



# UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM GEOCIÊNCIAS

## CONTAMINAÇÃO DE MICROBACIAS URBANAS: O CASO DO ARROIO MOINHO, PORTO ALEGRE, RS, BRASIL

#### **BRUNA BONFIM RODRIGUES**

ORIENTADOR – Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Ana Maria Pimentel Mizusaki (UFRGS) COORIENTADOR – Prof. Dr. Rualdo Menegat (UFRGS)

# UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM GEOCIÊNCIAS

## CONTAMINAÇÃO DE MICROBACIAS URBANAS: O CASO DO ARROIO MOINHO, PORTO ALEGRE, RS, BRASIL

#### **BRUNA BONFIM RODRIGUES**

ORIENTADOR – Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Ana Maria Pimentel Mizusaki (UFRGS) COORIENTADOR – Prof. Dr. Rualdo Menegat (UFRGS)

#### **BANCA EXAMINADORA:**

Profa Dra Teresinha Guerra

Dr. Nelson Amoretti Lisboa

Dr. Diogo Rodrigues Andrade da Silva

Dissertação de Mestrado apresentada como requisito parcial para a obtenção do Título de Mestre em Ciências.

#### CIP - Catalogação na Publicação

```
Rodrigues, Bruna Bonfim
CONTAMINAÇÃO DE MICROBACIAS URBANAS: O CASO DO
ARROIO MOINHO, PORTO ALEGRE, RS, BRASIL / Bruna Bonfim
Rodrigues. -- 2020.
84 f.
Orientadora: Ana Maria Pimentel Mizusaki.
```

Coorientador: Rualdo Menegat.

Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Instituto de Geociências, Programa de Pós-Graduação em Geociências, Porto Alegre, BR-RS, 2020.

1. Geologia. 2. Contaminação de recursos hídricos. 3. Qualidade da água. 4. Qualidade do solo. 5. Classificação de água e solo. I. Mizusaki, Ana Maria Pimentel, orient. II. Menegat, Rualdo, coorient. III. Título.

#### **Dedicatória**

Dedico este trabalho à comunidade que reside na microbacia e aos gestores para que possam elaborar e projetar juntos um plano de ação considerando as necessidades locais. E assim, promover melhorias efetivas na qualidade ambiental desse importante manancial de Porto Alegre, reintegrando-o à paisagem e à cultura da população.

#### **AGRADECIMENTOS**

Registro meu agradecimento ao Instituto de Geociências que me proporcionou a realização do presente trabalho. Agradeço também ao Departamento de Engenharia Ambiental da Universidade "Worcester Polytechnic Institute" na cidade de Worcester, Massachusetts, nos Estados Unidos pela oportunidade de intercâmbio.

Ao professor Dr. Rualdo Menegat pelos anos de orientação iniciados desde o primeiro ano de graduação, essenciais para a minha formação. Por revelar a importância de desenvolver estudos de interface sociedade e meio ambiente, pelo incentivo a ser uma geóloga urbana, pelos ensinamentos sobre ética profissional que levarei por toda minha carreira. Também por ser um amigo, um profissional e uma pessoa que me inspira e motiva.

À professora Dr<sup>a</sup>. Ana Maria Pimentel Mizusaki pela orientação, por reconhecer a importância de trabalhos ambientais desenvolvidos em cidades.

A realização do presente trabalho também não seria possível sem a colaboração da escola Municipal Judith Macedo de Araújo e da comunidade local, cujo trabalho em conjunto possibilitou desenvolver a pesquisa na região.

Ao geógrafo Drndo. Anderson Figueiredo, pelo conhecimento geográfico compartilhado, pelo companheirismo empreendido em toda busca nessa pesquisa. Também pela profunda amizade e amor compartilhados no casamento.

À minha família, cujos ensinamentos e educação foram essenciais ao meu processo de formação. Especialmente ao meu pai, pelo constante incentivo e carinho.

i

Resumo. A presente trabalho tem como objetivo analisar a contaminação da água e do sedimento de fundo da microbacia do arroio Moinho, em Porto Alegre, no Estado do Rio Grande do Sul. Para tanto, realizou-se uma série de diagnósticos, como: a) analises físico-químicas e biológicas da água; b) índice da qualidade da água (IQA); c) análises químicas de metais, granulométrica e mineralógica dos sedimentos de fundo; d) teor de carbono orgânico total (COT); e) enquadramento em classes de qualidade de acordo com as prescrições legais; f) fator de contaminação (FC) e índice de geoacumulação (Igeo); g) análise de características socioeconômicas como rendimento per capita e densidade populacional da população que reside na microbacia. Desse modo, foram amostrados quatro pontos em diferentes regiões geomorfológicas da microbacia. Os resultados demonstraram que a carga de esgotos domésticos lançada no manancial está sobrecarregando a sua capacidade de autodepuração, de maneira que as águas do arroio superaram os limites estabelecidos pela pior classe de qualidade, a classe 4 tanto no ano de 2012 quanto em 2018. O uso atribuído a essa classe pelo órgão ambiental é "harmonia paisagística", no entanto a quantidade de resíduos sólidos (e.g., móveis, lixo, resíduos da construção civil, entre outros) acumulados nas margens e leito do canal do arroio ao longo de todo o seu percurso, inviabiliza atribuir um valor paisagístico ao manancial. Já os resultados analíticos do sedimento de fundo dos pontos amostrados demonstraram que o manancial apresenta baixo teor de fração fina (inferior a 2%) e teores de COT entre 8 e 17%, material responsável pela sorção de metais. No entanto, os pontos apresentaram altos teores de metais associados a esse material retido na microbacia. Nas cabeceiras do arroio (P1), a intensidade da poluição foi baixa a moderada por Pb (classe Igeo 1) e forte por Zn (classe Igeo 4). Já na porção intermediária, a poluição encontrada foi baixa a moderada por Pb em P3 (classe Igeo 1) e moderada a forte por Zn (classe Igeo 3). Na porção inferior da microbacia, a intensidade da poluição por Pb (moderada, classe Igeo 2) e Zn (forte, classe Igeo 4) aumentaram em uma classe. Todos os pontos amostrados apresentaram poluição moderada a forte por Cu (classe Igeo 3). Os dados socioeconômicos mostram que a contaminação ocorre em todas as áreas da microbaia, desde aquelas da região de cabeceiras, onde se encontra a população economicamente mais vulnerável, até a região da foz. Eles permitem concluir que todas a contaminação ocorre em todas as áreas geomorfológicas com seus respectivos níveis socioeconômicos. Observa-se que a renda per capita da população se distribui obedecendo as diferentes regiões geomorfológicas, de maneira que a população situada nas cabeceiras recebe os menores salários e na região da foz a população com maiores salários. Os resultados da pesquisa revelam que o atual manejo de resíduos sólidos e sanitários dados pela população e pelos gestores na região está causando níveis preocupantes de contaminação no sistema aquático do Arroio Moinho desde sua região de nascentes, representando um perigo também à saúde pública da população que habita suas margens.

**Palavras-chave:** contaminação de recursos hídricos; qualidade da água e de solo; Arroio Dilúvio.

Abstract. This article aims to analyze the contamination of water and bottom sediment of the Moinho stream, in Porto Alegre city, Capital of Rio Grande do Sul State. For this purpose, a series of diagnoses were elaborated, such as: a) chemical, physical and biological analysis of water; b) water quality index (WQI); c) chemical analysis of metals, granulometric and mineralogical analysis of the bottom sediments; d) total organic carbon content (TOC); e) classification in quality classes according to the brazilian law; f) contamination factor (CF) and geoaccumulation index (Igeo); g) analysis of socioeconomic characteristics such as income and population density. For this, four points were sampled in different geomorphological regions of the watershed. The results showed that the stream waters exceeded the limits established by the worst quality class, class 4. The attributed use to this class by the environmental agency is "landscape harmony", however the amount of solid waste accumulated on the banks and stream channel bed along its entire path, makes it impossible to assign a landscape value to the stream. The analytical results of the bottom sediment of the sampled points showed that the source has a low content of fine fraction (less than 2%) and TOC levels between 8 and 17%, a material responsible for the sorption of metals. However, the points showed high levels of metals associated with this material. At the headwaters of the stream (P1), the pollution intensity was low to moderate by Pb (Igeo 1) and strong by Zn (class Igeo 4). In the intermediate portion, the pollution found was low to moderate by Pb in P3 (class Igeo 1) and moderate to strong by Zn (Igeo 3). In the lower portion of the watershed, the intensity of pollution by Pb (moderate, Igeo 2) and Zn (high, Igeo 4) increased by one class. All sampled points showed moderate to high Cu pollution (Igeo 3). Socioeconomic data show that the most economically vulnerable population is found, to the mouth region. They allow us to conclude that all contamination occurs in all geomorphological areas with their respective socio-economic levels. It is observed that the per capita income of the population is distributed according to the different geomorphological regions, so that the population located at the headwaters receives the lowest salaries and in the mouth region the population with the highest salaries. The results of the research reveal that the current management of solid and sanitary residues given by the population and the managers in the region is causing worrying levels of contamination in the water system of the Moinho.

**Keywords**: water resources contamination; water and soil quality; Diluvio Stream.

### **LISTA DE FIGURAS**

Figura 1.	A) Mapa de localização do Estado do Rio Grande do Sul no contexto da América do Sul. B) Mapa de regiões hidrográficas do Estado do Rio Grande do Sul.	<u>10</u>
Figura 2.	A) Mapa de localização das sub-bacias de Porto Alegre, pertencentes à Bacia Hidrográfica do Guaíba, cujo contorno tracejado identifica a microbacia do arroio Moinho. Fonte: Shapefile das sub-bacias de Hasenack et al., 2008; modificado por Rodrigues et al., 2020. B) Mapa da Microbacia do Arroio Moinho e contextualização dos pontos amostrados P1 a P4.	11
Figura 3.	Mapa Geológico da Microbacia do Arroio Moinho. Fonte: Menegat et al., 2006; modificado por Rodrigues et al., 2020.	<u>13</u>
Figura 4.	A) Águas acinzentas no local de coleta da água no Ponto 1 (P1), na região das nascentes, vista sul do canal (2012). B) Material acumulado no canal e margens, águas de coloração cinza escura em P1, vista norte do canal (2018); C) Local do Ponto 2 (P2), no segmento superior do arroio; vista sul do canal (2012); D) Resíduos acumulados no canal, águas de coloração cinza escura em P2, vista sul do canal (2018).	<u>35</u>
Figura 5.	A) Acúmulo de resíduos sólidos no leito e margens do canal no local do Ponto 3 (P3), no segmento intermediário do arroio; vista norte do canal (2012): B) Águas acinzentadas e acúmulo de resíduos em P3, vista sul do canal (2018); C) Resíduos sólidos acumulados nas margens do canal, águas acinzentadas no local do Ponto 4 (P4), próximo à foz; vista sul do canal (2012); D) Águas acinzentadas e acúmulo de resíduos nas margens do canal em P4, vista norte do canal (2018).	<u>36</u>
Figura 6.	Províncias geológicas e geomorfológicas do estado do Rio Grande do Sul. Fonte: Portaria Fepam 85/2014, p. 8, segundo CPRM, 2006.	<u>40</u>

## **LISTA DE TABELAS**

Tabela 1	Intervalos de qualidade água estabelecidos para alguns estados do Brasil. Fonte: ANA, 2005.	<u>32</u>
Tabela 2.	Localização e acesso aos pontos de amostragem no Arroio Moinho em 2012 e 2018.	<u>34</u>
Tabela 3	Relação de parâmetros e respectivos limites de detecção do laboratório responsável pelas análises de água.	<u>36</u>
Tabela 4	Padrões de qualidade de água doce das substâncias analisadas no estudo. Fonte: Resolução Conama 357/2005.	<u>38</u>
Tabela 5.	Valores de referência de qualidade (VRQ), de prevenção (VP) e de intervenção (VI) estabelecidos para os grupos de solo do estado do Rio Grande do Sul. Os elementos em laranja foram analisados na pesquisa. Em negrito os VRQ da litologia predominante na região. Unidade: mg.kg-1. Fonte: modificado da Portaria Fepam 85/2014 e da Resolução Conama 420/2009.	<u>41</u>
Tabela 6.	Comparação entre os valores orientadores estabelecidos pela legislação e as concentrações médias encontradas na litologia predominante na região para os parâmetros analisados na pesquisa. Unidade: mg.kg <sup>-1</sup> . Fonte: Oliveira et al, 2001; modificado da Resolução Conama 420/2009 e Portaria Fepam 85/2014.	42

Tabela 7.	Índice de geoacumulação (Igeo) de metais analisados nos sedimentos do Rio Reno (Alemanha) e suas respectivas classes. Fonte: Müller, 1979.	44
Tabela 8.	Intervalos de qualidade da água estabelecidos para o Estado do Rio Grande do Sul (RS). Fonte: ANA, 2005.	<u>45</u>

## **QUADROS**

Quadro 1.	Limites de quantificação e incertezas do laboratório para os	<u>37</u>
	parâmetros analisados no sedimento de fundo e referências dos	
	métodos analíticos.	

## SUMÁRIO

1.	INT	RODUÇÃO	8		
	1.1.	Localização da área de estudo	10		
1.2. Geologia da área de estudo					
1.3. Dados Meteorológicos					
		Objetivo Geral			
		•			
	1.5.	Objetivos Específicos	14		
2.	EST	ADO DA ARTE	15		
	2.1.	Panorama de estudos locais	15		
	2.2.	Características elementares, toxidade e concentrações ambientais	de Metais		
		(e metalóide As)	15		
		1.1.1. Alumínio e arsênio	18		
		1.1.2. Cádmio	18		
		1.1.3. Cobre	20		
		1.1.4. Chumbo	22		
		1.1.5. Cromo	24		
		1.1.6. Níquel 1.1.7. Zinco	25 27		
		1.1.7. Zinco	27		
	2.3.	Análise química, física e biológica da água	28		
		1.1.8. Coliformes fecais Escherichia coli	28		
		1.1.9. Demanda bioquímica por oxigênio	29		
		1.1.10. Fenol total	29		
		1.1.11. Fósforo e nitrogênio totais	29		
		1.1.12. Oxigênio dissolvido (OD)	30		
		1.1.13. Potencial Hidrogeniônico	30		
		1.1.14. Sólidos totais (ST)	31		
		1.1.15. Temperatura	31		
		1.1.16. Turbidez	31		
		1.1.17. Índice de Qualidade da Água (IQA)	31		
3.	MA	TERIAIS E MÉTODOS	33		
		Rendimento mensal per capita e densidade populacional da popula			
		microbacia	-		
	3.2.	Coleta e preservação de amostras	34		
	3.3.	Metodologias das análises de água	36		
	3.4.	Metodologias das análises do sedimento de fundo	36		
		1.1.18. Análises químicas	36		
		1.1.19. Análise granulométrica	37		
		1.1.20. Difração de raios X	38		
	2 E	Padrões de qualidade da água e do solo	20		
	J.J.	1.1.21. Norma utilizada para estabelecer a qualidade da água			
		1.1.21. Norma utilizada para estabelecer a qualidade da agua 1.1.22. Norma utilizada para estabelecer a qualidade do sedimento de fundo	38 39		
		TITIES INDITIONAL MINISTER PAIR COMMENCE OF A QUANTAGE OF SCHILLETTO ME TANIAU	33		

3.6. Geoindicadores	42	
1.1.23. Fator de Contaminação (FC)	42	
1.1.24. Índice de Geoacumulação (IGEO)	43	
4. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	46	
5. ARTIGO	53	
5.1. Carta de Submissão	53	
5.2. Manuscrito do Artigo	54	

### ESTRUTURA DA DISSERTAÇÃO

Esta dissertação de mestrado está estruturada em um artigo submetido na Revista Geociencias da Universidade Estadual Paulista (Unesp). A sua organização compreende as seguintes partes principais:

#### **TEXTO INTEGRADOR:**

O Texto Integrador é composto pelos seguintes capítulos: I) Introdução, onde são apresentados: a) a formulação do problema de investigação; b) localização da área de estudo; c) geologia da área de estudo; d) dados meteorológicos; e) objetivo geral; e, f) objetivos específicos; II) Estado da arte do tema da pesquisa, composto pelos itens: a) estado da arte local; b) apresentação dos metais (e metalóide); c) análises químicas, físicas e biológicas da água; e III) Materiais e métodos utilizados; a) rendimento mensal per capita e densidade populacional dos habitantes da microbacia; b) coleta e preservação de amostras; c) metodologias das análises da água e do sedimento de fundo; d) padrões de qualidade da água e do solo; e g) geoindicadores; IV) Artigo: contendo adicionalmente; a) resultados obtidos; discussões; c) conclusões; b) referências bibliográficas.

#### **ARTIGO:**

Contaminação de microbacias urbanas: o caso do Arroio Moinho, Porto Alegre, RS, Brasil.

Urban watersheds pollution: the Moinho stream case, Porto Alegre, RS, Brazil.

#### 1. INTRODUÇÃO

O crescente processo de urbanização associado à falta de saneamento básico está gerando níveis alarmantes de contaminação dos mananciais urbanos, que são usados como escoadouros de efluentes domésticos e industriais (Islama et al., 2015). Grandes quantidades de produtos químicos, especialmente metais pesados, decorrentes de atividades domésticas, industriais e agrícolas são lançadas em mananciais em todo mundo, afetando o equilíbrio biológico dos sistemas aquáticos e a qualidade da água (Srebotnjak, 2012). Em escala mundial, estima-se que 80.000 tipos de produtos químicos sejam produzidos e mil novos componentes entrem no mercado anualmente (Förstner, 2012). Devido a abundância, persistência e toxidade desses contaminantes, diversos estudos têm sido desenvolvidos para avaliar o grau de contaminação e os seus efeitos na água, no solo e nos ecossistemas (Khadse et al., 2008; Venugopal et al., 2009).

Os mananciais são capazes de autodepurar a contaminação orgânica e reestabelecer suas condições naturais se a fonte poluidora for controlada (Mauch & Zeller, 2008). No entanto, segundo Förstner (1979), os metais pesados se associam à matéria orgânica e à fração silte e argila dos sedimentos e dificilmente são retirados do sistema, são bioacumulados e podem tornar-se uma fonte secundária de poluição se ocorrerem alterações físico-químicas no corpo d'água.

No Brasil, a poluição de rios urbanos e a alta incidência de doenças de veiculação hídrica são problemas comuns de acordo com Agência Nacional de Águas (ANA, 2019). Segundo a agência, o controle de cargas orgânicas é tido como um desafio para os gestores da qualidade da água. A dificuldade no controle da contaminação está diretamente relacionada aos índices de saneamento no país.

A Secretaria Nacional de Saneamento do Ministério do Desenvolvimento Regional do Brasil (SNS/MDR, 2019) revelou que apenas 46,3% do volume de esgoto gerado no Brasil foram tratados em 2018. Nas áreas urbanas, o índice de atendimento médio de coleta de esgotos é de 60,9%, com média de 45,4% na região sul do país. O Brasil ainda lança 53,7% do esgoto in natura (sem tratamento) nos mananciais, o que corresponde a 4,98 bilhões de metros cúbicos por ano ou o equivalente a mais de cinco mil piscinas olímpicas de esgoto por dia. A SNS/MDR (2019) reconheceu a necessidade de investir na ampliação da coleta de esgotos, no entanto houve um aumento de apenas 0,3% no atendimento pela rede de coleta de esgoto em relação

ao ano anterior. Se o número da população do país se mantivesse estagnado, seriam necessários quase 180 anos para universalizar o tratamento. Deve-se, ainda, considerar que dos 53,2% do esgoto total coletado no país, 74,5% é tratado, indicando a necessidade de se elevar os índices de tratamento de esgotos coletados. Esses dados, integram o mais recente diagnóstico que utiliza como base os dados do Sistema Nacional de Informações sobre Saneamento do Brasil, o maior e mais importante ambiente de dados do setor (SNS/MDR, 2019). Os dados ali constantes basearam-se em informações fornecidas por prestadores de serviços (companhias estaduais, empresas e autarquias municipais, empresas privadas e prefeituras).

Na cidade de Porto Alegre, no Estado do Rio Grande do Sul, está localizado o Lago Guaíba (volume aproximado, 1,5 km³ segundo DMAE, 2020) cujas águas são a fonte de abastecimento para a cidade. No mesmo manancial, fluem 8 bacias hidrográficas onde são lançados os esgotamentos industrial e sanitário de toda a Região Hidrográfica do Lago Guaíba, cuja área é a mais densamente habitada do Estado. Estima-se que, anualmente, são lançados no Lago Guaíba 26,23% (0,393 km³) do seu volume em esgotos domésticos e 4,8% (0,072 km³) em esgotos industriais. Esses são os dados do mais recente diagnóstico da poluição hídrica da Região Hidrográfica do Guaíba desenvolvido pela Fundação Estadual de Proteção Ambiental do Estado do Rio Grande do Sul (Fepam, 2001). Exatamente na margem leste desse lago, é coletada a água que abastece cerca de 1,3 milhões de pessoas da cidade de Porto Alegre. Portanto, a qualidade da água para o abastecimento da população depende da qualidade da água dos arroios e rios que escoam para o lago e isso requer uma gestão integrada de todo o sistema hídrico.

As microbacias situadas nas encostas dos morros da Crista de Porto Alegre (principal elevação do município, com 22 km de comprimento), que por sua vez escoam para sub-bacias cujo destino é o Lago Guaíba, encontram-se densamente ocupadas por residências unifamiliares. Embora de pequeno volume, o Arroio Moinho atravessa uma região de interface urbano-rural, em uma periferia da cidade. O objetivo desse trabalho é testar a hipótese de que nessas circunstâncias a contaminação no manancial não é exclusivamente orgânica, podendo haver também contaminação por metais. A complexidade da vida urbana contemporânea, com alto consumo de bens eletrônicos em todas as classes sociais e a ausência de controle ambiental dos territórios urbanos ditos periféricos, pode causar contaminação por metais em áreas de cabeceiras de microbacias.

#### 1.1. Localização da área de estudo

No Estado do Rio Grande do Sul (Figura 1A), são delimitadas três regiões hidrográficas (Figura 1B). No norte e oeste, localiza-se a Região Hidrográfica da Bacia do Rio Uruguai, cujas águas do rio homônimo desembocam no Rio de La Plata. No sul e sudeste, encontra-se a Região Hidrográfica das Bacias Litorâneas, em que a grande maioria dos rios desemboca na Laguna dos Patos (a maior do mundo, com 10.145 km²). Por fim, nas áreas central e nordeste, as mais densamente habitadas do Estado, situa-se a Região Hidrográfica da Bacia do Guaíba (84.763 km²), cujo Rio Jacuí é o principal canal de escoamento. É nessa bacia onde se encontra a maior parte das atividades comerciais e industriais do Estado.

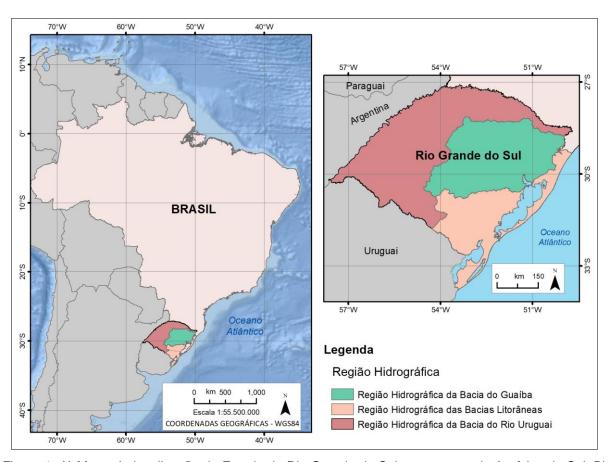


Figura 1. A) Mapa de localização do Estado do Rio Grande do Sul no contexto da América do Sul. B) Mapa de regiões hidrográficas do Estado do Rio Grande do Sul.

A Região Hidrográfica da Bacia do Guaíba é formada por oito bacias que alimentam o lago homônimo, sendo uma delas, a Bacia do Guaíba, constituída por arroios que desembocam diretamente nele. Nessa Bacia, onde se encontra a região central e sul do município de Porto Alegre, capital do Estado, são delimitadas 27 sub-bacias (Figura 2A). Delas, a sub-bacia mais populosa é a do Arroio Dilúvio, com 446 mil habitantes

em uma área de 83,74 km<sup>2</sup>, e comprimento 13,14 km, considerada por Menegat *et al.*, (2006a) como a mais importante sub-bacia da cidade. Nela afluem as águas das microbacias dos arroios Cascata, Mato Grosso, Águas Mortas e do objeto de estudo desta pesquisa, o Arroio Moinho (Figura 2B).

O Arroio Moinho tem suas nascentes situadas nas encostas dos morros Polícia e Pelado, na porção central da Crista de Porto Alegre (Figura 3). Nessa microbacia, situam-se os bairros Coronel Aparício Borges, São José, Partenon e Vila João Pessoa. A população total que ali habita é de 58.561 habitantes (Dado da pesquisa, a partir do censo demográfico do Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística, IBGE, 2011). A área total da microbacia é de 6,54 km², tendo o canal principal 3,58 km de comprimento, dos quais os 450 m finais encontram-se canalizados em uma galeria subterrânea.

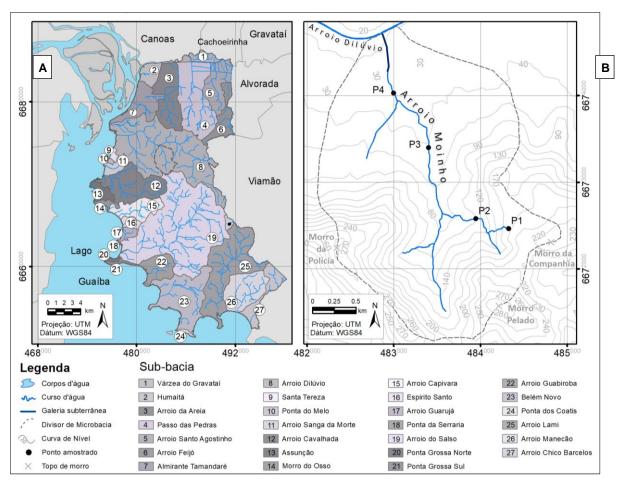


Figura 2. A) Mapa de localização das sub-bacias de Porto Alegre, pertencentes à Bacia Hidrográfica do Guaíba, cujo contorno tracejado identifica a microbacia do arroio Moinho. Fonte: *Shapefile* das sub-bacias de Hasenack *et al.*, 2008; modificado por Rodrigues *et al.*, 2020. B) Mapa da Microbacia do Arroio Moinho e contextualização dos pontos amostrados P1 a P4.

Considera-se bacia hidrográfica a região por onde a água do escoamento superficial flui para um canal principal (Musy & Higy, 2011). Quando a bacia compreende grandes

áreas, reunindo vários rios, é denominada de região hidrográfica. Se sua área compreender pequenos cursos de água, é denominada sub-bacia. Considera-se como sendo microbacia hidrográfica uma sub-bacia de área reduzida, não havendo, contudo, consenso na bibliografia quanto à dimensão da área máxima (Cecílio & Reis, 2006). Segundo Faustino (1996), microbacia é aquela cuja área de drenagem é direta ao curso principal de uma sub-bacia, com área inferior a 100 km².

#### 1.2. Geologia da área de estudo

O arroio Moinho percorre três diferentes unidades geológicas desde as nascentes até foz (Figura 3). As regiões de suas cabeceiras e do curso intermediário estão situadas nas encostas dos morros da Polícia, Pelado e da Companhia, que fazem parte de uma elevação geomorfológica longilínea denominada de Crista de Porto Alegre.

A porção mais elevada dessa crista, onde estão situadas as nascentes do Arroio Moinho, é constituída pelo Granito Santana. As porções mais baixas, onde percorre o segmento intermediário do arroio, é constituída pelo Granodiorito Três Figueiras. Essas unidades graníticas são pré-cambrianas e fazem parte do Escudo Sul-Rio-Grandense. São as unidades geológicas mais antigas de Porto Alegre, formadas durante o Ciclo Brasiliano, período no qual ocorreu a colisão de antigos continentes no final do Proterozoico Superior (Menegat *et al.*, 2006b).

Por fim, a região da foz percorre antigos depósitos aluvionares holocênicos superpostos ao embasamento das unidades graníticas acima descritas. O material detrítico originado pelo intemperismo desses granitos das regiões mais elevadas constitui os depósitos sedimentares das regiões mais baixas. Esses terraços e depósitos fluviais são correlacionados temporalmente aos terraços arenosos do sistema Laguna/Barreira III (Pleistoceno) e IV (Holoceno) da denominada Província Costeira. Esses sistemas costeiros foram gerados por grandes flutuações no nível do mar, as quais controlaram a deposição de sedimentos que originaram a morfologia costeira Sul-Rio-Grandense (Tomazzeli & Villwock, 2000; Menegat *et al.*, 2006b).

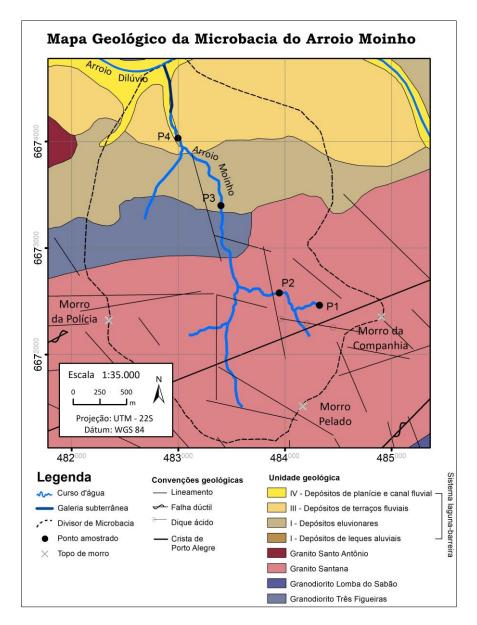


Figura 3. Mapa Geológico da Microbacia do Arroio Moinho. Fonte: Menegat *et al.*, 2006b; modificado por Rodrigues *et al.*, 2020.

#### 1.3. Dados Meteorológicos

A cidade de Porto Alegre apresenta clima subtropical úmido caracterizado pela variabilidade dos elementos do tempo meteorológico ao longo do ano (Hasenack & Flores, 1994; Livi, 2006). A cidade está em uma zona de transição climática entre massas de ar tropical marítima e massas de ar mais frias provenientes do sul do continente. A chegada de massas de ar frio causa quedas bruscas de temperatura. A partir de uma série histórica de 86 anos, foi elaborado o comportamento mensal das variáveis climáticas de Porto Alegre (Livi, 2006). As temperaturas atingem valores máximos no mês de janeiro (temperatura máxima média do ar de 24,9°C) e valores

mínimos nos meses de junho e julho (temperatura média mínima do ar de 15,2°C). A precipitação anual média é de 1.324 mm, cuja incidência de chuvas é maior no inverno, nos meses de junho a setembro (125 mm a 135 mm, respectivamente).

Segundo a base de dados do Instituto Nacional de Meteorologia (Inmet, 2020), a precipitação acumulada na semana da primeira expedição de coleta de amostras para a pesquisa (entre 05 e 12 de junho de 2012) foi de 0,6 mm, dos quais 0,4 mm foram relativos à precipitação do dia anterior à coleta, 11 de junho, e 0,2 mm do dia 05 de junho. Não houve precipitação nas demais datas. No dia da coleta, 12 de junho, os dados climatológicos eram: ausência de precipitação; temperatura mínima, 11,2°C; temperatura máxima, 25,6°C.

A precipitação acumulada na semana anterior à data da segunda expedição (entre 07 e 14 agosto de 2018) foi de 15 mm. No dia anterior à coleta (13 de agosto), não houve precipitação. Já no dia 12 de agosto a precipitação registrada foi 1,8 mm; em 11/08, 1,9 mm; em 10/08, 5,2 mm; e em 09 de agosto, 6 mm. Não houve precipitação nos dias 7 e 08 de agosto. No dia da coleta, 14 de agosto, os dados climatológicos foram: precipitação 0,1 mm; temperatura mínima, 10,4°C; e temperatura máxima, 24,8°C.

#### 1.4. Objetivo Geral

O objetivo geral do trabalho é investigar se o Arroio Moinho, situado em uma periferia de interface urbano-rural, em que predomina a ocupação por residências unifamiliares, apresenta contaminação exclusivamente orgânica ou se há poluição por metais.

#### 1.5. Objetivos Específicos

- Diagnosticar a qualidade da água dos pontos amostrados de acordo com a Resolução 357/2005 do Conselho Nacional do Meio Ambiente (Conama) para águas doces;
- Avaliar a qualidade dos sedimentos de fundo dos pontos amostrados de acordo com a Resolução Conama 420/2009;
- Estimar o Índice de Qualidade da Água (ANA, 2005) dos pontos amostrados;
- Determinar o teor da fração fina das amostras por meio da distribuição granulométrica (Suguio, 1937), caracterizar a mineralogia das frações silte-

- argila (Klein & Dutrow, 2012) e determinar o teor de carbono orgânico total (COT, método gravimétrico) das amostras do sedimento de fundo;
- Determinar o Fator de Contaminação (Tomlinson et al., 1980 segundo Förstner
   & Wittmann, 1989);
- Calcular o Índice de Geoacumulação (Müller, 1979); e
- Analisar dados socioeconômicos da população da região como rendimento mensal per capita e densidade populacional com base no mais recente censo do Instituto Brasileiro de Geografia (IBGE, 2011).

#### 2. ESTADO DA ARTE

#### 2.1. Panorama de estudos locais

A microbacia do Arroio Moinho foi alvo de estudos ambientais no início dos anos 2000 a partir de projetos temáticos do curso de geologia da UFRGS. Em 2002, o estudo de Duarte (2002) analisou parâmetros físicos, químicos e biológicos em três pontos de coleta das águas do Arroio Moinho, sendo um ponto situado no curso médio e dois no curso inferior. As medidas de vazão corresponderam a 0,00525 m³.s⁻¹ (no curso médio), 0,4485 m³.s⁻¹ e 0,5423 m³.s⁻¹ (no curso inferior). Os resultados permitiram enquadrar os três pontos na classe 4, correspondente à pior classe de qualidade da água da legislação brasileira (Resolução Conama 357/2005). O referido autor estimou o índice de qualidade da água (IQA), onde todos os pontos apresentaram péssima qualidade. Também foram estudadas as condições de dispersão de resíduos sólidos nas encostas do Morro da Cruz por Guimarães (2004) e como se dá a combinação de riscos ambientais na encosta norte do Morro da Cruz, por Uszacki (2004).

Em 2011, a dissertação de mestrado de Lopez (2011) delimitou cinco unidades de paisagem (UP1 a UP5) na área da microbacia de acordo com diferentes características socioeconômicas da população e com o processo de ocupação baseado nos dados do censo do IBGE do ano de 2000.

## 2.2. Características elementares, toxidade e concentrações ambientais de Metais (e metalóide As)

Os metais são subdivididos em grupos, como metais alcalinos, alcalinos terrosos, de transição e metaloides, sendo o último com características de metais e não metais. A

tabela periódica é composta por mais de 75% de metais, muitos dos quais são considerados metaloides (Smith & Nordberg, 2015).

Os metais são distribuídos naturalmente no ambiente por processos geológicos e biológicos. Processos erosivos remobilizam esses componentes de formações geológicas e os depositam como sedimentos no solo, em corpos de água superficiais e subterrâneos. Os ciclos biológicos incluem processos de biomagnificação por plantas e animais, ou seja, um acúmulo progressivo que atinge diferentes níveis da cadeia incorporando esses componentes no ciclo alimentar (Tokar *et al.*, 2013).

No entanto, há que se considerar que as atividades humanas interferem na distribuição dos metais desde o início da Revolução Industrial, como revelado primeiramente por Murozumi, Chow & Patterson (1969). Os autores observaram um acréscimo substancial no teor de Pb (aproximadamente 200 vezes) em testemunhos coletados no interior da Groenlândia a partir de 1940. Este incremento foi relacionado ao transporte atmosférico de aerossóis emitidos pelas atividades antrópicas.

A disposição inadequada de metais pela indústria e pela mineração no Japão, nos anos de 1940 e 1950 (Hg na Baía de Minamata: Doença de Minamata; Cd no Rio Jintsu: Doença de Itai-itai), causaram o envenenamento de centenas de pessoas e levaram pela primeira vez à atenção pública mundial os riscos da contaminação ambiental, gerando inúmeros estudos relacionados aos seus impactos (Föstner, 2012).

Diversos metais são considerados essenciais para a manutenção de atividades biológicas e, para cada função, em organismo vivo, existe um intervalo específico de concentração em que consiste na sua eficácia (Föstner, 2012). De acordo com o autor, as principais reações químicas que agregam toxicidade a esse grupo são a habilidade de inativar enzimas e a capacidade de causar dano oxidativo às células (p.e., substituição do Fe pelo Cd), e assim alteram biomoléculas como proteínas do DNA (Tokar *et al.*, 2013). Esse mecanismo torna cancerígenos os metais como o Ni e Cr e a toxidade dos metais aumenta com a eletropositividade (Föstner, 2012).

No meio ambiente, quando a concentração do metal torna-se superior à faixa de concentração considerada "ótima", especialmente nos casos em que é estreita, de modo geral tem-se impactos ambientais duradouros (Föstner, 2012).

Além disso, os metais não podem ser biodegradados e transformados em espécies menos tóxicas (Tokar *et al.*, 2013). No sedimento de fundo do Arroio Moinho, foram analisados os metais frequentemente introduzidos em mananciais urbanos como subproduto de atividades antrópicas: Cd, Cu, Cr, Ni, Pb e Zn (Berg & Steinnes, 2005).

A seguir, serão apresentados dados elementares dos metais analisados nesta investigação. Esses dados dizem respeito às características atômicas, usos e toxidade. Utilizou-se como fonte na respeitável obra de Nordberg *et al.* (2015), *Handbook on the Toxicology of Metals* e de Tokar *et al.* (2013), *Casarett and Dull's toxicology: The Basic Science of Poisons*.

Atividades humanas podem aumentar as concentrações de metais naturalmente presentes no ambiente em vários compartimentos ambientais, causando contaminação ou poluição ambiental. Essas atividades antropogênicas podem causar a mobilização ou a emissão de metais no meio ambiente. Os ambientes podem apresentar naturalmente altas concentrações de metais. (ex. solos Al-Fe em regiões tropicais; solos ultramáficos com altas concentrações de Ni, Cr e Mg; solos que recobrem minérios de Cd, Zn, Fe, Ni, Co, Pb, Cu, Cr, Hg, Mn, Se e As e suas áreas proximais).

Na atmosfera, as principais fontes de emissão direta de metais são a combustão de combustíveis fósseis, a incineração de lixo e a fundição de metais. No ambiente aquático, as principais fontes pontuais de metais são a mineração e processos industriais envolvendo metais (por exemplo, tratamento anticorrosivo de superfícies). No entanto, fontes mais difusas, como deposição atmosférica, águas pluviais (erosão de calhas, desgaste de pneus, etc.), e esgotos domésticos também elevam as concentrações de metais no ambiente aquático (Salomons & Förstner, 1984). No solo, a sedimentação de metais dispersos na atmosfera é é a principal fonte de poluição por metais, especialmente em áreas afetadas por atividades de fundição (Salomons & Förstner, 1984). No entanto, fontes pontuais também são relatadas como importantes na bibliografia, como fertilizantes fosfatados (Cd), lodo de estações de tratamento de esgoto (especialmente Cd), ração de porcos com alto teor de Cu e pesticidas (contendo metais e metalóides como Cu, As).

Diversas formas têm sido utilizadas para avaliar os impactos antropogênicos nos fluxos metálicos, uma delas é avaliar a concentrações de metais nos sedimentos de fundo em ambientes aquático utilizando geoindicadores (Salomons & Förstner, 1984), os quais (ex. Fator de Contaminação e indice de Geoacumulação) são aplicados nessa pesquisa.

#### 1.1.1. Alumínio e arsênio

Considerando a toxidade de metais e que há descarte de lixos domésticos ao longo de todo o curso do arroio Moinho, fez-se a análise dos elementos químicos alumínio (AI), arsênio (As) – metalóide – e chumbo (Pb) totais na água. O AI ocorre em abundância em granitos e em águas naturais ocorre em concentrações superiores a partes por milhão em um litro (Hem, 1970). O As é introduzido por atividades antrópicas como a agricultura e queima de combustíveis fósseis. Essa queima o introduz no sistema hidrológico, pelas chuvas. A ingestão de altas concentrações de As causa irritações gastrointestinais, baixa pressão sanguínea e convulsões, podendo causar morte. O consumo prolongado de água contendo As causa o desenvolvimento de tumores em órgãos, além de danos à pele e ao sistema respiratório.

#### 1.1.2. Cádmio

O cádmio (Cd), de número atômico 48, faz parte do Grupo 12 da tabela periódica, assim como zinco (Zn) e o mercúrio (Hg). Apresenta densidade de 8,64 g.cm<sup>-3</sup> em temperatura ambiente. Essa densidade pode ser considerada intermediária em relação aos elementos metálicos, sendo o mais leve o berílio (1,85 g.cm<sup>-3</sup>), e os mais pesados o ouro e o tungstênio (19,3 g.cm<sup>-3</sup>). O número atômico do Cd (48) encontrase no meio da faixa (berílio, 4; urânio, 92). O peso atômico do Cd (112,1) está muito próximo ao peso atômico médio dos elementos metálicos (menor peso: berílio, 9; altos pesos atômicos: chumbo, 207, bismuto 209, tório e urânio 232). O estado de oxidação mais comum do cadmio é o +2, mas também pode ser encontrado +1 que é considerado muito instável. Apresenta ainda alta condutividade elétrica e térmica.

O Cd foi descoberto em 1817 como impureza da calamina (carbonato de zinco), o Cd é um metal de transição amplamente utilizado na indústria (Tokar *et al.*, 2013). Encontra-se principalmente associado a minérios de sulfeto de zinco e em menor grau aos Pb e Cu (*International Cadmium Association*, 2014). Também é obtido a partir da reciclagem de baterias de Ni-Cd, representando cerca de 23% do suprimento total desse elemento (ICDA, 2014).

O Cd é um componente natural de rochas, solos, e sedimentos. Suas concentrações médias na crosta terrestre e na litosfera superior foram estimadas em 0,11 mg.kg<sup>-1</sup> (Bowen, 1979) e 0,5 mg.kg<sup>-1</sup> (Goldsmith, 1958), respectivamente. Em rochas ígneas, as concentrações de Cd normalmente são inferiores a 1 mg.kg<sup>-1</sup>. No entanto, rochas sedimentares (p.e. betuminosas e folhelhos carbonáceos) podem conter

concentrações superiores a 200 mg.kg<sup>-1</sup> (Thornton, 1992). Em solos superficiais, uma pesquisa desenvolvida em diversas partes do mundo revelou concentrações médias de Cd entre 0,06 a 1,1 mg.kg<sup>-1</sup>(Kataba-Pendias & Pendias, 2001). O Cd tem sido adicionado ao solo agrícola a partir de quatro fontes principais, por deposição atmosférica, fertilizantes fosfatados, cal e estrume.

Os processos erosivos da água da chuva nas camadas superiores do solo transportam constantemente pequenas quantidades de Cd para os sistemas de água doce. Devido às diferenças na concentração de Cd em diferentes solos, a sua concentração nas águas superficiais sofre alterações, no entanto em ambientes não contaminados o intervalo é entre 10 e 100 ng.L<sup>-1</sup> (ECB, 2007). A partir de 5000 ng.L<sup>-1</sup>, as concentrações de Cd causam efeitos adversos à flora e à fauna marinha. Na água doce, o Cd exerce efeito tóxico em menores concentrações (0,78 ng.L<sup>-1</sup>) (Rombough & Garside,1982).

O ciclo biogeoquímico do Cd na água doce e a toxicidade do Cd demonstraram diminuir com o pH mais baixo (Andersson & Borg, 1988; Lawrence *et al.*, 1989; Yan *et al.*, 1990) e com o aumento da dureza (o Ca dificulta a absorção do Cd pelos organismos). Esse metal se associa facilmente às partículas orgânicas e às argilas na água doce e é transferido para o sedimento.

**Uso.** Considerando-se o ano de 2003, as aplicações de uso global de Cd foram (ICDA, 2014):

- 79% em baterias de níquel-cádmio (Ni-Cd);
- 11% em pigmentos;
- 7% em revestimentos; e
- 3% em outros usos.

O uso de Cd em pigmentos (cores amarela e vermelha) deve-se ao fato de que os compostos de Cd possuem alta resistência a altas temperaturas, tensões, boa dispersão para produzir tons fortes, opacidade e durabilidade (Nordberg *et al.*, 2015). Além disso, esse composto é utilizado como estabilizante em plásticos (estearato de cádmio, C<sub>36</sub>H<sub>70</sub>CdO<sub>4</sub>).

O Cd, devido à sua capacidade de aumentar a resistência mecânica do cobre a altas temperaturas, é usado em ligas de Cu-Cd de radiadores de automóveis segundo os autores. Também é aplicado em soldas e em eletrodos. Alguns compostos eletrônicos com Cd apresentam propriedades semicondutoras e são, assim, utilizadas em pequenas quantidades em células solares, em eletrônicos como detectores, relés,

portões e interruptores (ICDA, 2014). A aplicação como galvanizante de aço deve-se a sua resistência à corrosão segundo a associação.

**Exposição.** A principal fonte de exposição humana ao Cd é a comida (especialmente batatas, cereais e arroz). De modo geral, os alimentos possuem concentrações deste metal na faixa de 5x10<sup>-3</sup> mg.kg<sup>-1</sup> a 0,10 mg.kg<sup>-1</sup>. Certos alimentos como rins de animais (0,05 mg.kg<sup>-1</sup>), tabaco e grãos cereais como arroz e trigo (0,01-0,15 mg.kg<sup>-1</sup>), mariscos (1-2 mg.kg<sup>-1</sup>) contém concentrações maiores (Tokar *et al.*, 2013). O aumento do Cd no solo agrícola, e portanto, nas culturas tem causado preocupação em muitos países.

**Toxicologia.** Apesar de ser um elemento essencial à manutenção dos organismos vivos em pequenas quantidades, é um dos principais metais tóxicos, cujo nível de toxicidade aproxima-se ao do Hg e Pb (Tokar *et al.*, 2013). Para estes autores, a ingestão prolongada desse elemento pode causar disfunção renal, osteoporose, deformações ósseas (doença de Itai-itai) e câncer (renal, pancreático, de pulmão e de próstata). A inalação prolongada desse metal afeta o sistema respiratório podendo causar bronquite crônica, fibrose progressiva das vias aéreas inferiores e danos alveolares que levam ao enfisema.

**Meio ambiente.** A concentração de Cd na atmosfera muda em centros urbanos e em áreas rurais, sendo as principais atividades poluidoras a queima de carvão, fundição de sucata e incineração de lixo (Nordberg *et al.*, 2015). Medições feitas em na atmosfera de grandes cidades da Europa, Estados Unidos (EUA) e também em Tóquio nas décadas de 1970 e 1980 revelaram concentrações entre 2-50 ng/m³ segundo os autores. Já em áreas rurais, o valor médio é de 0,9 ng/m³. Nas águas superficiais e profundas dos oceanos, a concentração de Cd total varia entre 5-25 ng.L-¹ e 50-100 ng.L-¹ respectivamente (Bruland *et al.*, 1978; Bruland, 1980; Yeats *et al.*, 1995),. Destaca-se ainda que o esgoto e os fertilizantes agrícolas são fontes potenciais de contaminação de Cd, por exemplo, o esgoto pode conter entre 2-1.500 mg.Cd.kg-¹ (Nordberg *et al.*, 2015).

#### 1.1.3. Cobre

O cobre (Cu) é um metal de transição pertencente ao Grupo 11 da tabela periódica, com peso atômico 63,54 g.mol<sup>-1</sup>, número atômico 29, densidade 8,94 g.cm<sup>-3</sup>. É dúctil, maleável e bom condutor de eletricidade e calor. Os estados de oxidação desse metal

compreendem 0, +1, +2 e +3. Os íons Cu (I e III) são instáveis. O Cu (II) é estável na maioria dos ambientes, abundante em ambientes hidrofílicos e oxidantes.

Pode ser encontrado na forma nativa e em diversos minerais como: calcocita (Cu<sub>2</sub>S), calcopirita (CuFeS<sub>2</sub>), cuprita (Cu<sub>2</sub>O), malaquita [Cu<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>] e azurita [Cu<sub>3</sub>(OH)<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]. Além disso, o Cu pode ser obtido a partir da reciclagem de sucata. A *International Cooper Association* (Associação Internacional do Cobre) estima que, de 2006 a 20015, 35% do consumo de Cu mundial foi obtido a partir da reciclagem (ICA, 2017).

**Uso.** O Cu é utilizado em ligas metálicas e na produção de materiais condutores de eletricidade (Ellingsen *et al.*, 2015). Secundariamente, é aplicado em peças de materiais eletrônicos, encanamentos, materiais de cobertura, conservantes e fungicidas de madeira, pigmentos de tintas e em fertilizantes.

**Exposição.** O Cu é um elemento essencial amplamente distribuído na natureza (Tokar *et al.*, 2013). As principais fontes de exposição para a maioria da população são alimentos e água (Ellingsen *et al.*, 2015). Secundariamente pela lixiviação de encanamentos ou de panelas revestidas de Cu, pois é solúvel em pH ácido. Estimase que o consumo médio diário de um adulto é entre 0,90 - 2,30 mg.Cu (Tokar *et al.*, 2013). Recomenda-se que a ingestão diária de 1,20-1,30 mg.Cu para adultos (Ellingsen *et al.*, 2015), com limite máximo é de 10 mg (Tokar *et al.*, 2013). Em humanos, a deficiência em Cu é rara, mas pode ocorrer como resultado de desnutrição ou de alto consumo de molibdênio (Mo) e de zinco (Zn), segundo esses autores.

A taxa de absorção pelo trato intestinal humano é de 55-75% (Tokar *et al.*, 2013), mas pode ser reduzida pelo consumo simultâneo de Zn, Fe, Mo e pela frutose. Os principais órgãos de armazenamento de Cu incluem o fígado (mais de 80%) e o cérebro. A principal rota de excreção desse metal é pelas fezes e em menor quantidade pela urina. Segundo Ellingsen *et al.* (2015), a meia-vida biológica do Cu não absorvido no organismo humano é de 73-90 dias.

**Toxicologia.** Doenças hereditárias (como a doença de Menkes e a de Wilson) também afetam a absorção de Cu no organismo (Ellingsen *et al.*, 2015). Segundo os autores, a síndrome de Mendes leva à carência desse nutriente resultando em problemas de desenvolvimento, deterioração do sistema nervoso, fraqueza muscular e atraso mental. Enquanto, ao contrário, a doença de Wilson causa o acúmulo do Cu no organismo, causando sintomas neuropsiquiátricos e doença hepática. Para o Cu,

verifica-se que a taxa de absorção é inversamente proporcional ao consumo (p.e., 0,78 mg/dia, 55,6%; 1,68 mg/dia, 36,3%; 7,53 mg/dia, 12,4%). A excreção urinária média é geralmente entre 30 e 60 µg/dia e os relatos mostram que não há estudos que tenham comprovado a correlação entre exposição ao Cu e câncer (Ellingsen *et al.*, 2015).

**Meio Ambiente.** No meio ambiente, as principais fontes poluidoras de Cu são indústrias, mineração, efluentes domésticos e fertilizantes a base de fosfato (Ellingsen *et al.*, 2015). Segundo esses autores, as fontes naturais de Cu são erupções vulcânicas, decomposição de vegetação e incêndios florestais. Na atmosfera, a concentração média desse metal geralmente compreende a faixa de 5-200 ng.m<sup>-3</sup>, mas níveis maiores podem ser encontrados em áreas urbanas ou poluídas, como em regiões próximas de indústrias produtoras de metais não-ferrosos. Em solo superficial não contaminado, estes autores apontam concentrações entre 6-80 mg.kg<sup>-1</sup>. A adição de cobre à ração para promover o crescimento de suínos pode elevar a concentrações desse metal no solo se as mesmas áreas forem tratadas com estrume por longos períodos de tempo Tokar *et al.* (2013).

Nos sistemas de água doce não contaminados, há uma grande variabilidade no conteúdo de cobre (0,2-30 μg.L<sup>-1</sup>), com uma concentração média mundial de 3 μg.L<sup>-1</sup> (Bowen, 1985). Para os organismos aquáticos, o Cu tem uma toxicidade relativamente alta. Efeitos sub-letais e letais em vários grupos de invertebrados aquáticos são observados a partir de aproximadamente 5 μg.Cu.L<sup>-1</sup> (Mance *et al.*, 1984b). Segundo os autores, a mortalidade de peixes pode resultar da exposição a partir de 30 μg.Cu.L<sup>-1</sup>.

#### 1.1.4. Chumbo

O chumbo (Pb) pertence ao Grupo 14 da tabela periódica, peso atômico 207,19 g.mol<sup>-1</sup>, densidade 11,3 g.cm<sup>-3</sup>, pode apresentar os estados de oxidação +2, e +4. É um metal tóxico, cancerígeno, denso, macio, maleável e mau condutor de eletricidade. Observa-se que nos sistemas biológicos, o Pb bivalente (II) imita os íons de Ca e Zn (Skerfving & Bergdahl, 2015).

**Uso.** Durante o século XX, o Pb foi utilizado em larga escala como agente antidetonante na gasolina (Skerfving & Bergdahl, 2015). Nos anos de 1960 a 1980, as emissões globais anuais de Pb para o meio ambiente foram na ordem de 400 mil toneladas, mas diminuíram desde então, como consequência da sua remoção gradual

do Pb da gasolina (Skerfving & Bergdahl, 2015). No Brasil, a partir de 1978 o Pb deixou de ser utilizado como antidetonante.

A Associação Internacional de Chumbo (*International Lead Association*, 2015) revelou que mais de 80% da produção mundial deste metal em 2015 foi destinada à confecção de baterias de Pb. Outros 6% foram empregados na produção de placas de Pb (6%) pela indústria da construção civil. Aplicações de menor volume incluem revestimento de cabos, soldas e ligas metálicas e como manta de proteção de radiação. A utilização desse elemento como pigmento em tintas [hidróxido de carbonato de chumbo, [Pb(C0<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Pb(OH)<sub>2</sub>] protege construções e produtos de aço da corrosão em residências, porém seu uso tem diminuído muito, segundo a associação. O Pb também é usado em tubulações de água. CETESB (2018), mostra que a concentração de Pb dissolvido a partir de encanamentos depende da fatores como presença de cloro, oxigênio dissolvido (OD), pH, temperatura, dureza da água bem como o tempo de permanência da água na tubulação.

**Exposição.** Na década de 90, a carga corporal de Pb na população, em geral, era mil vezes superior a de seres humanos pré-históricos (Skerfving & Bergdahl, 2015). Já em 2014, estimativas indicaram que a carga diminuiu em torno de cem vezes, o qye foi atribuído à remoção do metal da gasolina. Atualmente, as principais fontes de exposição da população são pela alimentação, água e tabaco (unidade 3-12 μg). De acordo com esses autores, cerca de 2% do Pb é inalado pelo fumante ativo, o restante é liberado para a atmosfera onde pode ser inalado ou pode sedimentar e contaminar alimentos, solo e mananciais.

Quando ingerido, a taxa média de absorção pelo organismo humano é 15-20%, mas pode sofrer mudanças de acordo com a idade e com a nutrição (Skerfving & Bergdahl, 2015). Esses autores comentam ainda que, em crianças, a taxa de absorção é de 42%. A taxa é maior em dietas com baixa ingestão de Zn, Mg, Fe e Ca. Da mesma forma, a ingestão simultânea de Pb com elementos como cálcio, fosfato ou álcool pode reduzir a absorção gastrointestinal de acordo com os autores. Esse metal é distribuído nos rins, fígado, ossos e cabelos. Sua meia-vida biológica no sangue é de aproximadamente 30 dias e; nos ossos, cerca de 20 anos. E a principal rota de excreção é pela urina e fezes, sendo a concentração na urina 50% superior à contida em fezes. Não há evidências de que o Pb seja biotransformado (Skerfving & Bergdahl, 2015).

**Toxicologia.** O Pb pode causar uma série de efeitos adversos à saúde humana de acordo com a dose e duração da exposição, especialmente no sistema nervoso, ressaltando-se que as crianças são mais sensíveis aos danos (Tokar *et al.*, 2013).

De acordo com a dose de exposição, a ingestão de Pb pode causar cólicas intestinais, dor abdominal, náusea, vômitos, constipação até o envenenamento e, consequente morte. Além disso, os autores relatam a possibilidade de causar osteoporose por meio da substituição do cálcio nos ossos e câncer de estômago, de pulmão e de bexiga em humanos.

#### 1.1.5. Cromo

O cromo (Cr) é um metal de transição pertencente ao Grupo 6 da tabela periódica, assim como o molibdênio (Mo) e o tungstênio (W). Suas características são: densidade 7,2 g.cm<sup>-3</sup>, número atômico 24, peso atômico 52 g.mol<sup>-1</sup>, alta dureza e resistência à corrosão.

É encontrado na natureza predominantemente na valência III como cromita ferrosa (FeOCr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) (Langard & Costa, 2015). Também ocorre no estado bivalente (II), no estado hexavalente (VI) e nos estados instáveis IV e V, mas apenas os estados III e VI são de interesse para a exposição humana. O íon divalente de Cr (II) é instável, rapidamente é oxidado ao Cr (III). O cromo hexavalente (Cr<sup>+6</sup>) raramente é encontrado na natureza, é obtido como um sub-produto da cromita a partir de diversos processos industriais (Tokar *et al.*, 2013). Os compostos de Cr (III) são insolúveis em águas superficiais (Zhitkovich, 2005). Alguns compostos de Cr (VI) (como o Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) são solúveis em água, outros são caracterizados por uma baixa (cromato de cálcio e cromato de chumbo) ou intermediária solubilidade (cromato de zinco).

**Uso.** O Cr é utilizado na produção de ligas de ferro-cromo, soldagem de aço inoxidável, cromagem, pigmentação e curtimento de couro (Tokar *et al.*, 2013).

**Exposição.** O Cr (III) é um nutriente essencial para humanos e animais para a síntese da glicose (Tokar *et al.*, 2013; Langard & Costa, 2015). A principal fonte de ingestão diária do Cr (III) é pela alimentação e em menores níveis pela água e inalação. Não há relatos de efeitos adversos do Cr (III) com base na alimentação. Segundo estes autores, o Cr (VI) é tóxico e cancerígeno. Considera-se que a toxicidade do Cr (III) é de 500 a 1.000 vezes inferior ao Cr (VI). Além disso, a taxa de absorção pelo

organismo humano para os compostos de Cr (VI) (2-10%) é maior em relação ao Cr (III) (0,5-2%).

Uma vez absorvido pelo organismo humano, o Cr é distribuído em todos os órgãos do corpo, especialmente em tecidos pulmonares, rins (Langard & Costa, 2015), fígado e baço (Tokar *et al.*, 2013). Segundo os autores, o Cr não absorvido é eliminado principalmente pela urina.

As principais fontes de exposição da população em geral ao Cr são pela alimentação (0,03-0,10 mg.Cr), pela água (4 µg) pela água e ar (0,28 µg) (Langard & Costa, 2015). Alimentos ricos nesse metal podem conter até 0,5 mg.Cu.kg<sup>-1</sup>.

**Toxicologia.** Os principais efeitos da exposição ao Cr (VI) incluem dermatite alérgica em indivíduos sensíveis, ulceração na mucosa do septo nasal e da pele e até asma (Tokar *et al.*, 2013; Langard & Costa, 2015). Segundo os autores, a toxicidade dos compostos Cr (VI) deve-se ao processo de redução intracelular para o Cr (III). Esse processo de redução gera radicais livres e é capaz de danificar a informação genética das células, podendo causar câncer de pulmão, da próstata, de ossos, do estômago, do rim e da bexiga. O cigarro apresenta níveis de até 390 μg.Cr.kg<sup>-1</sup>, cuja quantidade inalada pode ser de até 0,24-14,6 μg.Cr.kg<sup>-1</sup>.

**Meio ambiente.** A concentração média de Cr na crosta é de 125 mg.kg<sup>-1</sup>, mas nos rios e lagos está entre 1-10 μg.L<sup>-1</sup> (Langard & Costa, 2015). No solo, comumente, cerca de 250 mg.Cr.kg<sup>-1</sup>. Na atmosfera, em centros urbanos, a concentração média anual desse elemento é entre 10-50.10<sup>-3</sup> μg/m<sup>3</sup>; mas em áreas rurais, é inferior a 10 μg/m<sup>3</sup>. No ambiente aquático, as principais atividades emissoras do metal são indústrias de galvanização e de curtimento. Para os peixes, a toxicidade aguda é exercida em concentrações acima de 10 mg.L<sup>-1</sup>, enquanto que efeitos como a redução no crescimento de vários organismos aquáticos (p. ex., fitoplâncton e peixe) são observados a partir de 10 μg.L<sup>-1</sup> (Mance *et al.*, 1984a)

#### 1.1.6. Níquel

O níquel (Ni) pertence ao Grupo 10 da tabela periódica e apresenta as seguintes características: número atômico 28, peso atômico 58 g.mol<sup>-1</sup>, densidade 8,9 g.cm<sup>-3</sup>, condutor de eletricidade e calor, dúctil, maleável e resistente à corrosão. É encontrado em minérios de sulfetos, óxidos e em meteoritos. Apresenta cinco valências -1, +1, +2, +3 e +4, sendo a bivalente a mais comum nos biosistemas (Klein & Costa, 2015).

**Uso.** É amplamente utilizado pela indústria na produção de ligas metálicas, aço inoxidável, baterias, galvanização, fabricação de compostos eletrônicos, utensílios domésticos, pigmentos, catalisadores, cerâmicas, produção de moedas e revestimento de joias (Klein & Costa, 2015). O Grupo Internacional de Estudos do Níquel estimou que o uso global desse metal em 2017 foi de 75% em aço inoxidável, e 3,7% em baterias (*International Nickel Study Group*, 2018). As características das ligas metálicas compreendem resistência à corrosão, boa condutividade térmica e elétrica (Tokar *et al.*, 2013). Os tipos de bateria que contém Ni incluem: Ni-Cd, Nimetal-hidreto, Ni-Fe, Ni-Zn, Ni-H, e aquekas de íons de lítio (INSG, 2018).

**Exposição.** O Ni é essencial para o crescimento de plantas e bactérias, no entanto não há consenso sobre a sua relevância nutricional aos humanos (Tokar *et al.*, 2013). Os principais meios de exposição da população ao Ni são pelo ar, tabaco, água e alimentação ressaltando-se que para Tokar *et al.* (2013) são níveis baixos e que não ocasionam toxicidade.

De modo geral, as concentrações desse metal em alimentos variam de 0,10-0,50 μg.kg<sup>-1</sup>, exceto cacau e nozes, que apresentam níveis maiores, de 5-10 mg.kg<sup>-1</sup>.Eles estimam que a ingestão média diária de Ni na dieta é de 200-750 μg, embora possa alcançar 1 mg devido à lixiviação de utensílios de cozinha e de tubulações de água. A taxa de absorção gastrointestinal de Ni presente na água, em humanos, é de até 1% em alimentos e de até 27% em alimentos (Klein & Costa, 2015). Segundo os autores, a meia-vida biológica do Ni não absorvido pelo corpo humano, é de até 26 horas. É excretado principalmente pela urina (Tokar *et al.*, 2013).

**Toxicologia.** O principal efeito da exposição ao níquel é a dermatite de contato, que pode incidir em 10-20% da população, em geral (Tokar *et al.*, 2013). A exposição prolongada ao níquel pode causar câncer de pulmão e os estudos indicam que cigarros contém concentrações de Ni entre 2,20-4,91 mg.kg<sup>-1</sup> (Klein & Costa, 2015), sendo que 1,1% do metal é encontrado na fumaça, a maior parte fica retida nas cinzas do tabaco.

**Meio ambiente**. As principais fontes de poluição de Ni no meio ambiente são pela queima de combustíveis fósseis, por indústrias de mineração e de galvanoplastia (Klein & Costa, 2015). A concentração de Ni nos solos pode variar de 3 a 1.000 μg.kg<sup>-1</sup>, sendo a abundância total na crosta terrestre de 84 mg.Ni.kg<sup>-1</sup>. Em água doce de mananciais ou de torneira, as concentrações variam de 2 a 10 μg.L<sup>-1</sup>. Em áreas de

mineração, foram registrados valores de até 200 μg.Ni.L<sup>-1</sup> em água potável (Klein & Costa, 2015).

#### 1.1.7. Zinco

O zinco (Zn) está situado no Grupo 12 da tabela periódica, peso atômico 65,38 g.mol<sup>-1</sup>, número atômico 30, valência +2, densidade 7,13 g.cm<sup>-3</sup>. A crosta terrestre apresenta cerca de 78 mg.kg<sup>-1</sup> de Zn (Sandstead, 2015). Esse elemento está presente em mais de 55 minerais, sendo que a esfalerita e o óxido de Zn possuem a maior importância comercial.

O Zn é emitido por indústrias e naturalmente a partir de incêndios e emissões vulcânicas (até 45 mil toneladas/ano) (Sandstead, 2015). Em pH intermediário, forma hidróxidos [Zn(OH)<sub>2</sub>] com baixa solubilidade em água, enquanto que em pH baixos e altos, a solubidade aumenta; liberando íons Zn em pH baixo e zincato (íon tetrahidroxozincato [Zn (OH)<sub>4</sub><sup>2-</sup>]) respectivamente.

**Uso.** O zinco é usado em ligas metálicas, como galvanizante de aço e ferro, em pigmentos (cor branca), na construção civil (telhas e calhas residenciais), em equipamentos automotivos, em baterias e pilhas, em utensílios odontológicos, médicos e domésticos (Sandstead, 2015). Também é utilizado em fungicidas, antibióticos tópicos e lubrificantes.

**Exposição.** O Zn é essencial para a vida, pois participa de uma série de processos metabólicos importantes para o sistema imunológico, no desenvolvimento cerebral e cognitivo (Tokar *et al.*, 2013; Sandstead, 2015).

A principal fonte de Zn para a população é através da alimentação estimando-se que o consumo diário para um adulto seja entre 5,2-16,2 mg (Tokar *et al.*, 2013). A contribuição de Zn através da água potável é considerada insignificante. No entanto, há a possibilidade de contribuições causadas pela corrosão de encanamentos galvanizados.

A taxa de absorção gastrointestinal dos humanos é de 20-30% de Zn ingerido (Tokar *et al.,* 2013). Uma vez absorvido, é distribuído em todo o corpo, concentrado especialmente nos músculos (60%), ossos (30%) e pele (8%). O metal não absorvido é eliminado por meio das fezes e urina. A excreção diária de Zn pela urina é de cerca de 0,5 mg, pelas fezes varia de 0,5-3 mg (Sandstead, 2015).

**Toxicologia.** A deficiência de Zn pode afetar o crescimento e retardar o processo de cicatrização. Segundo esses autores, o excesso de Zn tem sido associado a baixos níveis de Cu, alterações na função do Fe, diminuição da função imunológica e dos níveis de colesterol bom (Sandstead, 2015).

**Meio ambiente.** O pH das águas doces facilita a adsorção de Zn nas partículas. No sedimento de fundo, o Zn se liga ao material orgânico e é adsorvido no argilomineral caulinita. Observa-se que à medida em que a matéria orgânica presente no sedimento de fundo é oxidada, há tendência de formar sulfeto de Zn, que tem baixa solubilidade. Nas águas superficiais, as concentrações naturais de Zn são geralmente inferiores a 10 μg.L<sup>-1</sup>, de acordo com Sandstead (2015).

No ar, o Zn é adsorvido nas partículas de diâmetro pequeno e de baixa densidade, podendo ser transportado em grandes distâncias (Sandstead, 2015).

Em solos não contaminados, a concentração de Zn disponível é baixa, tornando comum a sua deficiência de Zn em plantas (Sandstead, 2015). De acordo com esse autor, a concentração média de Zn nos solos é em torno de 40-90 mg.kg<sup>-1</sup>. No lodo de esgoto, a concentração de Zn varia de 0,10-49 g.kg<sup>-1</sup> de peso seco, com uma média de cerca de 1,70 g.kg<sup>-1</sup>.

#### 2.3. Análise química, física e biológica da água

Considerando os padrões de qualidade embasados legalmente na Resolução Conama 357/2005, foram escolhidos para análise aqueles parâmetros que caracterizam a influência das fontes antrópicas no manancial (ANA, 2018, 2019), como oxigênio dissolvido, demanda bioquímica por oxigênio, nitrogênio total, fósforo total, fenol total, coliformes fecais *Escherichia coli*, sólidos totais, temperatura, pH, turbidez, arsênio, alumínio e chumbo totais. Esses parâmetros estão diretamente relacionados à qualidade da água e determinam os possíveis usos da mesma. Abaixo, tais parâmetros são descritos com base em Libânio (2016).

#### 1.1.8. Coliformes fecais Escherichia coli

É um importante parâmetro a ser monitorado na água por indicar contaminação fecal, determinando o potencial do manancial de transmitir doenças (ANA, 2019). Esse parâmetro indica a contaminação por esgotos domésticos e por efluentes de criação de animais e, por essa razão, compromete os usos da água. A determinação da

concentração de bactérias de origem entérica é feita pelo grupo Coliformes fecais *Escherichia coli.* Esse microrganismo é produzido unicamente em intestinos de animais de sangue quente não tendo então outra origem. Assim, não há como indicar outra origem. Ao chegar à água, essa bactéria não encontra as condições necessárias para reproduzir-se e sua taxa de redução é similar à de bactérias patogênicas. No Brasil (ANA, 2019), os mananciais de regiões populosas como São Paulo, Rio de Janeiro, Paraná apresentam médias elevadas de *E. coli* (acima de 4.000 NMP - número mais provável de organismos dissolvidos em 100 mL).

#### 1.1.9. Demanda bioquímica por oxigênio

A demanda bioquímica por oxigênio (DBO) expressa a quantidade de oxigênio necessária para oxidar a matéria orgânica dissolvida na água por meio da ação de bactérias. A oxidação é um processo de simplificação da matéria orgânica em substâncias como NH<sub>3</sub>, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O e sais minerais (Derísio, 2012). Altos teores de DBO consistem em uma das mais graves consequências da poluição de mananciais pela introdução de carga orgânica por efluentes domésticos (Branco *et al.*, 2006). Quando a demanda por oxigênio é maior que a sua concentração nos corpos d'água, ocorre a morte dos organismos aquáticos. Os recursos hídricos com os piores níveis de DBO no Brasil estão são os das regiões metropolitanas (DBO>20 mg.L<sup>-1</sup>), segundo a ANA (2017; 2018).

#### 1.1.10. Fenol total

Compostos fenólicos são hidróxidos derivados do benzeno e de seus núcleos condensados (Batalha & Parlatore, 1977). São utilizados na indústria de alguns pesticidas e herbicidas afetando a qualidade da água pois dificilmente são removidos pelo tratamento convencional. Esses compostos afetam a qualidade da água e dificilmente são removidos pelo tratamento convencional. Causam danos aos peixes em concentrações superiores a 5 mg.L<sup>-1</sup>.

#### 1.1.11. Fósforo e nitrogênio totais

O fósforo (P) e o nitrogênio (N) são essenciais para funções vitais de algas e outros microrganismos no ambiente aquático. Em mananciais urbanos, o incremento nas concentrações naturais é dado pelo lançamento de efluentes domésticos e agrícolas. Quando atingem concentrações elevadas nos cursos d'água, induzem a proliferação

excessiva de plantas aquáticas e algas, podendo causar condições de hipóxia. Esse processo é chamado de eutrofização (ANA, 2019). Além de impactos ecológicos, a proliferação desses organismos atribui odor (gases produzidos durante a decomposição anaeróbica de organismos), cor e sabor à água de maneira que oneram o custo de seu tratamento. Os limites de fósforo variam para ambientes lênticos (lagos e reservatórios) e para ambientes lóticos (como rios) (Resolução Conama 357/2005). No Brasil, a ANA (2019) alertou como sendo preocupante as altas concentrações de fósforo nas águas de mananciais de grandes cidades brasileiras (por exemplo, São Paulo e Rio de Janeiro) onde excedem 1mg.L<sup>-1</sup>.

#### 1.1.12. Oxigênio dissolvido (OD)

O oxigênio dissolvido (OD) presente em ambientes aquáticos é essencial para a vida, sendo introduzido por processos de fotossíntese e por processos de aeração (ANA, 2019). É consumido por microrganismos em processos metabólicos, de maneira que a atividade de oxidação da matéria orgânica pelas bactérias é capaz de consumir todo o oxigênio dissolvido na água, cujas concentrações são essenciais aos peixes (ANA, 2017, 2018). Dependendo da intensidade e tempo de duração da oxidação, pode ocorrer mortandade de peixes. Concentrações inferiores a 4 mg.L-1 tornam inviável a sobrevivência de peixes sensíveis às concentrações de oxigênio. Abaixo de 2 mg.L-1, causa a morte inclusive de peixes resistentes à escassez de oxigênio. A alta emissão de esgoto em mananciais está associada a condições de insuficiência de OD, ocasionando condições pútridas nas águas. No mais recente diagnóstico realizado nos recursos hídricos do Brasil (ANA, 2019), a redução das concentrações de OD é apontada como um problema comum nas grandes capitais do país, onde os valores médios são inferiores a 2 mg.L-1.

#### 1.1.13. Potencial Hidrogeniônico

O potencial hidrogeniônico (pH) expressa o equilíbrio entre os íons de hidrogênio (H<sup>+</sup>) e hidroxila (OH<sup>-</sup>). A faixa de variação é entre 0 e 14, onde 7 corresponde ao valor neutro (concentração de íons de H<sup>+</sup> igual ao de OH<sup>-</sup>). Quando ocorre a predominância de íons H<sup>+</sup>, o pH é chamado ácido e corresponde a um valor inferior a 7. Quando predominam íons de OH<sup>-</sup>, o pH é chamado básico e o valor é superior a 7. As maiores alterações antrópicas nos valores de pH em corpos d'água ocorrem pelo despejo de

resíduos ácidos industriais ou da mineração. Mudanças no valor de pH num manancial podem acarretar na mortandade de organismos aquáticos do ambiente.

#### 1.1.14. Sólidos totais (ST)

Os sólidos totais (ST) são formados por silte, argila e matéria orgânica dissolvidos na água. Atribuem turbidez à água, prejudicam assim a captação de luz pelos organismos aquáticos fotossintetizantes (Sant'anna, 2010). A sua maior aplicação é para calcular o o índice de qualidade das águas (IQA) (Derísio, 2012).

#### 1.1.15. Temperatura

A alteração dessa medida em cursos d'água decorre principalmente da insolação ou de atividades antrópicas (como o lançamento de despejos industriais). Apesar de influenciar a solubilidade dos gases, esse parâmetro não é considerado pelo Conama na classificação das águas embora considerado no cálculo do IQA.

#### 1.1.16. Turbidez

A turbidez indica a capacidade da passagem de luz através da água. A presença de partículas sólidas, nas frações silte e argila, plâncton, microrganismos, matéria orgânica e inorgânica particulada interferem na passagem de um feixe de luz. É um indicador genérico de qualidade da água, mas é útil na indicação de processos erosivos e de assoreamento de rios, embora esgotos e outras fontes de poluição possam interferir no resultado (ANA, 2019).

### 1.1.17. Índice de Qualidade da Água (IQA)

O IQA foi elaborado pela *National Sanitation Foundation* (1970, segundo ANA, 2005), nos Estados Unidos, a partir de um estudo feito por especialistas em qualidade da água. O índice incorpora nove parâmetros considerados importantes para avaliação da qualidade da água, são eles: oxigênio dissolvido (OD), coliformes termotolerantes, potencial hidrogeniônico (pH), demanda bioquímica por oxigênio (DBO<sub>5,20</sub>), fósforo e nitrato total, turbidez, sólidos totais e temperatura. Para cada parâmetro, foram estabelecidas curvas de variação da qualidade da água.

No Brasil, a Companhia Ambiental do Estado de São Paulo (Cetesb) adaptou a versão original do índice e o utiliza desde 1975. A adaptação consistiu na substituição das formas de nitrato e fosfato total por nitrogênio e fósforo totais. Nas décadas seguintes,

outros estados do país também adotaram o índice que se tornou o principal indicador da condição dos corpos de água no país (ANA 2005, 2012, 2017, 2018, 2019). A equação utilizada para estabelecer o IQA é a seguinte:

$$IQA = \sum_{i=1}^{n} q_i^{Wi} \quad (1)$$

n = número de parâmetros que entram no cálculo;

*q*⊨ qualidade relativa do i-ésimo parâmetro obtida na "curva média de variação da qualidade" em função da concentração do parâmetro;

 $w_i$  = é o peso relativo do i-ésimo parâmetro atribuído em função de sua importância no cálculo; e

i = número de ordem do parâmetro.

Para cada parâmetro da equação, é atribuído um peso. O parâmetro cujo peso é maior é a saturação de oxigênio dissolvido (peso 0,17), o parâmetro coliformes termotolerantes tem peso de 0,15 e, por fim, o pH com peso 0,12. Os outros parâmetros como a demanda bioquímica por oxigênio (DBO<sub>5,20</sub>), fosfato total e nitrogênio total apresentam o mesmo peso, 0,10. O parâmetro com menor peso é o dos sólidos totais cujo valor é de 0,08.

Dessa maneira, foram determinados cinco intervalos de IQA, sendo os dois primeiros quartis, intervalos entre 0 a 50, representantes de qualidade da água péssima e ruim. Os três intervalos seguintes, onde o IQA está entre 51 e 100, atribuem qualidade regular a ótima à água. Tabela 1).

ANA (2005) comenta que apesar das diferentes formas de nitrogênio e fósforo adotadas no Brasil, os valores do IQA não sofrem uma influência significativa que possam impedir uma comparação entre os resultados.

Tabela 1. Intervalos de qualidade água estabelecidos para alguns estados do Brasil. Fonte: ANA, 2005.

INTERVALOS de IQA nos	AVALIAÇÃO DA
seguintes estados: RS, AL,	QUALIDADE DA
MG, MT, PR, RJ, RN	ÁGUA
91 a 100	Ótimo
71 a 90	Bom
51 a 70	Regular
26 a 50	Ruim
0 a 25	Muito ruim

Os parâmetros adotados na estimativa do IQA refletem a poluição causada pelo lançamento de esgotos domésticos e pelas cargas orgânicas de origem industrial.

Atividades que geram poluentes como metais pesados, pesticidas e compostos orgânicos não são analisadas pelo IQA. Assim, esse índice apresenta limitações. Além disso, há a ressalva que o IQA não analisa outros parâmetros importantes para destiná-lo ao abastecimento público, tais como os compostos orgânicos com potencial mutagênico, as substâncias que afetam as propriedades organolépticas da água, o potencial de formação de trihalometanos e a presença de parasitas patogênicos (ANA, 2005). No mais recente diagnóstico da ANA (2019), observou-se a prevalência do intervalo de qualidade "bom" nos recursos hídricos do país. No entanto, em regiões metropolitanas a qualidade diminuiu, enquadrando-se nas classes "regular", "ruim" e "muito ruim".

Nesta pesquisa com as águas do Arroio Moinho, foi utilizado o *software QualiGRAF*, desenvolvido pela Fundação Cearense de Meteorologia e Recursos Hídricos do Governo do Estado do Ceará (Funceme, 2015), para calcular o IQA. Como a temperatura não foi medida em campo na primeira amostragem, em 2012, ela foi estimada em 15°C para calcular a saturação de OD (%).

O parâmetro OD é convertido em termos de concentração para saturação de oxigênio em porcentagem. Para tanto, nos pontos P2 e P3 em 2012, foi necessário aumentar a concentração de 0 mg.L<sup>-1</sup> para 0,1 mg.L<sup>-1</sup> para o cálculo.

#### 3. MATERIAIS E MÉTODOS

# 3.1. Rendimento mensal per capita e densidade populacional da população da microbacia

Para compreender o contexto social da população que reside na microbacia do Arroio Moinho, foram analisados os dados relativos ao rendimento mensal *per capita* e densidade populacional. Para tanto, esses dados foram especificados para cada região geomorfológica da microbacia, que foi compartimentada da seguinte forma:

- curso inferior, região compreendida entre as cotas de 0 a 39 m;
- curso médio, com cotas de 40 a 99 m; e
- curso superior, com cotas entre 100 e 298 m.

Assim, foram selecionados os dados dos 84 setores censitários (IBGE, 2011) distribuídos nas diferentes regiões geomorfológicas da microbacia, sendo 19 setores no curso inferior, 40 no médio e 25 no superior para a produção dos resultados.

Os resultados dos dados socioeconômicos dos moradores da microbacia do Arroio Moinho são apresentados em classes de rendimento nominal, são elas:

- sem rendimento; até 1 salário mínimo (SM);
- entre 1 e 3SM; e
- acima de 3SM.

Para a apuração, o IBGE (2011) adotou como referência o salário mínimo que vigorava na época da pesquisa (em 2010), R\$510,00.

## 3.2. Coleta e preservação de amostras

A coleta de amostras ocorreu em quatros pontos (P1 a P4, Tabela 2) distribuídos ao longo do arroio observando-se a hierarquia fluvial de Strahler (1967), de maneira que P1 (Fig. 4, A e B) situa-se em um canal de primeira ordem, P2 (Fig. 4, C e D) em um canal de segunda ordem, P3 (Fig. 5, A e B) e P4 (Fig. 5, C e D) representam o nível hierárquico máximo do manancial, de terceira ordem.

As amostras de água foram coletadas em duas expedições: 12 de junho de 2012 e 14 de agosto de 2018. Já a coleta de sedimento ocorreu apenas na segunda expedição (2018). Os frascos e as soluções necessárias para armazenar as amostras foram indicados e cedidos pelos laboratórios. Após a coleta, os frascos com as amostras de água foram acondicionadas em caixas térmicas com placas de gelo e encaminhadas para análise.

Tabela 2. Localização e acesso aos pontos de amostragem no Arroio Moinho em 2012 e 2018.

Pontos	Coordenadas UTM	Altitude (m)	Hierarquia do segmento fluvial	Acesso aos locais de amostragem
P1	0484326 mE 6672463 mS	165	Ordem 1	Região de nascentes.
P2	0483950 mE 6672572 mS	102	Ordem 2	Região intermediária a superior.
P3	0483422 mE 6673398 mS	43	Ordem 3	Região intermediária a inferior.
P4	0482998 mE 6674030 mS	30	Ordem 3	Região inferior do arroio.

As condições dos locais de coleta foram registradas por meio de fotografias (Figura 4 e Figura 5) que seguem abaixo.



Figura 4. A) Águas acinzentas no local de coleta da água no Ponto 1 (P1), na região das nascentes, vista sul do canal (2012). B) Material acumulado no canal e margens, águas de coloração cinza escura em P1, vista norte do canal (2018); C) Local do Ponto 2 (P2), no segmento superior do arroio; vista sul do canal (2012); D) Resíduos acumulados no canal, águas de coloração cinza escura em P2, vista sul do canal (2018).



Figura 5. A) Acúmulo de resíduos sólidos no leito e margens do canal no local do Ponto 3 (P3), no segmento intermediário do arroio; vista norte do canal (2012): B) Águas acinzentadas e acúmulo de resíduos em P3, vista sul do canal (2018); C) Resíduos sólidos acumulados nas margens do canal, águas acinzentadas no local do Ponto 4 (P4), próximo à foz; vista sul do

canal (2012); D) Águas acinzentadas e acúmulo de resíduos nas margens do canal em P4,vista norte do canal (2018).

#### 3.3. Metodologias das análises de água

As metodologias adotadas pelo laboratório são padronizadas pelo *Standard Methods* for the Examination of Water and Wastewater (APHA & AWWA, 2012, 2017), reconhecidas internacionalmente como determina o Conselho Nacional do Meio Ambiente (Resolução Conama 357/2005) para análise da qualidade da água. Os limites de detecção do laboratório são apresentados na Tabela 3. O laboratório responsável pelas análises é a Central Analítica da Universidade da FEEVALE credenciada pelo órgão ambiental do Estado do Rio Grande do Sul, a Fundação Estadual de Proteção Ambiental (Fepam).

Tabela 3. Relação de parâmetros e respectivos limites de detecção do laboratório responsável pelas análises de água.

Parâmetro	Unidade	Limite de detecção do laboratório		
		2012	2018	
Alumínio	mg. L <sup>-1</sup>	0,02	0,823	
Arsênio t.	mg. L <sup>-1</sup>	0,006	0,0001	
Chumbo t.	mg. L <sup>-1</sup>	0,01	0,10	
Coliformes E. coli	NMP	1	1	
Coliformes t.	NMP	1	1	
DBO <sub>5,20</sub>	mg.L⁻¹	5,0	20,0	
Fenol t.	mg.L⁻¹	0,001	0,04	
Fósforo t.	mg.L <sup>-1</sup>	0,012	0,023	
Nitrogênio t.	mg.L <sup>-1</sup>	0,5	2,4	
OD	mg.L⁻¹	0,5	0,5	
рН	-	0 a 14		
Sólidos dissolvidos t.	mg. L <sup>-1</sup>	1	3	
Turbidez	NTU	0,1	0,1	

t: total(is). *E. coli:* coliformes do gênero *Escherichia coli*. NMP: número mais provável em 100 ml. n.a.: parâmetro não analisado. DBO<sub>5,20</sub>: demanda bioquímica de oxigênio necessária para oxidar a matéria orgânica durante 5 dias, em uma temperatura de incubação de 20 °C. OD: oxigênio dissolvido. pH: potencial hidrogeniônico. NTU: unidade nefelométrica de turbidez.

## 3.4. Metodologias das análises do sedimento de fundo

#### 1.1.18. Análises químicas

As concentrações de metais totais Cd, Pb, Cu, Cr, Ni e Zn foram obtidas a partir de digestão ácida (EPA 3050B/1996), metodologia analítica estabelecida pelo Órgão de

Proteção Ambiental dos Estados Unidos, reconhecida internacionalmente como aponta a Resolução Conama 420/2009. A determinação do teor de carbono orgânico total (COT) ocorreu pelo método gravimétrico. O laboratório responsável pelas análises é o Green Lab, credenciado pela FEPAM e os limites de detecção são apresentados no Quadro 1.

A coleta da camada superficial de sedimento de fundo foi realizada com pá de inox nas extremidades e no centro da seção transversal. As amostras foram armazenadas em recipientes fornecidos pelo laboratório e encaminhadas para análise. O procedimento de preparo dos sedimentos consistiu no peneiramento à úmido em peneiras de PVC para obter a fração inferior a 0,062 mm, na secagem da fração em estufa a aproximadamente 40°C e na desagregação das partículas para homogeneização das amostras.

Quadro 1. Limites de quantificação e incertezas do laboratório para os parâmetros analisados no sedimento de fundo e referências dos métodos analíticos.

Parâmetro	Unidade	LQ	Incerteza	Referência do Método Analítico
Cádmio total	mg.Cd/Kg	0,060	0	
Chumbo total	mg.Pb/Kg	0,370	0,14054	
Cobre total	mg.Cu/Kg	0,600	0,52461	EPA 3050B (1996)
Cromo total	mg.Cr/Kg	0,290	0,06717	2.7.00002 (1000)
Niquel total	mg.Ni/Kg	0,140	0,03787	
Zinco total	mg.Zn/Kg	0,560	5,57090	
COT	%	0,020	-	Gravimétrico

LQ: limite de quantificação. COT: carbono orgânico total. EPA: *United States Environmental Protection* (1996).

#### 1.1.19. Análise granulométrica

A análise granulométrica das frações superiores a 0,062 mm (FF >0,062 mm) foi procedida pelo método de peneiramento a seco e segue a metodologia descrita em Suguio (1973). Essa metodologia consiste em combinar um conjunto de peneiras de malhas padronizadas com escalas de *Wentworth*. As peneiras foram encaixadas umas sobre as outras com o diâmetro das malhas aumentando de baixo para cima para que o material que permanece nas peneiras seja maior que sua abertura. O material separado em cada intervalo da escala granulométrica foi pesado em balança. A quantidade de sedimentos finos foi inferior a 5%, desta maneira não foi feita a segregação a úmido para aplicação da Lei de Stokes.

### 1.1.20. Difração de raios X

Parte da fração fina (FF <0,062 mm) obtida por meio do peneiramento a úmido, seca em estufa, desagregada foi analisada por difratometria de raios X. O equipamento utilizado foi o difratômetro Siemens – BRUKER-AXS D5000, com as seguintes especificações: tubo de Cobre, comprimento de onda 1,5422 λ, 40kV e 25mA. A preparação das amostras seguiu os procedimentos descritos por Alves (1987).

## 3.5. Padrões de qualidade da água e do solo

## 1.1.21. Norma utilizada para estabelecer a qualidade da água

Para gerir sistematicamente os recursos hídricos e sua qualidade (Lei 9.433/1997), reconheceu-se a necessidade de enquadrar os corpos de água em classes, para tanto o Conama regulamentou a classificação e as diretrizes ambientais para o enquadramento por meio da Resolução Conama 357/2005.

Essa Resolução, define classe de qualidade de água como um conjunto de condições e padrões de qualidade necessários ao atendimento de usos, atuais ou futuros. O padrão representa o valor limite adotado como requisito normativo de um parâmetro de qualidade de água. Assim, cada substância apresenta limites individuais em cada classe. As águas de melhor qualidade podem ser aproveitadas em usos menos exigentes, desde que não prejudiquem a qualidade da água. As águas doces são classificadas em cinco classes: classe especial e classes 1 a 4. Na classe especial, as condições naturais do corpo de água devem ser mantidas. Os padrões de qualidade de água doce das classes 1 a 4 das substâncias analisadas no presente estudo são apresentados na Tabela 4.

Tabela 4. Padrões de qualidade de água doce das substâncias analisadas no estudo. Fonte: Resolução Conama 357/2005.

Parâmetro	Unidade	Classe 1	Classe 2	Classe 3	Classe 4
OD	mg.L⁻¹	≥6	≥5	≥4	≥2
DBO <sub>5,20</sub>	mg.L <sup>-1</sup>	≤3	≤5	≤10	≤10
CF E. coli	NMP	≤200	≤1.000	2.500	2.500
Fósforo t.1	mg.L⁻¹	≤0,10	≤0,10	≤0,15	≤0,15
Nitrogênio t. <sup>2</sup>	mg.L <sup>-1</sup>	3,70	3,70	13,30	13,30
Turbidez	NTU	≤40	≤40	≤100	100
Fenóis totais	mg.L⁻¹	0,003	0,003	0,01	1,0
Alumínio dissolvido	mg.L <sup>-1</sup>	0,100	0,100	0,200	0,200
Arsênio t.	mg.L <sup>-1</sup>	0,010	0,010	0,033	0,033
Chumbo t.	mg.L <sup>-1</sup>	0,010	0,010	0,033	0,033
рН	-	6 a 9			

	ma.L⁻¹	F00
Solidos dissolvidos t	maii	500
Sólidos dissolvidos t.	IIIQ.L	300

OD: oxigênio dissolvido. DBO<sub>5,20</sub>: demanda bioquímica de oxigênio necessária para oxidar a matéria orgânica durante cinco dias, em uma temperatura de incubação de 20 °C. CF *E. coli*: coliformes fecais *Escherichia coli*. t: total (is). NMP: número mais provável em 100 mL. (¹) ambientes lóticos e distributários de ambientes intermediários. (²) para pH ≤7,5. NTU: unidade nefelométrica de turbidez. pH: potencial hidrogeniônico.

Observa-se que aos órgãos ambientais e aos gestores de recursos hídricos cabem fiscalizar o cumprimento da Resolução CONAMA 357/2005, bem como aplicar as penalidades administrativas previstas nas legislações específicas.

## 1.1.22. Norma utilizada para estabelecer a qualidade do sedimento de fundo

Os estudos de avaliação de qualidade de sedimento de fundo em sistemas aquáticos têm utilizado normas e valores de referência baseados em resoluções definidas para estudos de solos. O Conama estabeleceu padrões relativos ao controle e à manutenção da qualidade dos solos (Resolução Conama 420/2009). Nessa Resolução, o Conama reconhece o sério risco à saúde pública que as áreas contaminadas representam, bem como a necessidade de prevenir a contaminação do solo e, por conseguinte, das águas superficiais e subterrâneas e a importância de manter a funcionalidade dos solos.

Definiram-se valores orientadores que possibilitam diagnosticar a qualidade do solo, sendo eles: valor de referência de qualidade (VRQ), valor de prevenção (VP) e valor de intervenção (VI). O VRQ é a concentração de determinada substância química naturalmente presente no solo. Ele define a qualidade natural do solo, sendo que o background é definido de acordo com a geologia da região analisada.

No Estado do Rio Grande do Sul, a Fundação de Proteção do Meio Ambiente (Fepam), órgão ambiental responsável, definiu os VRQ para nove metais naturalmente presentes nos solos (Cd, Co, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, V e Zn), considerando as províncias geológicas do Estado (Figura 6). Dessa forma, os resultados foram reunidos agrupados:

- 1) rochas vulcânicas mesozoicas da Bacia do Paraná que compõem o Planalto Meridional:
- 2) rochas ígneas e metamórficas do Cinturão Dom Feliciano e do Cráton Rio de La Plata expostas no Escudo Sul-Rio-Grandense;
- 3) rochas sedimentares pelíticas da Depressão Periférica;

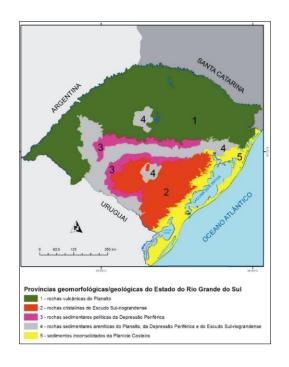
- 4) rochas sedimentares arenitícas do Planalto do Escudo Sul-Rio-Grandense e da Depressão Periférica; e
- 5) depósitos cenozoicos da Província Costeira.

Os resultados dos metais analisados em 254 amostras foram tratados estatisticamente e são apresentados na Tabela 5 (Portaria Fepam 85/2014).

Pelo fato do arroio Moinho situar-se em unidades granito-gnáissicas do Escudo Sul-Rio-Grandense, utilizar-se-ão os resultados obtidos nas análises de solo em 32 amostras desse grupo (Portaria Fepam 85/2014), referido como Grupo 2, os quais são apresentados na Tabela 5.

O VP é a concentração limite de determinada substância no solo em que ele seja capaz de sustentar as suas funções. É determinado com base em ensaios de fitotoxidade ou na avaliação ao risco toxicológico. O VI corresponde à concentração de determinada substância no solo acima da qual existem riscos potenciais, diretos ou indiretos, à saúde humana. O Conama (Resolução 420/2009) considerou cenários de exposição padronizados para diferentes usos e ocupação do solo e, assim, avaliou o risco à saúde humana. Na Tabela 5 são apresentados os VI para o uso residencial do solo.

Figura 6. Províncias geológicas e geomorfológicas do estado do Rio Grande do Sul. Fonte: Portaria Fepam 85/2014, p. 8, segundo CPRM, 2006.



Apesar dos valores VP e VI serem estipulados pelo Conama, ele possibilita que os órgãos ambientais estaduais solicitem revisão e alteração deles considerando

padrões regionais e estaduais para as substâncias quando tecnicamente justificado e aprovado pelo conselho.

Tabela 5. Valores de referência de qualidade (VRQ), de prevenção (VP) e de intervenção (VI) estabelecidos para os grupos de solo do estado do Rio Grande do Sul. Os elementos em laranja foram analisados na pesquisa. Em negrito os VRQ da litologia predominante na região. Unidade: mg.kg<sup>-1</sup>. Fonte: modificado da Portaria Fepam 85/2014 e da Resolução Conama 420/2009.

Elementos	VRQ dos grupos de solos originados nas províncias geomorfológicas e geológicas do RS					VP	VIR
	1	2	3	4	5		
Cd	0,59	0,40	0,38	0,42	0,36	1,3	8
Co	75	13	8	7	29	25	65
Cr	94	40	25	21	27	75	300
Cu	203	9	13	11	37	60	400
Hg	0,073	0,034	0,043	0,015	0,105	2	50
Ni	47	12	10	7	11	30	100
Pb	36	18	19	16	27	72	300
V	567	48	56	76	177	-	-
Zn	120	31	31	29	33	300	1.000

1: rochas vulcânicas do Planalto. 2: rochas cristalinas do Escudo Sul-Rio-Grandense. 3: rochas sedimentares pelíticas da Depressão Periférica. 4: rochas sedimentares areníticas do Planalto Meridional, do Escudo Sul-Rio-Grandense e da Depressão Periférica. 5: Sedimentos inconsolidados da Planície Costeira. VRQ: valor de referência de qualidade. VP: valor de prevenção. VIR: valor de intervenção para uso residencial do solo.

Considerando os valores de orientação, foram definidas 4 classes de qualidade, sendo a Classe 1 correspondente aos menores valores e a Classe 4 aos valores máximos que exigem intervenções no ambiente a fim de recuperá-lo. Os solos que apresentam concentrações de substâncias químicas menores ou iguais aos VRQ compreendem a Classe 1. Os solos que apresentam concentrações de pelo menos um elemento químico maior do que o VRQ e menor ou igual ao VP correspondem à Classe 2. Enquanto que os solos que apresentam concentrações de pelo menos uma substância química maior que o VP e menor ou igual ao valor de intervenção (VI), são da Classe 3. Na Classe 4, são os solos que apresentam concentrações de pelo menos uma substância química maior que o VI.

A classificação do solo permite estabelecer procedimentos de prevenção e controle da contaminação, de maneira que a Classe 1 não requer ações. A Classe 2 pode requerer uma investigação da fonte potencial de contaminação e a avaliação de ocorrência natural da substância. Nesse caso, é necessário avaliar a implementação de ações preventivas de controle. Enquanto que a Classe 3 requer a identificação da fonte potencial de contaminação, o controle das fontes de contaminação, o monitoramento da qualidade do solo e da água subterrânea. Já a Classe 4 requer

ações específicas de gerenciamento de áreas contaminadas com o objetivo de eliminar o perigo ou minimizar o risco à saúde humana e ao meio ambiente.

Dentre os metais analisados pela Fepam, o presente trabalho investigou as concentrações de Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn. Para efeito de comparação, o presente trabalho comparou os resultados medidos com as concentrações médias analisadas no Granito Santana, litologia predominante na área de estudo que compreende o arroio Moinho, por Oliveira *et al.* (2001) Tabela 6.

Tabela 6. Comparação entre os valores orientadores estabelecidos pela legislação e as concentrações médias encontradas na litologia predominante na região para os parâmetros analisados na pesquisa. Unidade: mg.kg<sup>-1</sup>. Fonte: Oliveira *et al*, 2001; modificado da Resolução Conama 420/2009 e Portaria Fepam 85/2014.

Metais	Fepam	Conama		Granito Santana
	VRQ	VP	VIR	Md
Cd	0,40	1,30	8	0,04
Cr	40	75	300	44,60
Cu	9	60	400	-
Ni	12	30	100	2,40
Pb	18	72	300	22,00
Zn	31	300	1.000	47,20

VRQ: valor de referência de qualidade. VP: valor de prevenção. VIR: valor de intervenção para uso do solo residencial. Md: concentrações médias no Granito Santana.

#### 3.6. Geoindicadores

Numerosos trabalhos propõem a utilização de índices e geoindicadores para evidenciar e discriminar a contaminação antrópica nos sedimentos, sobretudo nos meios urbanos. Os mais usuais são o Fator de Contaminação (FC) e o Índice de Geoacumulação (Igeo).

### 1.1.23. Fator de Contaminação (FC)

O fator de contaminação é definido como a relação entre a concentração medida no sedimento de fundo e a sua concentração no nível de base natural (Tomlinson *et al.*, 1980 *segundo* Förstner & Wittmann, 1989) seguindo a equação:

$$FC = \frac{Cn}{Nbn} (2)$$

Onde:

FC = fator de contaminação;

Cn: concentração do metal medido no sedimento de fundo; e

Nbn: background do metal na área de estudo.

## 1.1.24. Índice de Geoacumulação (IGEO)

O índice de geoacumulação (Igeo), proposto por Müller (1979), avalia a contaminação antropogênica por metais acumulada em sedimentos. Esse importante índice relaciona, para cada elemento, a concentração medida nos sedimentos (*Me*) a uma concentração de referência (nível de base natural, *NBn*). Essa concentração natural deve ser estabelecida de acordo com as características litológicas da área de origem do sedimento. A escala logarítmica na base 2 permite que sejam representadas classes de variação da taxa de concentração de tal sorte que a classe imediatamente superior possui duas vezes mais concentração que a menor.

Para retirar contribuições de possíveis flutuações naturais das concentrações dos metais ou baixíssimas pressões antrópicas, Müller (1979) sugeriu que o *NBn* deva ser incrementado em 50%. Assim, deve-se multiplicar o denominador da fórmula pelo fator 1,5. Essa operação agrega um valor de segurança ao índice, de maneira que pequenas flutuações da concentração do metal nos pontos de coleta não induzam a classificar erroneamente o local como sendo contaminado. A relação matemática do Igeo é apresentada abaixo:

$$Igeo = log2 \frac{Cn}{1.5xNbn}$$
 (3)

Onde:

Cn: concentração medida do elemento na fração argila; e

Nbn: nível de base natural (background) admitido.

As sete classes de poluição representam níveis crescentes de poluição, sendo 0 para sedimentos praticamente não poluídos e 6 para muito fortemente poluídos (Tabela 7). A classe Igeo 6 representa um enriquecimento de no mínimo 96 vezes superior ao background multiplicado por 1,5 (ou 96 vezes o *background*).

Tabela 7. Índice de geoacumulação (Igeo) de metais analisados nos sedimentos do Rio Reno (Alemanha) e suas respectivas classes. Fonte: Müller, 1979.

Intensidade Da Poluição	Igeo	Classe Igeo
Muito forte	>5	6
Forte a muito forte	4 - 5	5
Forte	3 - 4	4
Moderada a forte	2 - 3	3
Moderada	1 - 2	2
Pouco a moderada	0 - 1	1
Praticamente não poluído	< 0	0

O IQA foi elaborado pela *National Sanitation Foundation* (1970, segundo ANA, 2012), nos Estados Unidos, a partir de um estudo feito por especialistas em qualidade da água. O índice incorpora nove parâmetros considerados importantes para avaliação da qualidade da água, são eles: oxigênio dissolvido (OD), coliformes termotolerantes, potencial hidrogeniônico (pH), demanda bioquímica por oxigênio (DBO<sub>5,20</sub>), fósforo e nitrato total, turbidez, sólidos totais e temperatura. Para cada parâmetro, foram estabelecidas curvas de variação da qualidade da água.

No Brasil, o índice foi adotado primeiramente pela Companhia Ambiental do Estado de São Paulo (Cetesb) em 1975 e é utilizado desde então. A adoção do índice foi realizada a partir de uma adaptação que consistiu na substituição das formas de nitrato e fosfato total por nitrogênio e fósforo totais. Nas décadas seguintes, outros estados do país também adotaram o índice que se tornou o principal indicador da condição dos corpos de água no país (ANA, 2005, 2012, 2019). A equação utilizada para estabelecer o IQA é a seguinte:

$$IQA = \sum_{i=1}^{n} q_i^{Wi}$$
 (4)

#### Onde:

n = número de parâmetros que entram no cálculo;

qi= qualidade relativa do i-ésimo parâmetro obtida na "curva média de variação da qualidade" em função da concentração do parâmetro;

 wi = é o peso relativo do i-ésimo parâmetro atribuído em função de sua importância no cálculo; e

i = número de ordem do parâmetro.

Para cada parâmetro da equação, é atribuído um peso. O parâmetro cujo peso é maior é a saturação de oxigênio dissolvido (peso 0,17). Após, segue o parâmetro coliformes

termotolerantes com peso de 0,15 e o pH com peso 0,12. Os parâmetros demanda bioquímica por oxigênio (DBO<sub>5,20</sub>), fosfato total e nitrogênio total apresentam o mesmo peso, 0,10. O parâmetro com menor peso é sólidos totais cujo valor é de 0,08.

Dessa maneira, foram determinados intervalos de IQA (Tabela 8). São cinco intervalos de qualidade, sendo os dois primeiros quartis, intervalos de IQA entre 0 a 50, representantes de qualidade da água péssima e ruim. Os três intervalos seguintes, IQA entre 51 e 100, atribuem qualidade regular a ótima à água.

A ANA (2005), apesar das diferentes formas de nitrogênio e fósforo adotadas pelos estados no país, considera que os valores do IQA não sofrem uma influência significativa que pudessem impedir uma comparação entre os resultados. No presente estudo, será utilizado o nitrogênio e fósforo totais no cálculo.

Quando proposto, o objetivo desse índice foi de avaliar a qualidade da água destinada ao abastecimento público após tratamento. Porém, atualmente é utilizado para avaliar a qualidade também das águas brutas no Brasil (ANA, 2005, 2012, 2017, 2018, 2019).

Tabela 8. Intervalos de qualidade da água estabelecidos para o Estado do Rio Grande do Sul (RS). Fonte: ANA, 2005.

Intervalos do IQA	Avaliação da qualidade da água
91 a 100	Ótimo
71 a 90	Bom
51 a 70	Regular
26 a 50	Ruim
0 a 25	Muito ruim

Os parâmetros adotados na estimativa do IQA refletem a poluição causada pelo lançamento de esgotos domésticos e pelas cargas orgânicas de origem industrial. Atividades que gerem poluentes como metais pesados, pesticidas e compostos orgânicos não são analisadas pelo IQA. Assim, esse índice apresenta limitações. Além disso, a ANA (2005) ressalva que o IQA não analisa outros parâmetros importantes para destiná-lo ao abastecimento público, tais como os compostos orgânicos com potencial mutagênico, as substâncias que afetam as propriedades organolépticas da água, o potencial de formação de trihalometanos e a presença de parasitas patogênicos.

Como a temperatura não foi medida em campo na primeira amostragem, em 2012, ela foi estimada em 15°C para calcular a saturação de OD (%).

#### 4. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ANA. Agência Nacional de Águas Brasil. 2005. *Panorama da Qualidade das Águas Superficiais no Brasil.* Brasília, ANA, 176p. Disponível em: < http://biblioteca.ana.gov.br/asp/prima-

pdf.asp?codigoMidia=116574&iIndexSrv=1&nomeArquivo=20100601100047%5Fcad ernos%5Fde%5Frecursos%5Fhidricos%5F1%2Epdf >. Acesso em: 05 mar. 2019.

ANA. Agência Nacional de Águas Brasil. 2012. *Panorama da Qualidade das Águas Superficiais no Brasil: 2012.* Brasília, ANA, 264p. Disponível em: < https://www.ana.gov.br/textos-das-paginas-do-portal/publicacoes >. Acesso em: 20 mar. 2019.

ANA. Agência Nacional de Águas Brasil. 2017. *Panorama da Qualidade das Águas Superficiais no Brasil 2017: relatório pleno.* Brasília, ANA. 169p. Disponível em: <a href="http://www.snirh.gov.br/portal/snirh/centrais-de-conteudos/conjuntura-dos-recursos-hidricos/conj2017\_rel-1.pdf">http://www.snirh.gov.br/portal/snirh/centrais-de-conteudos/conjuntura-dos-recursos-hidricos/conj2017\_rel-1.pdf</a> >. Acesso em: 6 abr. 2019.

ANA. Agência Nacional de Águas Brasil. 2018. *Panorama da Qualidade das Águas Superficiais no Brasil 2018: informe anual.* Brasília, ANA, 72p. Disponível em: <a href="http://arquivos.ana.gov.br/portal/publicacao/Conjuntura2018.pdf">http://arquivos.ana.gov.br/portal/publicacao/Conjuntura2018.pdf</a> >. Acesso em: 22 abr. 2019.

ANA. Agência Nacional de Águas Brasil. 2019. *Conjuntura dos Recursos Hídricos no Brasil: informe anual.* Brasília, ANA, 100p. Disponível em: < http://conjuntura.ana.gov.br/static/media/conjuntura-completo.bb39ac07.pdf >. Acesso em: 14 fev. 2020.

Andersson, P. & Borg, S.H. 1988. Effects of liming on the distribution of cadmium in water, sediment and organisms in a Swedish lake. *Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences*, 45 (7): 1154-1162.

Andreoli, C.A. & Sperling, M.V. 2001. Lodo de esgotos: tratamento e disposição final. Belo Horizonte, Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental da UFMG, 438p.

APHA & AWWA. American Public Health Association, American Water Works Association and the Water Environment Federation. 2017. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. Washington, American Public Health Association, 23 ed, 1796p.

APHA, AWWA & WEF. American Public Health Association. American Water Works Association. The Water Environment Federation. 2012. *Standard Methods for examination of Water and Wastewater*. 22ed. Washington, American Public Health Association, 1496p.

Batalha, B.L. & Parlatore A.C. 1977. Requisitos de Qualidade de Água para Consumo Humano: análise conceitual e comparativa. *In*: Batalha, B.L. & Parlatore, A.C. (Ed.). *Controle da qualidade da água para consumo humano: bases conceituais e operacionais*. São Paulo, Cetesb, p. 65-172.

Berg, T. & Steinnes, E. 2005. Atmospheric Transport of Metals. *In:* Sigel, A., Sigel, H. & Sigel, R.K.O. (Ed.). *Biogeochemistry, availability, and transport of metal in the environment.* USA, Taylor & Francis Group, v. 44, p. 2-18.

Bowen, H.J.M. 1979. *Elemental Chemistry of the Elements*. London, Academic Press, 333p.

Branco, S.M., Azevedo, S.M.F.O. & Tundisi, J.G. 2006. Água e Saúde Humana. *In*: Rebouças, A.C., Braga, B. & Tundisi, J.G. (Orgs.). *Águas Doces no Brasil: capital ecológico, uso e conservação*. 3ed. São Paulo, Escrituras, p. 241-268.

BRASIL. Lei nº 9.433, de 08 de janeiro de 1997. Institui a Política Nacional de Recursos Hídricos, cria o Sistema Nacional de Gerenciamento de Recursos Hídricos, regulamenta o inciso XIX do art. 21 da Constituição Federal, e altera o art. 1º da Lei nº 8.001, de 13 de março de 1990, que modificou a Lei nº 7.990, de 28 de dezembro de 1989. Diário Oficial da república Federativa do Brasil. Brasília, DF, 08 jan. 1997.

BRASIL. Ministério do Desenvolvimento Regional (MDR). Secretaria Nacional de Saneamento (SNS). 2019. Sistema Nacional de Informações sobre Saneamento: Diagnóstico dos Serviços de Água e Esgotos – 2017. Brasília, SNS/MDR, 226 p. Disponível em: <a href="http://www.snis.gov.br/diagnostico-agua-e-esgotos">http://www.snis.gov.br/diagnostico-agua-e-esgotos</a>>. Acesso em: 6 jan. 2020.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente (MMA). Conselho Nacional do Meio Ambiente (Conama). Resolução nº 357, de 2005 — Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. Diário Oficial nº 053, Brasília, 18 mar. 2005. p. 58-63.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente (MMA). Conselho Nacional do Meio Ambiente (Conama). Resolução nº 420, de 2009 – Dispõe sobre critérios e valores orientadores de qualidade do solo quanto à presença de substâncias químicas e estabelece diretrizes para o gerenciamento ambiental de áreas contaminadas por essas substâncias em decorrência de atividades antrópicas. Diário Oficial nº 249, Brasília, 30 dez. 2009. p. 81-84.

Bruland, K.W. 1980. Oceanographic distributions of cadmium, zinc, nickel, and copper in the North Pacific. *Earth Planetary Science Letters*, 47 (2): 176-198.

Bruland, K.W., Knauer, G.A. & Martin, J.H. 1978. Cadmium in northeast Pacific waters. *Limnology Oceanography*, 23 (4): 618-625.

Cecílio, R. A. & Reis, E.F. 2006. *Apostila didática: manejo de bacias hidrográficas.* Universidade Federal do Espírito Santo, Centro de Ciências Agrárias, Departamento de Engenharia Rural, 10p.

CETESB. Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. Divisão de Toxicologia Humana e Saúde Ambiental. 2018. *Ficha de informação toxicológica: chumbo e seus compostos.* São Paulo, Cetesb. Disponível em: <a href="https://cetesb.sp.gov.br/laboratorios/wp-content/uploads/sites/24/2013/11/Chumbo.pdf">https://cetesb.sp.gov.br/laboratorios/wp-content/uploads/sites/24/2013/11/Chumbo.pdf</a>>. Acesso em: 4 out. 2020.

Derísio, J.C. 2012. Recurso da Água. *In:* Derísio, J.C. *Introdução ao controle de poluição ambiental.* São Paulo, Oficina de Texto, 4ed, p. 19-40.

DMAE. Departamento Municipal de Água e Esgoto do Município de Porto Alegre. 2020. *Lago Guaíba.* Disponível em: < https://www2.portoalegre.rs.gov.br/dmae/default.php?p\_secao=197 >. Acesso em: 1 fev. 2020.

Duarte, R.J.P. 2002. Avaliação Geoambiental da Sub-bacia do Arroio Moinho, Município de Porto Alegre, RS. Porto Alegre, 51p. Monografia de Conclusão de Curso, Curso de Geologia, Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

ECB. European Chemicals Bureau. 2007. *European Union Risk Assessment Report Cadmium metal*. Disponível em: < http://echa.europa.eu/documents/10162/a3fdf036-c73f-47f0-a39f-bd5537e8ab23 >. Acesso em: 25 ago. 2019.

Ellingsen, D.G., Moller, L. B. & Aaseth, J. 2015. Copper. *In:* Nordberg, G.F. Fowler, B.A., Nordberg, M. (Ed.). *Handbook on the Toxicology of Metals.* USA, Elsevier's Science, 4ed, v. II, p. 765-786.

Faustino, J. 1996. *Planificación y gestión de manejo de cuencas.* Turrialba, Catie, 90p.

Förstner, U. 2012. *Integrated pollution control.* Weissbach, A & Boeddicker. H. (Trad.). New York, Springer- Verlag, 505p.

Förstner, U. & Wittmann, G.T.W. 1979. *Metal Polution in aquatic environment.* Berlin, Heidelberg New York, Tokyo, Springer-Verlag, 508p.

Funceme. Fundação Cearense de Meteorologia e Recursos Hídricos. 2015. *Software Qualigraf*, *v.1.17*. Governo do Estado do Ceará. Disponível em: <a href="http://www5.funceme.br/qualigraf/mi/midia/show/3">http://www5.funceme.br/qualigraf/mi/midia/show/3</a>. Acesso em: 24 abr. 2019.

Goldsmith, V.M. 1958. *Geochemistry*. Oxford, Oxford University Press, 730p.

Guimarães, L.S. 2004. Estudo integrado de riscos ambientais e geológico e geotécnicos do sistema urbano do Morro da Cruz, Porto Alegre, RS, 131p. Monografia

de Conclusão de Curso, Curso de Geologia, Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

Hasenack, H. & Flores, F.E.V. 1994. Relações entre Temperatura do Ar e Variáveis do Ambiente Urbano de Porto Alegre. *Pesquisas em Geociências*, 21(1): 3-11.

Hasenack, H., Weber, E. & Marcuzzo, S. 2008. *Diagnóstico Ambiental de Porto Alegre: Geologia, Solos, Drenagem, Vegetação e Ocupação.* Porto Alegre, Secretaria Municipal do Meio Ambiente, 84, ISBN 978-85-7727-129-0.

Hem, J.D. 1970. Study and Interpretation of Chemical of Natural Water. Washington, U.S. Government Printing Office, 358p.

IBGE. Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. 2011. Base de informações do Censo Demográfico, 2010. Rio de Janeiro, IBGE.

ICA. International Cooper Association. 2017. *Backgrounder: Recycling.* Disponível em: <a href="https://copperalliance.org/wp-content/uploads/2017/03/ica-copper-recycling-201712-A4-HR2.pdf">https://copperalliance.org/wp-content/uploads/2017/03/ica-copper-recycling-201712-A4-HR2.pdf</a> >. Acesso em: 26 ago. 2019.

ICDA. International Cadmium Association. 2014. *Cadmium Applications*. Disponível em: < https://www.cadmium.org/cadmium-applications >. Acesso em: 9 set. 2019.

ILA. International Lead Association. 2015. *Lead action 21st century.* Disponível em: < https://www.ila-lead.org/UserFiles/File/ILA9927%20FS\_Recycling\_V08.pdf >. Acesso em: 17 out. 2019.

Inmet. Instituto Nacional de Meteorologia. 2020. *Dados climatológicos, Porto Alegre, RS.* Disponível em: <a href="http://www.inmet.gov.br/portal/index.php?r=bdmep/bdmep">http://www.inmet.gov.br/portal/index.php?r=bdmep/bdmep</a>. Acesso em: 7 jan. 2020.

INSG. International Nickel Study Group. 2018. *The world nickel factbook*. Disponível em: < https://insg.org/wp-content/uploads/2019/03/publist\_The-World-Nickel-Factbook-2018.pdf >. Acesso em: 8 nov. 2019.

Islama, M.S., Ahmed, K.M., Rakonuzzaman, M., Mamun, H.A. & Islame, M.K. 2015. Heavy metal pollution in surface water and sediment: A preliminary assessment of an urban river in a developing country. *Ecological Indicators, Elsevier,* 48(1): 282-291.

Kabata-Pendias, A. & Pendias, H. 2001. *Trace Elements in Soils and Plants.* Florida, CRC Press, 3 ed, 331p.

Khadse, G.K., Patni, P.M., Kelkar, P.S. & Devotta, S. 2008. Qualitative evaluation of Kanhan river and its tributaries flowing over central Indian plateau. *Environmental Monitoring and Assessment*, 147: 83-92.

Klein, C. & Costa Max. 2015. Nickel. *In:* Nordberg, G.F., Fowler, B.A. & Nordberg, M. (Ed.). *Handbook on the Toxicology of Metals.* 4 ed. USA, Elsevier's Science, v. II, p. 1091-1111.

Klein, C., Dutrow, B. 2012. Métodos Analíticos e de Imagem na Ciência dos Minerais. *In:* Klein, C.& Dutrow, B. *Manual de Ciências dos Minerais.* Menegat, R. (Trad.). Porto Alegre, Bookman. 724p.

Langard, S. & Costa, M. 2015. Chromium. *In:* Nordberg, G.F., Fowler, B.A. & Nordberg, M. (Ed.). *Handbook on the Toxicology of Metals.* 4 ed. USA, Elsevier's Science, v. II, p. 717-742.

Lawrence, S.G., Holoka, M.H. & Hamilton, R.D. 1989. Effects of cadmium on a microbial food chain, Chlamydomonas reinhardii and Tetrahymena vorax. *Science of the Total Environment*, 87(8): 381-395.

Libânio, M. 2016. *Fundamentos de qualidade e tratamento de água.* 4 ed. Campinas, Editora Átomo, 640p.

Livi, F.P. 2006. Elementos do Clima: o contraste de tempos frios e quentes. *In:* Menegat, R., Porto, M.L., Carraro, C.C. & Fernandes, L.A.D. (Coord.). *Atlas Ambiental de Porto Alegre*. 2ed. Porto Alegre, Editora da Universidade, p. 73-78.

Lopez, R.S. 2011. Diagnóstico ambiental da sub-bacia do arroio Moinho – Porto Alegre, RS – Evolução urbana, dinâmica da paisagem e degradação ambiental. Porto Alegre, 119p. Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-Graduação em Geografia, Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

Menegat, R. & Kirchheim, R.E. 2006a. Mapa das sub-bacias hidrográficas. *In:* Menegat, R., Porto, M.L., Carraro, C.C. & Fernandes, L.A.D. (Coord.). *Atlas Ambiental de Porto Alegre.* Porto Alegre, Editora da Universidade, p. 37-38.

Menegat, R., Koester, E., Kraemer, G., Fernandes, L.A.D., Sherer, C.S. & Bachi. F. 2006b. Porto Alegre antes do homem. *In:* Menegat, R., Porto, M.L., Carraro, C.C. & Fernandes, L.A.D. (Coord.). *Atlas Ambiental de Porto Alegre*. Porto Alegre, Editora da Universidade, p. 21-24.

Müller, V.G. 1979. Schadstoffe in Sedimenten - Sedimenteals Schadstoffe. *Mitteilungen der Österreichischen Geologischen Gesellschaft:* 107-126.

Murozumi, M., Chow, T.J. & Patterson, C.C. 1969. Chemical concentrations of pollutant lead aerosols, terrestrial dusts and sea salts in Greenland and Antarctic snow strata. *Geochimica Cosmochima Acta*, 33(10): 1247-1294.

Musy, A. & Higy, C. 2011. *Hidrology: a science of nature.* Boca Raton, CRC Press, 356p.

Nordberg, G., Nogawa & K. Nordberg, M. 2015. Cadmium. *In:* Nordberg, G.F., Fowler, B.A. & Nordberg, M. (Ed.). *Handbook on the Toxicology of Metals.* 4ed. USA, Elsevier's Science, v. II, p. 667-716.

Oliveira, L.D., Koester, E. & Soliani Jr., E. 2001. Geoquímica das rochas graníticas pós transcorrentes da região de Porto Alegre e Viamão, RS. *Geochimica Brasiliensis*,15(1/2): 65-92.

Fepam. Fundação Estadual de Proteção Ambiental Henrique Luiz Roessler. 2014. Portaria n.º 85 – Dispõe sobre o estabelecimento de Valores de Referência de Qualidade (VRQ) dos solos para 09 (nove) elementos químicos naturalmente presentes nas diferentes províncias geomorfológicas/geológicas do Estado do Rio Grande do Sul.

Fepam. Fundação Estadual de Proteção Ambiental Henrique Luiz Roessler. 2001. Diagnóstico da Poluição Hídrica Industrial na Região Hidrográfica do Guaíba. Governo do Estado do Rio Grande do Sul. Disponível em: <a href="http://www.fepam.rs.gov.br/biblioteca/diagrguaiba.asp">http://www.fepam.rs.gov.br/biblioteca/diagrguaiba.asp</a>. Acesso em: 3 nov. 2020.

Sandstead, H.H. 2015. Zinc. *In:* Nordberg, G.F., Fowler, B.A. & Nordberg, M. (Ed.). *Handbook on the Toxicology of Metals.* 4 ed. USA, Elsevier's Science, v. II, p. 1369-1385.

Sant'Anna Júnior, G.L. 2010. Poluição hídrica: parâmetros e indicadores de interesse. *In:* Sant'Anna, G.L. *Tratamento biológico de efluentes: fundamentos e aplicações.* Rio de Janeiro, Interciência, p. 37-64.

Skerfving, S. & Bergdahl, I.A. 2015. Lead. *In:* Nordberg, G.F., Fowler, B.A. & Nordberg, M. (Ed.). *Handbook on the Toxicology of Metals*. USA, Elsevier's Science, 4ed, v. II, p. 911-967.

Smith, D.R. & Nordberg, M. 2015. General Chemistry, Sampling, Analytical Methods, and Spciation. *In:* Nordberg, G.F., Fowler, B.A. 7 Nordberg, M. (Ed.). *Handbook on the Toxicology of Metals.* USA, Elsevier's Science, 4ed, v. II, p. 50-79.

Srebotnjak, T., Carr, G. de, Sherbinin, A. & Rickwood, C. 2012. A global water quality index and hot-deck imputation of missing data. *Ecological Indicators*, 17, p. 108-119.

Strahler, A. N. 1967. *Introduction to physical geography*. New York, John Wiley, 455p.

Suguio, K. 1973. Determinação das Propriedades das Rochas Sedimentares em Laboratório. *In:* Suguio, K. *Introdução à Sedimentologia.* São Paulo, Edgard Blucher, p. 26-49.

Thornton, I. 1992. Cadmium in the Human Environment: Toxicity and Carcinogenicity. *In:* Nordberg, G.F. & Herber, R.F.M. (Ed.). *Toxicity and carcinogenicity.* Lyon, International Agency for Research on Cancer, p. 123-133.

Tokar, E.J., Boyd, W.A., Freedman, J.H. & Waalkes, M.P. 2013. Toxic Effects of Metals. *In:* Klaassen, C.D. (Ed.). *Casarett and Dull's toxicology: The Basic Science of Poisons.* New York, McGraw-Hill, 8ed, p. 981-1030.

Tomazelli, L.J. & Villwock, J.A. 2000. O Cenozóico Costeiro do Rio Grande do Sul. *In:* Holz, M. & De Ros, L.F. (Ed.). *Geologia do Rio Grande do Sul.* Porto Alegre, CIGO/UFRGS, p. 375-406.

EPA. Environmental Protection Agency. 1996. *Method 3050B: Acid Digestion of Sediments, Sludges, and Soils, Revision 2.* Washington, DC. Disponível em: <a href="https://www.epa.gov/sites/production/files/2015-06/documents/epa-3050b.pdf">https://www.epa.gov/sites/production/files/2015-06/documents/epa-3050b.pdf</a>>. Acesso em: 19 mar. 2019.

Uszacki, D.G. 2004. *Tipificação da combinação dos riscos ambientais nas nascentes do afluente leste do Arroio Moinho.* Porto Alegre, 87p. Monografia de Conclusão de Curso, Curso de Geologia, Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

Venugopal, T., Giridharan, L., Jayaprakash, M. & Velmurugan, P.M. 2009. A comprehensive geochemical evaluation of the water quality of River Adyar, India. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 82(2):211-217.

Yan, N.D., Mackie, G.L. & Dillon, P.J., 1990. Cadmium Concentration of crustacean zooplankton of acidified and nonacidified Canadian Shield lakes. *Environmental Science Technology*, 24: 1367-1372.

Yeats, P.A., Westerlund, S. & Flegal, A.R. 1995. Cadmium. *Marine Chemistry*, 49(4): 283-293.

#### 5. ARTIGO

#### 5.1. Carta de Submissão

07/06/2020 Chasque Webmail :: [Geociencias] Agradecimento pela Submissão

#### Assunto [Geociencias] Agradecimento pela Submissão

De Prof. Dr. Norberto Morales <revigeoc.rc@unesp.br>
Para Bruna Rodrigues <bonfim.rodrigues@ufrgs.br>

Data 03/06/2020 08:02



#### Bruna Rodrigues,

Agradecemos a submissão do seu manuscrito "Contaminação de microbacias urbanas: o caso do Arroio Moinho, Porto Alegre, RS, Brasil" para Geosciences = Geociências. Através da interface de administração do sistema, utilizado para a submissão, será possível acompanhar o progresso do documento dentro do processo editorial, bastanto logar no sistema localizado em:

#### URL do Manuscrito:

 $\frac{\text{http://www.periodicos.rc.biblioteca.unesp.br/index.php/geociencias/authorDashboard/submission/15090}{\text{Login: bonfimrodrigues}}$ 

Em caso de dúvidas, envie suas questões para este email. Agradecemos mais uma vez considerar nossa revista como meio de transmitir ao público seu trabalho.

Prof. Dr. Norberto Morales	
	Geosciences = Geociências
http://www.periodicos.rc.biblioteca	a.unesp.br/index.php/geociencias

#### 5.2. Manuscrito do Artigo

Bruna Bonfim RODRIGUES<sup>1</sup>, Ana Maria Pimentel MIZUSAKI<sup>2,3</sup>, Rualdo MENEGAT<sup>3</sup>, Anderson Ribeiro de FIGUEIREDO<sup>4</sup>, Teddi Ann GALLIGAN <sup>5</sup> & Manoela Brum Poitevin PORTELLA<sup>6</sup>

- Postgraduate Program in Geosciences, Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Av. Bento Gonçalves, 9.500, CEP 91.540-000, Porto Alegre, Brazil. E-mail: bonfim.rodrigues@ufrqs.br.
- Postgraduate Program in Geosciences, Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Av. Bento Gonçalves, 9.500, CEP 91.540-000, Porto Alegre, Brazil. E-mail: ana.mizusaki@ufrgs.br.
- Department of Stratigraphy and Paleontology, Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Av. Bento Gonçalves, 9.500, CEP 91.540-000, Porto Alegre, Brazil. E-mail: rualdo.menegat@ufrqs.br.
- Postgraduate Program in Geography, Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Av. Bento Gonçalves, 9.500, CEP 91.540-000, Porto Alegre, Brazil. E-mail: anderson.figueiredo@ufrgs.br.
- Covalence Science Education. 3737 Jocelyn Street, NW, Washington, DC 20015, United States of America. E-mail: tagalligan@covalencedc.com.
- Postgraduate Program in Geosciences, Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Av. Bento Gonçalves, 9.500, CEP 91.540-000, Porto Alegre, Brazil. E-mail: manoela.poitevin@ufrgs.br.

# Contamination of urban watersheds: the case of Arroio Moinho, Porto Alegre, Rio Grande do Sul, Brazil

**ABSTRACT** - This article aims to analyze the contamination of water and bottom sediment at Arroio Moinho (Mill Stream), in Porto Alegre (Rio Grande do Sul, Brazil). From two sample collections, a series of diagnostic measurements were carried out, such as: a) physical-chemical and biological analysis of the water; b) water quality index (WQI); c) metal contamination, granulometric and mineralogical analyses of the bottom sediment; d) total organic carbon (TOC); e) categorization into water quality classes; f) contamination factor (CF) and geoaccumulation index (Igeo) geoindicators; g) analysis of per *capita income* and population density. The analytical results of the water at the two sample locations exceeded the limits established by Class 4 (restricted use). The WQI revealed the worst level (very bad) at all sampling points. The bottom sediment analysis showed that the spring has a low fine-grained fraction content (<3%) and TOC levels between 8 and 17%. However, the sediments revealed high levels of metals such as Zn and Cu and low to moderate Pb levels. These results allowed the stream to be classified as Class 3 in terms of soil quality, requiring identification of the source of the pollution and ongoing inspection to monitor contamination.

*Keywords:* water resource contamination and pollution; water quality; soil quality; geoindicators; Arroio Dilúvio; stormwater canal; Guaíba Lake.

#### 6. INTRODUCTION

Disorderly urban growth is causing concomitant environmental degradation in ecological systems (Postel & Richter, 2003; Smol, 2008; Perini & Sabbion, 2017; Knoll *et al.*, 2017). This is an important topic since the United Nations (UN, 2019a; ONU,

2019b) and the *Population Reference Bureau* (PRB, 2019) estimate that the world's urban population, by 2050, would increase by 60%, growing from 4.2 billion (4.2 x 10<sup>9</sup>) in 2019, to 6.6 billion (6.6 x 10<sup>9</sup>) inhabitants concentrated in cities. Thus, the current rate of 55% of the total population concentrated in cities would become 68% of the possible total of 9.77 billion (9.77 x 10<sup>9</sup>) in 2050. Of the roughly 210 million inhabitants in Brazil, 86% live in cities (UN, 2019b). It is estimated that in 30 years, the country's total population would grow 11%, reaching 232.9 million inhabitants. This population projection associated with the current economic model - which has transformed nature into a mere resource for economic growth - points to an evident ecological collapse (PRB, 2019; UN 2019a).

In this context, contamination of urban water resources becomes increasingly critical, since one of the leading causes of contamination of urban springs is the release of untreated water into waterways after domestic and industrial use (Postel & Richter, 2003; Tundisi & Tundisi, 2011). Gomes (2013) illustrates how water is currently seen as simply an economic resource and thereby reduces the relationship between humanity and water to a market problem, no longer a geosystemic issue. It is necessary to analyze rivers as complex ecosystems that do not align strictly to human actions. The various benefits of river ecosystems include water supply, water quality, flood control, erosion control, and fluvial aquatic life (Wohl, 2017).

In Brazil, urban river pollution and the high incidence of waterborne diseases are common problems, according to the National Water Agency (ANA, 2019). Management of organic matter discharged into water sources is a challenge for water quality managers in the country. This challenge is directly related to sanitation levels. The National Sanitation Secretariat of the Ministry of Regional Development (Brazil, 2019) revealed that only 46.3% of the total volume of sewage generated in Brazil was treated in 2018. In urban areas, the average rate of sewage collection is 60.9%, with an average of 45.4% in the country's southern region. Brazil still releases 53.7% of sewage untreated into streams, which corresponds to 4.98 billion cubic meters per year or the equivalent of more than 5,000 Olympic pools of sewage per day.

In light of this, the interventions proposed by water managers are commonly restricted to the underground canalization of streams located in urban centers and the consolidated metropolitan area (Mauch & Zeller, 2008; Perini & Sabbion, 2017). This action creates a loss of awareness of the stream as a fundamental feature of the landscape inherent to the quality of urban life. This type of intervention separates an essential natural element - the stream and the ecological services it provides - from

the local population and culture (Massard-Guilbaud, 2017). In shantytowns on the outskirts of the cities, the streams still maintain their natural course and therefore retain a particular ecological relationship with the stream banks and ecosystemic benefits. Nonetheless, even in these locations, the streams often take on contaminating loads, generally organic.

The study area is located in Porto Alegre, capital of the state of Rio Grande do Sul (Figure 1A). This municipality is located on the shores of Lake Guaíba, (volume 1.5 km³, surface area 496 km², according to DMAE, 2020), which supplies the water for the city and also is the destination of industrial and sanitary sewage for the entire metropolitan area of around 4.3 million people. Therefore, the water supply quality depends on the water of the streams and rivers' quality that flow into the lake. These require an integrated analysis of the entire water system. Among the different streams in Porto Alegre that contribute to the capacity of the Guaíba the Arroio Moinho stands out despite of its small volume because it runs through a region of urban-rural interface, in an urban periphery shantytown where single-family homes predominate. This work aims to test the hypothesis that, in these circumstances, the contamination in the spring is exclusively organic, or there might be strong metal contamination and what that would reveal.

#### 6.1. STUDY AREA

The municipality of Porto Alegre is formed by 27 subwatersheds that comprise the Guaíba Hydrographic Region, one of the three hydrographic regions (Figure 1B) in Rio Grande do Sul. Of the subwatersheds that integrate the municipality, the most populous is Arroio Dilúvio (Figure 1C), with 446 thousand inhabitants in an area of 83.74 km², and length of 13.14 km. It is considered by Menegat & Kirchheim (2006) to be the most crucial watershed in the city. The waters of the micro-watersheds of the arroios Cascata, Mato Grosso, Águas Mortas, and the object of this research, the Arroio Moinho (Figure 1D), flow into it.

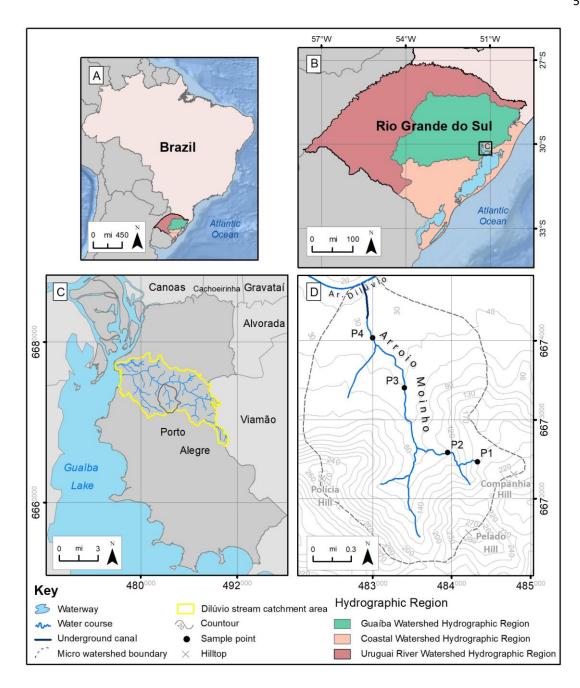


Figure 1. A) Map of the state of Rio Grande do Sul in the south of Brazil; B) Map of hydrographic regions of the state and location of the city of Porto Alegre; C) Map of the Arroio Dilúvio subwatershed, belonging to the Guaíba Hydrographic Basin, yellow outline identifies the Arroio Moinho microwatershed (modified by Hasenack *et al.*, 2008); D) Map of the Arroio Moinho microwatershed and locations of the sampling points P1 to P4.

The springs for Arroio Moinho are located on the slopes of the Polícia, Pelado, and Companhia hills (Figure 1) in the central portion of the Porto Alegre Ridge, the municipality's main elevation, 22 km long. The Arroio Moinho micro-watershed encompasses areas of the Coronel Aparício Borges, São José, Partenon, and Vila João Pessoa neighborhoods and has a population of 58,561 inhabitants (IBGE, 2011). The total area of the micro-watershed is 6.54 km² and the main channel is 3.58 km

long, with the last 450 m channeled through an underground tunnel. In this segment, Duarte (2002) analyzed flow measurements to be between 0.4485 and 0.00525 m³s⁻¹. The micro-watershed is considered a sub-basin with a reduced area, though there is no consensus in the bibliography (Cecílio & Reis, 2006) as to the maximum size. According to Faustino (1996), a micro-watershed is one whose drainage area is less than 100 km² and runs directly into the main course of a sub-watershed.

The Arroio Moinho runs through three geological units from its sources to its mouth (Figure 2). The highest portion of the micro-watershed is made up of Santana Granite. The lower portions, however, where the middle segment of the stream runs, are made up of Três Figueiras Granodiorite. Finally, the mouth runs through old Holocene alluvial deposits (Menegat *et al.*, 2006; Tomazzeli & Villwock, 2000).

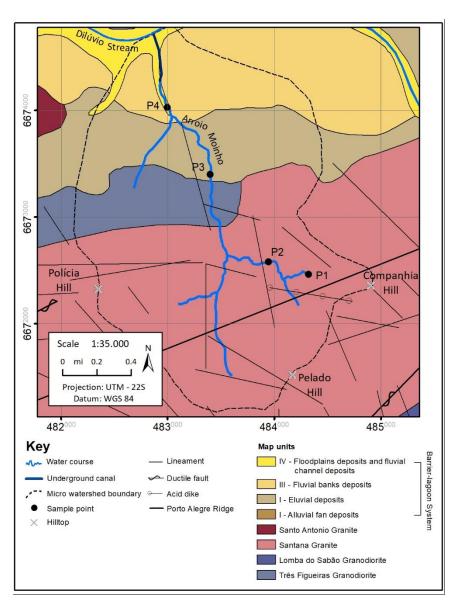


Figure 2. Geological map of the Arroio Moinho region (adapted from Menegat et al., 2006).

The city of Porto Alegre has a humid subtropical climate characterized by meteorological variability throughout the year. The municipality is in a climatic transition zone between tropical maritime air masses and cold maritime air masses. The arrival of cold air masses in the city causes sudden drops in temperature. Maximum temperatures occur in January, with an average of 24.9°C. The minimum temperatures occur in June and July, with an average of 15.2°C. The average annual rainfall is 1,324 mm and falls principally from June to September (125 mm to 135 mm) (Livi, 2006).

#### 7. MATERIALS AND METHODS

#### 7.1. PARAMETERS ANALYZED

Considering the legal environmental guidelines for water resources (Brazil, 2005), physic-chemical and biological parameters of water that characterize the influence of anthropogenic sources in aquatic environments (Libânio, 2016) were chosen. These parameters are dissolved oxygen, biochemical oxygen demand, total nitrogen, total phosphorus, and total phenol, fecal coliforms *Escherichia coli*, total solids, temperature, potential of hydrogen (pH), turbidity, total arsenic, total aluminum, and total lead. The objective of classifying water bodies in classes according to principal use is to systematically manage water resources and quality (Brazil, 1997). Water quality monitoring allows for priorities for water pollution control to be set (ANA, 2019).

In addition to the classification of stream waters, the Water Quality Index (WQI) of Brown et al. (1970), adapted by Comitesinos (1990) and considered by the National Water Agency (ANA) as the main indicator of the condition of water bodies in the country, was determined. The index incorporates nine parameters considered important in assessing water quality. Water quality variation curves were established for each parameter (ANA, 2005; 2012; 2017; 2018; 2019). Equation (1) was used to establish the WQI:

$$WQI = \sum_{i=1}^{n} q_i^{Wi} \quad (1)$$

Where: n = number of parameters that enter the calculation;  $q_i$ = relative quality of the i-th parameter obtained in the "average quality variation curve" as a function of the concentration of the parameter;  $w_{ii}$  = is the relative weight of the i-th parameter assigned according to its importance in the calculation; and i = parameter order number.

A weight is assigned to each parameter in the equation. Five WQI intervals were thus determined (FEPAM, 2020), with the first two quartiles, WQI intervals between 0 and 50, representing very bad water quality and bad water quality. The next three intervals, WQI between 51 and 100, represent good water quality to excellent water quality. ANA (2005), does not consider the influence of the different forms of nitrogen and phosphorus adopted by different states to prevent meaningful comparison among the WQI results. In this study, total nitrogen and total phosphorus were used in the calculation.

These analyses were carried out at the Analytical Center of the Feevale University (RS), duly accredited by the state environmental agency, the State Foundation for Environmental Protection (FEPAM). The standard analytical methodologies of the Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (APHA & AWWA, 2012; 2017) were used for this study.

Concerning the Arroio Moinho bottom sediment, the metals frequently introduced into urban springs as by-products of human activities were analyzed, these being: Cd, Cu, Cr, Ni, Pb and Zn (Berg & Steinnes, 2005). The laboratory responsible for the analyses was GREEN LAB (RS), which is accredited by FEPAM, an environmental policy body in the Rio Grande do Sul. The concentrations of these metals were obtained through acid digestion (EPA 3050B/1996), an analytical methodology established by the Environmental Protection Agency of the United States, internationally accepted as required by law (Brazil, 2009). Total organic carbon content (TOC) was determined by the gravimetric method. The results were compared with the environmental law guidelines (FEPAM 85/2014; Brazil, 2009) to determine the soil quality classes. The results were also compared with the average, minimum and maximum concentrations found in the region's underlying lithology. From the analyses, geoindicators frequently used in studies of contamination assessment in urban environments were calculated to reveal and distinguish anthropogenic contamination in sediments. These geoindicators are the Contamination Factor (CF) and the Geoaccumulation Index (Igeo). CF is defined as the relationship between the measured concentration in the bottom sediment (Cs) compared to its natural base level concentration (Cref) (Tomlinson et al., 1980, according to Förstner & Wittmann, 1989). According to equation (2):

$$CF = Cs/Cref(2)$$

Igeo is the ratio of the concentration of each element (Cs) measured in the sediments with a reference concentration (Cref) corresponding to the background value. This procedure eliminates possible errors due to natural fluctuations in metal concentrations or minor anthropogenic influences (Müller, 1979). It is interesting to note that the Igeo has a safety margin (1.5 x Cref), so small fluctuations in the metal concentration at the collection points do not erroneously result in the site being classified as contaminated, as seen in equation (3):

$$Igeo = log_2 (Cs/1.5Cref) \quad (3)$$

Müller (1979) grouped Igeo results into seven intervals, where the duplication of the *Cs/1.5Cref ratio* designates the upper limit of each class. The classes (Igeo class) of the sediment quality represent increasing levels of pollution from zero (0), for virtually unpolluted sediments, to six (6) for very heavily polluted sediments (Table 1). The Igeo 6 class represents an increase of at least 96 times the background concentration multiplied by 1.5.

Table 1. Geoaccumulation index (Igeo) of metals analyzed in the Rhine River sediments, Germany, and their respective classes (Müller, 1979).

POLLUTION INTENSITY	Igeo	Igeo Class
Very highly polluted	> 5	6
Highly to very highly polluted	4 – 5	5
Highly polluted	3 – 4	4
Moderately to highly polluted	2-3	3
Moderately polluted	1 – 2	2
Unpolluted to moderately polluted	0 – 1	1
Unpolluted	< 0	0

In this project, water was collected on June 12, 2012, and August 14, 2018. Sediment collection was performed only on August 14, 2018. Both sample collections were in winter, and it should be noted that the rainfall before the June 12, 2012 date had been lower than that before the second collection date of August 14, 2018. According to the database of the National Institute of Meteorology (INMET, 2020), the total accumulated precipitation in the week of the first collection (between June 5 and 12, 2012) was 0.6 mm, noting that 0.4 mm was due to the precipitation on June 11, the day before the sample was collected. On the collection day, June 12, 2012, the climatological data were: the absence of precipitation, a minimum temperature of 11.2°C, and a maximum

temperature of 25.6°C. The total accumulated precipitation in the week before the second collection (between August 7 and August 14, 2018) was 15 mm. However, on August 13, the day before the collection, there was no precipitation. On the collection day, August 14, 2018, the meteorological data were: precipitation 0.1 mm; minimum temperature, 10.4°C; and maximum temperature, 24.8°C.

The sampling points (Table 2) were determined based on Strahler's stream order criteria based on geomorphology (1967), so there was at least one sampling located on each hierarchical level of the stream. P1 was in a first-order channel, P2 in a second-order channel, P3 and P4 in a third-order channel, the highest level of this stream, as shown in Table 2.

Table 2. Location of sampling points (positioning of the points, according to Strahler, 1967).

Point	Figure	UTM	Altitude	River Segment	Region	
Folilit		Coordinates	(m)	Hierarchy		
P1	3A, B	0484326 mE	165	1st order	Source or higher	
		6672463 mS	105	ist order		
P2	3C, D	0483950 mE	102	2nd order	Intermediate to higher	
		6672572 mS	102	Zila oraer		
P3	4A, B	0483422 mE	43	3rd order	Intermediate to lower	
	4A, D	6673398 mS	40	Sid Oldel		
P4	4C, D	0482998 mE	30	3rd order	Lower	
		6674030 mS	30	Sid Older		



Figure 3. A) Gray water at the water collection site at Point 1 (P1), in the region near the springs, south view of the canal (2012). B) Material accumulated in the streambed and along the banks, dark gray colored water at P1, north view of the channel (2018); C) Location of Point 2 (P2), in the upper segment of the stream; south view of the canal (2012); D) Waste accumulated in the channel, dark gray colored water at P2, south view of the channel (2018). Arrows indicate the sample collection locations.



Figure 4. A) Accumulation of solid waste in the streambed and along the banks of the channel at Point 3 (P3), in the middle segment of the stream, north view of the channel (2012); B) Gray waters and accumulation of residues at P3, south view of the channel (2018); C) Solid waste accumulated on the banks of the channel, gray waters at the location of Point 4 (P4), close to the mouth, south view of the channel (2012); D) Gray waters and accumulation of residues on the banks of the channel at P4, north view of the channel (2018). Arrows indicate the sample collection locations.

The superficial sediment layer sampling, collected using a stainless steel shovel, was carried out on the banks (P3 and P4) and in the center of the cross-section (P1 and P2) of the channel. The average weight of each sample was 500 grams. The samples were placed in flasks adequately prepared according to the laboratory protocol. According to Föstner & Wittmann (1989), the leading geochemical carriers of both natural and anthropogenic origins are found in the fine-grained fraction of the sediment. The fine-grained fraction of the sediment must, therefore, be separated for chemical analysis. The procedure consisted of wet sieving in PVC sieves to separate the fine-grained fraction, dried in an oven at approximately 40°C, and then homogenized by crushing the particles (Guerra, 2000).

The capacity of a spring to retain metals is related to its bottom sediment's fine-grained fraction content. For this purpose, in Arroio Moinho, the granulometric analysis was

performed on the samples using the wet sieving method (Suguio, 1973). Part of the fine-grained fraction (F<sub>F</sub><0.062 mm, Wentworth granulometric scale) obtained through sieving, drying in an oven, and mechanical disaggregation, was analyzed by X-ray diffraction, by the procedures described by Alves (1987).

Besides the environmental determinations (pollution of the water by organic material and inorganic contamination of the sediment), an analysis of the socioeconomic context of the population residing in the micro-watershed was carried out. The objective is to understand the social context of the population living in that region. For this analysis, the micro-watershed was divided into geomorphological regions as follows: (a) lower course, being the area ranging from 0 m to 39 m in elevation; (b) midcourse, from 40 to 99 m; and (c) upper course, between 100 and 298 m. In addition, socioeconomic data of the residents and the nominal income classes were analyzed. These income classes are: no income; up to 1 monthly minimum salary (MS); between 1 and 3 monthly minimum salaries; and above 3 monthly minimum salaries. For calculation purposes, IBGE (2011) used the 2010 minimum monthly salary in Brazil of R\$510 (US\$290) as reference. Data for the 84 census tracts throughout the different geomorphological regions of the micro-watershed were used to find the results. There were 19 tracts in the lower course, 40 in the mid-course, and 25 in the upper course.

#### 7.2. WATER AND SOIL QUALITY CLASSIFICATION FRAMEWORK

The National Environment Council (CONAMA), in using the powers given to it by the National Environment Policy (Law 6.938/1981) to "establish norms, criteria, and standards related to the control and to the maintenance of the quality of the environment to guide the reasonable use of environmental resources, especially water resources," published the resolutions that classify bodies of water (Brazil, 2005) and soil (Brazil, 2009) in the nation.

Resolution 357 (Brazil, 2005) establishes possible uses of water according to quality classification, defined as a set of conditions and standards of quality necessary to meet current or future uses. The standard represents the required values for a specific water quality parameter. Thus, each substance has its limits (minimum and maximum) for each classification. Better quality water may be used for less stringent uses, so long as the water quality itself is not impaired. Freshwaters are classified into five classes: a particular class, and classes 1 to 4. In the particular class, the water body's natural conditions must be maintained, and no limits are assigned. The standards for

freshwater quality classes 1 to 4 of the substances analyzed in this study are shown in Table 3.

Table 3. Standards of freshwater quality of the substances analyzed in this research (modified from Brazil, 2005).

Parameter	Unit	Class 1	Class 2	Class 3	Class 4	
DO	mg.L <sup>-1</sup>	≥6	≥5	≥4	≥2	
BOD <sub>5.20</sub>	mg.L <sup>-1</sup>	≤3	≤5	≤10	≤10	
FC <i>E. coli</i>	MPN	≤200	≤1,000	2,500	2,500	
Total Phosphorus <sup>1</sup>	mg.L <sup>-1</sup>	≤0.10	≤0.10	≤0.15	≤0.15	
Total Nitrogen <sup>2</sup>	mg.L <sup>-1</sup>	3.70	3.70	13.30	13.30	
Turbidity	NTU	≤40	≤40	≤100	100	
Total Phenol	mg.L <sup>-1</sup>	0.003	0.003	0.01	1.0	
Total dissolved aluminum	m.L <sup>-1</sup>	0.100	0.100	0.200	0.200	
Total Arsenic	mg.L <sup>-1</sup>	0.010	0.010	0.033	0.033	
Total Lead	mg.L <sup>-1</sup>	0.010	0.010	0.033	0.033	
рН	-	6 to 9				
TDS	mg.L <sup>-1</sup>	500				

DO: dissolved oxygen; BOD<sub>5.20</sub>: biochemical oxygen demand required to oxidize organic matter over five days, at an incubation temperature of 20°C; FC *E. coli*: fecal coliforms *Escherichia coli*; MPN: most probable number in 100 ml; (1) lotic and distributary channel environments of intermediate environments; (2) for pH≤7.5; NTU: nephelometric turbidity units; and pH: potential of hydrogen.

Concerning the evaluation of bottom sediment quality in aquatic systems, norms, and reference values based on resolutions defined for soil studies were used. CONAMA has established standards for the control and maintenance of soil quality (Brasil, 2009). In this legislation, CONAMA recognizes the serious public health risk presented by contaminated areas, and the need to prevent contamination of the soil and subsequent surface water and groundwater contamination and the importance of maintaining soil function. Thus, the following guiding values were defined to determine soil quality: quality reference value (background-QRV, to be defined by the environmental agencies of the states according to regional geology); prevention value (PV) (similar to the Dutch "target values"); and intervention value (IV).

FEPAM defined the QRVs taking into account the state's geological provinces (Portaria FEPAM 85/2014). The results were grouped as follows: 1) Mesozoic volcanic rocks from the Paraná Basin that make up the Southern Plateau; 2) igneous and metamorphic rocks of the Dom Feliciano Belt and the Rio de La Plata Craton exposed in the Rio Grande do Sul Shield; 3) Peripheral Depression pelitic sedimentary rocks; 4) sandstone sedimentary rocks of the Plateau of the Rio Grande do Sul Shield and the Peripheral Depression; and 5) Cenozoic deposits from the Coastal Province.

Because the Arroio Moinho is located predominantly in granitic-gneissic units of the Rio Grande do Sul Shield (see item Study Area), the soil QRV standard corresponding to FEPAM's group 2 were used (Table 4). For the sake of comparison, this project compared the results obtained in the research with the average concentrations analyzed in Santana Granite, the predominant lithology in the study area that comprises Arroio Moinho (Oliveira *et al.*, 2001) (see Figure 2, Table 4).

The PV is the limit of the concentration of a substance in the soil that protects soil functions. It is determined based on phytotoxicity tests or by toxicological risk assessment. The IV is the concentration of a substance in the soil above which there are potential risks, direct or indirect, to human health. CONAMA considered standardized exposure scenarios for different land uses and occupations, thereby assessing human health risk. Table 4 shows the IV for residential land use, IVR.

Table 4. Quality reference values (QRV), prevention values (PV), and intervention values (IV) established by Brazilian legislation and average concentration (Avg) found in the predominant lithology in the region for the parameters analyzed in the research. Units: mg.kg<sup>-1</sup> (from: FEPAM, 2014; Brazil, 2009; Oliveira *et al.*, 2001).

Motolo	FEPAM	CONAMA		Santana Granite
Metals	QRV	PV	IVR	Avg
Cd	0.40	1.30	8	0.04
Cr	40	75	300	44.6
Cu	9	60	400	na
Ni	12	30	100	2.4
Pb	18	72	300	22.0
Zn	31	300	1.000	47.2

QRV: quality reference value for the crystalline rock soils of the Rio Grande do Sul Shield; Avg: average concentrations; IVR: intervention value for residential use; na: not analyzed.

Four quality classes were defined according to the guidelines, with Class 1 corresponding to the lowest values of contaminants and Class 4 to the maximum values, which require interventions to restore the environment. Soils with contaminant concentrations less than or equal to QRVs comprise Class 1. Those with concentrations of at least one chemical substance higher than QRV and less han or equal to PV correspond to Class 2. Soils with concentrations of at least one chemical substance higher than the PV and less than or equal to the intervention value, IV, are Class 3. The soils that have concentrations of at least one chemical substance higher than the IV are Class 4.

Soil classification allows for the establishment of contamination prevention and control procedures so that Class 1 does not require actions. Class 2 may require an

investigation of the potential source of contamination and an assessment of the substance's natural occurrence. In this case, it is necessary to evaluate the implementation of preventive control actions. Class 3 requires the identification of the potential source of contamination, the control of contamination sources and the monitoring of soil and groundwater quality. Class 4, on the other hand, requires specific actions to manage contaminated areas to eliminate the danger or minimize the risk to human health and the environment.

### 8. RESULTS

### 8.1. WATER ANALYSIS AND WATER QUALITY CLASSIFICATION

The results show that the water at the four points sampled in both 2012 and 2018 exceeded the standards determined in Class 3 (Table 5), a class that allows water to be destined for human consumption once it has undergone advanced treatment and that would also be safe for uses involving potential human body contact. The results also exceeded the limits of Class 4, water that can only be used for landscaping and navigation.

Table 5. Results of the physico-chemical and biological analyses of the sampled points (P1 to P4, Table 2) at Arroio Moinho in 2012 and 2018 (modified from Brazil, 2005).

						_	_	_	_	
Parameter	Unit	Class	P <sup>-</sup>	1	P	2	Р	3	P	4
Faiailletei	Offic	3	2012	2018	2012	2018	2012	2018	2012	2018
DO	mg.L <sup>-1</sup>	≥6	1.18	8.04	0	7.07	0	5.37	1.08	3.74
BOD <sub>5, 20</sub>	mg.L <sup>-1</sup>	≤3	400	25	100	75	150	30	100	45
FC E. coli	MPN	≤2500	>2.4x10 <sup>6</sup>	2.2x10 <sup>5</sup>	1.4x10 <sup>3</sup>	2.0x10 <sup>6</sup>	9.1x10 <sup>5</sup>	5.8x10 <sup>5</sup>	> 2.4x10 <sup>6</sup>	4.4x10 <sup>5</sup>
Total Phosphorus <sup>1</sup>	mg.L <sup>-1</sup>	≤0.1	4.87	1.632	1.7	1.642	2.17	1.315	2.38	1.778
Total Nitrogen <sup>2</sup>	mg.L <sup>-1</sup>	3.70	39.33	19.18	16.77	17.18	21.53	14.11	27.23	17.88
Turbidity	NTU	≤40	30.3	11.3	25.5	22.367	18.5	10.167	33.3	10.733
Total Phenols.	mg.L <sup>-1</sup>	0.003	0.003	<0.04	0.003	<0.04	0.006	<0.04	*	<0.04
Total Aluminum.	mg.L <sup>-1</sup>	0.100	0.398	*	0.221	*	0.198	*	0.214	*
Total Arsenic	mg.L <sup>-1</sup>	0.01	*	5x10 <sup>-4</sup>	*	4x10 <sup>-4</sup>	*	4x10 <sup>-4</sup>	*	5x10 <sup>-4</sup>
Total Lead	mg.L <sup>-1</sup>	0.01	*	*	0.012	*	*	*	*	*
pН	-	6-9	7.07	7.4	7.12	7.45	6.97	7.37	7.11	7.4
TDS	mg.L <sup>-1</sup>	500	472	347	374	346.5	322	324	432	429.5

DO: dissolved oxygen; BOD<sub>5.20</sub>: biochemical oxygen demand required to oxidize organic matter over five days, at an incubation temperature of 20°C; FC *E. coli*: fecal coliforms *Escherichia coli*; MPN: most probable number in 100 ml; NTU: nephelometric turbidity units; (1) lotic and distributary channel environments of intermediate environments; (2) for pH  $\leq$  7.5; (\*) parameter not detected; na: parameter not analyzed; pH: potential of hydrogen; and TDS: total dissolved solids.

## 8.2. WATER QUALITY INDEX (WQI)

The parameters and their respective values used to calculate the WQI are shown in Table 6.

Table 6. Values of the parameters used to establish the WQI at the sampled points (P1 to P4) in Arroio Moinho in 2012 and 2018.

Parameter	Unit	P	1	P	2	Р	3	P4	
Farameter	Offic	2012	2018	2012	2018	2012	2018	2012	2018
DO	mg.O <sub>2</sub> .L <sup>-1</sup>	1.18	8.04	0.10	7.07	0.10	5.37	1.08	3.74
BOD <sub>5,20</sub>	mg.O <sub>2</sub> .L <sup>-1</sup>	400	25	100	75	150	30	100	45
TC	MPN	2.4x10 <sup>6</sup>	$6.9x10^{5}$	$2.4x10^3$	$2.4x10^{6}$	2.4x10 <sup>6</sup>	1.6x10 <sup>6</sup>	2.4x10 <sup>6</sup>	$1.0 \times 10^{6}$
Total Phosphorus	mg.L <sup>-1</sup>	4.87	1.63	1.70	1.64	2.17	1.31	2.38	1.77
Total Nitrogen	mg.L <sup>-1</sup>	39.33	19.18	16.77	17.18	21.53	14.11	27.23	17.88
Turbidity	NTU	30.30	11.30	25.50	22.30	18.50	10.10	33.30	10.73
pН	-	7.07	7.40	7.12	7.45	6.97	7.37	7.11	7.4
TDS	mg.L <sup>-1</sup>	472.00	347.0	374.0	346.5	322.0	324.0	432.00	429.5
T	°C	15	15	15	15.5	15	17	15	17.5

DO: dissolved oxygen;  $BOD_{5,20}$ : biochemical oxygen demand required to oxidize organic matter over five days, at an incubation temperature of 20°C; TC: total coliforms; MPN: most probable number in 100 ml; NTU: nephelometric turbidity units; pH: potential of hydrogen; TDS: total dissolved solids and T: water temperature in °C.

The results (Table 7) of the first sampling ranged from 9.8 (at P3) to 13.8 (at P2). That puts the WQI at all sample points in the worst category, very bad. The temperature was estimated using data from INMET (2020), since there was no field measurement in this case.

In 2018, the range of results was between 15.5 (at P4) and 22.4 (at P3). Although they showed improvement over the 2012 results, they were still at a very bad level.

Table 7. Water Quality Index (WQI) of the sampled points (P1 to P4) at Arroio Moinho in 2012 and 2018.

Point	W	QI	Quality Layel
Point	2012	2018	Quality Level
P1	10.2	21	
P2	13.8	18.8	Von Pod
P3	9.8	22.4	Very Bad
P4	10.4	15.5	

The improved results of the second sampling can be attributed to the dilution effect caused by the accumulated precipitation of 15 mm (INMET, 2020) in the week before

the collection. In comparison, in 2012, the accumulated rainfall in the week before sampling was 0.6 mm (INMET, 2020).

### 8.3. BOTTOM SEDIMENT ANALYSIS

# 8.3.1. Chemical Analysis of the Bottom Sediment and Classification Framework

Among the bottom sediment samples, all samples revealed at least one metal with a concentration higher than the QRV and lower than the IV, consequently falling into Class 3 (Table 8). It is then necessary to identify the source of contamination, whether natural or anthropogenic since the classification as Class 3 requires monitoring the sources of contamination sources and the soil quality.

Table 8. Results of chemical analysis of metals in the Arroio Moinho bottom sediment and guidelines and concentrations measured in Santana Granite. Concentrations between QRV and PV are indicated in yellow. Concentrations between PV and IVR are indicated in orange. Units: mg.kg-1 (modified from: Oliveira et al., 2001; FEPAM, 2014; CONAMA, 2009).

Matala	Sar	ntana Gi	ranite		20	18	FEPAM	COI	NAMA	
Metals	Min	Max	Avg	P1	P2	P3	P4	QRV	PV	IVR
Total cadmium	0.04	0.45	0.043	<0.06	<0.06	<0.06	<0.06	0.40	1.3	8
Total lead	20	24	22.00	48.9	15.6	41.5	89.6	18	72	300
Total copper	*	*	*	75.5	63.4	79.5	81.2	9	60	400
Total chrome	35	65	44.60	14.1	14.8	12.9	14.1	40	75	300
Total nickel	2	4	2.40	12.5	14.8	10.9	11.9	12	30	100
Total zinc	42	55	47.20	428	350	308	416	31	300	1,000
TOC (%)	*	*	*	13.9	16.6	8.63	17.2	nl	nl	nl

Min: minimum; Max: maximum; Avg: average; QRV: quality reference value for soils located in crystalline rocks of the Rio Grande do Sul Shield; PV: prevention value; IVR: intervention value for residential land use; TOC: total organic carbon and (\*) element not analyzed; nl: no legislation concerning this parameter.

Copper and Zinc showed the highest concentrations, with all samples exceeding the prevention value, indicating harmful changes to the soil and groundwater quality. The Zn values at all points P1 to P4, ranging from 308 to 428 mg kg<sup>-1</sup>, far exceeded the maximum value found in Santana Granite (47.2 mg kg<sup>-1</sup>). These results for Zn were up to 13 times higher than the background value of 31 mg.kg<sup>-1</sup>. At P1 to P4, the concentrations for Cu exceeded the PV by up to 35%, with values ranging from 63.4

mg.kg<sup>-1</sup> at P1 to 81.2 mg.kg<sup>-1</sup> at P4. The concentrations exceeded the quality reference value for this element by 7 to 9 times.

Regarding the Cd and Cr concentrations, the analysis revealed values lower than what defines the natural quality of the soil (QRV) of each element at all sampling points. For Cr, the concentrations found were from 12.9 mg.kg<sup>-1</sup> at P3 to 14.8 mg.kg<sup>-1</sup> at P2, while Cd was not detected at any sampling point. The Ni concentrations measured were close to the QRV of 12 mg.kg<sup>-1</sup>, ranging from 10.9 mg kg<sup>-1</sup> at P3 to 14.8 mg.kg<sup>-1</sup> at P2. The Pb concentration at P2 was below the QRV, but at P1 and P3, the values exceeded the QRV of 18 mg.kg<sup>-1</sup>, being 49 mg.kg<sup>-1</sup> and 41 mg.kg<sup>-1</sup>, respectively. These values are approximately twice as high as the maximum concentration of 22 mg.kg<sup>-1</sup> found in Santana Granite. At P4, the Pb concentration was 89.6 mg.kg<sup>-1</sup>, exceeding the PV of 72 mg.kg<sup>-1</sup> and roughly five times the QRV.

# 8.3.2. Granulometric, Mineralogical and Total Organic Carbon Content (TOC) Analyses

The results of the granulometric analysis are shown in Table 9. The fine-grained fraction is less than 3% at the sampled points.

Table 9. Particle size analysis and total organic carbon content (TOC) of the bottom sediment from the points sampled at Arroio Moinho, expressed as a percentage (%).

	Granulometry										
Point	Pb, Gr		Sand Si + Cl								
	FF > 2 mm	VCSa	CSa	MSa	FSa	VFSa	FF < 0.625 µm				
P1	38.86	22.88	16.79	13.60	4.50	1.04	2.34	13. 9			
P2	49.39	23.08	14.03	7.91	3.23	0.83	1.52	16.6			
P3	50.51	22.43	15.18	7.94	2.12	0.61	1.21	8.63			
P4	63.90	20.98	8.96	4.29	1.13	0.18	0.52	17.2			

Pb: pebble; Gr: granule; Sand: VCSa: very coarse; CSa: coarse; MSa: medium; FSa: fine; VFSa: very fine; Si: silt; Cl: clay; TOC: total organic carbon.

The X-ray diffraction analysis indicates that all points have a similar mineralogical composition: feldspar, quartz, and kaolinite. These minerals are the same as those described by Oliveira et al. (2001), similar to the mineralogical composition of Santana Granite, the predominant lithology in the region. In the  $F_F$  fraction <2  $\mu$ m, kaolinite was found to be the dominant clay in all samples.

### 8.4. GEOINDICATORS

## 8.4.1. Geoaccumulation Index (Igeo)

The geoaccumulation indices at the points analyzed are shown in Table 10, and the geoaccumulation index results allowed the conclusion that there was practically no Cr or Ni contamination (Igeo class 0) at the sampled points (P1 to P4) nor by Pb (at P2). Pb concentrations, however, (at P1 and P3) were of low to moderate intensity (Igeo class 1) and of the highest intensity at P4 (Igeo class 2, moderate). The intensity of contamination by Cu at the four points, and by Zn, at P2 and P3, were moderate to strong (Igeo class 3). The highest contamination recorded was by Zn, Igeo class 4 (strong) at P1 and P4.

Table 10. Geoaccumulation indices (Igeo) of the metals Cd, Pb, Cu, Cr, Ni, Zn reported at the sampled points (P1 to P4) in Arroio Moinho. In red, the metals with the highest recorded concentrations. In light orange, low to moderate intensity concentrations.

Metals	Cref	P1 Igeo	P2 Igeo	P3 Igeo	P4 Igeo	P1 Igeo Class	P2 Igeo Class	P3 Igeo Class	P4 Igeo Class
Cd	0.4	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
Pb	18	0.86	-0.79	0.62	1.73	1	0	1	2
Cu	9	2.48	2.23	2.56	2.59	3	3	3	3
Cr	40	-2.09	-2.02	-2.22	-2.09	0	0	0	0
Ni	12	-0.53	- 0.28	-0.72	-0.60	0	0	0	0
Zn	31	3.20	2.91	2.73	3.16	4	3	3	4

Cref:reference concentration adopted for soils located in crystalline rocks of the Rio Grande do Sul Shield in mg.kg<sup>-1</sup> (FEPAM 85/2014); nd: parameter not detected.

### 8.4.2. Contamination Factor (CF)

The metals' calculated contamination factor is shown in Table 9, as well as the concentrations of the reference concentration (Cref). The metals Cu and Pb (for P1, P3, and P4), Ni (P1 and P2), and Zn (all points) present CF values between 1 and 13, showing enrichment of these elements at the points studied. The elements Cr and Pb (at P2) showed values lower than one, indicating the elimination of these elements from the stream. Ni showed a ratio near one at the sampling points, except at P2, where the CF was 1.23.

Table 9. Contamination factor (CF) of the metals analyzed in the bottom sediments at points P1 to P4 in Arroio Moinho, highlighting Cu and Zn with the highest concentrations recorded.

Metal	Crof	Cref 2018								
Metai	Ciei	CF1	CF2	CF3	CF4					
Cd	0.4	nd	Nd	nd	nd					
Pb	18	2.72	0.87	2.31	4.98					
Cu	9	8.39	7.04	8.83	9.02					
Cr	40	0.35	0, 37	0.32	0.35					
Ni	12	1.04	1.23	0.91	0.99					
Zn	31	13.81	11.29	9.94	13.42					

Cref: reference concentration in mg.kg<sup>-1</sup>; nd: not detected.

### 8.5. MONTHLY INCOME PER CAPITA AND POPULATION DENSITY

According to census tracts analysis originating in the 2010 Demographic Census (IBGE, 2011), the Arroio Moinho micro-watershed has a population of about 58,561 inhabitants, which represents about 4% of the population of Porto Alegre. The results are presented in Table 10.

Table 10. Nominal monthly income *per capita* of permanent private households. (Research data according to IBGE, 2011).

Geomorphological	Elevation	Pop.		No Income		Up to 1 MS		1 to 3 MS		Above 3 MS	
Region Level	(m)	Dens. (pers.km <sup>-2</sup> )	Abs	%	Abs	%	Abs	%	Abs	%	
Lower watercourse	0-39	8,005	94	2.45	1,101	28.72	1,750	45.66	888	23.17	
Mid watercourse	40-99	12,610	203	2.42	3,855	45.92	3,526	42.00	811	9.66	
Upper watercourse	100-298	6,858	222	3.55	4,117	65.87	1,744	27.90	167	2.67	
	Total	8,954	519	2.81	9,073	49.10	7,020	37.99	1,866	10.10	

Dens. pop.: population density; pers km<sup>-2</sup>: persons per square kilometer; Abs: absolute number of people; MS: reference minimum monthly salary (in 2010) R\$510 (US\$290).

It is observed that the *per capita* income of the residents decreases significantly with increasing elevation. Approximately half the population (49.1%) of the entire microwatershed region receives up to 1 MS (R\$510), and 38% earn between 1 and 3 MS (R\$510 to R\$1,530). At the extremes of the monthly income distribution, approximately 3% of residents have no income, and 10% receive more than 3 MS (over R\$1,530). Despite the population density upstream being lower than further downstream, the population in this area is overloading the stream capacity, as evident in the research results.

In the micro-watershed's lower course region, between 0 and 39-meter elevations, approximately 30% of the population earns up to 1 MS. About 45% receive between 1 and 3 MS and 23% receive above 3 MS. While the resident population in the middle elevations, between 40 and 99 meters, approximately 46% of the population receives up to 1 MS, and 42% earn between 1 and 3 MS. In the upper course of the watershed, at the top of the hills, where the altitude is 100 to 298 meters, about 65% of the population earns up to 1 MS per capita. About 4% have no monthly income, and 28% receive between 1 and 3 MS. At lower and middle elevations, the percentage of residents without income is similar (2.4%), but that percentage increases going upstream, with 3.5% of the population at the highest elevations having no income. It should be noted that newcomers to urban shantytowns in Brazil often must seek unoccupied land further up the hill to find a place to settle.

The average population density of the micro-watershed is 8,954 people per square kilometer. The highest density is observed in the middle elevations at 12,610 pers.km<sup>-2</sup>. In the upper portion, the density is the lowest, 6,858 pers.km<sup>-2</sup>. Moreover, in the lower course, the value is intermediate, being 8,005 pers.km<sup>-2</sup>.

### 9. DISCUSSION

The region near the spring of the Arroio Moinho, despite having the lowest population density in the micro-watershed (6,858 pers.km<sup>-2</sup>), demonstrates very poor water quality (WQI) in both 2012 and 2018. The water at point (P1) falls under CONAMA WQI Class 4, so it is restricted to landscaping use only. Although located at the headwaters of the hills, these waters could not be directed to the human water supply after advanced treatment, as is permitted for waters classified as Class 3 (Brazil, 2005). Concerning the bottom sediments, this point (P1) presented little to moderate contamination by Pb (Igeo class 1), moderate to strong Cu contamination (Igeo class 3), and strong contamination by Zn (Igeo class 4). The concentrations of these metals exceeded the prevention values of class 3 for soils (Brasil, 2009), above which the environmental agency warns about the possibility of damaging impacts on the ecosystem. It is necessary to consider that the fine-grained fraction content is 2%, which is considered low, and the total organic carbon content is 13%. This indicates that contamination by metals is associated with organic matter that has a high cation exchange capacity and, at this point, is high (Zn: Igeo class 4, CF 13; Cu: Igeo class 3, CF 8). The research data showed that this region's population had the worst micro-watershed's monthly income per capita (IBGE, 2011). In 2010, 65% of the high hill population had a monthly income of up to R\$510 (equivalent to 1 minimum monthly salary in 2010, US\$290) *per capita* and 27% received between R\$510 and R\$1,530 (1 MS and 3 MS in 2010, US\$290 to US\$870) *per capita* (IBGE, 2011).

The mid-elevation region (P2 and P3) had the highest population density in the microwatershed (12,610 pers.km<sup>-2</sup>). People had a better monthly income *per capita* than the aforementioned high hill residents. About 45% of the population received up to 1 minimum monthly salary, and 42% earn between 1 and 3 MS *per capita* in 2010 (IBGE, 2011). The results of the water analyses at P2 and P3 were better than P1; however, the water quality level (WQI) remained very poor. These results correspond to the Class 4 water quality limits (Brasil, 2005). As with the water at P1, water use at these points (P2 and P3) is limited for landscaping. Regarding the pollution of bottom sediments by metals, the results revealed low to moderate contamination by Pb at P3 (Igeo class 1, CF 2), and moderate to strong contamination by Cu and Zn (Igeo class 3, CF between 7 and 11) at both points. Thus, points P2 and P3 located in the middle portion of the watershed were also consistent with the class 3 soil quality limits (Brazil, 2009), as at P1. In this region, the bottom sediments' granulometric distribution revealed fine-grained fraction content of approximately 1% at both points (P2 and P3), while the TOC was 16% (P2) and 8% (P3).

Finally, the results of the samples' analysis from the point located in the lower region of the watershed (P4) followed the same pattern as the other points. Here, the population density of 8,005 pers.km<sup>-2</sup>, and they exhibited the highest microwatershed's monthly income per capita, where 28% of the population received up to 1 MS and 45% between 1 and 3 MS in 2010 (IBGE, 2011). The waters at the sample point in this region (P4) revealed the worst quality index (WQI) - very bad - in the two collection excursions, as at the other points. In terms of water quality, the results corresponded to CONAMA Class 4 (Brazil, 2005). The fine-grained fraction of the bottom sediment at P4 was half a percentage point (0.5%), while the TOC was 17%. Chemical analysis of metals showed that the stream bed, at P4, was polluted by Cu (moderate intensity, Igeo class 3; CF 9), as at the previous points. However, the intensity of pollution by Zn was increased (strong intensity, Igeo class 4; CF 13) similar to P1, at the headwater region - and by Pb (moderate intensity, Igeo class 2; CF 4.9), also found at P1 and P3 (low to moderate intensity, Igeo class 1; CF 2). As at the other points, the results of the analysis of metals in the bottom sediment categorizes P4 as Class 3 soil according to CONAMA guidelines (Brazil, 2009).

#### 10. CONCLUSION

The high organic load released by the local population into the stream is causing high levels of contamination, as demonstrated by the results of this investigation. The domestic sewage load is overwhelming the natural capacity of the stream to purify and renew itself. As a result, the water samples taken from the stream in both the 2012 and the 2018 samples exceeded the limits of the lowest quality water, Class 4. Furthermore, in addition to the domestic effluents, solid waste such as household waste, furniture, and construction debris is dumped along the banks and streambed along the entire watercourse, transforming this essential element of the landscape into a disease transmission pathway. Due to the quantity of solid waste present in the streambed and along the banks, the stream cannot even fulfill its function as a landscape feature, the only use allowed by its Class 4 designation.

Considering that the region has predominately single-family homes, occupied by a lowincome population, one would not expect very high levels of zinc and copper in this waterway. Such increases do not correspond to the regional lithology, as shown in studies by Oliveira et al. (2001) on the rocks of the region. On the one hand, these metals may be related to solid waste deposits along the entire channel and streambed. This residue may contain materials such as batteries, sources of Pb and Zn (Zncarbon, Zn-chloride, Zn-air and Pb-acid systems, Silva, 2010). According to the International Association of Lead (International Association of Lead, 2015), 80% of the Pb's world production was destined for the manufacture of lead-acid batteries that year. Galvanized materials and construction waste (roofing tiles, gutters, white pigment) (Sandstead, 2015) may contribute to the Zn concentration. Domestic sewage should be considered an essential source of Zn emission in urban waterways since zinc is used in fungicides, topical antibiotics, and lubricants (Ellingsen et al., 2015). The possibility that the increased Cu levels be related to corrosion of copper-containing waste materials such as metal alloys, electronic parts, wood preservatives and fungicides and pigments for paint should be considered. On the other hand, high levels of metals may be linked to past illegal dumping sites exploiting the social situation of the population that resides high up the hillside, where the springs are located (Guimarães, 2004).

The research reveals that the current solid and sanitary waste management carried out by the local population and managers in the region is causing concerning levels of contamination in the Arroio Moinho aquatic system and poses a danger to the public

health of the population that lives along its banks. Managers recognize the problem and the difficulty in planning measures to change the situation (ANA, 2019). However, this inaction merely promotes environmental and social degradation as well as deterioration of the health of the local population and all the residents of Porto Alegre, since the water quality of the streams of the Porto Alegre Ridge ends up impacting Lake Guaiba.

### 11. BIBLIOGRAPHICAL REFERENCES

ANA. National Water Agency Brazil. 2005. *Panorama of the Quality of Surface Water in Brazil.* Brasília: Superintendence of Water Resources Planning. Available at: <a href="https://www.ana.gov.br/textos-das-paginas-do-portal/publicacoes">https://www.ana.gov.br/textos-das-paginas-do-portal/publicacoes</a>>. Accessed on: 5 mar. 2019.

ANA. National Water Agency Brazil. 2012. *Panorama of the Quality of Surface Water in Brazil.* Brasília, Superintendence of Water Resources Planning. Available at: <a href="https://www.ana.gov.br/textos-das-paginas-do-portal/publicacoes">https://www.ana.gov.br/textos-das-paginas-do-portal/publicacoes</a>>. Accessed on: 20 mar. 2020.

ANA. National Water Agency Brazil. 2019. *Conjuncture of Water Resources in Brazil*. Brasília, Superintendence of Water Resources Planning. Available at: <a href="http://conjuntura.ana.gov.br/static/media/conjuntura-completo.bb39ac07.pdf">http://conjuntura.ana.gov.br/static/media/conjuntura-completo.bb39ac07.pdf</a>. Accessed on: 14 fev. 2020.

APHA, American Public Health Association. AWWA, American Water Works Association & WEF, The Water Environment Federation. 2017. *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. Washington, Pharmabooks, 23ed, 1796 p.

APHA, American Public Health Association. AWWA, American Water Works Association & WEF, The Water Environment Federation. 2012. Standard Methods for examination of Water and Wastewater. Washington: American Public Health Association, 22ed, 1496 p.

Berg, T. & Steinnes, E. 2005. Atmospheric Transport of Metals. *In:* Sigel, A.; Sigel, H. & Sigel, R.K.O. (Ed). *Biogeochemistry, availability, and transport of metal in the environment.* USA: Taylor & Francis Group, v. 44, p. 2-18.

Brazil. 2005. Conama, National Environment Council. Resolution No. 357 – Provides for the classification of bodies of water and environmental guidelines for their classification, as well as establishing the conditions and standards for the discharge of effluents, and other measures. Brasília, Diário Oficial nº 53, 18 mar. 2005, p. 58-63.

Brazil. 2009. Conama, National Environment Council. Resolution No. 420 – Provides for criteria and guiding values for soil quality regarding the presence of chemical substances and establishes guidelines for the environmental management of areas contaminated by these substances as a result of anthropic activities. Brasília, Official Gazette No. 249, 30 Dec., p. 81-84.

Brazil. 2012. Law No. 12,651 of May 25 – Provides for the protection of native vegetation; changes Laws 6,938, of August 31, 1981, 9,393, of December 19, 1996, and 11,428, of December 22, 2006; repeals Laws 4,771, of September 15, 1965, and 7,754, of April 14, 1989,

and Provisional Measure No. 2,166-67, of August 24, 2001; and makes other arrangements. Brasília, Official Gazette of the Federative Republic of Brazil.

Brazil. 1997. Law No. 9.433 – Institutes the National Water Resources Policy, creates the National Water Resources Management System, regulates item XIX of art. 21 of the Federal Constitution, and amends art. 1 of Law No. 8,001, of March 13, 1990, which amended Law No. 7,990, of December 28, 1989. Brazília, Official Gazette of the Federative Republic of Brazil.

Brazil. 2019. National Sanitation Information System: Diagnosis of Water and Sewage Services. Brasília, Ministry of Regional Development/National Sanitation Secretariat, 226 p. Available at: <a href="http://www.snis.gov.br/downloads/diagnosticos/ae/2018/Diagnostico\_AE2018.pdf">http://www.snis.gov.br/downloads/diagnosticos/ae/2018/Diagnostico\_AE2018.pdf</a>>. Accessed on: 06 jan. 2020.

Brown, R.M., Mcclelland, N.J., Deininger, R.A. & Tozer, R.G. 1970. A Water Quality Index Do We Dare? *Water & Sewage Works October,* v. 117, (10): 339-343.

Cecílio, R.A. & Reis, E.F. 2006. *Booklet Didactic: watershed management.* Federal University of Espírito Santo, Center of Agricultural Sciences, Department of Rural Engineering, 10 p.

COMMITTEES. Committee for Presevation, Management and Research of the Rio dos Sinos Basin. 1990. *Using a water quality index in the Sinos River.* Porto Alegre, Committees, 60 p.

Duarte, R.J.P. 2002. *Geoenvironmental Assessment of the Arroio Moinho Sub-basin.* Municipality of Porto Alegre, RS. Porto Alegre, 51 p. Monograph Graduation, Geology, Institute of Geosciences, Federal University of Rio Grande do Sul.

EPA. Environmental Protection Agency. 1996. *Method 3050B: Acid Digestion of Sediments, Sludges, and Soils, Revision 2.* Washington, DC. Available at: < https://www.epa.gov/hwsw846/sw-846-test-method-3050b-acid-digestion-sediments-sludges-and-soils >. Accessed on: 19 mar. 2019.

Faustino, J. 1996. Planificación y gestión dede cuencas. Turrialba, Catie, 90 p.

Förstner, U. & Wittmann, G.T.W.1989. *Metal pollution in aquatic environment.* Berlin, Springer-Verlag. 508 p.

Gomes, G.F. 2013. Socio-environmental conflicts and the right to water. São Paulo, Outros Expressões, 207 p.

Guerra, T. 2000. Study of river hydrogeochemical contamination and its insertion in the environmental economic assessment of coal mining in the Baixo Jacuí region, Rio Grande do Sul, Brazil. Rio de Janeiro, 262 p. Thesis (PhD in Geosciences), Institute of Geosciences, Universidade Federal Fluminense.

Hasenack, H., Weber, E. & Marcuzzo, S. 2008. *Porto Alegre Environmental Diagnosis: Geology, Soils, Drainage, Vegetation and Occupation.* Porto Alegre, Municipal Secretariat for the Environment, 84 p.

IBGE. Brazilian Institute Of Geography And Statistics. 2011. *Demographic Census 2010 information base.* Rio de Janeiro, Center for Documentation and Dissemination of Information/IBGE.

INMET. National Institute of Meteorology. Ministry of Agriculture, Livestock and Supply. 2020. Climatic data of Porto Alegre. Available at: <a href="http://www.inmet.gov.br/portal/index.php?r=bdmep/bdmep">http://www.inmet.gov.br/portal/index.php?r=bdmep/bdmep</a>>. Accessed on: 7 jan. 2020.

Knoll, M., Lübken, U. & Schott, D. 2017. *Rivers lost, rivers regained.* Pittsburg, University of Pittsburg Press, 368 p.

Libânio, M. 2016. Fundamentals of water quality and treatment. Campinas, Editora Átomo, 4ed, 640 p.

LIVI, F.P. 2006. Elements of Climate: the contrast of cold and hot times. *In:* Menegat, R., Porto, M.L., Carraro, C.C. & Fernandes, L.A.D. (Coord.). *Environmental Atlas of Porto Alegre*. Porto Alegre, Editora da Universidade, 2ed, p. 73-78.

Massard-Guilbaud, G. 2017. The city whose rivers disappeared: Nantes 1850-1950. *In:* Knoll, M., Lübken, U. & Schott, D. (Ed.). *Rivers lost, rivers regained.* Pittsburg, University of Pittsburg Press, p. 85-106.

Mauch, C. & Zeller, T. 2008. Rivers in History and Historiograpy. *In:* Mauch, C. & Zeller, T. (Ed.). *Perspectives on waterways in Europe and North America - History of urban environment.* Pittsburg, University of Pittsburg, p. 1-10.

Menegat, R. & Kirchheim, R.E. 2006a. Map of the hydrographic sub-basins. *In:* Menegat, R., Porto, M.L., Carraro, C.C. & Fernandes, L.A.D. (Coord.). *Environmental Atlas of Porto Alegre*. Porto Alegre, University Publisher, p. 37-38.

Menegat, R., Koester, E., Kraemer, G., Fernandes, L.A.D., Sherer, C.S. & Bachi, F. Porto Alegre before man. 2006. *In:* Menegat, R., Porto, M.L., Carraro, C.C. & Fernandes, L.A.D. (Coord.). *Environmental Atlas of Porto Alegre*. Porto Alegre, University Publisher, p. 21-24.

Müller, V.G. 1979. Schadstoffe in Sedimenten - Sedimenteals Schadstoffe. *Mitteilungen der Österreichischen Geologischen Gesellschaft:* 107-126.

Oliveira, L.D., Koester, E. & Soliani J.R., E. 2001. Geochemistry of post-occurring granitic rocks in the region of Porto Alegre and Viamão, RS. *Geochimica Brasiliensis*, 15 (1/2): 65-92.

UN. United Nations. 2019a. *World Urbanization Prospects: The 2018 - Revision.* Department of Economic and Social Affairs, Population Division, Available at: <a href="https://population.un.org/wup/Publications/Files/WUP2018-Report.pdf">https://population.un.org/wup/Publications/Files/WUP2018-Report.pdf</a>>. Accessed on: 21 jan. 2020.

UN. United Nations. 2019b. How certain are the United Nations global population projections? Department of Economic and Social Affairs, Population Division. Available at: <a href="https://www.un.org/en/development/desa/population/publications/pdf/popfacts/PopFacts\_20">https://www.un.org/en/development/desa/population/publications/pdf/popfacts/PopFacts\_20</a> 19-6.pdf>. Accessed on: 22 jan. 2020.

Perini, K. & Sabbion, P. 2017. *Urban Sustainability and River Restoration: green and blue infrastructure.* United Kington, John Wiley & Sons, 288 p.

PRB. Population Reference Bureau. 2019. *World Population Data Sheet.* Available at: <a href="https://www.prb.org/worldpopdata/">https://www.prb.org/worldpopdata/</a>. Accessed on: 24 jan. 2020.

FEPAM. State Foundation of Environmental Protection Henrique Luís Roessler. 2020. *Water Quality Index*. Available at: http://www.fepam.rs.gov.br/qualidade/iqagua.asp. Accessed on: 5 jan. 2020.

FEPAM. State Environmental Protection Foundation Henrique Luís Roessler. 2001. *Diagnosis of Industrial Water Pollution in the Guaíba Hydrographic Region*. Available at: <a href="http://www.fepam.rs.gov.br/biblioteca/diagrguaiba.asp">http://www.fepam.rs.gov.br/biblioteca/diagrguaiba.asp</a>>. Accessed on: 3 nov. 2020.

FEPAM. Henrique Luís Roessler State Environmental Protection Foundation. 2014. *Ordinance* 85–77 Provides for the establishment of Quality Reference Values (VRQ) of soils for 09 (nine) chemical elements naturally present in the different geomorphological / geological provinces of the State of Rio Grande do Sul. Available at: < http://www.fepam.rs.gov.br/legislacao/arq/Portaria085-2014.pdf >. Accessed on: 20 abr. 2019.

Rodrigues, B.B. 2015. A Difficult Management of Urban Streams: are the streams in Porto Alegre dead? The case of the Arroio Moinho Stream. Porto Alegre, 81 p. Monograph (Graduation in Geology), Institute of Geosciences, Federal University of Rio Grande do Sul.

Guimarães, L.S. 2004. *Integrated study of environmental and geo-geotechnical risks of the urban system of Morro da Cruz, Porto Alegre, RS.* Porto Alegre, 131 p. Monograph (Graduation in Geology), Institute of Geosciences, Federal University of Rio Grande do Sul.

Silva, A.P.M. 2010. *Impacts to human health and the environment caused by improper disposal of used batteries*. Monograph (Improvement/Specialization in Forensic Biosciences), Pontifical Catholic University of Goiás.

SMOL, J.P. 2008. *Pollution of lakes and rivers: a paleoenvironmental perspective.* United States of America, Editora Blackwell Publishing, 2ed, 390 p.

Strahler, A.N. 1967. Introduction to physical geography. New York, John Wiley, 455 p.

Suguio, K. 1973. Determination of the Properties of Sedimentary Rocks in the Laboratory. *In:* Suguio, K. *Introduction to Sedimentology.* São Paulo, Edgard Blucher, p. 26-49.

Tundisi, J.G. & Tundisi, T.M. 2011. Water Resources in the 21st Century. São Paulo, Oficina dos Textos, 327p.

Wohl, E. 2017. Sustaining River Ecosystems and Water Resources. Colorado, Springer, 160 p.

### **ANEXO I**

# Título da Dissertação/Tese:

# "CONTAMINAÇÃO DE MICROBACIAS URBANAS: O CASO DO ARROIO MOINHO, PORTO ALEGRE, RS, BRASIL"

Área de Concentração: Geoquímica

Autora: Bruna Bonfim Rodrigues

Orientadora: Profa. Dra. Ana Maria Pimentel Mizusaki

Examinador: Prof. Dr. Diogo Rodrigues Andrade da Silva

Data: 30/06/2020

Conceito: A (EXCELENTE)

### PARECER:

Em primeiro lugar gostaria de agradecer o convite para compor essa banca de mestrado.

O trabalho tem como foco a análise do grau de contaminação da água e do sedimento de fundo da microbacia do arroio Moinho, em Porto Alegre, provocados por ação antrópica e/ou natural.

De forma geral, o trabalho em questão apresenta uma temática interessante de comparação temporal nos níveis de contaminação de diversos elementos químicos em água e solo.

Além disso, apresenta uma bibliografia rica e pertinente ao tema, trazendo informações importantes para compreensão dos possíveis impactos na população que reside ao longo do curso d'água, bem como o indicativos das pricipais fontes contaminantes.

Apesar de considerar que o texto integrador poderia ter sido um pouco mais detalhado, o artigo, parte principal do trabalho, está muito bem redigido e apresentação análises e intepretações bastante relevantes, indicando que a ação antrópica, com despecho de águas servidas e descarte de lixo ao longo das margens do Arroio tem grande impacto na contaminação de água e solo. Dito isto, é preciso enfatizar a potencialidade da pesquisa da Bruna e, diante da relevância tematica e de sua abordagem, recomendo a continuidade dos estudos, ampliando as pesquisas para a identificação dos possíveis danos à saúde humana, animal e/ou vegetal possam estar atingindo a região.

ASSINATURA. Jugo Hochiques Jugo Data. 30/06/2020
--

Ciente do Orientador:

Ciente do Aluno:

### **ANEXO I**

# Título da Dissertação/Tese:

# "CONTAMINAÇÃO DE MICROBACIAS URBANAS: O CASO DO ARROIO MOINHO, PORTO ALEGRE, RS, BRASIL"

Área de Concentração: Geoquímica

Autora: Bruna Bonfim Rodrigues

Orientadora: Profa. Dra. Ana Maria Pimentel Mizusaki.

Examinador: Prof. Dr. Nelson Amoretti Lisboa

Data: 21/06/2020

Conceito: EXCELENTE

### PARECER:

Trabalho bem concebido com aplicação de metodologia adequada, onde a autora demonstra dominar a temática abordada. Do ponto de vista formal o texto integrador e o artigo são bem organizados, a linguagem empregada é coorreta, as tabelas e figuras são auto explicativas.

Para desdobramentos em futuros trabalhos sugiro:

- 1. Revisar o conceito de Região Geomorfológica,, Manual Técnico de Geomorfologia (IBGE 2009), pg 29 Regiões geomorfológicas são o segundo nível hierárquico da classificação do relevo....Sua distribuição espacial e localização geográfica são exemplificadas: Região Geomorfológica do Planalto da Borborema, do Planalto das Araucárias. Tal denominação geomorfológica hierárquica não se coaduna com uma microbacia hidrográfica de alguns km2.
- 2. Definir com clareza poluição e contaminação, conceitos chave do trabalho, o último aparece no título.. Por exemplo, na páguina 14 do texto contaminação exclusivamente orgânica ou poluição por metais, em meu entender é o inverso. de acordo com os conceitos consagrados na bibliografia, sobre Geologia Ambiental.

Assinatura: Data:

Ciente do Orientador:

Ciente do Aluno:

### **ANEXO I**

# Título da Dissertação/Tese:

# "CONTAMINAÇÃO DE MICROBACIAS URBANAS: O CASO DO ARROIO MOINHO, PORTO ALEGRE, RS, BRASIL"

Área de Concentração: Geoquímica

Autora: Bruna Bonfim Rodrigues

Orientadora: Profa. Dra. Ana Maria Pimentel Mizusaki.

Examinadora: Profa. Dra. Teresinha Guerra

Data: 29/06/2020

Conceito: A

### PARECER:

### Agradecimento

Me sinto muito honrada pelo convite e agradeço por participar da banca de dissertação de mestrado da Bruna. É gratificante ver a evolução do trabalho de conclusão do curso e este trabalho de pesquisa foi realizado no âmbito da bacia hidrográfica do Lago Guaíba. O arroio Moinho faz parte da bacia do arroio Dilúvio, o qual compõe as 27 sub-bacias que contribuem com aporte de 0,47% de água para o Lago Guaíba. Este parecer será abordado em dois itens: 1. Análise do trabalho apresentado pela Bruna e 2. Análise do artigo.

### 1. Análise do Trabalho apresentado pela Bruna

De uma forma geral a dissertação está bem organizado e com ótimas ilustrações. Quanto ao resumo geral, sugiro modificações. Inicia diretamente com o objetivo em ter uma frase inicial sobre o arroio Moinho ou sobre bacias hidrográficas urbanas. Organizar melhor a metodologia, a qual mostra uma série de diagnósticos e os itens listados. Do meu ponto de vista a metodologia tem que ter clareza e ser objetiva no resumo. Está excessivamente cheio de informações e muitos dados entre parênteses, que ofuscam o real objetivo do trabalho realizado, bem como os resultados obtidos.

A apresentação da lista de figuras não está em conformidade com o texto. A introdução está bem escrita, a importância do conceito de Microbacia e a apresentação de rede hidrográfica, bem como a caracterização geológica da área de estudo. Os objetivos são consistentes e bem elaborados. Foram bem ambiciosos para obter tantas informações, envolvendo diversas metodologias e diferentes técnicas de obtenção de dados.

O estado da arte, em geral está bem escrito. Poderia ter incluído também um ou dois parágrafos sobre dados socioeconômicos, porque na metodologia aparece o ítem denominado de "rendimento mensal per capita e densidade populacional da microbacia". Na página 18 é utilizada a palavra "lixo". O correto é substituir por resíduos, tendo em vista que na legislação e política nacional de resíduos não consta a palavra lixo. O item 1.1.1 que aborda os elementos alumínio e arsênio não tem os mesmos dados que tem nos outros itens como cádmio, cobre, chumbo,

cromo, níquel e, zinco. No primeiro parágrafo do item análise química, física e biológica da água são descritos os parâmetros e logo abaixo são especificados cada um deles. Sugiro colocar na ordem de apresentação do parágrafo, iniciando com oxigênio dissolvido, etc. Quanto ao índice de qualidade da água, existe repetição dos dados nesta descrição e no item material e métodos. Sugiro deixar no item material e métodos. Para trabalhos futuros é importante discutir sobre o esgoto de Porto Alegre. O ideal seria ter uma tabela com a composição química dos esgotos.

Todos os itens do material e métodos são bem detalhados. A descrição metodológica em 11 páginas mostra a ousadia proposta nos objetivos. Muito bom ver que usou dados dos setores censitários e a distribuição de renda nos diferentes espaços da microbacia hidrográfica. As tabelas/quadro têm legendas muito grandes e dentro das tabelas tem espaços suficientes para escrever por completo muitos dos dados. Ou usa só tabela ou só quadro. É importante incluir as técnicas de análise para os parâmetros analisados. Na tabela 3 sugiro incluir mais uma coluna no final com a técnica de análise e a referência. Por exemplo, no quadro 1 na coluna referência do método analítico deve incluir Digestão Ácida (EPA 3050B, 1996) para os metais e para o carbono orgânico apresenta a técnica de análise Gravimétrico, mas não tem a referência. Na tabela 4 incluir o símbolo ≤ antes do número 500 para os sólidos dissolvidos.

Quanto ao IQA é importante saber que o IQA foi criado para falar com o público em geral e por isso os intervalos correspondem de 0 a 100 (como se fosse uma nota de um aluno em sala de aula). É impossível falar com a população em geral sobre cada parâmetro para explicar a qualidade da água. É muito válido para as áreas urbanas e cursos d'água poluídos ou contaminados. Quanto aos dados dos parâmetros, a unidade e o peso (wi), sugiro fazer uma tabela porque é mais fácil de visualizar.

Quero parabenizar pela pesquisa consistente com o uso de referenciais importantes e atualizados. O único dado que não foi apresentado: a Bacia do Lago Guaíba tem Plano de Bacia aprovado pelo Comitê de Gerenciamento da Bacia Hidrográfica do Lago Guaíba desde 2017, com proposta de enquadramento das águas e plano de redução da poluição. A implementação da mitigação da poluição depende de políticas públicas municipais e estadual.

Ao finalizar, senti falta de considerações finais, mesmo que seja um parágrafo, respondendo o objetivo geral.

## 2. Análise do Artigo

O esforço na execução deste mestrado é demonstrado na apresentação dos resultados. Estão bem organizados, mas são muitos dados para um artigo apenas. A metodologia é significativa, mas tem mais páginas do que os resultados, ou seja, sobrou pouco espaço para a discussão. Isto se mostra na conclusão que contém muita discussão e com muitas referências bibliográficas. Os resultados demonstram que os objetivos foram alcançados. Na minha opinião, esta dissertação tem dados para, no mínimo dois artigos. O problema local é a entrada de esgoto associado a grande quantidade de resíduos nas margens e leito da Microbacia. O que faltou neste artigo é uma discussão sobre o esgoto de porto alegre e a composição química do esgoto na discussão da qualidade da água. Dois ou até três parágrafos pequenos na conclusão seriam suficientes.

Assinatura:	Data:

Ciente do Orientador:	
Ciente do Aluno:	