do que geralmente é. A figura 6.1.10 apresenta a variação de DQO nos meses de coleta.

O COD já apresenta um comportamento um pouco diferente da DQO. No mês de maio os valores são muito superiores ao restante das amostras, que a partir daí apresenta valores numa faixa menor. Os valores corretos são representados na figura 6.1.11.

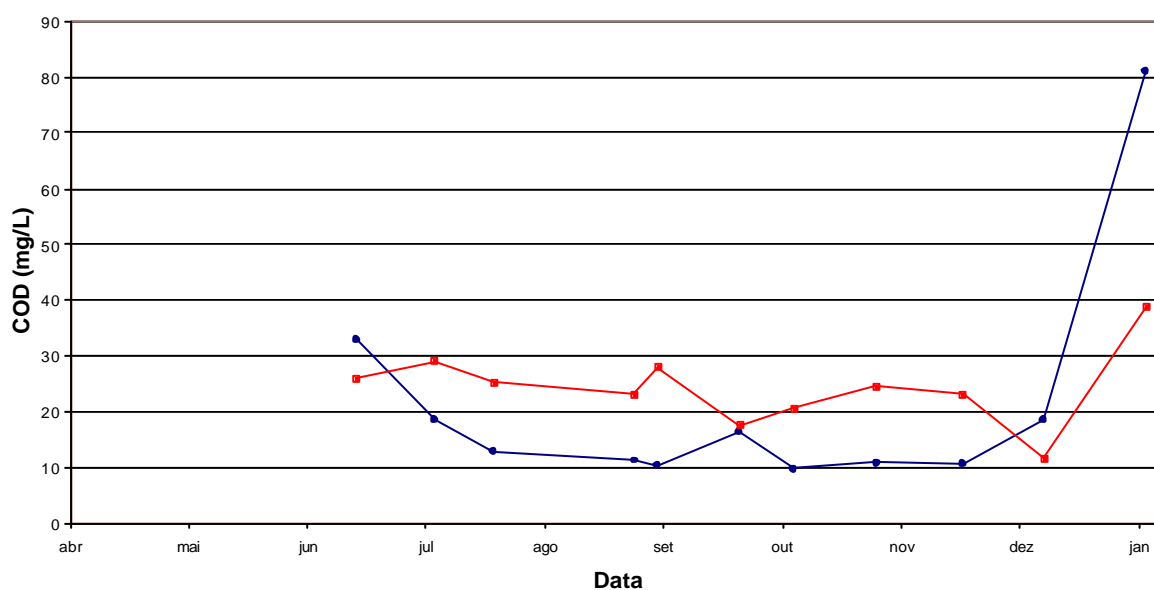
## DEMANDA QUÍMICA DE OXIGÊNIO



**Figura 6.1.10** - Distribuição temporal da DQO no arroio Capivara, Porto Alegre – RS, de mai/04 à jan/05. — Montante — Jusante

Provavelmente os valores do mês de maio estejam errados, pois são valores muito grandes. Uma possível explicação para que esses valores tenham sido tão altos é algum erro no processo de lavagem dos frascos, como o tempo que permaneceram em banho de ácido ou se foram colocados no forno a 200 °C, o que porventura pode ter deixado resíduos que influenciaram nos valores finais.

## CARBONO ORGÂNICO DISSOLVIDO



**Figura 6.1.11** - Distribuição temporal do COD no arroio Capivara, Porto Alegre – RS, de mai/04 à jan/05. — Montante — Jusante

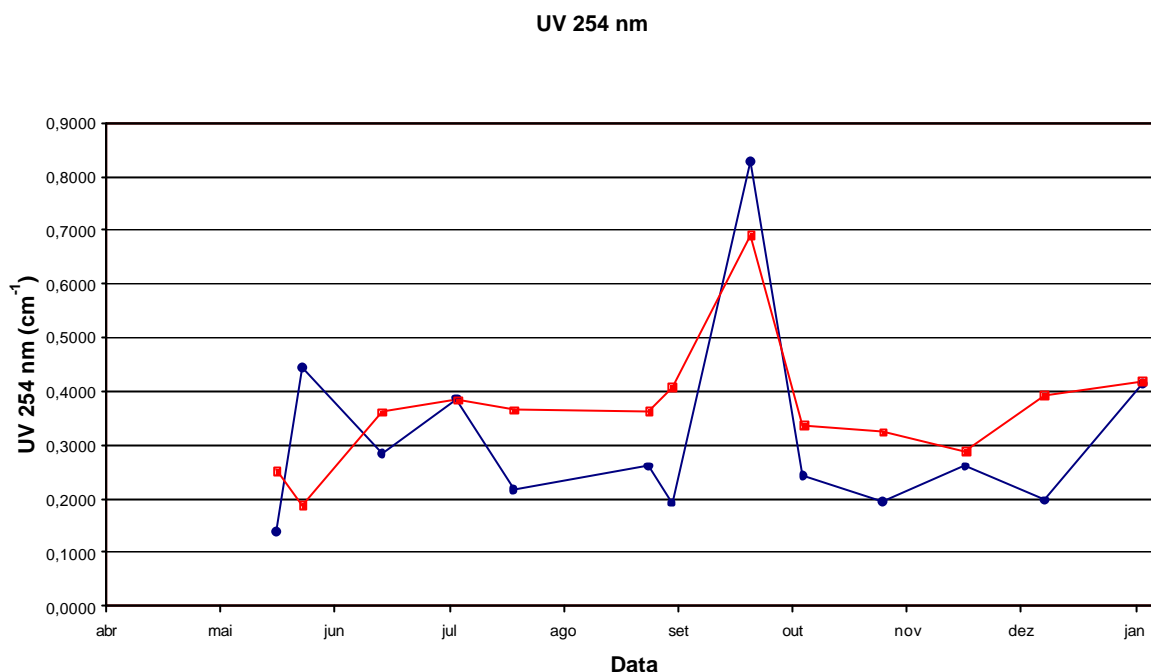
Nos meses de dezembro e janeiro as concentrações COD aumentaram, onde os valores do ponto de montante superaram os do ponto à jusante. Esse aumento na concentração aconteceu também nas variáveis UV e DQO, sendo que na variável UV o ponto que teve grande incremento de concentração foi o de montante (como no COD). Os valores de DQO e UV em dezembro e janeiro foram semelhantes aos de outros meses, mas os valores de COD nesses mesmos meses foram superiores aos demais (excluindo maio, cujos dados não são confiáveis). Isso indica que nesses meses a parcela de matéria orgânica dissolvida (expressa em termos de COD nesse caso) cresceu em comparação com a matéria orgânica total nas amostras (expressa em termos de DQO). Essas alterações foram mais verificadas no ponto à montante.

Talvez esses resultados se devessem às concentrações de clorofila *a* e densidade de fitoplâncton nessas datas, mas isso não acontece porque os valores de clorofila *a* e densidade de fitoplâncton também foram superiores em outras datas no ponto à montante, e isso não se traduziu em maiores concentrações de COD.

A explicação mais provável para o aumento de COD nos meses quentes é a decomposição da matéria orgânica na bacia (folhas, etc.) que acabam chegando ao arroio. Nesses meses a temperatura é mais elevada, o que aumenta a taxa de degradação de matéria orgânica e a atividade microbiana (Branco, 1986; Chapman, 1996). Por isso uma maior parcela de COD pode chegar ao arroio e aumentar sua concentração, como observaram Ziegler & Brisco (2004) em seus estudos.

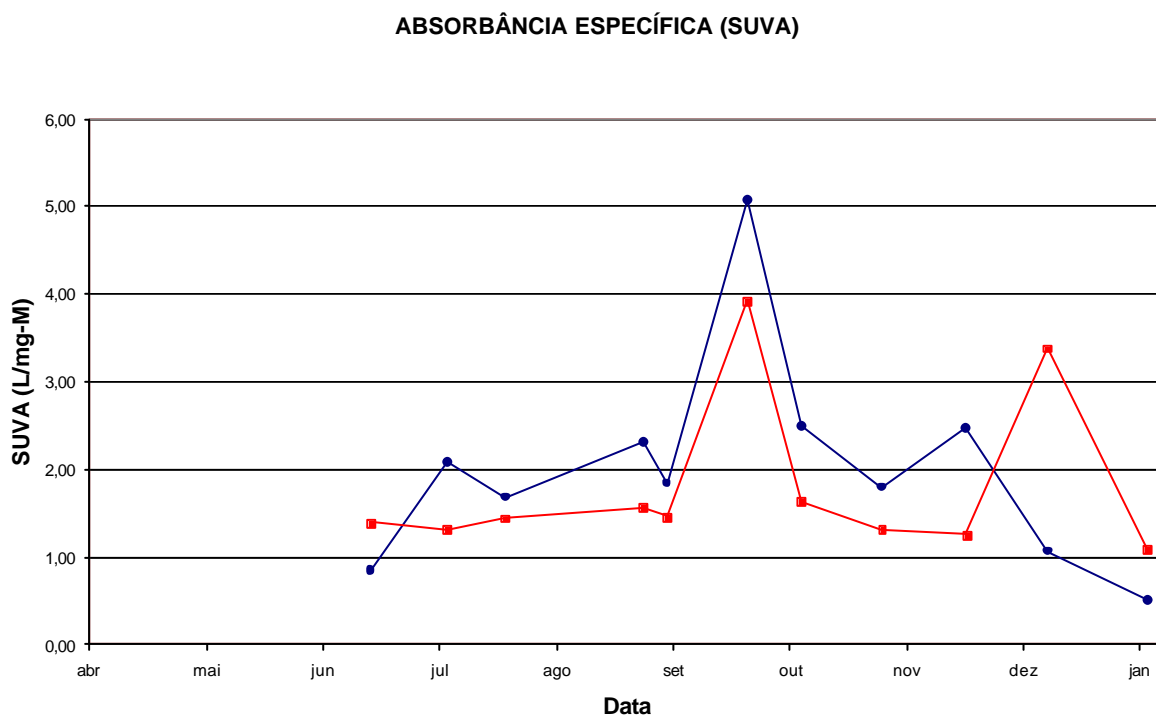
A variável UV 254 nm apresentou um comportamento mais parecido com a DQO. Em geral os valores do ponto de jusante superam os do ponto à montante, exceto em dias de chuva (25/5 e 21/9), como mostra a figura 6.1.12. No dia 03/1, onde choveu um pouco antes da coleta, os valores foram parecidos. Em geral os valores do ponto de jusante foram mais constantes do que os do ponto de montante, que apresentaram variações mais bruscas.

Os valores de UV dos dias 18/5 e 25/5 foram filtrados em filtros de porosidade 0,2  $\mu\text{m}$ , diferentemente do que recomenda o Standard Methods (1995). Assim, esses valores estão subestimados.



**Figura 6.1.12** - Distribuição temporal da variável UV 254 nm no arroio Capivara, Porto Alegre – RS, de mai/04 à jan/05. —●— Montante —■— Jusante

Através dos dados de UV e COD é possível se calcular a absorvância específica (SUVA), que é o coeficiente entre as duas variáveis multiplicado por uma constante (100 cm.M<sup>-1</sup>). Essa variável pode informar o teor da matéria orgânica presente na água bruta, quanto à presença de compostos precursores de THMs. A figura 6.1.13 mostra a variação da absorvância específica no período de coletas.



**Figura 6.1.13** - Absorvância específica no arroio Capivara, Porto Alegre – RS, de mai/04 à jan/05. —●— Montante —■— Jusante

Como os dados de maio do COD e da variável UV estavam com problemas eles não são mostrados na figura 6.1.13. Ao contrário das análises de COD e UV os valores do ponto de montante são superiores aos do ponto à jusante, com exceção dos dois últimos meses. Isso aconteceu porque nessas datas os valores de COD no ponto à montante foram superiores aos do ponto à jusante, fato que não ocorreu com o UV.

Os valores encontrados para os dois pontos ficaram em torno de  $2 \text{ L.mg}^{-1}.\text{M}^{-1}$ , exceto na data de chuva (21/9) e nos meses de dezembro e janeiro, onde os valores ficaram próximos de  $1 \text{ L.mg}^{-1}.\text{M}^{-1}$  no ponto de montante e também em janeiro no ponto de jusante; também em dezembro no ponto de jusante, que atingiu um pico de aproximadamente  $3 \text{ L.mg}^{-1}.\text{M}^{-1}$ . Esses valores, se comparados às características relatadas por Edzwald (1994, *apud* Volk et al., 2000), indicam que o COD da água é hidrofílico, sem a presença de muitos precursores de THMs (ácidos húmicos). Mesmo assim é possível afirmar que na maioria das vezes o ponto de montante continha mais precursores de THMs do que o ponto de jusante, visto os maiores valores de SUVA das amostras.

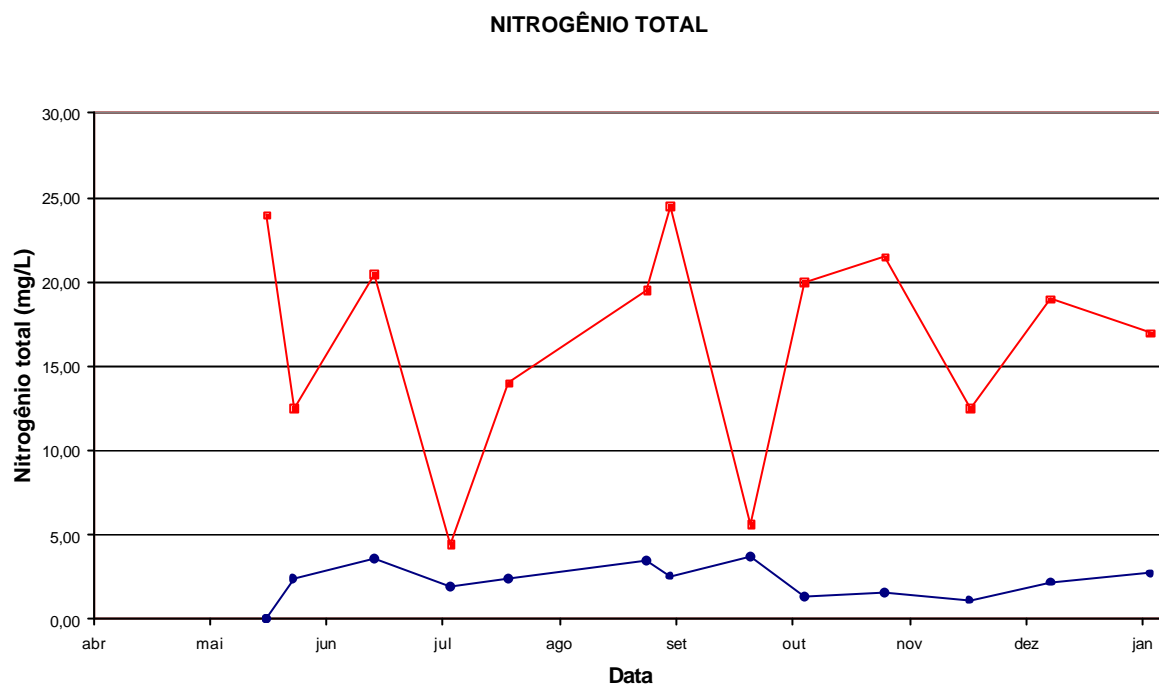
### 6.1.9 Nitrogênio Total e Amônia

O nitrogênio total teve um comportamento um pouco diferente entre os dois pontos. No ponto à montante a variação foi menos brusca, onde os maiores valores foram encontrados no inverno e os menores nas épocas mais quentes. Já o ponto de jusante teve variações mais bruscas, com altos valores tanto nas épocas quentes do ano (dezembro) como nas épocas mais amenas (julho e agosto). Isso pode ser explicado pelo fato do ponto de jusante estar sujeito a maiores contribuições de esgotos domésticos devido à maior densidade populacional do ponto (Bollmann, 2003), o que contribui para maiores cargas e oscilações. Já o ponto à montante, sujeito a menores cargas de esgotos varia mais com as condições naturais da bacia. Isso pode ser visto na figura 6.1.14.

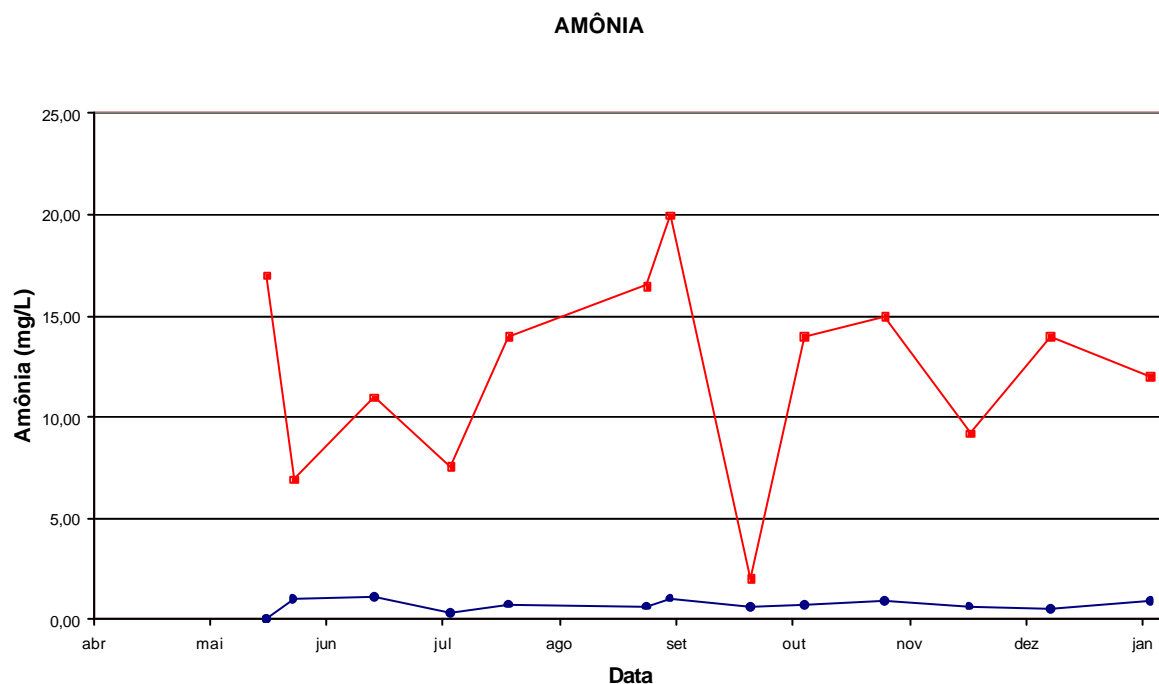
As variações do nitrogênio total em sua maioria correspondiam à variação do nitrogênio orgânico kjeldahl, que correspondia sempre a parcelas superiores a 90% do nitrogênio total. Isso indica que a poluição encontrada devido aos esgotos sanitários era recente, já que grandes quantidades de amônia associadas a baixas concentrações de nitrito e nitrato indicam que essa amônia ainda não foi oxidada.

O comportamento da amônia durante o período de coletas foi semelhante ao do nitrogênio total, onde o ponto de jusante teve grandes variações de valores e o ponto de montante valores mais constantes. A variação da amônia no período de estudo é apresentada

na figura 6.1.15. Pelos valores de pH registrados pode-se concluir que a amônia encontrada estava em sua maioria sob a forma do íon amônio.



**Figura 6.1.14** - Variação temporal do nitrogênio total no arroio Capivara, Porto Alegre – RS, de mai/04 à jan/05. — Montante — Jusante



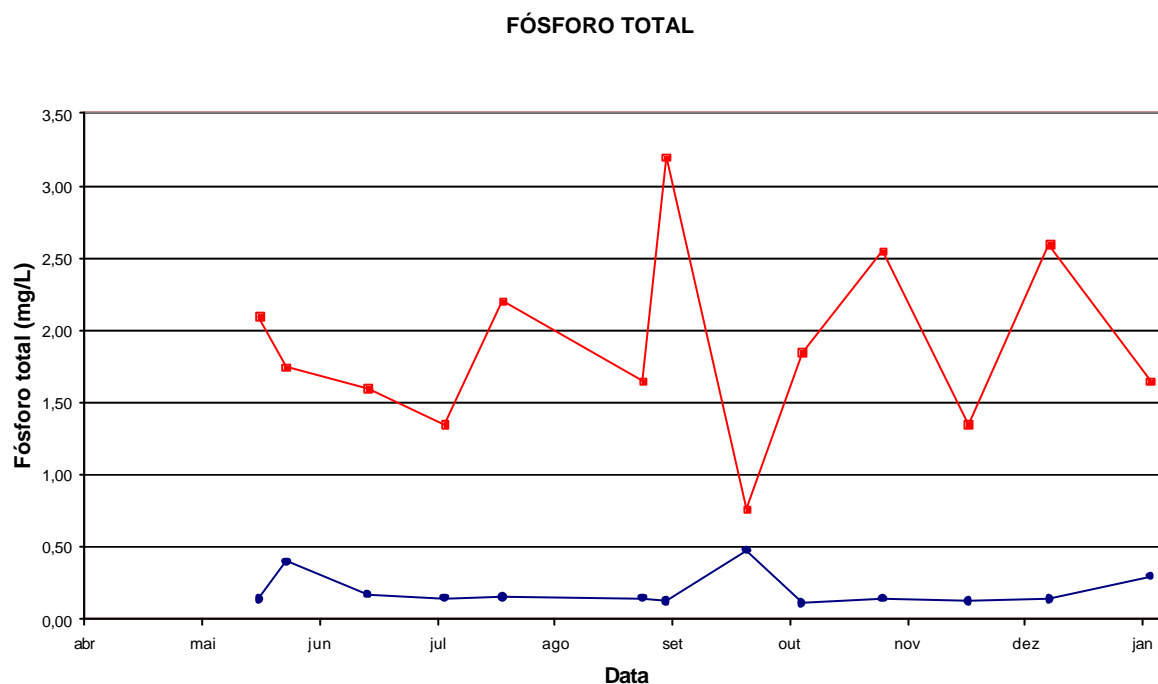
**Figura 6.1.15** - Variação temporal da amônia no arroio Capivara, Porto Alegre – RS, de mai/04 à jan/05. — Montante — Jusante

Em geral os efeitos das chuvas (dias 25/5, 21/9 e 03/1) aproximaram os valores de nitrogênio total e amônia entre os dois pontos, diminuindo os valores do ponto de jusante. Os valores do dia 05/7, principalmente no ponto à jusante, apresentaram uma grande queda. Essa queda poderia ser explicada pela chuva de 19 mm ocorrida dois dias antes, mas isso não se

confirma, pois em outras datas (26/10, 17/11 e 08/12) também choveu dois ou um dia antes, e nem sempre houve diminuição dos valores de nitrogênio total e amônia. A vazão e a temperatura também não servem como explicação, pois em meses como agosto os resultados foram similares. A razão mais provável para esse comportamento (também manifestado na DQO) é a atividade humana na bacia naquele dia, que forneceu menor carga de poluentes ao arroio.

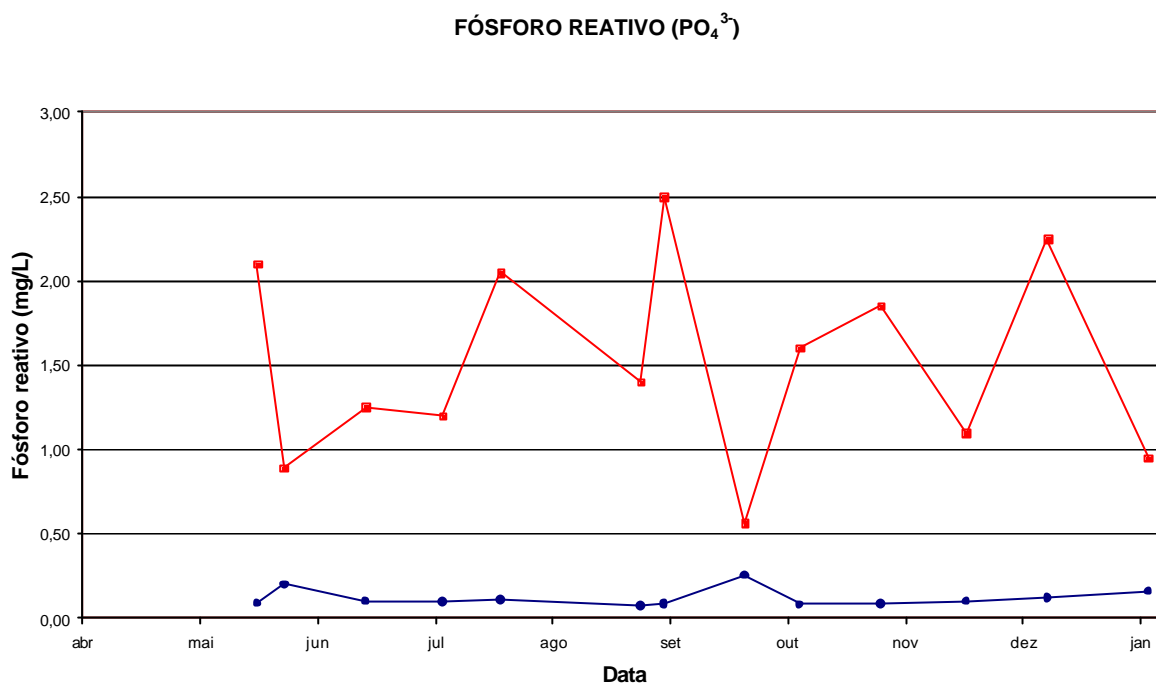
### 6.1.10 Fósforo Total e Reativo

Tanto o fósforo total como o reativo apresentaram comportamento semelhante ao descrito para o nitrogênio total, exceto ao fato de que não ocorreu queda tão grande no dia 05/7. Aparentemente as duas variáveis sofreram influência da chuva que ocorreu no dia das coletas. As figuras 6.1.16 e 6.1.17 mostram o comportamento das variáveis citadas no tempo.



**Figura 6.1.16** - Variação temporal do fósforo total no arroio Capivara, Porto Alegre – RS, de mai/04 à jan/05. —●— Montante —■— Jusante

Na média dos valores o fósforo reativo foi 64% do fósforo total no ponto de montante e 80 % no ponto de jusante. Essas porcentagens foram menores nos dias em que choveu no dia da coleta e no dia 26/10, que choveu cerca de 8 mm 1 dia antes. Bollmann (2003) encontrou em seus estudos que a forma reativa do fósforo em pontos com urbanização equivalia a 70% ou mais do fósforo total coletado nesses pontos.



**Figura 6.1.17** - Variação temporal do fósforo reativo no arroio Capivara, Porto Alegre – RS, de mai/04 à jan/05. — Montante — Jusante

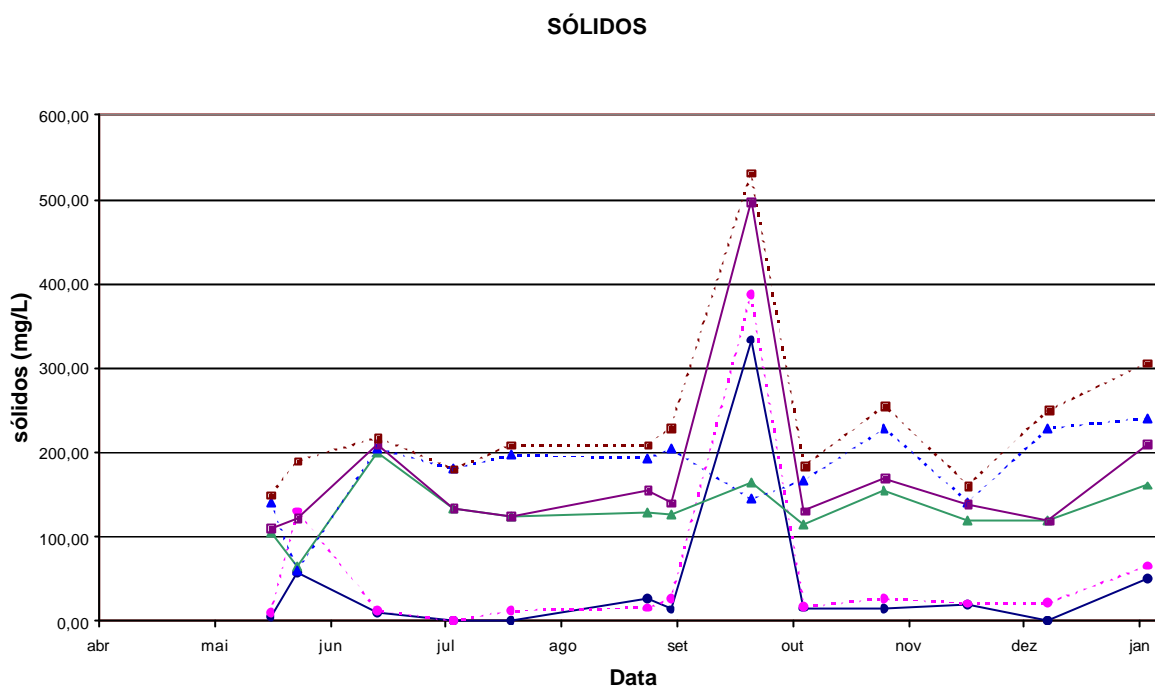
### 6.1.11 Sólidos

A grande parte dos sólidos totais identificados nas amostras era da parcela dissolvida. Os sólidos suspensos totais tanto no ponto de montante como do ponto de jusante apresentaram resultados semelhantes, com valores pequenos exceto em dias de chuvas, onde aconteceram picos proporcionais à chuva que ocorreu. A figura 6.1.18 mostra o comportamento dos sólidos analisados.

Os sólidos dissolvidos apresentaram comportamento diferente, pois em dias de chuva seus valores sofriam uma diminuição, devido ao efeito da chuva. Nesses dias os valores entre os pontos diminuía. No restante do tempo os valores de SDT do ponto à jusante, devido à carga de esgotos lançada, foram sempre superiores ao ponto de montante.

Os sólidos totais acompanharam a tendência dos sólidos dissolvidos nos dias secos e dos sólidos suspensos nos dias de evento. Em geral os sólidos dissolvidos representavam em torno de 90% dos sólidos encontrados nas amostras, exceto em dias chuvosos, onde predominavam os sólidos suspensos.





**Figura 6.1.18** - Variação temporal dos sólidos no arroio Capivara, Porto Alegre – RS, de mai/04 à jan/05. —●— SST Montante    - - - - -●- - - - - SST Jusante    —▲— SDT Montante  
 ▲ SDT Jusante    —■— ST Montante    - - - - -■- - - - - ST Jusante

### 6.1.12 Clorofila e Fitoplâncton

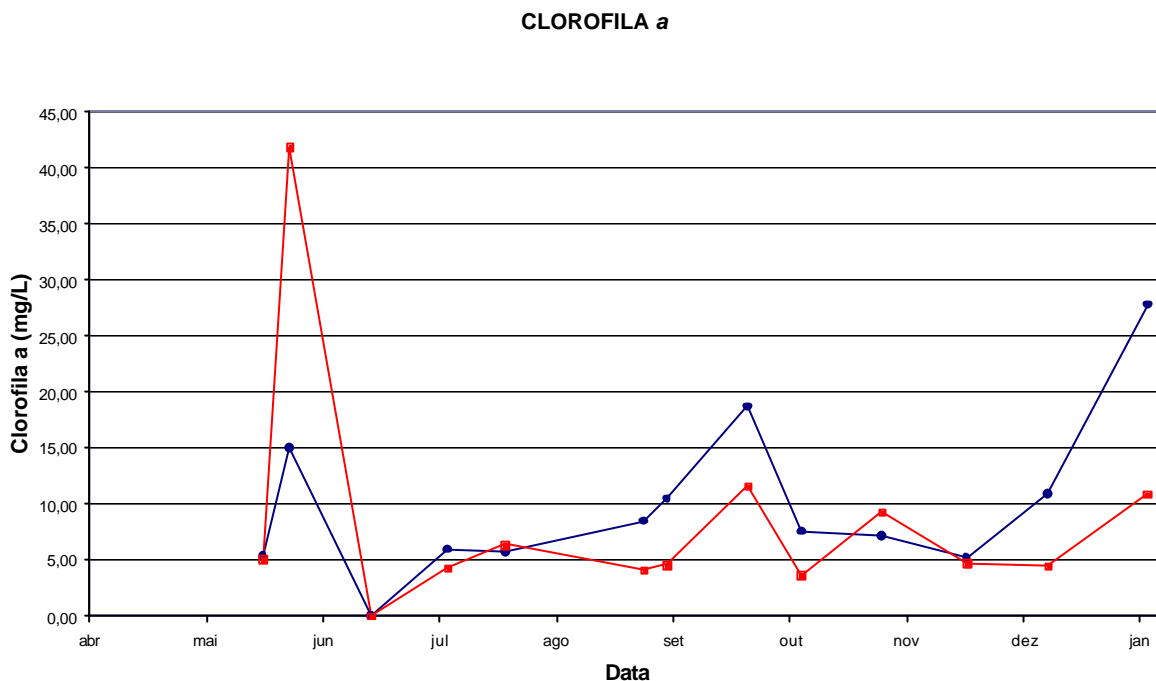
A variação de clorofila *a*, mostrada na figura 6.1.19, indica que as concentrações observadas no período de coletas possuem a tendência de apresentar valores maiores nas épocas mais quentes do ano. Em geral as concentrações observadas no ponto à montante são superiores às encontradas no ponto à jusante. É possível observar que nas datas de coletas com chuvas existiram elevações nas concentrações de clorofila *a*.

Alguns resultados dessa série de dados devem ser vistos com ressalvas. O pico encontrado no dia 25/5 foi resultado de uma chuva ocorrida no dia da coleta. As duas duplicatas realizadas resultaram em valores completamente diferentes, sendo uma muito maior do que a outra. Esse valor maior provavelmente foi resultado de um dos fatores: turbidez da amostra ou erro na execução da leitura no espectrofotômetro. A segunda hipótese seria a mais provável, pois os valores lidos no aparelho foram muito superiores aos lidos em qualquer outra amostra da série. Soma-se com isso o fato da chuva do dia 21/9 ter sido superior à do dia 25/5, e mesmo assim o valor de clorofila encontrado foi menor. Também o pico do ponto à montante não foi tão intenso quanto o do de jusante, fato que ocorreu nos dois pontos no dia 21/9.

Quando é feita a análise da densidade de fitoplâncton (figura 6.1.21) verifica-se que o valor encontrado para o ponto de jusante no dia 25/5 também ter sido elevado ( $912 \text{ ind.mL}^{-1}$ , o segundo maior valor encontrado em toda a série analisada). Isso coincide com o fato do

valor de clorofila naquele ponto ter sido alto. Como as variáveis fitoplâncton e clorofila *a* estão relacionadas por natureza o valor do dia 25/5 foi mantido.

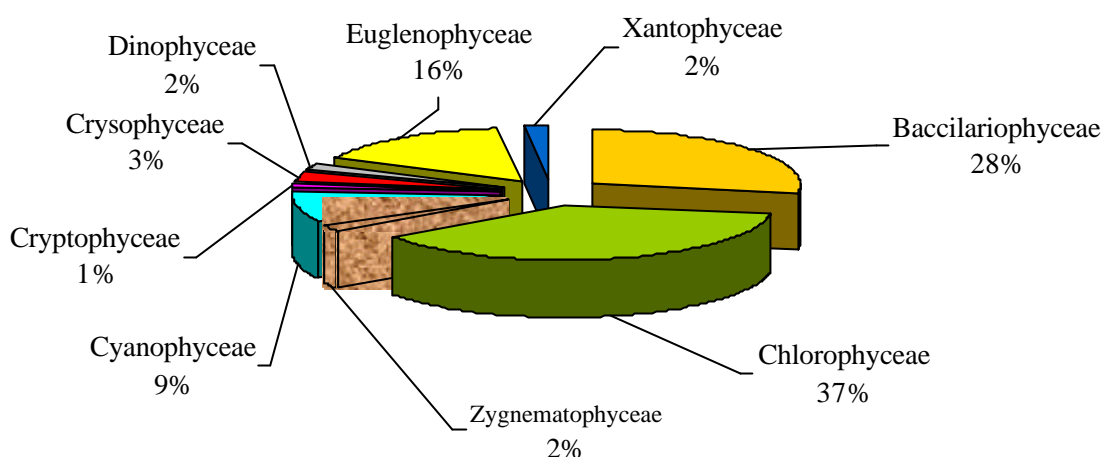
Outro erro cometido foi nas análises do dia 15/6, onde não foi possível obter os valores de clorofila *a* nessa data. Por isso na figura 6.1.19 esses valores são indicados como zero.



**Figura 6.1.19** - Variação temporal da clorofila *a* no arroio Capivara, Porto Alegre – RS, de mai/04 à jan/05. — Montante — Jusante

A análise qualitativa da comunidade fitoplanctônica dos pontos à montante e jusante no arroio Capivara resultou em uma composição de 126 táxons, na sua grande maioria identificados ao nível específico e infra-específico, e quando não possível em categorias mais altas. Os táxons identificados estiveram representados por seis divisões algais: Cyanophyta/Cyanobacteria, Heterokontophyta, Chlorophyta, Euglenophyta, Cryptophyta e Dinophyta, distribuídas em nove classes: Cyanophyceae, Chrysophyceae, Xantophyceae, Dinophyceae, Bacillariophyceae, Cryptophyceae, Euglenophyceae, Chlorophyceae e Zygnematophyceae.

A classe das clorofíceas foi a que apresentou o maior número de táxons (48), perfazendo um total de 37% dos táxons identificados; seguida das bacilariofíceas (35 táxons) com 28%, euglenofíceas (20 táxons) com 16%, cianofíceas (11 táxons) com 9% e outras classes, criptofíceas, crisofíceas, dinofíceas e xantofíceas, que juntas contribuiriam com 10% do total inventariado (Figura 6.1.20). Esses táxons foram maiores no ponto à montante.



**Figura 6.1.20** - Divisão dos táxons encontrados no arroio Capivara, Porto Alegre – RS, de mai/04 à jan/05.

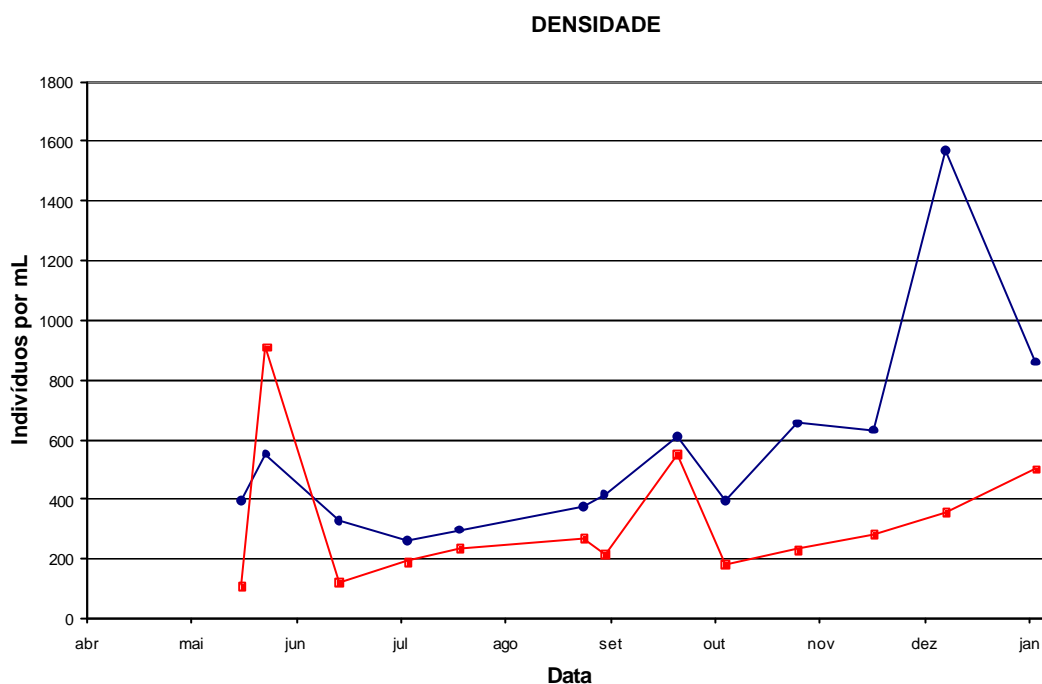
Dentro da classe das clorofíceas os táxons que se destacaram por estarem presentes em mais de 50% das amostras analisadas foram: *Chlorella* sp, *Desmodesmus quadricauda*, *Dictyosphaerium pulchellum*, *Monoraphidium arcuatum*, *Monoraphidium contortum* e *Oocystis lacustris*. As bacilariofíceas (diatomáceas) estiveram mais bem representadas pelas espécies: *Aulacoseira granulata*, *Navicula cryptocephala* e *Nitzschia palea*.

As principais classes de algas encontradas nas coletas foram as clorofíceas e as diatomáceas. As densidades foram sempre superiores no ponto à montante. De acordo com as características fornecidas por Hutchinson (1967, *apud* Moss, 1998) a presença de algas verdes e diatomáceas se relaciona mais com o estado mesotrófico do ambiente aquático.

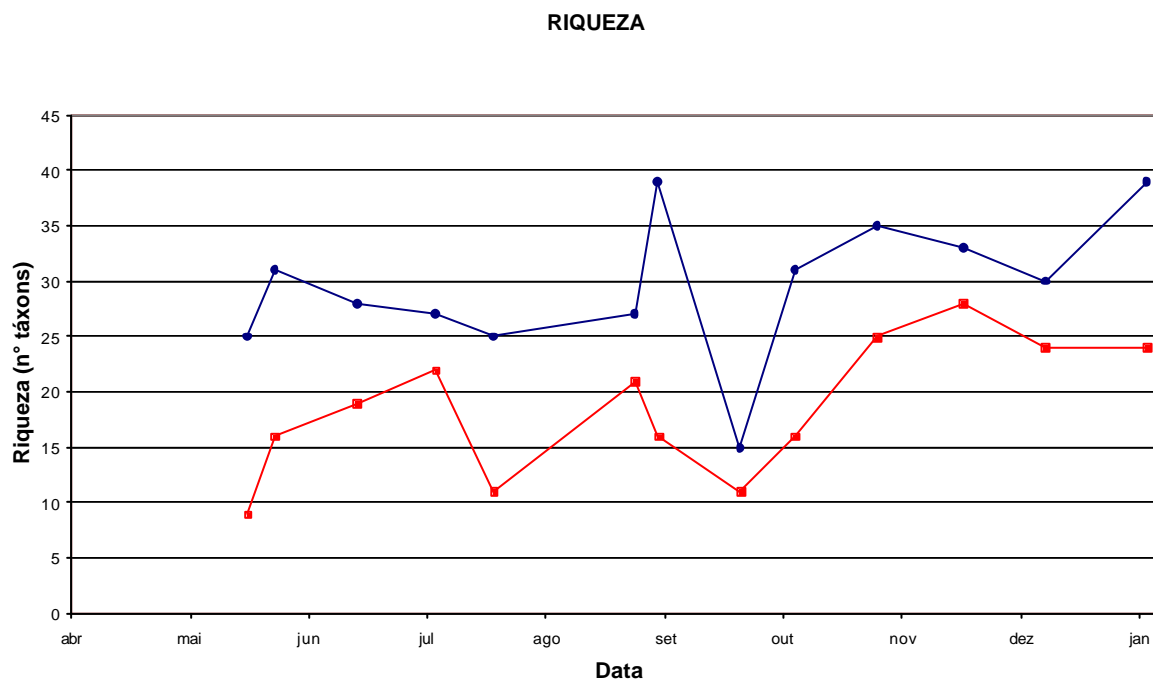
Na classe das euglenofíceas, representada pelos gêneros pigmentados *Euglena*, *Lepocinclis*, *Phacus*, *Trachelomonas* e *Strombomona*, o táxon *Euglena* sp (em metabolia) se destacou por ter sido encontrado em 96% das amostras analisadas. Sua densidade foi sempre maior no ponto à montante, onde a carga de nutrientes disponibilizados é menor. Hutchinson (1967, *apud* Moss, 1998) cita que em pequenos reservatórios fortemente fertilizados com matéria orgânica deveria existir dominância de algas da classe das euglenofíceas. Mas no arroio acontece justamente o contrário, pois no ponto à jusante, apesar da maior disponibilidade de matéria orgânica, a densidade de algas dessa classe é menor. Isso indica que algum outro fator limitante está atuando no ponto de jusante e inibindo o desenvolvimento desses organismos.

As maiores densidades do fitoplâncton foram registradas nos meses de dezembro (08/12/2004) com a presença de 1.568 ind./mL no ponto de montante e em maio (25/05/2004) com 912 ind./mL no ponto de jusante. Através da figura 6.1.21 é possível notar que a

densidade de fitoplâncton é sempre maior no ponto de montante, e que os valores nos dois pontos vão aumentando conforme as épocas mais quentes do ano vão chegando. É possível também notar que em dias de chuva essa densidade foi aumentada.



**Figura 6.1.21** - Densidade de fitoplâncton no arroio Capivara, Porto Alegre – RS, de mai/04 à jan/05. —●— Montante —■— Jusante



**Figura 6.1.22** - Riqueza do fitoplâncton no arroio Capivara, Porto Alegre – RS, de mai/04 à jan/05. —●— Montante —■— Jusante

As maiores riquezas específicas foram registradas em 31 de agosto de 2004 e em 03 de janeiro de 2005 com a presença de 39 táxons e em 26 de outubro de 2004 com 35 táxons, todas no ponto à montante. As menores riquezas foram encontradas no ponto à jusante em

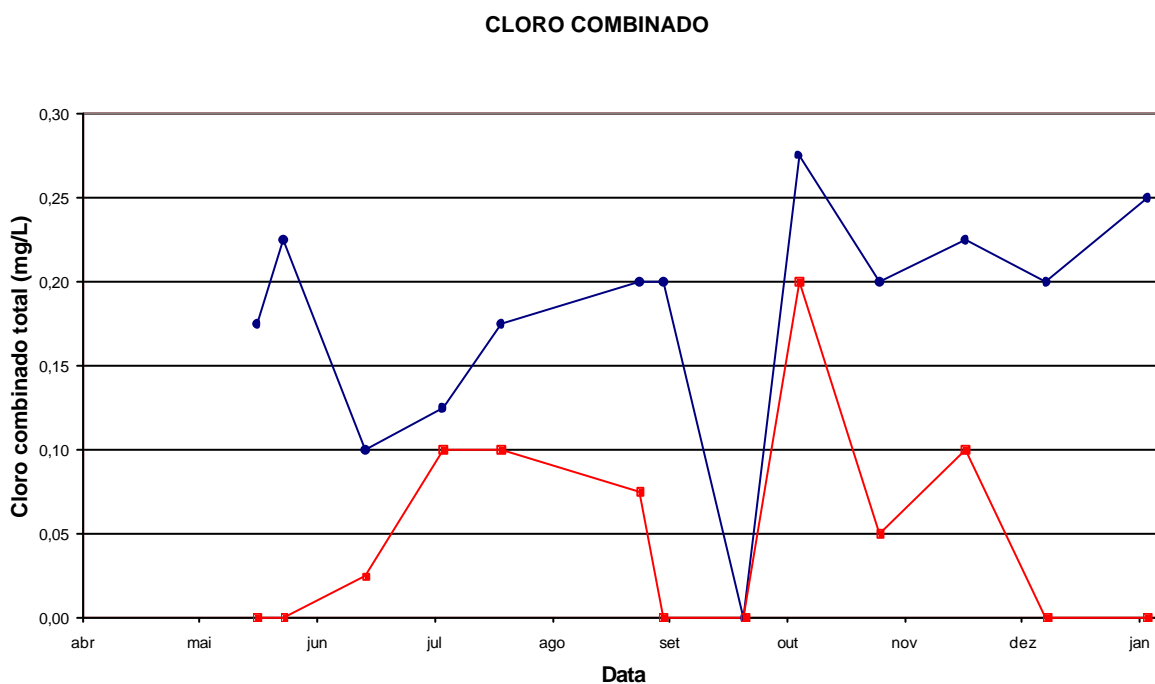
18/5 com 9 táxons e em 20/5 e 21/9 com 11 táxons (figura 6.1.22). A elevada riqueza específica encontrada nos pontos de coleta pode estar relacionada com a baixa densidade das espécies, e conseqüentemente, ausência de dominância.

Verificou-se que a riqueza é sempre maior no ponto de montante. Nas épocas mais quentes do ano essa riqueza aumenta, com exceção do ponto de montante em 31/8 (alta riqueza) e dos dois pontos dia 21/9 (chuva no dia da coleta).

### 6.1.13 Cloro livre e combinado

Na água bruta foi medida a concentração de cloro nas formas livre e combinada. Não foi encontrado cloro livre em nenhum dos pontos estudados. Já o cloro combinado apresentou o comportamento mostrado na figura 6.1.23.

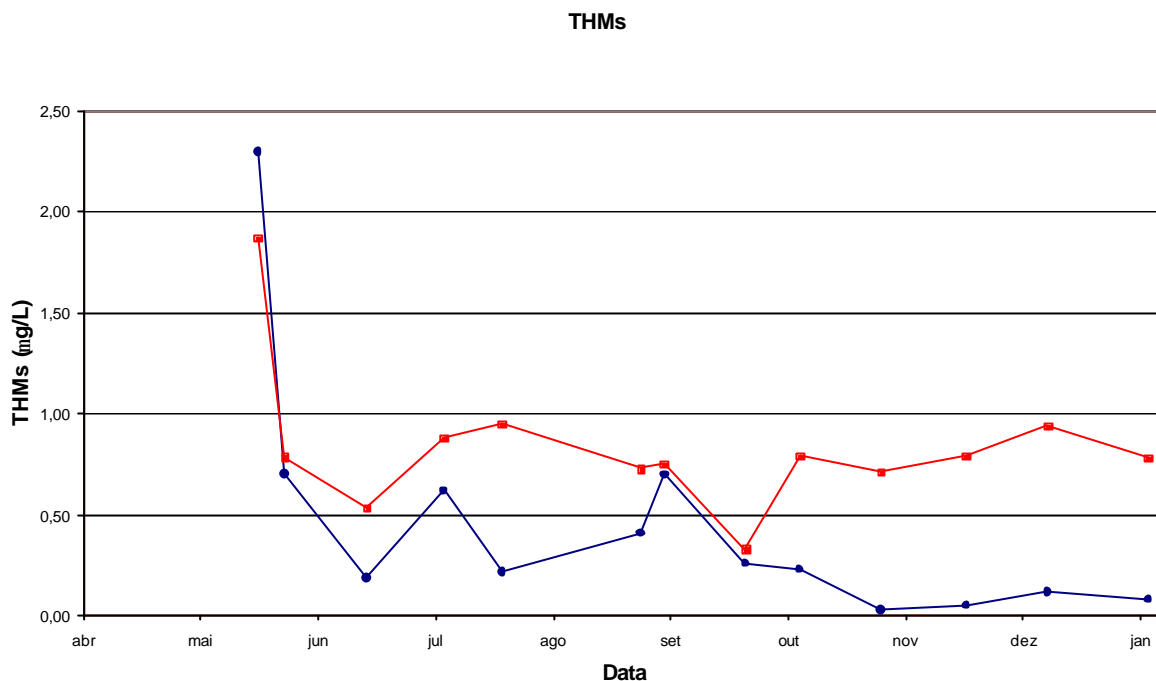
A análise da figura 6.1.23 mostra que a concentração de cloro combinado é sempre maior no ponto à montante. Somente no dia 21/9 (dia de chuva) é que a concentração nos dois pontos foi parecida. Provavelmente o cloro combinado no ponto de jusante é menor devido à demanda de cloro nesse ponto, pois existe mais matéria orgânica e coliformes, que podem reagir com o cloro disponível e diminuir assim sua concentração.



**Figura 6.1.23** - Cloro combinado no arroio Capivara, Porto Alegre – RS, de mai/04 à jan/05.  
 ● Montante ■ Jusante

### 6.1.14 Trihalometanos

Para efeito de controle as amostras da água bruta foram analisadas quanto à presença de trihalometanos. A figura 6.1.24 mostra a variação dos THMs durante o período de coletas.



**Figura 6.1.24** - Trihalometanos na água bruta no arroio Capivara, Porto Alegre – RS, de mai/04 à jan/05. —●— Montante —■— Jusante

A análise da figura acima mostra que as concentrações de THMs a partir de 25/5 foram sempre maiores no ponto à jusante. Nas datas de chuva (25/5 e 21/9) a concentração nos dois pontos foi bastante próxima. Isso também ocorreu nos dias 18/5 e 31/8, mas provavelmente não por causa da chuva, mas sim da utilização de produtos que continham esses compostos, que acabaram chegando ao arroio. Nos dois pontos o clorofórmio representou cerca de 90% do total de trihalometanos encontrados na água bruta, indicando que provavelmente as concentrações de brometo nas águas do arroio eram baixas.

## 6.2 VARIÁVEIS NOS TEMPOS DE REAÇÃO 04 E 24 HORAS

Algumas variáveis também foram analisadas nos tempos de parada de reação dos trihalometanos. Essas variáveis foram o cloro residual livre e combinado e UV. As duas primeiras variáveis foram analisadas nesses tempos de reação para saber como o cloro se comportava na formação dos THMs. A outra serviu para ver o consumo de matéria orgânica para a formação dos subprodutos.

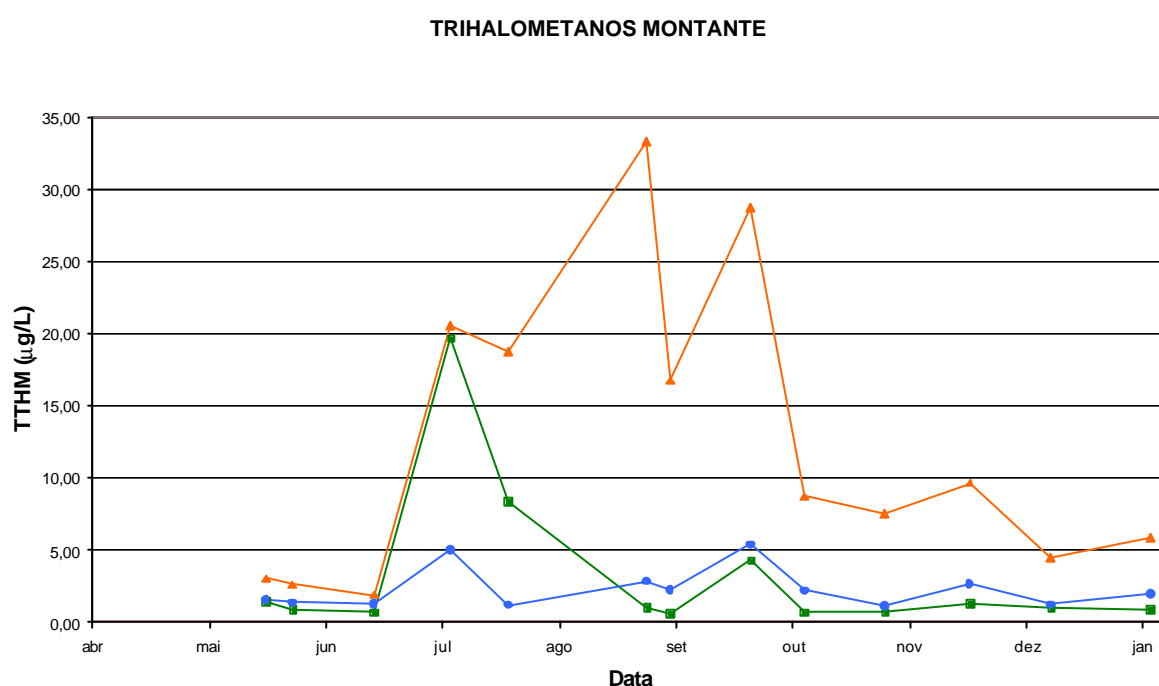
### 6.2.1 Trihalometanos

A formação de trihalometanos é mostrada nas figuras 6.2.1 e 6.2.2. No geral os três tratamentos formaram quantidades parecidas de THMs nos meses de maio e junho, tiveram picos em julho e setembro e valores um pouco menores de outubro a janeiro, mas sempre suas concentrações ficaram abaixo do máximo permitido pela portaria 518 do ministério da saúde (2004). As médias são apresentadas na tabela 6.2-1.

**Tabela 6.2-1** - Médias de THMs nos diferentes tratamentos utilizados

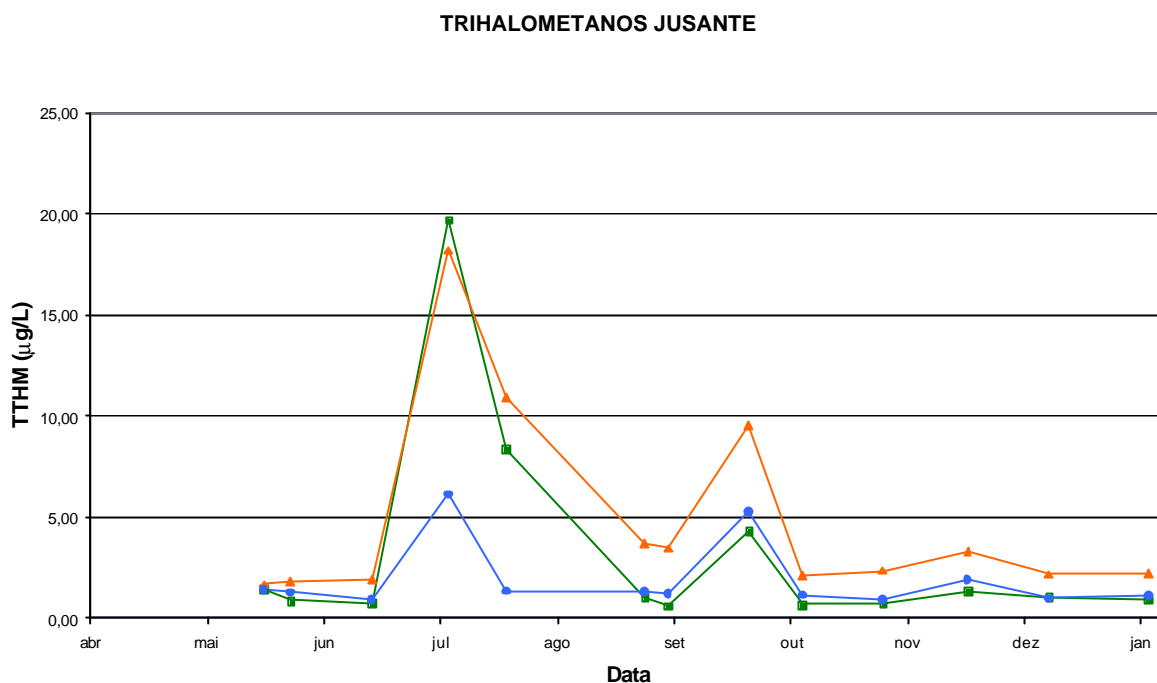
TRATAMENTO	MONTANTE ( $\mu\text{g.L}^{-1}$ )	JUSANTE ( $\mu\text{g.L}^{-1}$ )
Pré-cloração	4,96	3,22
Pré-cloração + pós-cloração	12,46	4,86
Pós-cloração	2,31	1,92

As médias da pré-cloração estão influenciadas pelos valores de julho, que só aí se tornam diferentes da pós-cloração. A pré-cloração seguida de pós-cloração foi o tratamento que mais formou THMs, com grande parte desse valor pertencendo ao ponto à montante. Nas amostras analisadas praticamente a totalidade dos trihalometanos totais é composta pelo clorofórmio, com quantidades muito pequenas de diclorobromometano em algumas coletas. Todos os resultados encontrados nesse estudo se referem à soma do total de THMs.



**Figura 6.2.1** - Trihalometanos totais no ponto à montante no arroio Capivara, Porto Alegre – RS, de mai/04 à jan/05. —■— Pré —▲— Pré + Pós —●— Pós

No ponto à montante é possível observar que os valores da pós-cloração foram parecidos com os da pré-cloração, sendo levemente superiores, com exceção de julho. A partir de julho os valores da pré-cloração seguida da pós-cloração foram bem superiores aos demais, com altos valores de THMs em julho, agosto e setembro.



**Figura 6.2.2** - Trihalometanos totais no ponto à jusante no arroio Capivara, Porto Alegre – RS, de mai/04 à jan/05. —■— Pré —▲— Pré + Pós —●— Pós

Os tratamentos pré-cloração e pós-cloração no ponto à jusante apresentaram comportamento similar ao ponto à montante. Quanto à pré-cloração seguida de pós-cloração os valores se aproximaram mais dos outros tratamentos se comparados ao ponto de montante, e não existiram os picos de THMs em agosto. Os maiores valores foram encontrados em julho e setembro.

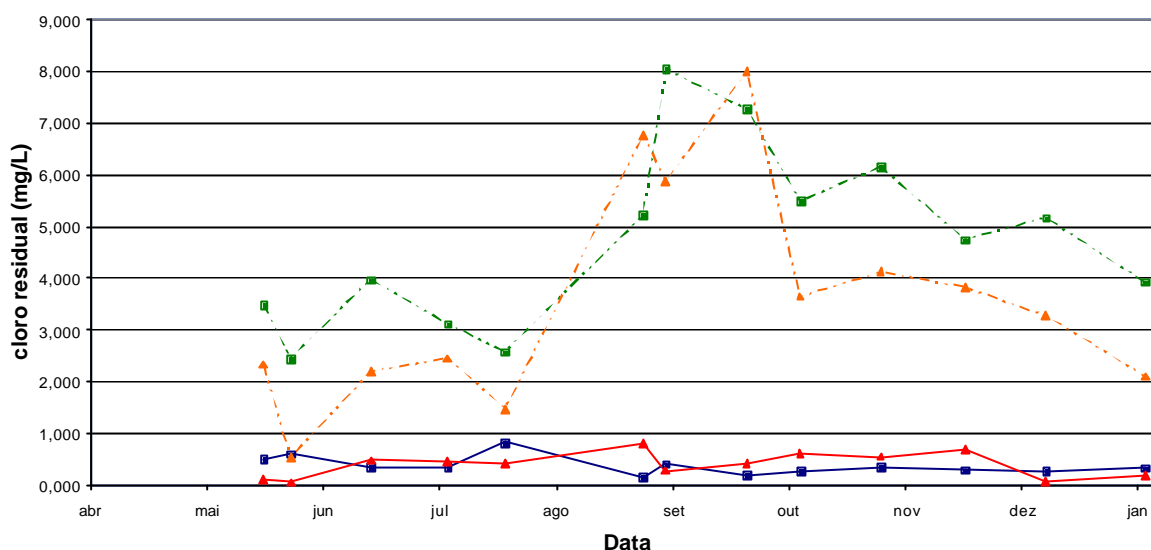
### 6.2.2 Cloro livre e combinado

As figuras 6.2.3, 6.2.4 e 6.2.5 mostram respectivamente o cloro residual na pré-cloração, pré-cloração seguida de pós-cloração e pós-cloração.

A concentração de cloro residual total foi composta principalmente de cloro combinado, com concentrações menores de cloro livre. Em termos de cloro combinado residual a maior parte foi composta pelas cloroaminas, especialmente as monocloroaminas e tricloroaminas, com concentrações parecidas mas levemente superiores de tricloroaminas. As concentrações de dicloroaminas foram proporcionalmente pequenas em comparação com o cloro combinado total. A tendência de variação durante o ano é muito parecida com a do cloro combinado total, que pode ser visualizado na figura 6.2.3.



## CLORO PRÉ-CLORAÇÃO



**Figura 6.2.3** - Cloro residual na pré-cloração no arroio Capivara, Porto Alegre – RS, de mai/04 à jan/05. —■— Cloro livre montante —▲— Cloro livre jusante  
—■— Cloro combinado montante —▲— Cloro combinado jusante

Como as dosagens de cloro aplicadas nos dois pontos foram idênticas é possível afirmar que a maioria do cloro formava as cloroaminas, devido à presença de amônia. Nos meses de maiores concentrações de amônia as concentrações de cloro combinado também aumentavam. Em geral o cloro combinado residual foi maior no ponto à montante. Isso pode ter ocorrido pela maior presença de matéria orgânica e outros compostos no ponto à jusante (demanda de cloro), o que pode ter reagido com o cloro e o consumindo, seja oxidando compostos ou formando outros compostos não analisados nesse estudo.

Na pré-cloração o cloro livre teve maiores valores nos meses de junho a setembro, sendo que nos demais meses os valores foram um pouco menores. Já o cloro combinado teve menores valores de maio a julho, para depois atingir picos em agosto e setembro para então decrescer um pouco nos outros meses.

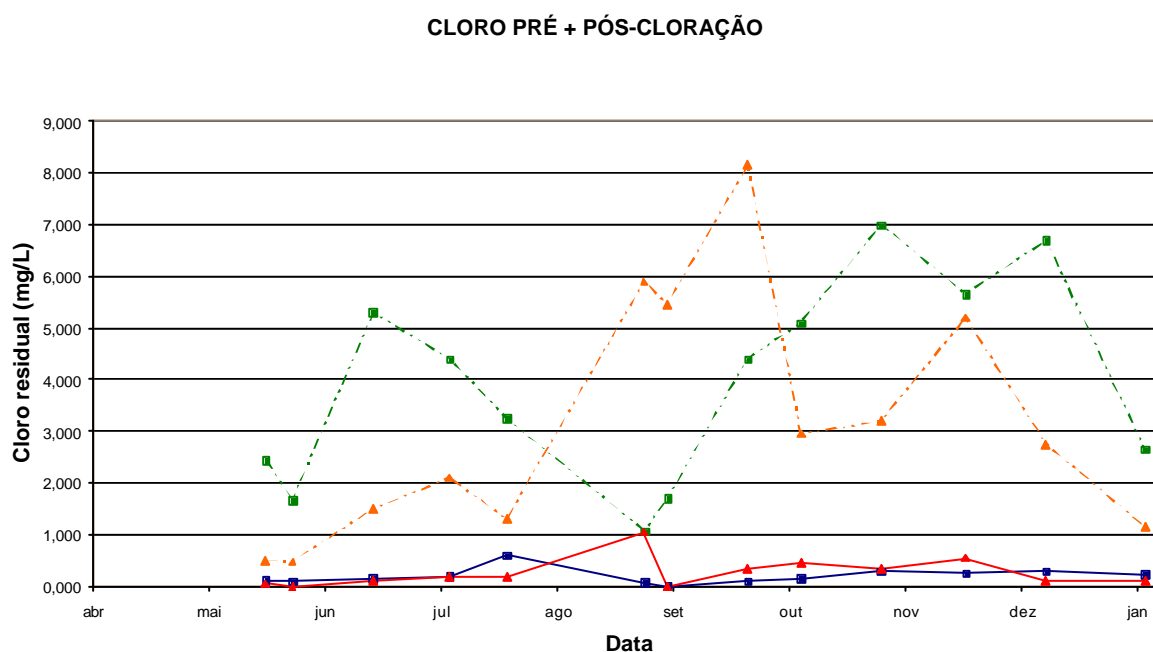
Em geral quando o cloro residual livre aumentou a concentração de cloro residual combinado diminuiu. Os altos valores de cloro residual livre em julho coincidem com os picos de formação de THMs nesse mês, enquanto que o pico de setembro de cloro residual combinado coincide com um acréscimo de formação de THMs nesse mês, mas em quantidade menor do que em julho. Nos meses finais as concentrações de cloro residual livre e combinado reduziram, provavelmente resultado de uma maior demanda de cloro nessa época (maiores concentrações de DQO e COD, por exemplo).

Na pré-cloração seguida de pós-cloração ocorreram resultados diferentes da pré-cloração para o cloro livre. Os meses iniciais registraram pouco cloro livre, onde a partir de agosto valores maiores do que os dos meses iniciais começaram a aparecer. No ponto de montante existiu mais cloro livre em julho e menos nos meses de agosto e setembro. Já no ponto de jusante o pico aconteceu no dia 25/8, para diminuir na coleta seguinte e se situar a partir de então em valores um pouco maiores.

Quanto ao cloro combinado não aconteceram alterações tão significativas para o ponto de jusante quanto no ponto à montante, onde a concentração nos meses de agosto e setembro baixou muito. O cloro combinado no ponto à jusante teve um comportamento semelhante ao ocorrido no ponto à montante.

Como ocorreu na pré-cloração o cloro combinado residual era composto principalmente por monocloroaminas e tricloroaminas, com baixa concentração de dicloroaminas. Novamente as concentrações de tricloroaminas foram parecidas, mas levemente superiores às de monocloroaminas, e também seguiram a tendência do cloro combinado total (figura 6.2.4).

Nos meses finais também houve uma redução no cloro residual, provavelmente resultado da maior demanda de cloro.



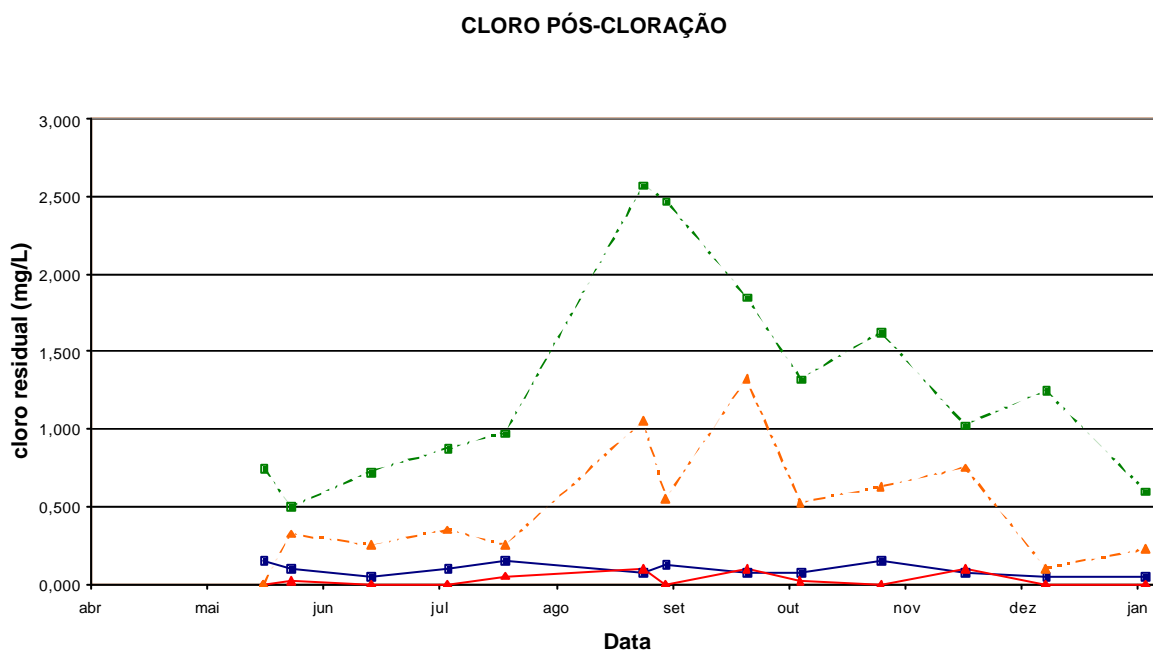
**Figura 6.2.4** - Cloro residual na pré-cloração seguida de pós-cloração no arroio Capivara, Porto Alegre – RS, de mai/04 à jan/05. —■— Cloro livre montante —▲— Cloro livre jusante —■— Cloro combinado montante —▲— Cloro combinado jusante

Na pós-cloração as diferenças entre os pontos foram maiores, onde o ponto à montante sempre teve maior residual de cloro livre e combinado. O cloro livre no ponto à montante teve

seus maiores valores no período entre julho e setembro, enquanto que o ponto à jusante apresentou vários valores iguais à zero, e alguns picos em agosto e setembro. Já o cloro combinado apresentou comportamento semelhante nos dois pontos, com valores elevados em agosto e setembro, que a partir daí foram diminuindo.

No ponto de jusante a demanda de cloro por outras substâncias é a responsável pelo menor valor residual. Para uma mesma concentração de cloro aplicada o ponto à montante sempre apresentou cloro livre, e o ponto à jusante muitas vezes apresentou cloro livre igual à zero. Esses valores não coincidiram com o aumento da concentração de THMs, indicando que no ponto de jusante o cloro aplicado era consumido em outros compostos presentes na água e não na formação de THMs.

Na pós-cloração o cloro combinado residual também foi composto principalmente por monocloroaminas e tricloroaminas, mas em proporção ao cloro combinado total a concentração de dicloroaminas foi maior, se comparadas à pré-cloração e pré-cloração seguida de pós-cloração. O comportamento durante o período de coletas foi semelhante ao comportamento do cloro combinado total, assim como nos outros dois tratamentos.



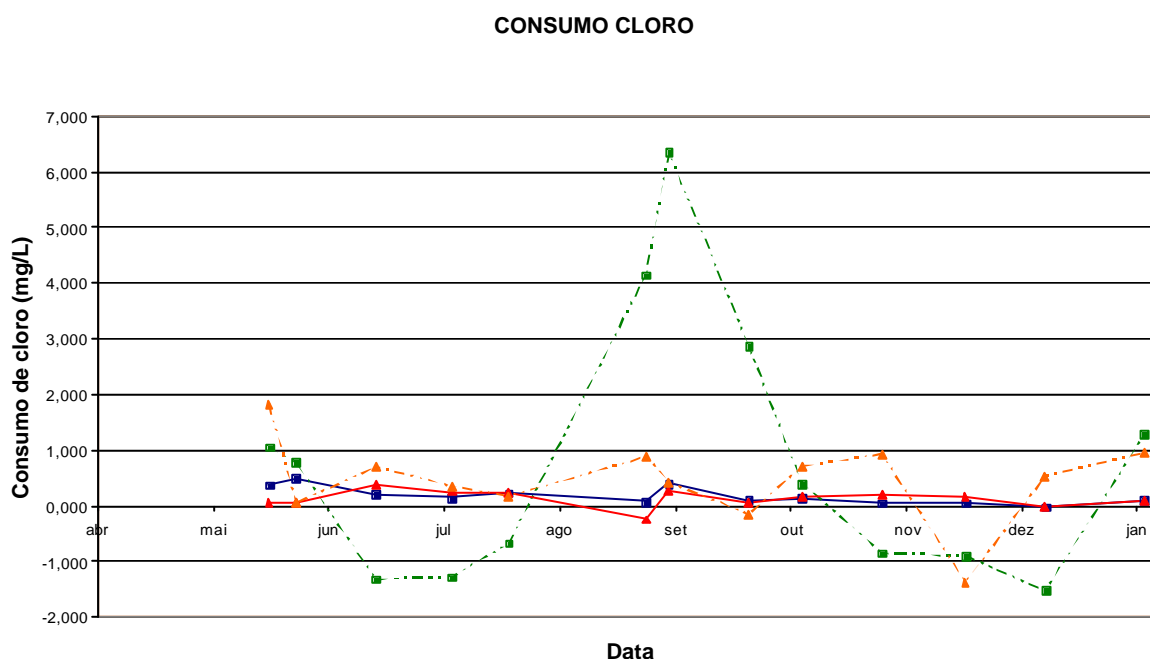
**Figura 6.2.5** - Cloro residual na pós-cloração no arroio Capivara, Porto Alegre – RS, de mai/04 à jan/05. —■— Cloro livre montante —▲— Cloro livre jusante  
—■— Cloro combinado montante —▲— Cloro combinado jusante

A figura 6.2.6 mostra o consumo de cloro da pré-cloração para a pré-cloração seguida de pós-cloração. Esse consumo foi calculado com base nos valores de cloro residual na pré-cloração seguida de pós-cloração menos os valores da pré-cloração. Vale lembrar que no momento da parada de reação da pré-cloração uma dosagem de  $2 \text{ mg.L}^{-1}$  era aplicada na

garrafa da pré-cloração seguida da pós-cloração, onde então se aguardava o período reacional de 24 horas.

A principal conclusão que se pode retirar desse gráfico foi o elevado consumo de cloro combinado nos meses de agosto e setembro no ponto à montante. Esse consumo de cloro elevado coincidiu com a elevação da concentração de THMs nesses mesmos meses na pré-cloração seguida de pós-cloração. Nos outros meses o consumo de cloro combinado no ponto à montante foi negativo, indicando que quando se acrescentou a dosagem de  $2 \text{ mg.L}^{-1}$  de cloro se formaram mais cloroaminas na água, que não foram consumidas (ou pouco consumidas) durante o período reacional do tratamento analisado.

No ponto à jusante o consumo de cloro combinado foi positivo em várias épocas do ano, mas em magnitude bem menor do que no ponto à montante no período de agosto e setembro. Mas esse consumo não se refletiu na maior formação de THMs, onde só existiram grandes acréscimos de concentrações de THMs em julho e setembro. O consumo de cloro positivo nos outros meses pode ser explicado pela demanda de cloro ainda presente na água.



**Figura 6.2.6** - Consumo de cloro na pré-cloração ( $[\text{pré} + \text{pós}] - [\text{pré}]$ ) no arroio Capivara, Porto Alegre – RS, de mai/04 à jan/05. —■— Cloro livre montante      —▲— Cloro livre jusante  
 - - ■ - - Cloro combinado montante      - - ▲ - - Cloro combinado jusante

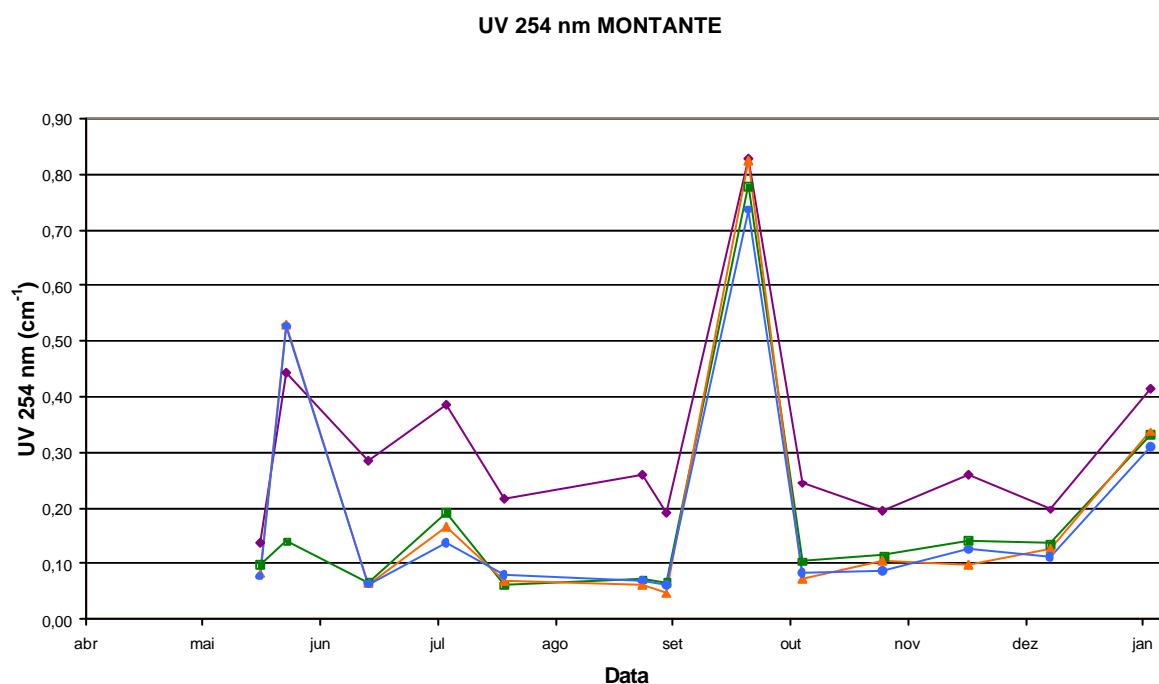
O consumo de cloro livre foi similar nos dois pontos, sendo a maioria do tempo positiva e com valores próximos à zero. Isso pode ser explicado pelas baixas concentrações de cloro livre formado com a dosagem de  $2 \text{ mg.L}^{-1}$  na pré-cloração seguida de pós-cloração, o que permitia um consumo positivo do cloro livre formado coma dosagem da pré-cloração ( $5 \text{ mg.L}^{-1}$ ). Em geral esse consumo foi maior nos meses de inverno, onde houve a maior

formação de THMs, e menor nos meses de verão, com consumo muito pequeno. Esse consumo pequeno no verão pode ter sido causado pela demanda de cloro, que o consumiu antes dele se dissociar em ácido hipocloroso. Os meses com consumo mais considerável foram julho, agosto e setembro, meses de maior formação de THMs.

### 6.2.3 UV

Outra variável verificada nos tempos de reação de 04 e 24 horas foi o UV, com o objetivo de verificar o consumo de matéria orgânica nos diferentes tipos de tratamentos. As variações durante o período de coletas são mostradas nas figuras 6.2.8 e 6.2.9, para os pontos à montante e jusante respectivamente.

A primeira ressalva a se fazer são os dados de UV no dia 18/5 em todos os tratamentos e no dia 25/5, nos dados da água bruta e da pré-cloração. Esses dados estão minimizados pois as amostras utilizadas na análise de UV foram equivocadamente filtradas em filtro de porosidade 0,2  $\mu\text{m}$ , ao contrário do que sugere o Standard Methods (1995). Por isso esses resultados estão minimizados, não sendo utilizados nessa discussão.

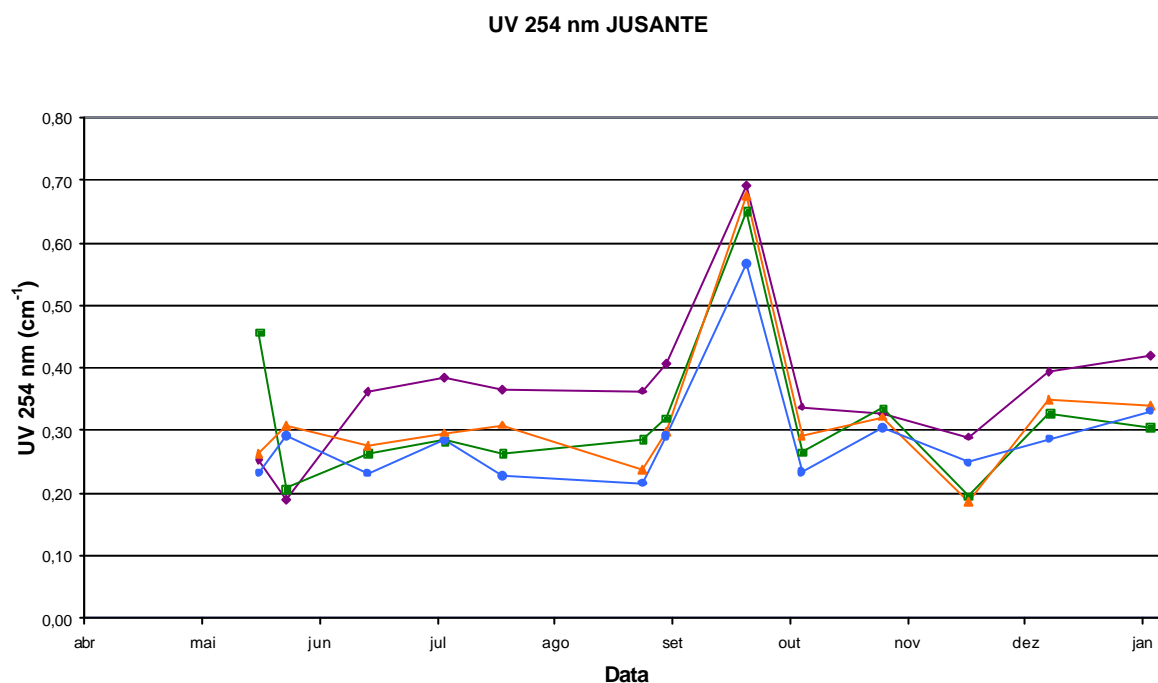


**Figura 6.2.7** - Variação do UV no ponto à montante no arroio Capivara, Porto Alegre – RS, de mai/04 à jan/05. — Bruta — Pré — Pré + Pós — Pós

O teste de jarros não tinha muita eficiência na remoção da matéria orgânica, devido à baixa fração de sólidos suspensos nas amostras. Visualmente se tinha a impressão de que o teste de jarros era um pouco mais eficaz no ponto à montante, mas mesmo assim com baixa eficiência. A análise das figuras mostra que as diferenças entre os valores de UV e os demais tratamentos são maiores no ponto à montante do que no ponto à jusante, o que confirmaria a

maior eficiência de remoção de matéria orgânica no ponto de jusante. Mas nesses valores também está incluída a matéria orgânica utilizada como precursora de THMs. Como a formação de THMs foi maior no ponto à montante mais matéria orgânica foi consumida para formação de THMs, o que aumentou a diferença entre a água bruta e os demais tratamentos. Por isso não é possível afirmar que o ponto à montante obteve uma maior eficiência de remoção de matéria orgânica com o teste de jarros.

No ponto à montante é interessante notar que os valores de UV após os tratamentos utilizados se situam em uma faixa de valores próximos a  $0,10 \text{ cm}^{-1}$ . As exceções são os dias 05/7, 21/9 e 03/01, onde os valores de todos os tratamentos são superiores a esses valores. No ponto à jusante os valores de UV se situam próximos a  $0,30 \text{ cm}^{-1}$ , com exceção da coleta de setembro.



**Figura 6.2.8** - Variação do UV no ponto à jusante no arroio Capivara, Porto Alegre – RS, de mai/04 à jan/05. — Bruta — Pré — Pré + Pós — Pós

Assim como o consumo de cloro é possível se analisar o consumo de UV entre os tratamentos pré-cloração e pré-cloração seguida de pós-cloração. No ponto à montante esses consumos (diferença entre os tratamentos) foi maior nos dias 05/7, 31/8, 05/10 e 19/11, datas em que houve algumas das maiores formações de THMs observadas. No ponto à jusante alguns resultados apresentam o valor do UV maior na pré-cloração seguida de pós-cloração do que a pré-cloração, indicando uma maior quantidade de matéria orgânica no tratamento que recebeu maior dosagem de cloro e teve maior tempo de reação. Mas isso teoricamente não está certo, pois nessas condições o esperado seria um maior consumo de matéria orgânica. Isso pode ter acontecido devido à reação do cloro com algum outro composto na água, que

acabou interferindo na leitura do valor de UV. Partículas coloidais, íon ferroso, nitrato, nitrito, brometos, ozônio, clorato, clorito, cloroaminas e tiosulfato podem interferir na leitura UV (Standard Methods, 1995). Teoricamente essas substâncias estavam em ambas as garrafas de cada tratamento, por isso a interferência deveria ser similar. Talvez as formas clorato e clorito tenham sido formados na pré-cloração seguida de pós-cloração com a aplicação de cloro adicional desse tratamento, que pode ter reagido com compostos presentes na água (principalmente ponto à jusante) e formado esses interferentes.

Um fato que se pode notar, principalmente no ponto à jusante, é que os valores da pós-cloração geralmente são inferiores aos outros tratamentos. O objetivo de se analisar a variável UV em todos os tratamentos seria o de analisar o consumo de matéria orgânica para a formação de THMs. Como os valores da pós-cloração são inferiores aos demais seria de se esperar que a produção de THMs fosse maior nesse tratamento, mas isso não se revelou na prática.

O fato de que a pós-cloração apresente valores de UV inferiores aos demais indica que a matéria orgânica está sendo consumida de outra forma que não seja por formação de THMs. Pelo fato disso estar acontecendo, principalmente no ponto de jusante, é possível assumir que a matéria orgânica esteja sendo degradada por microorganismos. Como na pós-cloração os residuais de cloro são menores menos microorganismos são inativados, o que permite maior consumo da matéria orgânica. E como no ponto à jusante existe muito mais contaminação por esgotos a presença desses microorganismos nas amostras certamente é superior do que o ponto à montante, o que explica a maior degradação nesse ponto na pós-cloração.

Outra hipótese para esse fato é o procedimento laboratorial empregado. Quando as amostras chegavam do campo elas eram submetidas às análises da água bruta e aos tratamentos de pré-cloração e pré-cloração seguida de pós-cloração. Então essas amostras eram guardadas em geladeira até o outro dia, onde eram elevadas à temperatura em que foram coletadas para serem submetidas ao tratamento de pós-cloração. Nesse intervalo de tempo a matéria orgânica poderia ter sido degradada, o que explicaria também os menores valores de UV na pós-cloração. Mas provavelmente essa influência era menor, porque as amostras eram mantidas em temperaturas reduzidas para inibir a atuação dos microorganismos presentes na água.

### **6.3 CLASSIFICAÇÃO DO ESTADO TRÓFICO**

Dodds et al (1998) sugerem a classificação do estado trófico de rios de clima temperado através de variáveis como fósforo total, nitrogênio total, clorofila *a* sestônica,

média de clorofila bentônica e máximo de clorofila bentônica. Esta classificação é baseada em dados de rios de clima temperado, por isso esse critério deve ser visto como uma aproximação inicial para caracterizar os ecossistemas aquáticos. Os autores ressaltam que quando dados de rios de climas tropicais e polares forem adicionados esses limites podem ser alterados. Mas na falta de uma classificação para rios esse critério é o melhor que pode ser utilizado atualmente. Os limites são apresentados na tabela 2.3-1.

Nesse trabalho o estado trófico foi classificado em cada um dos pontos através das variáveis fósforo total, nitrogênio total e clorofila sestônica. Para essa classificação utilizaram-se dados da água bruta no período de maio de 2004 a janeiro de 2005, onde foi feita uma média dos valores coletados para classificar o estado trófico durante o período. Para as variáveis fósforo e nitrogênio foram utilizados 13 dados, enquanto que para a variável clorofila foram utilizados 12 dados. Isso ocorreu devido ao fato de em uma coleta a análise de clorofila *a* apresentou resultados negativos, provavelmente pelo fato da análise ter sido errada. Então esse valor não foi considerado no cálculo do estado trófico.

A tabela 6.3-1 mostra as médias das variáveis analisadas em cada ponto e o estado trófico que cada ponto se enquadra. Pelas variáveis fósforo total e nitrogênio total o estado trófico dos dois pontos é do tipo eutrófico. Pela classificação por clorofila *a* o ponto à montante é classificado como mesotrófico, enquanto o ponto à jusante é enquadrado como oligotrófico.

**Tabela 6.3-1** - Classificação do estado trófico do arroio Capivara, Porto Alegre – RS, de mai/04 à jan/05.

Ponto	Variável	Média	Estado trófico por Dodds et al. (1998)
A	Fósforo total – mg.L <sup>-1</sup>	0,20	Eutrófico
	Nitrogênio total – mg.L <sup>-1</sup>	2,22	Eutrófico
	Clorofila <i>a</i> - µg.L <sup>-1</sup>	10,72	Mesotrófico
B	Fósforo total – mg.L <sup>-1</sup>	1,89	Eutrófico
	Nitrogênio total – mg.L <sup>-1</sup>	16,55	Eutrófico
	Clorofila <i>a</i> – µg.L <sup>-1</sup>	9,26	Oligotrófico

As variáveis nitrogênio total e fósforo total apresentaram resultados bem diferentes entre os dois pontos analisados ( $P < 0,1\%$ ). Mesmo com tamanha diferença os dois pontos acabaram se encaixando na faixa de eutróficos. Ao se comparar as médias dessas duas variáveis com o limite entre os estados mesotrófico e eutrófico (1,5 mg.L<sup>-1</sup> de nitrogênio total e 0,075 mg.L<sup>-1</sup> de fósforo total) é possível observar que os valores encontrados são muito superiores, o que significaria dizer que nos dois pontos existiria um estágio avançado de



eutrofização, com alta carga de nutrientes (o que realmente acontece) e alta produtividade primária, com alta biomassa algal. Mas isso não se confirma ao analisar os dados de clorofila *a*, DQO e o próprio aspecto estético dos pontos, principalmente no ponto de montante. Nesse ponto a carga orgânica é baixa, os valores de clorofila *a* não são elevados e a aparência é de que a água está perto das suas condições naturais, como é mostrado na figura 6.1.1 (a) e (b). Por isso não parece certo classificar esses pontos, principalmente o de montante, como eutrófico, apesar dos resultados obtidos.

Vale lembrar que a classificação proposta por Dodds et al. (1998) utiliza somente dados de rios de clima temperado. Como o arroio Capivara está localizado em uma zona tropical seu comportamento quanto à disponibilidade de nutrientes e estado trófico conseqüente pode ser inteiramente diferente de rios de clima temperado. Talvez em climas tropicais os limites dos estados tróficos possam ser mais elevados. Mesmo assim os valores de fósforo total e nitrogênio total estão elevados, indicando que no ponto de montante pode existir alguma fonte poluidora que esteja aumentando as concentrações desses nutrientes.

O comportamento da clorofila *a* foi diferente do fósforo e do nitrogênio total. A variação nos dois pontos foi aleatória, onde algumas vezes o ponto à montante obteve valores maiores e outras o ponto à jusante foi superior. As duas médias foram parecidas, onde não foi encontrada diferença estatisticamente significativa entre os pontos. A média do ponto de jusante foi elevada pelo valor do dia 25/5, dia em que ocorreu uma chuva que elevou a concentração de clorofila *a*.

Pela classificação de Dodds et al. (1998) o ponto de montante é classificado como mesotrófico e o ponto de jusante como oligotrófico. Esse resultado é contraditório às concentrações de nutrientes encontradas nos dois pontos, onde o ponto à jusante sempre teve valores superiores. Era de se esperar que no ponto onde existisse mais disponibilidade de nutrientes houvesse mais biomassa algal, e conseqüentemente estado trófico mais avançado. Provavelmente essa maior disponibilidade de nutrientes foi convertida em biomassa algal bentônica, variável que também é utilizada por Dodds et al. (1998) para classificar o estado trófico. Como essa variável não foi medida nesse estudo não é possível saber se esses nutrientes realmente foram convertidos em clorofila *a* bentônica (onde o ponto à jusante teria maiores concentrações, como os nutrientes), ou algum fator limitante atuou no ponto à jusante, limitando o desenvolvimento de clorofila *a* nesse ponto.

Aparentemente a disponibilidade de nutrientes não seja o fator limitante, que pode vir a ser a luminosidade nos trechos à montante dos pontos ou algum agente inibidor do desenvolvimento de algas. Para Esteves (1998) a luminosidade e a temperatura são fatores

limitantes em lagos de regiões temperadas, e a disponibilidade de nutrientes o fator limitante em regiões tropicais. Mas no arroio estudado a disponibilidade de nutrientes era grande, o que não limitou o crescimento. Provavelmente a luminosidade tenha sido o fator limitante, visto que no ponto à montante aparentemente estava mais exposto à luz solar. Na figura 6.1.1 (a) e (b) é possível perceber que existem algumas árvores e vegetação ripária fazendo sombra no ponto de montante, mas mesmo assim algumas partes recebem diretamente a luz solar. Já no ponto de jusante existem árvores ao lado do canal que fazem sombra nesse ponto, como pode ser observado na figura 6.1.1 (e) e (f). Como não se mediu a intensidade de luz nos dois pontos ao mesmo tempo não é possível afirmar com certeza que a luminosidade foi a responsável pelo maior crescimento de algas no ponto de montante, embora as condições observadas nos locais de coleta confirmariam essa hipótese.

Outra possível explicação para o menor desenvolvimento de algas no ponto à jusante seria a maior presença de microorganismos consumidores de fitoplâncton nesse ponto. Segundo Moss (1998) o bacterioplâncton, protozoários e o zooplâncton utilizam o fitoplâncton como fonte de alimento. Devido à maior carga de esgotos lançados no ponto à jusante seria de se esperar que existissem mais organismos como os citados acima na água, que acabariam por consumir o fitoplâncton e reduzir o seu número. Muitas vezes era possível ver ao olho nu alguns microorganismos nas amostras do ponto à jusante. Mas como no caso da luminosidade não foi feita nenhuma análise para contagem desses microorganismos consumidores de fitoplâncton nos dois pontos, o que exclui a possibilidade de apontar essa causa como principal inibidora do desenvolvimento do fitoplâncton.

Os dados de riqueza e densidade de fitoplâncton, que apresentaram diferenças estatisticamente significativas ( $P < 0,1\%$  e  $P < 1\%$ ) mostram que no ponto de montante os valores foram sempre maiores. Isso indica que o fitoplâncton se desenvolveu mais no ponto à montante, apesar da maior disponibilidade de nutrientes no ponto à jusante. Com isso a classificação do ponto de montante como mesotrófico, superior ao ponto à jusante (oligotrófico), parece fazer algum sentido. Soma-se a isso o fato de que a análise da comunidade fitoplanctônica pelas características informadas por Hutchinson (1967, *apud* Moss, 1998) indicar que os organismos ali presentes caracterizam um estado mesotrófico no rio.

Nesse trabalho a variável escolhida para determinação do estado trófico foi a clorofila *a* sestônica, tendo em vista os resultados obtidos e as condições observadas no local e nos demais dados da água bruta. Assim, o ponto à montante foi classificado no período de amostragem como estando no estado mesotrófico, e o ponto à jusante como oligotrófico. Aqui

cabe a ressalva que nesse estudo talvez a variável clorofila *a* bentônica fosse a variável mais indicada, pois resolveria a contradição encontrada nos dados de nutrientes e clorofila *a* sestônica. Mas como não foi medida não se pode resolver essa dúvida, tendo que se escolher uma das variáveis medidas.

#### 6.4 VARIABILIDADE ESPACIAL E TEMPORAL DOS THMs

Os dados de THMs formados em cada tratamento foram comparados aos dados encontrados na água bruta, para verificar se eram estatisticamente diferentes. Através do teste *t* verificou-se que todos os tratamentos nos diferentes pontos eram diferentes significativamente ( $P < 0,1\%$ ) aos valores da água bruta, comprovando que a cloração das águas formou THMs. Optou-se por fazer esse tipo de comparação ao invés de colocar os dados da água bruta junto na ANOVA porque os valores encontrados na água bruta são muito menores do que nos tratamentos testados, e por isso provavelmente a variação desses dados não é homogênea. Além disso, se colocados na ANOVA os dados da água bruta as médias de THMs nos pontos e nos meses seriam diminuídas, prejudicando a análise dos dados, já que os valores da água bruta não representavam um tratamento ou um controle.

Com os dados de THMs formados foi feita uma análise de variância dos mesmos (ANOVA), com o objetivo de encontrar diferenças significativas entre as médias de pontos, tratamentos utilizados e meses de coleta. A abordagem utilizada foi a de parcelas subdivididas, onde foi possível analisar também as interações entre os fatores mencionados acima.

Os resultados indicaram que não houve diferença significativa entre a formação de trihalometanos nos pontos, isto é, a diferença entre as médias dos diferentes pontos não foi grande o bastante para excluir a possibilidade de que a diferença seja somente devido à variabilidade de amostragem aleatória. Apesar das médias serem para o ponto à montante e jusante, respectivamente,  $6,19 \mu\text{g.L}^{-1}$  e  $3,10 \mu\text{g.L}^{-1}$ , não se pode afirmar estatisticamente que a formação de THMs nos dois pontos seja diferente.

Ao se comparar os tratamentos pré e pós-cloração é possível ver que as diferenças entre os dois pontos de amostragem são muito pequenas, o que confirma o resultado da tabela ANOVA. A média no ponto à montante foi causada pelos altos valores de THMs no mês de agosto na pré-cloração seguida de pós-cloração, fato que não aconteceu nos outros tratamentos nesse ponto. Mas a concentração de THMs ser superior no ponto à montante pode ser explicada pela natureza da matéria orgânica da amostra (teor um pouco maior de ácidos

húmicos) e mais cloro disponível para reagir com os precursores, devido à menor demanda de cloro nesse ponto.

A análise de variância também indicou que não houve diferenças estatisticamente significativas entre os três tratamentos utilizados. As diferenças entre as médias da pré-cloração, pré-cloração seguida de pós-cloração e pós-cloração, respectivamente  $3,59 \mu\text{g.L}^{-1}$ ,  $8,19 \mu\text{g.L}^{-1}$  e  $2,15 \mu\text{g.L}^{-1}$  não são grandes o bastante para excluir a possibilidade que isto ocorreu devido à variabilidade da amostragem aleatória feita. Assim, não é possível concluir que um tratamento seja mais perigoso à saúde humana do que os outros, apesar das diferenças entre as médias observadas.

Os tratamentos da pós-cloração e da pré-cloração apresentaram concentrações de THMs semelhantes. Na pré-cloração o cloro residual livre foi maior do que na pós-cloração, mas os valores de THMs foram maiores no último tratamento. As exceções foram nos meses de julho, onde o cloro residual livre foi muito superior na pré-cloração comparado à pós-cloração, o que coincidiu com a maior geração de THMs na pré-cloração. Já o cloro residual combinado foi sempre bem superior na pré-cloração, com diferenças máximas em agosto e setembro.

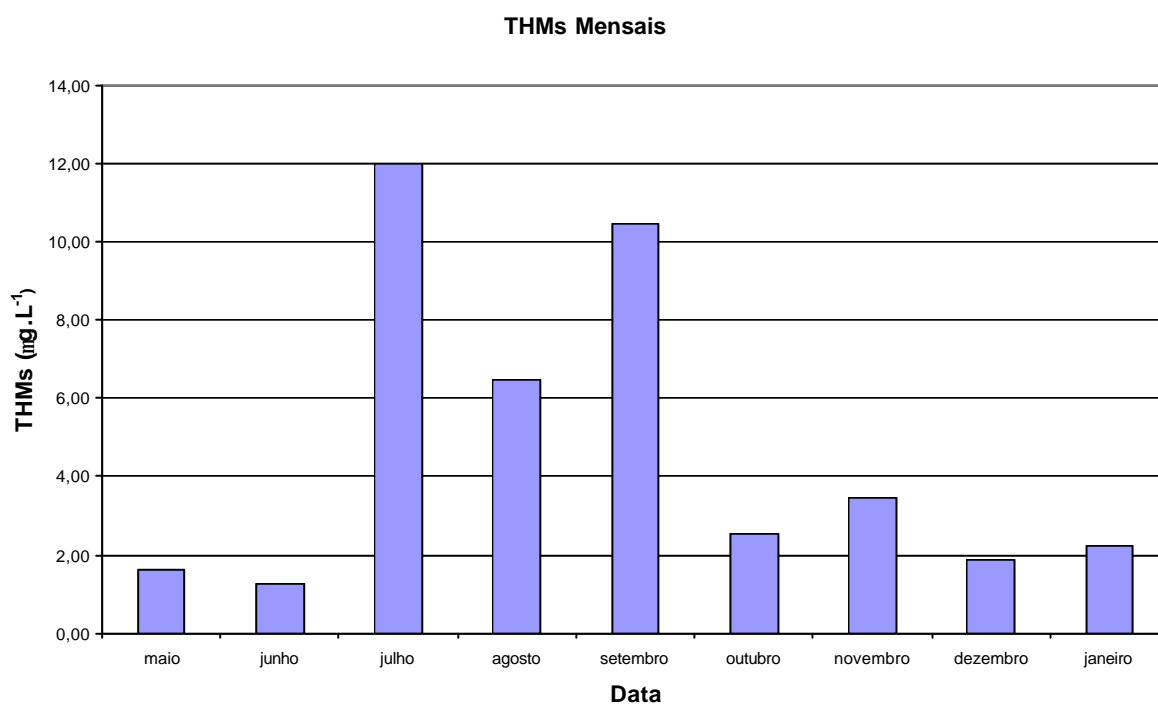
Isso pode indicar que na maioria das coletas os precursores de THMs nas amostras eram de reação lenta, pois o tratamento com menos cloro residual mas com tempo reacional superior formou a mesma quantidade de THMs do tratamento com cloro residual superior mas com tempo de reação inferior. Nos meses de julho os precursores possuíam uma característica de reação mais rápida, que aliada ao excesso de cloro livre residual formou mais THMs na pré-cloração.

Nesses dois tratamentos parece que o cloro residual combinado não teve muita influência na formação de THMs, pois os valores foram sempre muito superiores na pré-cloração, e isso não se refletiu em produção de THMs. Como aconteceu com o cloro livre se esperaria que as cloroaminas tivessem influência maior na pós-cloração, onde o tempo de reação é maior, mas não foi o que aconteceu. Para reforçar a idéia que o cloro combinado teve pouca influência na pós-cloração é possível comparar o mês de maior residual de cloro combinado (agosto), que não foi o mês de maior produção de THMs.

A pré-cloração seguida de pós-cloração sempre foi superior aos demais tratamentos (exceto em uma coleta no ponto à jusante, provavelmente por perdas com volatilização). Essa diferença foi mais evidente no ponto à montante, onde a natureza da matéria orgânica era um pouco mais hidrofóbica. Também o cloro disponível no ponto à montante era superior, devido

à maior demanda de cloro no ponto à jusante. Com maior dosagem de cloro e maior tempo de reação era de se esperar que a concentração de THMs fosse muito superior aos outros tratamentos, fato que só aconteceu em alguns meses no ponto de montante. Apesar da análise de variância não identificar diferenças entre os três tratamentos a pré-cloração seguida de pós-cloração mostrou uma tendência de formar mais THMs. Por isso devem-se fazer mais pesquisas quanto a esse tipo de tratamento, com maior número de dados, para que se possa ter uma conclusão definitiva sobre seu potencial de formação de trihalometanos.

Os resultados da tabela ANOVA permitiram verificar que o valor das médias dos diferentes meses é maior do que pode ser esperado por acaso após permitir os efeitos das diferenças nos tratamentos. Existe uma diferença significativa ( $P < 1\%$ ) entre as médias dos diferentes meses, que são apresentados na figura 6.4.1. Também existe uma interação estatisticamente significativa ( $P < 5\%$ ) entre os tratamentos e os meses. Isso significa que o efeito dos diferentes tratamentos depende do mês em que o tratamento é utilizado.



**Figura 6.4.1** - Variação mensal dos THMs formados no arroio Capivara, Porto Alegre – RS, de mai/04 à jan/05.

A concentração de THMs foi maior nos meses mais frios do ano. Essa maior produção nesse período não ocorreu devido a nenhuma variável descritora do estado trófico, temperatura ou pH, mas sim pela matéria orgânica disponível no rio (quantidade e tipo) e o cloro residual elevado nesses meses.

Pela comparação da diferença entre médias com a diferença mínima significativa ( $P < 5\%$ ) foi verificado que estatisticamente os meses de maio, junho, outubro, novembro,

dezembro e janeiro não são diferentes entre si. Os meses de julho, agosto e setembro são diferentes de todos os outros meses, exceto as diferenças entre os meses de julho e setembro e as diferenças entre agosto e novembro.

Golfinopoulos & Arhonditsis (2002) encontraram em estudos de formação de trihalometanos maiores concentrações nas estações do verão e outono. Isso se devia ao fato da temperatura ser maior e a dosagem de cloro utilizada nesses períodos também ser maior, devido às perdas de cloro causadas por maior luminosidade do sol nessas épocas. Nesse estudo a dosagem de cloro foi sempre constante, o que significaria que nos meses de verão e outono a formação de THMs poderia decrescer, devido à perda de cloro ativo devido à luminosidade. Mas isso não ocorreu provavelmente devido ao fato de que o cloro nesse estudo era aplicado em laboratório, onde os efeitos da luminosidade no cloro eram minimizados.

Diferentemente do que outros autores encontraram (Krasner et al., 1989; Chen et al., 1998; Koukouraki & Diamadopoulos, 2003) a formação de THMs não foi maior nos meses de maiores temperaturas e valores de pH. O pH provavelmente não apresentou correlação com a formação de THMs pelo fato de ser corrigido antes do teste de jarros. Já a temperatura pode não ter apresentado influência devido às características da matéria orgânica nos meses mais quentes, que prejudicavam a formação dos subprodutos.

Os maiores valores foram encontrados no período de inverno e primavera, com destaque para os meses de julho e setembro. Essas formações se destacaram no período entre os meses citados, por isso sua análise por data de coleta pode ser mais esclarecedora. Fatores como disponibilidade de matéria orgânica e cloro residual tiveram papel mais decisivo na formação de THMs.

As figuras 6.2.1 e 6.2.2 mostram os THMs formados nas diferentes coletas realizadas em cada ponto. É possível observar que em datas como 05 de julho, 21 de setembro e 17 de novembro houve aumentos de matéria orgânica na forma de UV e SUVA, o que colaborou com a formação de THMs. A coleta de 20 de julho se caracterizou pelo alto valor de cloro residual livre, fato que favoreceu uma grande formação de THMs. Já em agosto se destacam os tratamentos com maior tempo de reação, que acabaram por formar mais THMs.

O mês com maior formação de THMs foi o de julho, onde duas coletas foram realizadas. Na primeira coleta formaram-se mais THMs do que na segunda, em todos os tratamentos e nos dois pontos. Na primeira coleta houve grande incremento de THMs nos três tratamentos, e na segunda só nos tratamentos de pré-cloração e pré + pós-cloração.

Na data de 05 de julho foi observada uma grande formação de THMs nos diferentes tratamentos nos dois pontos. Nessa data as concentrações de UV e SUVA da água bruta (figuras 6.1.12 e 6.1.13) foram maiores do que o normal verificado em outras coletas, principalmente no ponto de montante. Essa maior disponibilidade de matéria orgânica, principalmente em termos de UV, permitiu uma maior formação de THMs nessa data. Na pós-cloração, mesmo com um residual de cloro baixo, houve um acréscimo de formação de THMs similar nos dois pontos. Isso reforça a idéia de que a maior disponibilidade de matéria orgânica precursora é que gerou o aumento na formação de THMs.

As concentrações observadas de THMs e UV foram parecidas nos dois pontos. É possível observar também que a maior parte dos THMs foi formada na pré-cloração, com pouco acréscimo de concentração de THMs quando se adicionava mais cloro para o tratamento da pré-cloração seguida da pós-cloração. Isso aconteceu devido aos relativamente altos valores de cloro livre residual da pré-cloração, que associados a uma maior disponibilidade de matéria orgânica, formaram mais THMs inicialmente. Provavelmente nessa data a matéria orgânica tinha uma maior composição de precursores de rápida reação para a formação de THMs.

Pela análise das figuras 6.2.7 e 6.2.8 é possível observar que houve consumo de UV entre a pré-cloração e a pré-cloração seguida de pós-cloração no ponto à montante, e no ponto à jusante esse consumo foi muito pequeno. Mas em nenhum dos pontos houve incremento considerável na formação de THMs.

A figura 6.2.6 indica que o consumo de cloro livre nos dois pontos foi idêntico, e que o consumo de cloro combinado foi superior no ponto à jusante. Como não houve geração de THMs que justificasse esse aumento pode-se dizer que nos pontos à montante e jusante houve reações entre o cloro livre e a matéria orgânica das amostras, mas que não formaram THMs. Já quanto ao cloro combinado é possível dizer que no ponto à jusante o cloro aplicado foi consumido pela demanda, não formando o cloro combinado. No ponto à montante, onde a demanda é menor, esse cloro dosado se transformou em cloro combinado, que também não formou THMs.

A coleta de 20/7 apresentou concentrações diferentes de matéria orgânica para os dois pontos, em termos de UV e DQO. A concentração de DQO aumentou nos pontos em relação à 05/7, o que não aconteceu com o UV no ponto à montante. A formação de THMs tanto na pré-cloração quanto na pós-cloração foram idênticas, mas na pré-cloração seguida da pós-cloração a diferença entre os pontos foi grande. Essa formação maior do que os demais tratamentos se devem à maior concentração de cloro residual livre no ponto à montante do

que no ponto à jusante. Provavelmente no ponto à jusante o cloro aplicado reagiu com outros compostos e foi consumindo, não estando disponível para formar os THMs, como ocorreu no ponto à montante.

Em comparação com as demais coletas a maior formação de THMs nessa data foi provavelmente causada por esse residual de cloro livre elevado. As concentrações de DQO, UV e SUVA (figuras 6.1.10, 6.1.12 e 6.1.13) foram parecidas com as de outras coletas, mas a concentração de cloro livre residual foi superior. Quando calculada a relação UV/cloro livre residual em todas as coletas chega-se à conclusão que essa relação é muito superior no dia 20/7 para os tratamentos de pré-cloração e pré-cloração seguida de pós-cloração, mas não na pós-cloração. Isso é confirmado pelo fato de que nessa data a pré-cloração e a pré-cloração seguida de pós-cloração formaram mais THMs do que a maioria das outras datas, e que a pós-cloração não formou mais THMs do que as outras coletas. Assim, nessa data o cloro livre residual teve papel importante na formação dos THMs.

A coleta de 21/9 se caracterizou por ter sido efetuada em dia de chuva. Com isso os valores das variáveis da água bruta tornaram-se semelhantes nos dois pontos, com certo aumento no ponto de montante (DQO, COD, clorofila *a*, nitrogênio total, fósforo total, etc.) e uma diluição no ponto de jusante. Variáveis como turbidez e sólidos suspensos aumentaram nos dois pontos.

A variável que obteve um grande crescimento nessa data foi o UV, que teve aumento nos dois pontos. Devido à chuva a concentração de compostos precursores aumentou consideravelmente em ambos os pontos. Os valores de UV foram muito maiores do que de todas as outras coletas, enquanto que outras variáveis como DQO e COD tiveram um pequeno aumento no ponto à montante e um decréscimo no ponto à jusante.

Calculando-se o valor da absorvância específica nessa data para os dois pontos é possível notar que o tipo de matéria orgânica dessas amostras era diferente do que os registrados nas outras coletas. O valor de SUVA nas amostras ultrapassou 5 no ponto de montante e 4 no ponto de jusante, caracterizando maior presença de material húmico nas amostras. Conforme Edzwald (1994, *apud* Volk et al., 2000) valores superiores a 4 ou 5 indicam uma natureza hidrofóbica da matéria orgânica, principalmente compostos húmicos. E esses compostos são os principais precursores de THMs nas águas naturais (Borges, 2003; Chang et al., 2001b).

O cloro residual nessa data estava principalmente na forma de cloro combinado, menos reativo que o cloro livre. No ponto à montante houve um grande consumo de cloro combinado, fato que não ocorreu no ponto à jusante. O cloro residual livre apresentou valores



semelhantes a outras datas de coleta em todos os tratamentos. O consumo de cloro livre entre os tratamentos com pré-cloração foi baixo, sendo semelhante nos dois pontos.

Como o cloro residual apresentou valores semelhantes aos de outras coletas pode-se afirmar que nessa data o tipo de matéria orgânica é que teve influência maior na formação dos THMs. Em todos os tratamentos houve um aumento na formação desses subprodutos se comparados à maioria das outras amostragens, devido à maior presença de ácidos húmicos. Por serem maiores formadores de THMs esses ácidos acabaram por reagir com o cloro residual e formaram mais THMs do que a média registrada, em concentrações de cloro na mesma faixa de valores do que as outras.

Entre os tratamentos foi verificada a diferença na produção de THMs entre os pontos na pré-cloração seguida de pós-cloração. Nesse ponto o consumo tanto de cloro livre como cloro combinado foi superior no ponto de montante, por isso a maior produção nesse ponto. Em comparação com as demais coletas se destaca o consumo de cloro combinado no ponto de montante, que foi elevado e contribuiu para a maior formação de THMs no ponto.

Nas coletas de agosto o UV, o COD e o SUVA se mantiveram sempre na faixa de valores observados também em outras coletas, com valores um pouco maiores dia 25/8 para UV e SUVA e menores para o COD. Esses valores coincidiram com uma maior formação de THMs no dia 25/8 do que no dia 31/8, nos dois pontos.

Em relação às outras coletas os valores de SUVA ficaram próximos dos demais. Nessa coleta parece que o cloro residual livre não teve papel de destaque na formação de THMs. A presença de compostos precursores de THMs de reação mais lenta (Gallard & von Gunten, 2002) é que foi o principal influenciador na formação de THMs. Comparando-se os tratamentos pré e pós-cloração é possível notar que as concentrações de cloro residual são superiores na pré-cloração, mas a concentração final foi maior na pós-cloração, mesmo com valores menores de cloro residual. Isso pode indicar que nessas datas os precursores de THMs eram do tipo lentos, que formaram mais subprodutos na pós-cloração devido ao maior tempo de contato desse tratamento testado.

Esse argumento pode ser reforçado com os valores da pré-cloração seguida de pós-cloração, que formaram muito mais THMs do que na pré-cloração somente, principalmente no ponto de montante. Os residuais de cloro livre foram baixos, o que indicaria baixa formação de THMs, mas não foi o que aconteceu.

O consumo de cloro foi sempre superior no ponto à montante, fato que somado à maior absorvância específica da matéria orgânica nesse ponto explica as maiores

concentrações encontradas em relação ao ponto à jusante. Comparando-se as datas de amostragem o consumo de cloro residual livre e combinado foi sempre superior no dia 31/8, mas que não formou mais THMs devido ao caráter menos hidrofóbico da matéria orgânica precursora.

Nos meses de agosto e setembro uma variável que parece ter tido contribuição para a formação dos THMs foi o cloro combinado. A figura 6.2.6 mostra o consumo de cloro entre os tratamentos da pré-cloração e pré-cloração seguida de pós-cloração. É possível notar que o consumo de cloro combinado foi muito superior nesses meses, especialmente no ponto de montante. E nesses meses é que houve uma grande diferença entre os THMs formados na pré-cloração e na pré-cloração seguida de pós-cloração nesse ponto. Inicialmente a formação de THMs foi baixa (pré-cloração), mas com o consumo do cloro combinado disponível essa concentração aumentou bastante (pré + pós-cloração). No ponto de jusante é possível ver que o cloro combinado foi menos consumido, o que resultou numa menor concentração final de THMs.

As coletas de outubro e novembro apresentaram valores de SUVA similares aos de agosto, mas a formação de THMs foi inferior devido ao menor consumo de cloro livre e combinado, que pode ser visto na figura 6.2.6.

As variáveis descritoras ou relacionadas ao estado trófico não influenciaram na formação de THMs. Variáveis como clorofila *a* e fitoplâncton apresentaram tendência de crescimento nas épocas mais quentes do ano, e valores menores no inverno. E a produção de THMs ocorreu de forma contrária, com altos valores nos meses com baixas concentrações de clorofila *a* e baixos valores nos meses finais, onde a clorofila *a* e a densidade de fitoplâncton alcançaram alguns de seus maiores valores. Já os nutrientes como fósforo total e nitrogênio total não apresentaram um comportamento que justificasse a formação de THMs principalmente nos meses de julho à setembro.

O esgoto é a principal fonte de matéria orgânica no arroio, mas com baixa quantidade de compostos precursores de THMs. Nos dois pontos estudados os valores de SUVA ficaram em torno de 2, significando matéria orgânica hidrofílica. No ponto de jusante a quantidade de matéria orgânica foi muito superior, mas mesmo assim menos THMs foram gerados ali, devido ao caráter mais hidrofílico da matéria orgânica. Também foi verificado que os valores de UV e SUVA foram mais constantes nesse ponto.

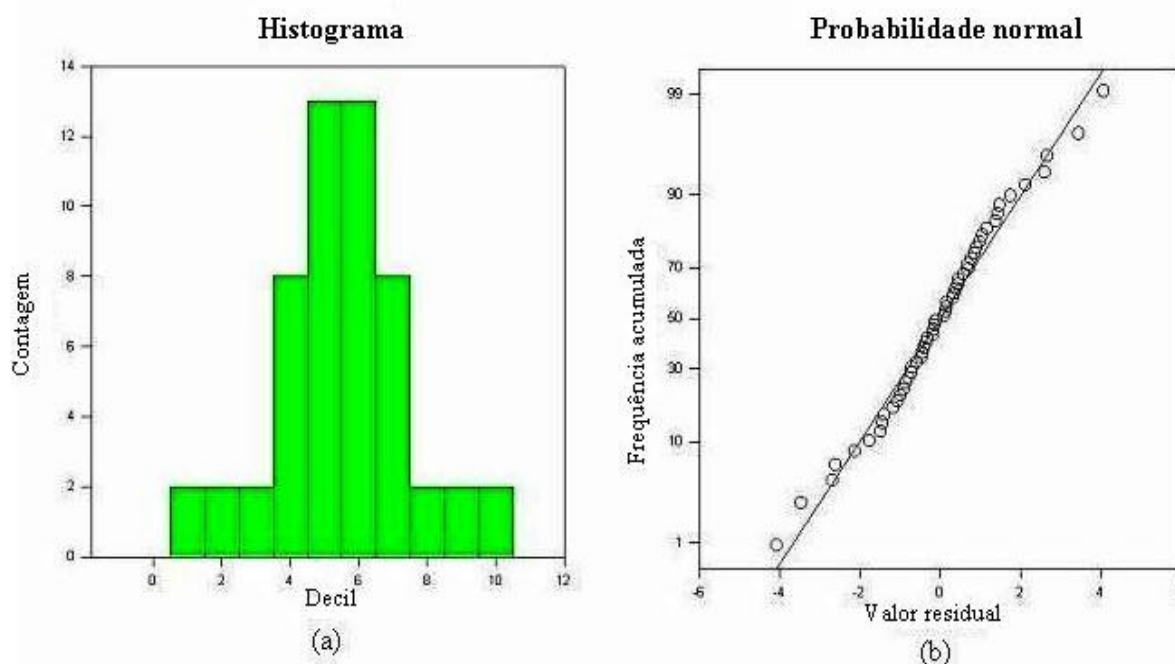
Os maiores valores de UV e SUVA ocorreram nos dias de chuva. Nessas datas a água das chuvas trouxe mais matéria orgânica precursora de THMs, que não era proveniente dos esgotos. Isso pode ser comprovado pelos valores de DQO e UV nessas datas. Com as chuvas

aumenta-se a vazão do arroio, e o esperado é que ocorra a diluição dos esgotos com conseqüente diminuição da sua concentração e aumento das concentrações de substâncias naturais (Chapman, 1992). Nos dias de chuva houve uma diluição de DQO no ponto de jusante somente na coleta de setembro, onde ocorreu uma chuva de grande volume. No ponto de montante ocorreu o contrário, com aumento de todas as variáveis indicadoras da matéria orgânica. Justamente nessa data, onde uma grande chuva ocorreu, é que houve os maiores valores de UV e SUVA, indicando que matéria orgânica hidrofóbica ( $SUVA > 5$ ) foi introduzida no arroio nessa coleta, diferentemente de todas as outras. Essa matéria orgânica precursora, verificada nos dois pontos, pode ter sido trazida pela erosão do solo acima do primeiro ponto de coleta.

As coletas de 25 de maio e de janeiro também foram feitas durante chuvas, mas de volumes muito inferiores aos verificados em setembro (tabela 6.1-2). Nessas datas as concentrações de matéria orgânica aumentaram nos dois pontos. Isso pode ter ocorrido pelo baixo volume de chuva, que acabou somente trazendo poluentes da atmosfera, das áreas urbanas e das canalizações de esgotos pluviais (“first flush”), sem aumentar consideravelmente a vazão, causando assim aumento da concentração de matéria orgânica. Isso não se aplica ao ponto de montante na coleta de setembro, pois choveu bastante no dia anterior e no dia da coleta. O aumento da matéria orgânica nessa data foi pelo motivo explicado no parágrafo anterior.

Na maior parte do tempo os esgotos foram a fonte principal de compostos precursores de THMs, embora de baixa reatividade. Mas também a matéria orgânica natural teve papel de grande importância na formação desses subprodutos, algumas vezes até muito mais importante que os esgotos. Por isso é importante considerar as duas fontes como importantes na disponibilidade de compostos precursores de THMs.

Os resíduos da tabela ANOVA foram verificados quanto à normalidade e variância constante, para que os resultados da tabela fossem válidos. A figura 6.4.2 mostra o histograma e a comparação com a distribuição normal dos resíduos. Nela é possível observar que os resíduos apresentam distribuição normal (verificados também pelo teste de Kolmogorov-Smirnov), e sua variância é constante.



**Figura 6.4.2** - Residuais da Anchova – Histograma (a) e normalidade (b) dos dados de THMs formados no arroio Capivara, Porto Alegre – RS, entre mai/04 e jan/05.

## 6.5 RELAÇÃO DE ESTADO TRÓFICO E TRIHALOMETANOS

Devido ao fato de não ter sido encontrada diferença significativa nos THMs formados nos dois pontos não é possível afirmar que determinado estado trófico é responsável pela maior formação de THMs nas águas naturais. O ponto de montante, que se encontra num estado trófico mais avançado (mesotrófico), produziu uma quantidade de THMs superior ao ponto de jusante, que se encontra no estado oligotrófico. Mas como as diferenças não são significativas não se pode dizer que o estado trófico mais avançado em um rio seja responsável pela maior formação de THMs. Além disso, os dois pontos encontram-se em estados tróficos muito próximos, o que dificulta a verificação da influência do estado trófico na formação de THMs.

Apesar de terem sido classificados em estados tróficos diferentes os dois pontos apresentam concentrações médias de clorofila *a* sestônica parecidas, que se encontram no limite entre os estados oligotrófico e mesotrófico. Para essa variável não houve diferença estatisticamente significativa entre os dois pontos, indicando que as médias calculadas podem ter sido obtidas ao acaso. Com estados tróficos similares a verificação de sua influência na formação de THMs foi prejudicada. Também a classificação do ponto de montante como mesotrófico e do ponto de jusante como oligotrófico é algo que deve ser visto com ressalvas, visto que as médias foram calculadas com poucos valores e a variável clorofila *a* bentônica não foi analisada nesse estudo.

Outro aspecto que pode ser ressaltado são os valores de clorofila *a*, densidade de fitoplâncton e riqueza do fitoplâncton. Essas variáveis apresentaram valores pequenos em julho, que foram crescendo ao longo dos meses até atingirem valores altos no verão. Isso indica que com mais algas nos meses quentes deveriam se formar mais THMs na cloração da água nos diversos tratamentos utilizados. Mas aconteceu justamente o contrário, nos períodos de maiores concentrações de clorofila *a* e densidade de fitoplâncton foi menor a produção de THMs, provavelmente devido à menor disponibilidade de cloro residual nas amostras combinada com um caráter mais hidrofílico da matéria orgânica (excesso de esgoto). Por isso a associação do estado trófico do rio com sua produção de trihalometanos não foi verificada nesse caso.

A média dos THMs no ponto de montante foi mais elevada devido às características desse ponto, como a natureza da matéria orgânica afluenta (levemente mais hidrofóbica) e a menor demanda de cloro nesse ponto, o que possibilitava um maior cloro residual durante os tempos reacionais. Essa média foi ainda majorada pelos valores encontrados no mês de agosto na pré-cloração seguida da pós-cloração, que foi muito mais elevado do que no outro ponto. Mas a maior formação de THMs no ponto à montante não pode ser creditada ao estado trófico mais avançado no ponto nesse estudo.

Os dados de nitrogênio total e fósforo total apresentaram diferença altamente significativa entre os pontos ( $P < 0,1\%$ ). Essa grande diferença não resultou em diferentes estados tróficos, pois ambos os pontos se enquadraram como eutróficos. Mas essas variáveis não se mostraram efetivas para a classificação do estado trófico considerando-se o aspecto visual associado aos valores de clorofila *a* e fitoplâncton.

A classificação dos dois pontos como eutróficos não condizia muito com o aspecto visual e os valores de clorofila *a* e densidade de fitoplâncton encontrados. O ponto à montante se aproximava mais de condições naturais do que o ponto à jusante, com baixa carga orgânica e certa quantidade de nutrientes. A classificação como eutrófico indicava que aquele ambiente apresentava uma alta produção primária, com grandes quantidades de algas e macrófitas aquáticas, por exemplo. Mas ao se observar as condições do ponto (figura 6.1.1 (a) e (b)) isso não se refletia, pois só existia vegetação ripária no local, com a água aparentemente limpa.

Também os valores encontrados nos dois pontos para esses nutrientes não se refletem em valores de clorofila *a* e densidade de fitoplâncton. As grandes quantidades de nutrientes encontradas no ponto à jusante não formaram tanta biomassa algal sestônica como no ponto à montante, que apresentou menores valores de nitrogênio e fósforo total. Nesse estudo o estado trófico do rio urbano por esses nutrientes não se mostrou eficaz, visto que no ponto em que as

concentrações desses nutrientes eram maiores existiam menos algas. O normal seria que no ponto com maior disponibilidade de nutrientes existisse maior presença de algas, com conseqüente nível de eutrofização mais avançado, mas não foi isso que se observou.

## 6.6 MODELOS DE REGRESSÃO MÚLTIPLA PARA PREVISÃO DE THMs

A criação de modelos estatísticos para estimativa da concentração de trihalometanos a partir de variáveis comumente monitoradas nas águas naturais é uma ferramenta que pode auxiliar na tarefa de detecção e controle desses compostos. Isso passa a ser importante quando é considerado que as técnicas de detecção desses subprodutos geralmente são caras e trabalhosas, exigindo o uso de equipamentos caros e sofisticados.

Uma das técnicas utilizadas para a criação de modelos estatísticos de previsão de THMs são as regressões lineares. Esses modelos se baseiam em diversas variáveis das águas naturais que possuem maior ou menor influência na formação de THMs e que atuam simultaneamente nos ambientes naturais. A escolha dessas variáveis deve ser feita com base em critérios físicos de influência na formação de THMs ou alguma relação estatística que sirva para melhorar a eficácia do modelo.

Nesse trabalho foram criados diferentes modelos para cada ponto e tratamento utilizado, pois as águas de cada ponto possuíam características diferentes e valores resultantes de THMs diferentes. Primeiramente todas as séries foram verificadas quanto à normalidade. As séries que não se adequavam a esse critério sofreram transformações até apresentarem distribuição normal. A tabela 6.6-1 mostra as transformações realizadas, onde no ponto de jusante não foi possível normalizar os dados do potencial redox. Por esse fato essa série não foi utilizada na regressão estatística.

**Tabela 6.6-1** - Transformações realizadas nas séries de dados.

MONTANTE		JUSANTE	
Variável	Transformação	Variável	Transformação
THM pré	$1/(\text{THM pré})$	THM pré	$1/(\text{THM pré})$
Vazão	$\log(\text{vazão})$	Vazão	$\log(\text{vazão})$
Pot. Redox	$(\text{Pot. Redox})^2$	THM pré + pós	$1/(\text{THM pré} + \text{pós})$
Fósforo total	$1/(\text{Fósforo total})$	THM pós	$1/(\text{THM pós})^2$
Fósforo reativo	$1/(\text{Fósforo reativo})$	Clorofila <i>a</i>	$\ln(\text{clorofila } a + 2)$
Turbidez	raiz cúbica -	Turbidez	raiz cúbica
Fitoplâncton	raiz cúbica	Fitoplâncton	raiz cúbica
COD	$1/(\text{COD})$	COD	$1/(\text{COD})$
UV	$1/(\text{UV})$	UV	$1/(\text{UV})$
SST	raiz quadrada	SST	$\ln(\text{SST} + 1)$
ST	$1/(\text{ST})$	ST	$1/(\text{ST})$

Depois de normalizadas as séries foram feitas as correlações entre os tratamentos utilizados e as variáveis da água bruta analisadas. Os testes de correlação utilizados foram os testes de correlação ordinal de Spearman, que é mais utilizado para amostras com poucos dados, e momento linear de Pearson. As tabelas 6.6-2 e 6.6-3 indicam as correlações encontradas e a significância estatística de cada correlação, para os tratamentos pré-cloração, pré-cloração seguida de pós-cloração e pós-cloração.

**Tabela 6.6-2** - Correlação ordinal de Spearman

Tratamento	Ponto	Variável	Correlação	Nível Significância
Pré-cloração	MONTANTE	Condutividade	0,621	< 5%
	JUSANTE	Nitrogênio total	0,660	< 5%
Pré-cloração + pós-cloração	MONTANTE	Condutividade	-0,764	< 1%
	JUSANTE	UV	0,571	< 5%
Pós-cloração	MONTANTE	Condutividade	-0,599	< 5%
		Nitrogênio total	0,594	< 5%
	JUSANTE	Fósforo total.	0,496	< 5%
		SDT	0,681	< 1%

**Tabela 6.6-3** - Correlação momento linear de Pearson

Tratamento	Ponto	Variável	Correlação	Nível Significância
Pré-cloração	MONTANTE	Condutividade	0,567	< 5%
	JUSANTE	Nitrogênio total	0,750	< 1%
Pré-cloração + pós-cloração	MONTANTE	Condutividade	-0,691	< 1%
	JUSANTE	Nitrogênio total	0,657	< 5%
		UV	0,565	< 5%
Pós-cloração	MONTANTE	Condutividade	-0,722	< 1%
		Vazão	0,638	< 5%
		UV	0,676	< 5%
	JUSANTE	Nitrogênio total	0,743	< 1%
		Fósforo total.	0,581	< 5%
		Condutividade	0,553	< 5%
		Salinidade	0,559	< 5%

As tabelas das correlações mostram que a condutividade obteve correlações significantes no ponto de montante, e o nitrogênio total no ponto de jusante. Outras variáveis apresentaram correlações em algum dos tratamentos nos pontos, como o UV e o fósforo total. O teste de Spearman ainda informa que os sólidos dissolvidos totais apresentaram correlação significativa com a formação de THMs no ponto de jusante, quando recebeu a pós-cloração.

Para a elaboração das regressões lineares primeiramente se tentou utilizar o maior número de variáveis possíveis, levando em conta o maior coeficiente  $R^2$  encontrado. Esses modelos chegavam a apresentar coeficientes  $R^2$  entre 0,7 e 0,9 quando determinados com todos os dados da série. Mas na hora da validação esses modelos mostraram-se péssimos para

estimar a formação de THMs, pois alguns valores de  $R^2$  chegavam a  $-7$ .

Os valores de  $R^2$  negativos aconteceram porque o coeficiente foi calculado com os valores de THMs observados e estimados a partir da validação cruzada, onde os valores estimados foram calculados a partir de dados de fora da amostra. Se o  $R^2$  fosse calculado com os dados utilizados nas regressões (valores observados dentro da amostra) seu valor só poderia variar entre zero e um, pois a soma da diferença entre os valores observados e estimados ao quadrado não pode ser maior do que a soma das diferenças entre os valores observados e sua média ao quadrado. Mas como o coeficiente foi calculado a partir dos THMs estimados e observados pela validação cruzada (dados não utilizados nas regressões) seu valor pode variar de um a menos infinito. O valor negativo de  $R^2$  indica que os valores estimados pelo modelo são piores do que a média dos valores observados para estimar a formação de THMs.

Diante destes resultados utilizaram-se somente as variáveis que apresentaram algum tipo de correlação estatisticamente significativa com a formação de THMs. O critério para escolha do modelo foi o que apresentasse o maior valor de  $R^2$  de validação, juntamente com uma significância estatística maior do que 95%. Os modelos são apresentados abaixo, onde todas as regressões apresentaram normalidade e variância constante. Eles são válidos para as condições de contorno do experimento, como alguns exemplos: o local de coleta (arroio Capivara, Porto Alegre-RS), as dosagens de cloro utilizadas em cada tratamento ( $2 \text{ mg.L}^{-1}$  na pós-cloração;  $5 \text{ mg.L}^{-1}$  na pré-cloração e  $7 \text{ mg.L}^{-1}$  na pré + pós-cloração), tempos reacionais (04 h na pré-cloração e 24 horas na pré + pós-cloração e pós-cloração), incubação a  $20^\circ\text{C}$ , etc.

#### PONTO MONTANTE - MESOTRÓFICO:

- **Pré-cloração:**

$$\frac{1}{THM} = -1,274 + (10,902 \times C)$$

$$R^2 = 0,17; \text{MSE} = 0,13; p < 5\%;$$

- **Pré + pós-cloração:**

$$THM = 85,903 - (496,046 \times C) - (12,302 \times \log Q) + (43,205 \times \sqrt[3]{UV})$$

$$R^2 = 0,44; \text{MSE} = 58,74; p < 5\%.$$

- **Pós-cloração:**

$$THM = 5,636 - (44,181 \times C) - (0,524 \times \log Q) + (7,371 \times \sqrt[3]{UV})$$

$$R^2 = 0,55; \text{MSE} = 0,92; p < 1\%.$$



**PONTO JUSANTE - OLIGOTRÓFICO:**

- **Pré-cloração:**

$$\frac{1}{THM} = -0,109 + (0,0618 \times Nt)$$

$R^2 = 0,42$ ;  $MSE = 0,15$ ;  $p < 1\%$ .

- **Pré + pós-cloração:**

$$\frac{1}{THM} = -0,204 + (0,0168 \times Nt) + (0,0953 \times \frac{1}{UV})$$

$R^2 = 0,46$ ;  $MSE = 0,02$ ;  $p < 1\%$ .

- **Pós-cloração:**

$$\frac{1}{(THM)^2} = -0,0786 + (0,0430 \times Nt)$$

$R^2=0,39$ ;  $MSE = 0,08$ ;  $p < 1\%$ .

Onde: C = condutividade, Q = vazão, UV = abs. UV 254 nm, Nt = nitrogênio total.

Todas as regressões apresentadas são estatisticamente significantes. A validação dos modelos mostrou que na maioria dos casos os coeficientes de determinação foram razoáveis, em torno de 0,4. Isso significa que aproximadamente 40% da variância dos preditandos foram descritas pelas regressões. A exceção foi a pré-cloração no ponto de montante, que apresentou um coeficiente de determinação baixo (0,17).

O erro quadrático médio (MSE) é utilizado quando os resíduos possuem variância constante. Ele indica a dispersão dos resíduos em torno da linha de regressão. Os modelos validados apresentaram erro quadrático médio baixo, indicando pouca dispersão na regressão. A exceção ficou com a pré-cloração seguida de pós-cloração, que apresentou uma dispersão maior em torno da regressão. Nesse tratamento foram encontrados os maiores valores de THMs. Como o valor de  $R^2$  não foi muito elevado os resíduos apresentaram valores geralmente maiores do que um, e quando elevados ao quadrado geraram esse erro grande, o que mostra uma dispersão grande.

Em geral os resultados de  $R^2$  e MSE mostram que os modelos criados para estimar a formação de THMs em diferentes estados tróficos sob diferentes tratamentos são apenas razoáveis. Com esses modelos somente é possível se ter uma ordem de grandeza dos THMs a serem formados. Mas se for necessário um valor preciso de THMs esses modelos não são recomendados para as condições de contorno do experimento.

## 7 CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES

No arroio Capivara (Porto Alegre, RS) não foi possível relacionar o estado trófico de acordo com Dodds et al. (1998) nos diferentes pontos do arroio com a respectiva produção de trihalometanos. Apesar de serem classificados em estados tróficos diferentes e o ponto com estado trófico mais avançado produzir mais THMs essa associação não pode ser feita, pois a diferença de THMs formados nos dois pontos não foi estatisticamente significativa. As causas das diferentes produções de THMs não estão relacionadas com as variáveis descritoras do estado trófico.

As baixas concentrações de clorofila *a* e fitoplâncton encontradas provavelmente foram as causas de não terem sido encontradas diferentes produções de THMs nos dois diferentes estados tróficos. Essas baixas concentrações prejudicaram a análise da influência das algas na formação de THMs, pois outras variáveis como matéria orgânica e cloro residual acabaram sozinhas praticamente respondendo pela formação de THMs. Talvez se as concentrações algais fossem superiores elas tivessem exercido papel maior na formação desses subprodutos.

O grande problema do arroio estudado é a poluição a que ele está submetido. Em épocas mais quentes a água do arroio vai assumindo características de esgoto cloacal, o que prejudica todo o ecossistema ali existente. Apesar desse arroio não servir de fonte de água potável, mas somente de campo experimental para esse estudo, é necessário controlar as fontes de poluição na bacia, sejam de esgotos cloacais ou escoamento das áreas urbanas, para que suas características naturais possam ser recuperadas e exista uma recuperação do ecossistema existente.

Deve-se tomar cuidado com a classificação do estado trófico utilizada. Apesar de terem sido classificados em estados tróficos diferentes as médias de clorofila *a* nos dois pontos foram parecidas. Como a metodologia de classificação utilizada foi elaborada com dados de rios de clima temperado ela pode não refletir as características de rios tropicais. Talvez numa classificação em que a base de dados ao menos contemplasse rios de clima tropical os dois pontos acima possuíssem o mesmo estado trófico, já que as concentrações de clorofila *a* foram parecidas. Assim a construção de uma metodologia de classificação do estado trófico de rios de clima tropical é algo que traria muito mais certeza aos resultados verificados nos rios desse tipo de clima.

Não se mostrou eficaz nesse estudo específico a classificação do estado trófico com base na concentração de nutrientes como nitrogênio total e fósforo total. Isso mostra que o

modelo de nutrientes e biomassa algal sestônica não se aplica ao rio estudado, ou não foi utilizada a variável correta (clorofila *a* bentônica). Por isso estudos em rios onde a variável clorofila *a* bentônica seja medida e em locais que diminuam a chance de existir fatores limitantes (luminosidade, por exemplo) são necessários, a fim de se comprovar se a classificação do estado trófico com base na concentração de nutrientes pode ser útil ou não. Também cabe a sugestão da elaboração de uma metodologia de classificação do estado trófico a partir da concentração de nutrientes observada em rios tropicais.

A análise de variância demonstrou não existir diferenças estatisticamente significativas entre os pontos de coleta e os tratamentos utilizados. As produções para cada um dos três tratamentos foram similares nos dois pontos. A pós-cloração e a pré-cloração tiveram produções quase idênticas, e a pré-cloração seguida da pós-cloração apresentou o mesmo comportamento até julho, onde a partir daí os valores no ponto à montante foram superiores aos do ponto à jusante. Apesar das diferenças entre as variáveis analisadas (e estado trófico), a produção nos dois pontos foi praticamente igual.

Em relação aos tratamentos também não houve diferença significativa. Isso é bastante válido para os tratamentos da pós e pré-cloração, que apresentaram valores similares durante todo o período de coletas. Já em relação à pré-cloração seguida de pós-cloração, apesar do resultado da ANOVA, é possível perceber que seus valores foram sempre superiores aos demais, principalmente no ponto à montante. Por isso é necessário se ter cautela ao afirmar que esse tratamento gera os mesmos riscos à saúde humana do que os demais.

A mesma tabela ANOVA informou que houve diferença significativa ( $P < 1\%$ ) entre as médias dos diferentes meses, além de existir uma interação também estatisticamente significativa ( $P < 5\%$ ) entre os meses de coleta e os tratamentos utilizados. A comparação com a diferença mínima significativa ( $P < 5\%$ ) informou que os meses de julho, agosto e setembro foram os únicos diferentes aos demais. Nesses meses ocorreram picos de formação de THMs que não aconteceram nos demais meses.

Nesses meses citados os elevados picos de THMs não ocorreram por causa da temperatura, pH, clorofila *a*, fitoplâncton ou alguma variável relacionada ao estado trófico. As principais variáveis que influenciaram a formação de THMs foram a matéria orgânica e o cloro residual. A matéria orgânica, através da sua disponibilidade (medida principalmente pelo UV) e suas características (medidas pelo SUVA) disponibilizou nessas datas mais compostos precursores de THMs. Soma-se a esse fato que nesses meses existiram os maiores residuais de cloro livre e combinado, que juntos com a maior disponibilidade de precursores de THMs formaram mais subprodutos. Isso ocorreu de forma combinada, pois ambas

variáveis tinham influência conjunta. Por exemplo, coletas com pouca matéria orgânica apresentaram alto residual de cloro livre, formando bastante THMs; datas com pouco cloro residual apresentaram altos valores de SUVA, caracterizando compostos que formam THMs mais facilmente e que não precisaram de tanto cloro para formar quantidades de THMs similares às outras datas. Por isso é válido afirmar que nesse arroio a matéria orgânica e o cloro residual foram praticamente explicam toda a formação de THMs.

Os modelos de regressões lineares criados apresentaram valores de  $R^2$  apenas razoáveis, em torno de 0,4, e erros quadráticos médios pequenos. Mas a grande vantagem desses modelos é que eles já foram validados, por isso se alguém os utilizar com outros dados vai estar sabendo suas reais limitações. Esses modelos não servem para estimar com exatidão as concentrações de THMs de um manancial, mas podem ser úteis para se ter uma noção dessa concentração. É importante ressaltar que eles só podem ser utilizados se obedecidas as condições de contorno do experimento utilizadas.

### ***Recomendações***

Uma das recomendações seria a de se fazer esse estudo com maior número de coletas, para se ter maior número de informações. Assim os resultados da classificação do estado trófico, da tabela ANOVA e das regressões lineares seriam muito melhores e mais confiáveis, ajudando nas conclusões entre tratamentos e pontos e nos coeficientes de determinação das regressões lineares. Também seria bom medir a variável clorofila *a* bentônica, pois pode ser que ela seja mais adequada para classificação do estado trófico nesses ambientes lóticos.

Também poderia se fazer esse tipo de estudo diretamente em diferentes estações de tratamento de água, que utilizem um manancial com gradiente trófico. Assim os resultados obtidos seriam mais em conformidade com os reais riscos à saúde da população. A análise de tratamentos como pré-cloração seguida de pós-cloração e pós-cloração (dois tratamentos mais utilizados) nessas análises auxiliaria a ver se existe real diferença entre esses tratamentos.

A criação de uma metodologia de classificação do estado trófico com dados de rios tropicais auxiliaria muito esse tipo de estudo, pois ao se utilizar classificações baseadas em outros climas a chance de se estar cometendo erros aumenta bastante.

O estudo de outras bacias urbanas com águas de outras características serviria muito para validar as conclusões aqui encontradas, ou também contestá-las.

## 8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABDULLAH, M.P.; YEH, C.H.; BIN RAMLI, M.S. **Formation, modeling and validation of trihalomethanes (THM) in Malaysian drinking water: a case study in the districts of Tampim, Negeri Sembilan, and Sabak Bernam, Selangor, Malaysia.** Water Research v. 37, p 4637-4644, 2003.
- ALVES-DA-SILVA, S.M. **Ocorrência de EUGLENACEAE pigmentadas (EUGLENOPHYTA) em ecossistemas aquáticos da Estação Ecológica do Taim, RS, Brasil.** Iheringia. Porto Alegre: Sér. Botânica, n.38, p.109-126. 1988.
- ANAGNOSTIDIS, K. **Geitlerinema a new genus of oscillatorialean cyanophytes.** Viena: Plant Systematics and Evolution, v.164, p.33-46, 1989.
- ANAGNOSTIDIS K.; KOMÁREK, J. **Modern approach to the classification system of cyanophytes: 3- Oscillatoriales.** Stuttgart: Archives für Hydrobiologia, v. 80, n.1-4, p. 327-472, 1988. (Algological Studies, 50-53).
- ARORA, H.; LECHEVALLIER, M.W.; DIXON, K.L. **DBP Occurrence Survey.** Journal AWWA v. 89, n. 6, p. 60-68, 1997.
- AWWA. **Water Quality and Treatment: a Handbook of Community Water Supplies.** New York: McGraw-Hill; 1990. 1194p.
- BARTRAM, J.; BALLANCE; R. **Water Quality Monitoring: A practical guide to the design and implementation of freshwater quality studies and monitoring programmes.** London: E&FN Spon, 1996. 383p.
- BLACK, B.D.; HARRINGTON, G.W.; SINGER, P.C. **Reducing Cancer Risks by Improving Organic carbon Removal.** Journal AWWA v. 88, n. 6, p. 40-52, 1996.
- BOLLMANN, H.A. **Influência da Densidade Populacional sobre Variáveis da Qualidade Físico-Química das Águas Superficiais em Pequenas Bacias Hidrográficas Urbanas.** Porto Alegre: UFRGS; 2003. [162]f. Tese (Doutorado) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Programa de Pós-Graduação em Recursos Hídricos e Saneamento Ambiental, Porto Alegre, RS-BR, 2003.
- BORGES, J.T. **A utilização da técnica MIMS na determinação de trihalometanos em águas de abastecimento e a influência do íon brometo, da amônia e de algas na formação desses compostos.** Campinas: Universidade Estadual de Campinas, 2003. 171f. Tese (Doutorado) – Universidade Estadual de Campinas. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil. Campinas, SP-BR, 2003.

- BOURELLY, P. **Les Algues d'eau Douce. I. Les Algues Vertes.** Paris: Societe Nouvelle des Editions Boubée, 1972. 569 p.
- BRANCO, S. M. **Hidrobiologia Aplicada à Engenharia Sanitária – 3. Ed.** São Paulo: CETESB/ASCETESB; 1986. 616p.
- BRASIL Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução 20/1986 – **Classificação das águas doces, salobras e salinas do Território Nacional.** Brasília, 1986
- BRASIL **IBGE** – Servidor de mapas [on line] 2004. Disponível em: <http://www.ibge.gov.br/ibgeteen/mapas/> [Acessado em 28/12/2004]
- BRASIL Ministério da Saúde. Portaria nº. 518 – **Norma de qualidade de água para consumo humano.** Brasília, 2004
- CALLEGARO, V.L.; SALOMONI, S.E. **Diatomáceas das Lagoas Jacaré, do Nicola e Mangueira da Estação Ecológica do Taim:** novas ocorrências para o Rio Grande do Sul. Iheringia, Porto Alegre: Sér. Botânica, n. 38, p. 127-48, 1988.
- CALLEGARO, V.L.M. **Estudo das comunidades da Lagoa Negra, Parque Estadual de Itapuã, Rio Grande do Sul, Brasil.** Iheringia, Porto Alegre: Sér. Botânica, n. 28, p.157-67, 1981b.
- CALLEGARO, V.L.M. **Diatomáceas da Lagoa Negra, Parque Estadual de Itapuã, Rio Grande do Sul, Brasil.** Iheringia, Porto Alegre: Sér. Botânica, n.27, p.69-99, 1981a.
- CALLEGARO, V.L.M.; ROSA, Z.M.; WERNER, V.R. **Comunidades fitoplanctônicas das Lagoas de Tramandaí e do Armazém, Tramandaí, Rio Grande do Sul, Brasil.** Iheringia, Porto Alegre: Sér. Botânica n. 28, p.3-16, 1981.
- CARLSON, M.; HARDY, D. **Controlling DPBs with monochloroamine.** Journal AWWA v. 90, n. 2, p. 95-106, 1998.
- CARLSON, R.E. **A trophic state index for lakes.** Limnology and Oceanography v. 22, n. 2, p. 361-369, 1977.
- CASTRO, C.M. **A formação de subprodutos nos processos de desinfecção.** Porto Alegre: Instituto de Pesquisas Hidráulicas; UFRGS; 1998. 30f.
- CHANG, E.E.; CHIANG, P.C.; KO, Y.W.; LAN, W.H. **Characteristics of organic precursors and their relationship with disinfection by-products.** Cremosphere v. 44, p. 1231-1236, 2001b.

- CHANG, E.E.; LIN, Y.P.; CHIANG, P.C. **Effects of bromide on the formation of THMs and HAAs.** *Cremosphere* v. 43, p. 1029-1034, 2001a.
- CHAPMAN, D. **Water Quality assessments: a guide to the use of biota, sediments and water in environmental monitoring.** 2 ed. London, E & Fn Spon, 1992. 626 p.
- CHAPRA, S.C. **Surface Water-Quality Modeling.** New York, McGraw-Hill, 1997. 844 p.
- CHEN, W.J.; WEISEL, C.P. **Halogenated DPB concentrations in a distribution system.** *Journal AWWA* v. 90, n. 4, p. 151-163, 1998.
- CONNELL, G.F. **The Chlorination/dechlorination handbook.** Alexandria: Water Environment Federation, 2002. 192 p.
- CRONBERG, G.; KOMÁREK, J. **Planktic Cyanoprocaryotes found in South Swedish lake during the XII th International Symposium on Cyanophyta Research, 1992.** Stuttgart: *Algological Studies*, v.75, p. 323-352, 1994.
- DANIEL, L.A.; BRANDÃO, C.C.S.; GUIMARÃES, J.R.; LIBÂNIO, M.; DE LUCA, S.J. **Processos de desinfecção e desinfetantes alternativos na produção de água potável.** Rio de Janeiro: Rima, ABES, 2001. 155 p.
- DE LUCA, S.J.; SCHUCK, C.; SCHIFINO, L.C.; RÉGIO, E. **Desinfecção de efluentes biologicamente tratados com hipoclorito de sódio: subprodutos e toxicidade a alevinos de Tilápia do Nilo (*Oreochromis niloticus*).** Relatório Técnico de Pesquisa. PROSAB 3. Tema 2 2003.
- DODDS, W.K.; JONES, J.R.; WELCH, E.B. **Suggested classification of stream trophic state: distributions of temperate stream types by chlorophyll, total nitrogen and phosphorus.** *Water Research* v. 32, n. 5, p. 1455-1462, 1998.
- DUONG, H.A.; BERG, M.; HOANG, M.H.; PHAN, H.V.; GALLARD, H.; GIGER, W.; VON GUNTEN, U. **Trihalomethane forming by chlorination of ammonium- and bromide-containing groundwater in water supplies of Hanoi, Vietnan.** *Water Research* v. 37, p. 3242-3252, 2003.
- EL-DIB, M.A.; ALI, R.K. **THMs formation during chlorination of raw Nile river water.** *Water Research* v. 29, n. 1, p. 375-378, 1995.
- EL-SHAFY, M.A.; GRÜNWARD, A. **The Formation in Water Supply in south Bohemia, Czech Republic.** *Water Research* v., n. 13, p. 3453-3459, 2000.

ESPIGARES, M.; LARDELLI, P.; ORTEGA, P. **Evaluating Trihalomethane Content in Drinking Water on the Basis of Common Monitoring Parameters: Regression Models.** Journal of Environmental Health v. 66, n. 9, p. 9-13, 2003.

ESTEVEZ, F.A. **Fundamentos de Limnologia – 2. Ed.** Rio de Janeiro: Interciência, 1998. 602 p.

FAWELL, J. **Risk Assessment Case Study – Chloroform and Related Substances.** Food and Chemical Toxicology v. 38, S91 – S95, 2000.

FRANCESCHINI, I.M. **Algues d'eau douce de Porto Alegre, Brésil (les Diatomophycées exclues).** Berlin, Stuttgart, p.73. (Biblioteca Phycologica), 1992.

GALLARD, H.; von GUNTEN, U. **Chlorination of natural organic matter: kinetics of chlorination and of THM formation.** Water Research v. 36, p. 65-74, 2002.

GARCIA-VILLANOVA, R.J.; GARCIA, C.; GOMEZ, J.A.; GARCIA, M.P.; ARDANUY, R. **Formation, evolution and modeling of trihalomethanes in the drinking water of a town: I.** At the municipal treatment utilities. Water Research v. 31, n. 6, p. 1299-1308, 1997a.

GARCIA-VILLANOVA, R.J.; GARCIA, C.; GOMEZ, J.A.; GARCIA, M.P.; ARDANUY, R. **Formation, evolution and modeling of trihalomethanes in the drinking water of a town: II.** In the distribution system. Water Research v. 31, n. 6, p. 1405-1413, 1997b.

GERMAIN, H. **Flore des diatomées: eaux douce et saumâtres.** Paris: Ed. Bouvée, 1981. 444p.

GOLFINOPOULOS, S.K.; ARHONDITSIS, G.B. **Multiple regression models: A methodology for evaluating trihalomethane concentrations in drinking water from raw water characteristics.** Chemosphere v. 47, p. 1007-1018, 2002.

HAAS, B.S.; HERRMANN, R. **Tracing volatile organic compounds in sewers.** Water Science and Technology v. 37, n. 1, p. 295-301, 1998.

HOEK, C. van den; MANN, D.G.; JAHNS, H.M. **Algae: in introduction to hycology.** Cambridge: Cambridge University, 1995 627p.

HUBER- PESTALOZZI, G. **Clorophyceae - Volvocales. DAS PHYTOPLANKTON des Susswässers. Systematik und Biologie.** Stuttgart: E.Schweizerbart'sche Verlagsbuchlandlung, 1961. pt. 5, 744p. (Die Binnengewässer. August Thienemann, 16).

HUBER- PESTALOZZI, G. **Cryptophyceae, Choloromonadophyceae, Dinophyceae. DAS PHYTOPLANKTON des Susswässers. Systematik und Biologie.** Stuttgart: E.



Schweizerbart'sche Verlagsbuchhandlung, 1968. pt. 3, 310p. (Die Binnengewässer. August Thienemann, 16).

HUBER- PESTALOZZI, G. **Euglenophyceen. DAS PHYTOPLANKTON des Süßwassers. Systematik und Biologie.** Stuttgart: E. Schweizerbart'sche Verlagsbuchhandlung, 1955. pt. 4, 606p. (Die Binnengewässer. August Thienemann, 16).

HUSTEDT, F. **Bacillariophyta (Diatomeae).** 2.ed. Jena: Gustav Fischer. 1930. 466p. (Die Süßwasser-Flora Mitteleuropas, 10).

IHD-WHO WORKING GROUP ON THE QUALITY OF WATER. **Water Quality Surveys: A guide for the collection and interpretation of water quality data.** Paris: UNESCO, 1978. 350 p.

IMAI, A.; MATSUSHIGE, K.; NAGAI, T. **Trihalomethane formation potential of dissolved organic matter in a shallow eutrophic lake.** Water Research v. 37, p. 4284-4294, 2003.

KIM, J.; CHONG, Y.; SHIN, D.; KIM, M.; LEE, Y.; LIM, Y.; LEE, D. **Chlorination by-products in surface water treatment process.** Desalination v. 151, p. 1-9, 2002.

KOMÁREK, J.; FOTT, B. **Das Phytoplankton des Süßwassers.** Stuttgart: E. Schweizerbart'sche Verlagsbuch handlung, 1983. v.7, n.1, 1044 p., il. (Die Binnengewässer, 16).

KOMULAINEN, H. **Experimental cancer studies of chlorinated by-products.** Toxicology v. 198, p. 239-248, 2004.

KOUKOURAKI, E.; DIAMADOPOULOS, E. **Modeling the formation of THM (trihalometanes) during chlorination of treated municipal wastewater.** Water Science and Technology: Water Supply v. 3, n. 4, p. 277-284, 2003.

KRAMER, K.; LANGE-BERTALOT, H. **Bacillariophyceae: Centrales, Fraxillariaceae, Eunotiaceae.** In: Ettl, H., Gerloff, J., Heynig, H., *et al.* **Süßwasserflora von Mitteleuropa.** Stuttgart: G. Fischer, v.2, pt.3, 1991. 576p.

KRASNER, S.W.; CROUÉ, J.; BUFFLE, J.; PERDUE, E.M. **Three approaches for characterizing NOM.** Journal AWWA v. 88, n. 6, p. 66-79, 1996.

KRASNER, S.W.; MCGUIRE, M.J.; JACANGELO, J.G.; PATANIA, N.L.; REAGAN, K.M.; AIETA, E.M. **The Occurrence of Disinfection By-products in US Drinking Water.** Journal AWWA v.81, n. 8, p. 41-53, 1989.

KRASNER, S.W.; SCLIMENTI, M.J.; MEANS, E.G. **Quality degradation: implications for DBP formation.** Journal AWWA v. 86, n. 6, p. 34-47, 1994.

LIBÂNIO, M.; LIBÂNIO, P.M.C.; COSTA, B.M.P.; VON SPERLING, E. **Avaliação da relevância do carbono orgânico total como parâmetro de caracterização de águas de abastecimento.** Revista Brasileira de Recursos Hídricos v. 5, n.4, p. 41-55, 2000.

LOBO, E., LEIGHTON, G. **Estructuras comunitarias de las fitocenoses planctonicas de los sistemas de desembocaduras de rios y esteros de la zona central de Chile.** Revista Biologia Marina, Valparaiso, v.22, n.1, p.1-29, 1986.

MCGUIRE, M.J. **Preparing for the Disinfection By-products Rule: A Water Industry Status Report.** Journal AWWA v. 81, n. 8, p. 35-40, 1989.

MOSS, B. **Ecology of Fresh Waters: Man and Medium, Past to Future.** 3<sup>rd</sup> ed. London: Blackwell Science, 1998, 557p.

NOVOTNY, V. **Water Quality: diffuse pollution and watershed management.** Hoboken: NJ J. Wiley; 2003. 864p.

OLIVEIRA, A.L.M. **Simulação da codisposição de resíduos de manzate 800 com resíduos sólidos urbanos durante a fase metanogênica.** Porto Alegre: UFRGS; 2002. [215]f. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Programa de Pós-Graduação em Recursos Hídricos e Saneamento Ambiental, Porto Alegre, RS-BR, 2002.

PALMSTROM, N.S.; CARLSON, R.E.; COOKE, G.D. **Potential Links Between the Eutrophication of Surface Water Supplies and the Formation of Carcinogens in Drinking Water.** In GILBERT, C.E.; CALABRESE, E.J. **Regulating Drinking Water Quality.** Boca Raton: Lewis, 1992. 328 p, ch 18, p 175-190.

PATRICK, R., REIMER, C.W. **The diatoms of the United States, exclusive of Alaska and Hawaii.** Philadelphia: Academy of Natural Sciences of Philadelphia, 1966. v.1, 688p., il.

PEREIRA, A.M.S. **Detecção Espectrofotométrica de Trihalometanos em Águas de Abastecimento.** Porto Alegre: UFRGS, 1989. 141f. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Programa de Pós-Graduação em Recursos Hídricos e Saneamento Ambiental, Porto Alegre, RS-BR, 1989.

PETTS, G.E. **Rivers: Dinamic Components of Catchment Ecosystems.** In CALOW, P.; PETTS, G.E. **The Rivers Handbook: hydrological and ecological principles.** Oxford: Blackwell Science, 1994. 524 p., v.2, ch. 1, p 3-22.

PORTO ALEGRE **Atlas Ambiental de Porto Alegre.** 2 ed. Editora da Universidade/UFRGS, 1999. 228 p.

PORTO ALEGRE. PREFEITURA MUNICIPAL. DEPARTAMENTO DE ESGOTOS PLUVIAIS **Plano diretor de drenagem urbana.** Porto Alegre: UFRGS/IPH, 2003 2ª fase [a ser publicado].

REIFF, F.M. **Balancing the chemical and microbial risks in the disinfection of drink water supplies in developing countries.** In: Rome Symposium (1994). Assessing and managing health risks from drinking water contamination; approaches and applications: proceedings. Walling Ford: IAHS, 1995. p.23-30.

RICHARDSON, S.D. **Disinfection by-products and other emerging contaminants in drinking water.** Trends in Analytical Chemistry v. 22, n. 10, p. 666-684, 2003.

RICHTER, C.A.; NETTO, J. A. **Tratamento de Água:** Tecnologia Atualizada. São Paulo: Editora Edgard Blücher ; 1991. 332p.

ROSA, Z.M., CALLEGARO, V.L.M. **Diatomáceas da Lagoa de Tramandaí e da Lagoa do Armazém, Rio Grande do Sul, Brasil:** I- Gênero *Navicula* Bory. Iheringia, Porto Alegre: Sér. Botânica, n. 37, p.17-32, 1988.

ROSA, Z.M., MIRANDA, A.L. **O gênero *Pediastrum* Meyen (Chlorococcales - Hydrodictyaceae) do sistema Lagunar da Região Litoral do Rio Grande do Sul, Brasil.** Iheringia, Porto Alegre: Sér.Botânica, n. 38, p.149-169, 1988.

ROSA, Z.M., WERNER, V.R. **Diatomáceas da Lagoa de Tramandaí e da Lagoa do Armazém, no Rio Grande do Sul, Brasil:** II- Gêneros *Gyrosigma* Hassal, *Pleurosigma* W. Smith e *Mastogloia* Twaites. Iheringia, Porto Alegre: Sér. Botânica, n. 43, p.67-87, 1993.

ROSA, Z.M., WERNER, V.R., DACROCE, L. **Diatomáceas da Lagoa de Tramandaí e da Lagoa do Armazém, Rio Grande do Sul:** III- Ordem Centrales. Iheringia, Porto Alegre: Sér. Botânica, n. 45, p. 29-55, 1994.

SADIQ, R.; RODRIGUEZ, M.J. **Disinfection by-products (DPBs) in drinking water and predictive models for their occurrence: a review.** Science of the Total Environment v. 321, p. 21-46, 2004.

SANT'ANNA, C.L. **Chlorococcales (Chlorophyceae) do Estado de São Paulo, Brasil.** Berlin, 1984. 384p., 187 fig., 67 est. (Bibliotheca Phycologica).

SANT'ANNA, C.L. **The new taxa of *Anabaena* and other Nostocaceae (Cyanophyceae) from the State of São Paulo, southeastern Brasil.** Algological Studies. Stuttgart, v.64, p.527-545, 1991.

SKUJA, H. **Taxonomie des Phytoplankton einiger Seen in Uppland, Schweden.** Symbolae botanicae upsalienses, Uppsala, v.9, n.3, p. 1-399, 1948.

STANDARD methods for the examination of water and wastewater. 19.ed. Washington: American Public Health Association, 1995. 1074p.

SWEETING, R.A. **River Pollution.** In CALOW, P.; PETTS, G.E. **The Rivers Handbook: hydrological and ecological principles.** Oxford: Blackwell Science, 1994. 524 p., v.2, ch. 2, p 23-32.

UEHLINGER, V. **Étude statistique des méthodes de dénombrement planctonique.** Archives des sciences, Geneve, v.17, n.2, p.121-123, 1964.

URANO, K.; WADA, H.; TAKEMASA, T. **Empirical rate equation for trihalomethane formation with chlorination of humic substances in water.** Water Research v. 17, n. 12, p. 1797-1802, 1983.

USEPA **Method 446.0** – In Vitro Determination of Chlorophylls a, b, c1 + c2 and Pheopigments in Marine And Freshwater Algae by Visible Spectrophotometry. Rev. 1.2 Cincinnati: National Exposure Research Laboratory, 1997.

USEPA **Disinfection Byproduct Health Effects [on line] 2004.** Disponível em: [http://www.epa.gov/enviro/html/icr/dbp\\_health.html](http://www.epa.gov/enviro/html/icr/dbp_health.html) [Acessado em 10/02/2004]

UTERMHÖL, H. **Zur Vervollkommung der Quantitativ Phytoplankton metodik.** Mitteilungen der Internationalen Vreinigung für theoretische und angewandle limnologie, Stuttgart, v.9, p.1-38, 1958.

VAN NIEUWENHUYSE, E.E.; JONES, J.R. **Phosphorus-chlorophyll relationship in temperate streams and its variation with stream catchment area.** Canadá: Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences v. 53, p. 99-105, 1996

VICENTI, M.; FANTUZZI, G.; MONICI, L.; CASSINADRI, M.; PREDIERI, G.; AGGAZZOTTI, G. **A retropective cohort study of trihalomethane exposure trough drinking water and cancer mortality in northern Italy.** Science of total environment (2004), - (Em impressão)

VOLK, C.; BELL, K.; IBRAHIM, E.; VERGES, D.; AMY, G.; LECHEVALLIER, M. **Impact of enhanced and optimized coagulation on removal of organic matter and its**

**biodegradable fraction in drinking water.** Water Research v. 34, n. 12, p. 3247-3257, 2000.

WERNER, V.R. **Cianofíceas planctônicas da Lagoa de Tramandaí e da Lagoa do Armazém, Rio Grande do Sul, Brasil.** Iheringia, Porto Alegre: Sér. Botânica, n. 37, p.33-70, 1988.

WERNER, V.R.; ROSA, Z.M. **Cyanophyceae da Estação Ecológica do Taim, Rio Grande do Sul, Brasil.** Revista Brasileira de Biologia, Rio de Janeiro, v. 52, n.3, p.481-502, 1992.

WETZEL, R.G. **Limnology.** New York: Saunders College Publishing, 2nd. Ed. 1983. 767 p

WETZEL, R.G.; LIKENS, G.E. **Limnological Analyses.** 2.ed. New York: Springer-Verlag, 1991. 391p.

ZIEGLER, S.E.; BRISCO, S.L. **Relationships between the isotopic composition of dissolved organic carbon and its bioavailability in contrasting Ozark streams.** Hydrobiologia n. 513, p. 153-169, 2004.