



1

ÁGUA

Remoção de microrganismos emergentes e microcontaminantes orgânicos no tratamento de água para consumo humano

Coordenador Valter Lúcio de Pádua

Rede Cooperativa de Pesquisas

“Desenvolvimento e otimização de tecnologias de tratamento de águas para abastecimento público, que estejam poluídas com microrganismos, toxinas e microcontaminantes”

Instituições Participantes

EPUSP, FEIS/UNESP, UFES, UFMG, UFSC, UFV, UNAERP,
UNB, IPH/UFRGS



Apresentação

Esta publicação é um dos produtos da Rede de Pesquisas sobre o tema “Desenvolvimento e otimização de tecnologias de tratamento de águas para abastecimento público, que estejam poluídas com microrganismos, toxinas e microcontaminantes” do Programa de Pesquisas em Saneamento Básico – PROSAB - Edital 05, coordenada pelo Prof. Valter Lúcio de Paula do Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental da Escola de Engenharia da Universidade Federal de Minas Gerais.

O PROSAB visa ao desenvolvimento e aperfeiçoamento de tecnologias nas áreas de águas de abastecimento, águas residuárias (esgoto), resíduos sólidos (lixo e biossólidos), manejo de águas pluviais urbanas, uso racional de água e energia, que sejam de fácil aplicabilidade, baixo custo de implantação, operação e manutenção, bem como visem à recuperação ambiental dos corpos d'água e à melhoria das condições de vida da população, especialmente as menos favorecidas e que mais necessitam de ações nessas áreas.

Até o final de 2008 foram lançados cinco editais do PROSAB, financiados pela FINEP, pelo CNPq e pela CAIXA, contando com diferentes fontes de recursos, como BID, Tesouro Nacional, Fundo Nacional de Recursos Hídricos (CT-HIDRO) e recursos próprios da Caixa. A gestão financeira compartilhada do PROSAB viabiliza a atuação integrada e eficiente de seus órgãos financiadores que analisam as solicitações de financiamento em conjunto e tornam disponíveis recursos simultaneamente para as diferentes ações do programa (pesquisas, bolsas e divulgação), evitando a sobreposição de verbas e tornando mais eficiente a aplicação dos recursos de cada agência.

Tecnicamente, o PROSAB é gerido por um grupo coordenador interinstitucional, constituído por representantes da FINEP, do CNPq, da CAIXA, das universidades, da associação de classe e das companhias de saneamento. Suas principais funções são: definir os temas prioritários a cada edital;

analisar as propostas, emitindo parecer para orientar a decisão da FINEP e do CNPq; indicar consultores ad hoc para avaliação dos projetos; e acompanhar e avaliar permanentemente o programa.

O Programa funciona no formato de redes cooperativas de pesquisa formadas a partir de temas prioritários lançados a cada Chamada Pública. As redes integram os pesquisadores das diversas instituições, homogeneizam a informação entre seus integrantes e possibilitam a capacitação permanente de instituições emergentes. No âmbito de cada rede, os projetos das diversas instituições tem interfaces e enquadram-se em uma proposta global de estudos, garantindo a geração de resultados de pesquisa efetivos e prontamente aplicáveis no cenário nacional. A atuação em rede permite, ainda, a padronização de metodologias de análises, a constante difusão e circulação de informações entre as instituições, o estímulo ao desenvolvimento de parcerias e a maximização dos resultados.

As redes de pesquisas são acompanhadas e permanentemente avaliadas por consultores, pelas agências financiadoras e pelo Grupo Coordenador, através de reuniões periódicas, visitas técnicas e o Seminário de Avaliação Final.

Os resultados obtidos pelo PROSAB estão disponíveis através de manuais, livros, artigos publicados em revistas especializadas e trabalhos apresentados em encontros técnicos, teses de doutorado e dissertações de mestrado publicadas. Além disso, várias unidades de saneamento foram construídas nestes últimos anos por todo o país e, em maior ou menor grau, utilizaram informações geradas pelos projetos de pesquisa do PROSAB.

A divulgação do PROSAB tem sido feita através de artigos em revistas da área, da participação em mesas-redondas, de trabalhos selecionados para apresentação em eventos, bem como pela publicação de porta-fólios e folders e a elaboração de maquetes eletrônicas contendo informações sobre os projetos de cada edital. Todo esse material está disponível para consulta e cópia no portal do Programa (www.finep.gov.br/prosab/index.html).

Grupo Coordenador do PROSAB:

período do Edital 5

Jurandyr Povinelli EESC

Cícero O. de Andrade Neto UFRN

Deíza Lara Pinto CNPq

Marcos Helano Montenegro MCidades

Sandra Helena Bondarovsky CAIXA

Jeanine Claper CAIXA

Luis Carlos Cassis CAIXA

Anna Virgínia Machado ABES

Ana Maria Barbosa Silva FINEP

Célia Maria Poppe de Figueiredo FINEP

O edital 5 do PROSAB foi financiado pela FINEP, CNPq e CAIXA com as seguintes fontes de recursos: Fundo Setorial de Recursos Hídricos e Recursos Ordinários do Tesouro Nacional do Fundo Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico e Caixa Econômica Federal.

Copyright © 2009 ABES RJ

1ª Edição tiragem: 1000 exemplares

Coordenador

Valter Lúcio de Pádua

Revisão

Zeppelini Editorial

Impressão

J. Sholna

Remoção de microorganismos emergentes e microcontaminantes orgânicos no tratamento de água para consumo humano/Valter Lúcio de Pádua (coordenador). Rio de Janeiro: ABES, 2009

392p.: il

Projeto PROSAB

ISBN: 978-85-7022-165-0

1. Tratamento de água 2. Cianobactérias 3. Protozoários 4. Microcontaminantes orgânicos I. Pádua, Valter Lúcio de

Remoção de microrganismos emergentes e microcontaminantes orgânicos no tratamento de água para consumo humano

Valter Lúcio de Pádua

coordenador

Editora ABES



Belo Horizonte, MG 2009

Coordenadores de Projeto

Antônio Domingues Benetti IPH/UFRGS

Cristina Filômena Pereira Rosa Paschoalato UNAERP

Cristina Célia Silveira Brandão UNB

Edson Pereira Tangerino FEIS/UNESP

Edumar Ramos Cabral Coelho UFES

José Carlos Mierzwa EPUSP

Mauricio Luiz Sens UFSC

Rafael Kopschitz Xavier Bastos UFV

Valter Lúcio de Pádua UFMG

Consultores

Beatriz Susana Ovruski de Ceballos UEPB

Luiz Antônio Daniel EESC/USP

Autores

Ângela Di Bernardo Dantas
Antônio Domingues Benetti
Beatriz Susana Ovruski de Ceballos
Cristina Célia Silveira Brandão
Cristina Filomêna Pereira Rosa Paschoalato
Daniel Adolpho Cerqueira
Denise Conceição de Gois Santos Michelan
Edson Pereira Tangerino
Edumar Ramos Cabral Coelho
Jair Casagrande
José Carlos Mierzwa
Luciana Rodrigues Valadares Veras
Luiz Antonio Daniel
Luiz Di Bernardo
Luiz Fernando Cybis
Maristela Silva Martinez
Maurício Luiz Sens
Paula Dias Bevilacqua
Rafael Kopschitz Xavier Bastos
Ramon Lucas Dalsasso
Renata Iza Mondardo
Sandra Maria Feliciano de Oliveira e Azevedo
Sérgio Francisco de Aquino
Sérgio João de Luca
Valter Lúcio de Pádua (Coordenador da Rede)

Equipes dos projetos de pesquisa

UFMG/UFOP

Coordenador
Valter Lúcio de Pádua

Equipe
Eduardo von Sperling

Léo Heller

Marcelo Libânio

Sérgio Francisco de Aquino

Robson José Cássia Franco Afonso

Álvaro Cândido Santos

Álison Bragança Silva

Ana Maria M. Batista

Cláudia Geralda de Souza Maia

Cristiane da Silva Melo

Danusa Campos Teixeira

Davi Silva Moreira

Daniel Adolpho Cerqueira

Eliane Prado C. C. Santos

Erick de Castro Bernardes Barbosa

Fabiana de Cerqueira Martins

Fábio José Bianchetti

Jacson Lauffe

Larissa Vilaça

Leonardo Augusto dos Santos

Lucinda Oliveira da Silva

Luiza Clemente Cardoso

EP/USP

Coordenador
José Carlos Mierzwa

Equipe
Luciana Rodrigues Valadares Veras

Maurício Costa Cabral da Silva

Karine Raquel Landenberger

Gabriele Malta Corrêa

Raphael Rodrigues

Davi Costa Marques

Daniel Cursino da Cruz

UFES

Coordenadora
Edumar Ramos Cabral Coelho

Equipe
Jair Casagrande

Sabrina Firme Rosalém

Márcia Cristina Martins Cardoso

Marcus Covre

Lorena Frasson Loureiro
Deivyson Roris
Fernando Toscano Furlan
Cristal Coser
Lucas Tiago Rodrigues

UFRGS

Coordenador
Antônio Domingues Benetti

Equipe
Luiz Fernando Cybis
Sérgio João de Luca
Amanda M. D. Lourenço de Lima
Daiane Marques Lino
Eduardo Ribas Nowaczyk
Josemar Luiz Stefens
Michely Zat
Paola Barbosa Sirone
Simone Soares Oliveira
Viviane Berwanger Juliano

UFSC

Coordenador
Maurício Luis Sens
Equipe
Ramon Lucas Dalsasso
Roselane Laudares Silva
Renata Iza Mondardo
Denise C. de Gois Santos Michelin
Fernanda Souza Lenzi
Alex Vieira Benedet
Marcus Bruno Domingues Soares

Cecília Barberena de Vinatea
Bianca Coelho Machado
Jefferson Rosano de Alencar

UFV

Coordenador
Rafael Kopschitz Xavier Bastos

Equipe
Paula Dias Bevilacqua
Ann Honor Mounteer
Rosane Maria de Aguiar Euclides
Anderson de Assis Morais
Adriana B. Sales de Magalhães
Rosane Cristina de Andrade
Gustavo José Rodrigues Lopes
Adieliton Galvão de Freitas
Luís Eduardo do Nascimento
Demétrius Brito Viana
Emanoela Guimarães de Castro
Flávia Aziz dos Santos
João Francisco de Paula Pimenta
Higor Suzuki Lima
Allana Abreu Cavalcanti
Renan Paulo Rocha
Alberto Abrantes Esteves Ferreira
Raissa Vitareli Assunção Dias
Luiza Silva Betim
Renata Teixeira de Almeida Minhoni
Paulo Ricardo Correa Caixeta

UNAERP

Coordenadora
Cristina F. Pereira Rosa Paschoalato

Equipe
Luiz Di Bernardo
Ângela Di Bernardo Dantas

Maristela Silva Martinez

Ana Vera de Toledo Piza

Idivaldo Divino Alves Rosa

Renata Rueda Ballejo

Ricardo de Jesus
Ribeiro Faleiros

Aline Villera Silveira

Dauany Tupinambá de Moraes

Renan de Almeida Guerra

Thais de Souza Melo

Danilo Barato de Moraes

Jacob Fernando Ferreira

Rodrigo Latanze

Paulo Voltan

Marcio Resende Trimailovas

UnB/UFRJ

Coordenadora
Cristina Célia Silveira Brandão

Equipe
Sandra Maria de F. de O. e Azevedo

Valéria Magalhães

Ana Cláudia Pimentel de Oliveira

Carolina Arantes

Yovanka Peres

Eliane Lopes Borges

M. Elisangela Venâncio dos Santos

Helena Buys

João Victor da Cruz P. Araújo

Marcus Suassuna

M. Augusta Roberto Braga Monteiro

Amanda Ermel

Jaqueline Francischetti

Raquel Taira

Rafael Amâncio

Rosely Tango Rios

UNESP

Coordenador
Edson Pereira Tangerino

Equipe
Tsunao Matsumoto

Marcelo Botini Tavares

Carlos Henrique Rossi

Priscila Araripe

Andressa Rodrigues Fuzaro

Juliana Alencar da Silva Pereira

Josiela Zanini

Renato Alex Boian Komo

Michel Viana

Gustavo H. Araújo dos Santos

Shaine Antoniassi Del Rio

Fernando Yogi Bolsista

Sumário

- 1 Tratamento de Água para Consumo Humano: Panorama Mundial e Ações do Prosab – Edital 5, Tema 1**
 - 1.1 Histórico do tratamento de água
 - 1.2 Evolução tecnológica do tratamento de água para consumo humano
 - 1.3 Normas e critérios de qualidade da água para consumo humano
 - 1.4 Ações do Prosab
Referências bibliográficas
- 2 Contaminantes Orgânicos Presentes em Microquantidades em Mananciais de Água para Abastecimento Público**
 - 2.1 Introdução
 - 2.2 Panorama sobre substâncias químicas disponíveis e sua presença em mananciais de água
 - 2.3 Riscos associados aos contaminantes orgânicos potencialmente presentes em mananciais de água para abastecimento
 - 2.4 Principais grupos de desreguladores endócrinos
 - 2.5 Presença de contaminantes orgânicos em mananciais de água para abastecimento
 - 2.6 Remoção no tratamento de água
 - 2.7 Controle da qualidade da água para consumo humano
 - 2.8 Tendências para o futuro
Referências bibliográficas
- 3 Microrganismos Emergentes: Protozoários e Cianobactérias**
 - 3.1 Protozoários patogênicos associados ao abastecimento de água para consumo humano
 - 3.2 *Giardia* sp. e *cryptosporidium* spp. – importância associada ao abastecimento de água para consumo humano

- 3.3 Cianobactérias
- 3.4 Considerações finais
Referências bibliográficas
Bibliografia citada em *apud*

4 Tratamento de Água e Remoção de Protozoários

- 4.1 Introdução
- 4.2 Remoção de (oo)cistos de *giardia* e de *cryptosporidium* por meio do tratamento da água.
- 4.3 Parâmetros indicadores da remoção de cistos de *giardia* e de oocistos de *cryptosporidium*.
- 4.4 Abordagem da qualidade parasitológica da água em normas e critérios de qualidade da água para consumo humano.
- 4.5 Experiência do Prosab, Edital 5 Tema 1.
- 4.6 Considerações finais
Referências bibliográficas

5 Tratamento de Água e Remoção de Cianobactérias e Cianotoxinas

- 5.1 Remoção de cianobactérias e cianotoxinas por meio das técnicas mais usuais de tratamento de água
- 5.2 Experiência do Prosab, Edital 5 – Tema 1
Referências bibliográficas

6 Remoção e Transformação de Agrotóxicos

- 6.1 Introdução
- 6.2 Poluição das águas por agrotóxicos
- 6.3 Riscos sanitários e impactos nos sistemas de tratamento de água
- 6.4 Normas de qualidade de água e potabilidade
- 6.5 Tecnologias de remoção e transformação dos agrotóxicos
- 6.6 Contribuição do Prosab aos estudos de remoção de agrotóxicos
Referências bibliográficas
Referências bibliográficas citadas em *apud*

7 Desreguladores Endócrinos

- 7.1 Introdução
- 7.2 Os desreguladores endócrinos e a legislação brasileira
- 7.3 Desreguladores endócrinos de interesse para o tratamento de água de abastecimento
- 7.4 Áreas potencialmente críticas no Brasil

- 7.5 Contribuição do Prosab no estudo da identificação e remoção
- 7.6 Conclusões
- Referências bibliográficas

8 Remoção de Gosto e Odor em Processos de Tratamento de Água

- 8.1 Introdução
- 8.2 Origem e tipos de gosto e odor
- 8.3 Efeitos na saúde
- 8.4 Padrões de potabilidade
- 8.5 Controle na fonte através da proteção de mananciais
- 8.6 Remoção de gosto e odor em processos de tratamento de água
- 8.7 Procedimentos em situações de crise
- 8.8 Contribuição do Prosab em estudos de remoção de gosto e odor no tratamento de água
- Referências bibliográficas

9 Análise de Risco Aplicada ao Abastecimento de Água para Consumo Humano

- 9.1 Aspectos introdutórios e contextualização do problema
- 9.2 Aspectos conceituais aplicados ao abastecimento de água para consumo humano
- 9.3 Avaliação quantitativa de risco
- 9.4 Considerações sobre os resultados do Prosab edital 5, tema 1 e a norma brasileira de qualidade da água para consumo humano sob a perspectiva da avaliação de risco
- Referências bibliográficas

APÊNDICE Metodologias Utilizadas na Quantificação de Microcontaminantes por Cromatografia

- 1 Método para determinação de 2,4 D e seu metabólito 2,4 DCP; glifosato e seu metabólito AMPA
- 2 Método para determinação de carbofurano
- 3 Método para determinação de compostos orgânicos halogenados
- 4 Método para determinação de diuron e hexazinona
- 5 Método para determinação de estradiol, etinilestradiol e nonilfenol
- 6 Método para determinação de 2-metilisoborneol e geosmina

1 Tratamento de Água para Consumo Humano: Panorama Mundial e Ações do Prosab

*Beatriz Suzana Ovruski de Ceballos, Luiz Antonio Daniel,
Rafael Kopschitz Xavier Bastos*

1.1 Histórico do tratamento de água

Os assentamentos humanos surgiram com o fim do nomadismo, iniciados pela capacidade em produzir alimentos e não apenas coletá-los. Naquele tempo, era considerada apenas a quantidade de água para suprir a dessedentação, a agricultura incipiente, a higiene e, posteriormente, a diluição de dejetos. A necessidade de satisfazer essa demanda foi a determinante da fixação das comunidades humanas em locais próximos aos rios ou lagos.

Durante séculos, a qualidade da água não foi considerada fator restritivo, embora os aspectos estéticos (aparência, sabor, odor) possam ter influenciado na escolha da fonte. Historicamente, água pura era aquela limpa, clara, de bom sabor e sem odor. As pessoas ainda não relacionavam a água impura às doenças e não dispunham de tecnologia necessária para reconhecer que a estética agradável não garantiria a ausência de microrganismos danosos à saúde.

Nesses primórdios da civilização, os efeitos da captação de água e do lançamento dos dejetos eram desprezíveis, mas com o aumento da população fixada e agrupada em assentamentos que se tornariam urbanos, acentuou-se a contaminação das águas superficial e subterrânea.

Na Índia, um documento com pelo menos 4.000 anos, e que parece ser o primeiro em sistematizar uma metodologia de tratamento da água, orientava as pessoas à fervura

ou exposição da água ao sol, ao uso de peças de cobre aquecidas que deveriam ser mergulhadas na água várias vezes, complementado com filtração e resfriamento posterior em potes cerâmicos. O uso de alumínio para remover sólidos suspensos parece ter ocorrido pela primeira vez no Egito em 1.500 anos a.C. (BAKER; TARAS, 1981).

Sete séculos antes do início da era cristã foram construídos aquedutos, túneis e cisternas em Jerusalém para a adução, reserva e distribuição de água. Aproximadamente na mesma época, em Atenas, o abastecimento de água era feito por canais e túneis (BRITO, 1943). No século IV a.C., nos extensos aquedutos romanos, a água de fontes pristinas circulava por canais ora subterrâneos, ora abertos e nenhum tratamento era aplicado antes de seu uso.

Foram necessários séculos para o ser humano reconhecer que sua avaliação sensorial não era suficiente para julgar a qualidade da água. Até por volta de 500 anos a.C., os tratamentos primitivos da água se centravam em melhorar sua cor, odor e sabor.

Na Idade Média, os serviços de saneamento não receberam grande atenção. As cidades cresceram e a falta de água e de coleta de esgoto criou situações incômodas e perigosas para a saúde, com ocorrência de endemias e proliferação de pestes. Os trabalhos para melhorar a salubridade das cidades recomeçaram nos séculos XIV e XV e pode-se dizer que a moderna engenharia sanitária começou em 1815, na Inglaterra, e desenvolveu-se após a epidemia de cólera em 1831. A primeira lei sanitária inglesa data de 1848 (BRITO, 1943).

No século VIII d.C., Geber, um alquimista, destilava água para inibir os espíritos. O médico persa Avicena (Ibn Sina), no século XI d.C., já recomendava a filtração e a fervura da água.

No século XVII, Francis Bacon, na Inglaterra, publicou artigos com seus experimentos sobre tratamento da água, incluindo filtração, fervura, destilação e coagulação. Em 1673, e durante vários anos, Anton van Leeuwenhoek relatou suas observações sobre a existência de animálculos em água de chuva e alimentos.

Durante o século XVIII, o conhecimento científico acumulado até então possibilitou aos cientistas maior entendimento referente à origem e efeito dos contaminantes presentes nas fontes de água, especialmente aqueles que não eram visíveis a olho nu e que nem sempre estavam associados à cor, odor ou sabor.

Ainda que sujeito a controvérsias, antes de 1900 já se associava a ocorrência de doenças à água. Desde a década de 1840, havia referências que as epidemias de febre tifóide e de cólera em Londres estavam relacionadas com águas de má qualidade. Estudos do médico John Snow sobre epidemias anteriores, como a epidemia de cólera de 1854 na mesma cidade, que levou ao óbito mais de 600 pessoas em menos de uma

semana, foram decisivos para finalmente demonstrar a veiculação de doenças pela água. O estudo culminou com a segunda publicação do livro desse autor, *On the Mode of Communication of Cholera*, no qual são relatadas evidências da relação entre a contaminação da água com a transmissão da doença e que é considerado o primeiro tratado de Epidemiologia.

A partir daí, e com o advento da microbiologia, tendo Pasteur como pioneiro ao propor, em 1864, a Teoria Microbiana das Doenças (MWH, 2005), teve impulso o reconhecimento, em bases científicas, sobre a associação entre qualidade da água e saúde pública e o desenvolvimento das técnicas de tratamento de água.

Até o início do século XX não havia padrões de qualidade para a água potável. Nos Estados Unidos, ainda na década de 1890, a *United States Public Health Service* (USPHS) propôs um esforço cooperativo para a padronização dos testes bacteriológicos, evoluindo para a primeira edição do *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*.

Um dos tratamentos mais antigos e eficazes é a fervura da água, porém, do ponto de vista prático, restrita à aplicação no âmbito das unidades residenciais. Em 1870, e durante alguns anos posteriores, o uso de filtros de areia e de outras técnicas de tratamento ainda visava melhorar o aspecto estético da água, eliminar o odor e melhorar o sabor. O avanço do conhecimento deu então lugar ao tratamento da água com vistas à proteção à saúde.

Na Tabela 1.1 procura-se apresentar, de maneira didática e cronológica, fatos e eventos que redundaram na apropriação do conhecimento sobre a associação entre qualidade da água e saúde e nas ações pioneiras de tratamento da água.

Tabela 1.1 > Eventos históricos que precederam e contribuíram para o desenvolvimento dos sistemas atuais de tratamento de água para abastecimento

PERÍODO	EVENTO
4.000 a.C.	Escritos antigos em sânscrito e grego recomendavam método para tratamento de água. No texto em sânscrito <i>Ousruta Sanghita</i> , é recomendado que a "água impura deve ser purificada pela fervura em fogo ou aquecida ao sol, ou mergulhada na água uma barra de cobre aquecida, ou purificada pela filtração em areia e pedregulho e posteriormente resfriada."
3.000 a 1.500 a.C.	A civilização creta Minoana desenvolveu tecnologia avançada e comparável aos sistemas modernos de abastecimento de água usados na Europa e na América do Norte na segunda metade do século XIX. Essa tecnologia foi exportada para a região do mar Mediterrâneo.
1.500 a.C.	Pela história oral, os egípcios usavam o sulfato de alumínio para a remoção de material em suspensão na água por sedimentação. Nas tumbas de Amenophis II e Ramsés II (em períodos diferentes), há pinturas que descrevem equipamento para tratamento de água.
Século X a.C.	Hipócrates iniciou seus próprios experimentos para a purificação da água. Ele criou a teoria dos "quatro humores" ou fluidos essenciais do corpo que estavam diretamente relacionados às temperaturas das quatro estações. De acordo com Hipócrates, para se manter boa saúde, esses quatro humores deveriam ser mantidos em equilíbrio. Como parte de sua teoria, Hipócrates reconheceu o poder curativo da água. Aos pacientes com febre, ele frequentemente recomendava banho com água fria. Tal banho restabeleceria a temperatura e harmonia dos quatro humores. Hipócrates reconheceu que a água disponível nos aquedutos gregos estava longe de ser pura. Como as gerações anteriores à sua, ele também acreditou que a água clara e o gosto "bom" significavam pureza e limpeza. Hipócrates projetou um filtro para tratar a água que ele usava em seus pacientes. Posteriormente conhecido como "peneira de Hipócrates", este filtro era um saco de tecido através do qual a água era vertida após ser fervida. O tecido retinha sedimentos que causavam gosto e odor à água.
Século III a.C.	Sistemas públicos de abastecimento de água foram executados em Roma, na Grécia, Cartago e Egito.
340 a.C. a 225 d.C.	Engenheiros romanos construíram o sistema de abastecimento de água com vazão de 490.000 m ³ /dia para abastecimento de Roma por meio de aquedutos.
15 a.C.	Vitruvius recomendou que as cisternas fossem construídas com dois ou três compartimentos e que a água fosse transferida de um compartimento para outro, possibilitando a sedimentação do lodo e assegurando a produção de água límpida. Caso não fosse usada cisterna, ele recomendou que fosse adicionado "sal" para clarificar a água.
Século I d.C.	Praxmus propôs que coral triturado ou cevada macerada (em pó), colocados em um saco, fossem imersos na água com gosto ruim para remoção de odor devido aos sais minerais.

Cerca de 77 d.C.	Plínio afirmou que a polenta adicionada à água salitrosa (nitrosa) ou amarga a tornaria potável em duas horas e que o calcário de Rodas e a argila da Itália apresentavam propriedades semelhantes. Esta é a primeira citação do uso de cal e alumínio terroso como precipitantes (coagulantes).
1673 a 1723	Primeiros registros de observações de microrganismos com um microscópio simples (lupa), por Anton van Leeuwenhoek, e enviados para a Sociedade Real de Londres. Descrição de animálculos em água de chuva, no material de seus dentes e em grãos de pimenta mergulhados em água.
1685	Atribui-se ao médico italiano Porzio a primeira menção ao uso de filtro de escoamento ascendente para tratamento de água
1703	O cientista francês La Hire apresentou à Academia Francesa de Ciências plano propondo que cada residência dispusesse de filtro de areia e cisterna para coleta de águas pluviais.
1706	O cientista francês Joseph Amy obteve a primeira patente do projeto de filtro de areia. Em 1750, filtros compostos de esponja (animal marinho), carvão vegetal e lã podiam ser adquiridos para uso doméstico.
1791	Patente obtida por James Peacock para a "filtração por ascensão". Sua aplicação teria ocorrido em navios da marinha britânica.
1804	É instalada em Paisley, Escócia, a primeira estação municipal de tratamento de água de abastecimento. A água tratada era distribuída por carros traçados por cavalos.
1807	Glasgow, Escócia, é uma das primeiras cidades a dispor de rede de distribuição de água tratada.
1827	Greenock, Escócia, registra a primeira instalação municipal de filtração ascendente com as unidades funcionando tanto em sentido ascendente como descendente.
1829	Instalação de filtros lentos de areia em Londres, Inglaterra.
1835	Dr. Robbley Dumlinrem, em seu livro <i>Public Health</i> , recomendou adicionar pequenas quantidades de cloro para desinfetar água contaminada.
1846	Ignaz Semmelweiss, em Viena, recomendou que o cloro fosse usado para desinfetar as mãos dos médicos entre atendimentos aos pacientes. A mortalidade dos pacientes caiu na proporção de 18 para 1 como resultado dessa ação.
1854	O médico John Snow demonstrou que a epidemia de cólera asiática estava relacionada à água de poço – poço da Broad Street – contaminado por esgoto com o vibrião da cólera. Snow, que desconhecia a existência das bactérias, suspeitou que havia um agente causal que se reproduzia em grande número nos indivíduos doentes, eram expelidos com as fezes e transportados pela água de abastecimento contaminada pelas vítimas.
1854	Dr. Falipo Pacini, na Itália, identificou o organismo que causa a cólera asiática, mas esta descoberta não foi amplamente divulgada. A descoberta desta bactéria foi atribuída a Robert Koch, em 1883.

1856	Thomas Hawksley, engenheiro civil, defendeu o uso de sistema de distribuição de água continuamente pressurizado como estratégia para prevenir contaminação externa.
1864	Louis Pasteur propôs a teoria de que as doenças são causadas por microrganismos (Teoria Microbiana das Doenças).
1874 a 1907	Filtros lentos de areia foram instalados em Poughkeepsie, Hudson, New Jersey e New Milfor, Estados Unidos (EUA). Nos anos seguintes, foram instalados em St. Johnsbury (1876), Burlington e Keokuk (1878), Lewiston e Stillwater (1880), Golden (1882), Pawtucket (1883) e Storm Lake (1892). Em 1904, foram instalados em Battlesville e em 1907, em Nova York. O meio filtrante era pedra, carvão, areia ou combinações desses meios filtrantes. A lavagem era efetuada pela inversão do escoamento, no sentido descendente. A ineficiência desse método de limpeza contribuiu com a desativação das instalações.
1880	Karl Eberth isolou o microrganismo que causa a febre tifóide (<i>Salmonella typhi</i>).
1881	Robert Kock demonstrou, em laboratório, que o cloro inativa bactérias.
1883	Carl Zeiss comercializa o primeiro microscópio para pesquisa.
1884	O professor e médico Theodor Escherich isolou microrganismo das fezes de um paciente com cólera, o qual foi considerado ser o agente etiológico da cólera. Posteriormente, microrganismos semelhantes (bactérias) foram encontrados no cólon de indivíduos saudáveis. O organismo isolado é a atual bactéria <i>Escherichia coli</i> .
1892	Uma epidemia de cólera atingiu Hamburgo, Alemanha, enquanto na cidade vizinha de Alton, que tratava a água em filtros lentos de areia, não houve essa epidemia. Desde aquele tempo, a importância de filtrar água em leitos granulares é amplamente reconhecida.
1892	O <i>New York State Board of Health</i> usou o método de fermentação em tubos múltiplos, desenvolvido por Theobald Smith, para a quantificação de <i>E. coli</i> para provar a relação entre a contaminação fecal da água do rio Mohawk e o surto de febre tifóide.
1895	O primeiro filtro de areia é construído na América do Norte por propósitos emergenciais de redução do número de mortes na população abastecida com água do rio Lawrence, Massachusetts.
1897	G. W. Fuller estudou a filtração rápida em areia ($5 \text{ m}^3/\text{m}^2.\text{dia}$ – considerada taxa de filtração rápida no contexto da época do estudo) e descobriu que a remoção de bactérias é aumentada quando a filtração é precedida de coagulação e sedimentação eficientes.
1902	O primeiro sistema de abastecimento de água clorada é implantado em Middelkerke, Bélgica. O processo é o ferrocloro, no qual hipoclorito de cálcio e cloreto férrico são misturados, resultando no efeito conjunto de coagulação e desinfecção.
1903	O processo de tratamento de água (abrandamento com ferro e cal) é aplicado em Saint Louis, Missouri, EUA, na água captada no rio Mississippi.

1906	O ozônio é utilizado pela primeira vez como desinfetante em Nice, França.
1908	George Johnson, da empresa de consultoria Fuller, auxiliou a instalar a cloração contínua na cidade de Jersey, New Jersey, EUA.
1911	Johnson publicou o livro <i>Hypochlorite Treatment of Public Water Supplies</i> , no qual demonstrou que, além da filtração, a inclusão do uso de cloro no tratamento da água reduz significativamente o risco de contaminação por bactérias.
1914	O U. S. Public Health Service (USPHS) usou o teste de fermentação de Smith para quantificação de coliformes como padrão de qualidade bacteriológica da água de abastecimento.
1942	O USPHS adotou o primeiro padrão de qualidade de água de abastecimento.

FONTES: AWWA, 1971; BAKER, 1948; BLAKE, 1956; HAZEN, 1909; SALVATO, 1992; SMITH, 1893 *APUD* MWH, 2005; BAKER; TARAS, 1981; DI BERNARDO, 2003; TORTORA *ET AL.*, 2005

1.2 Evolução tecnológica do tratamento de água para consumo humano

O tratamento da água envolve o emprego de diferentes operações e processos unitários para adequar a água de diferentes mananciais aos padrões de qualidade definidos pelos órgãos de saúde e agências reguladoras.

As exigências de qualidade da água evoluíram e prosseguem, em processo contínuo, acompanhando os avanços do conhecimento técnico e científico. Os padrões de qualidade tornam-se gradativamente mais exigentes (ver item 1.3).

Da segunda metade do século XIX à primeira metade do século XX, o tratamento da água teve como objetivo central a clarificação e a remoção de organismos patogênicos, em torno do que foram se desenvolvendo as técnicas de coagulação, floculação, decantação e desinfecção.

Porém, principalmente a partir dos anos 1960 e 1970 do século XX, o desenvolvimento agrícola e industrial impôs intensa produção e uso de novas substâncias químicas, dentre as quais os agrotóxicos, fármacos e hormônios sintéticos, implicando necessidade de desenvolvimento e emprego de técnicas de tratamento mais específicas e/ou complexas.

Assim, as tecnologias convencionais de tratamento, visando à clarificação e desinfecção da água, foram sendo aprimoradas, incorporando novas técnicas ou variantes, tais como a flotação, a filtração direta, a filtração em múltiplas etapas, além do emprego de novos desinfetantes (e, por conseguinte, a geração de novos produtos secundários de desinfecção). Em paralelo, o desafio da remoção de substâncias químicas e, mais recentemente de microcontaminantes, impôs o emprego/desenvolvimento de outras técnicas de tratamento como a adsorção em carvão ativado, a oxidação, a precipitação

química e a volatilização, e de processos de separação por membranas (microfiltração, ultrafiltração, nanofiltração e osmose reversa).

Enfim, técnicas mais sofisticadas para a detecção e quantificação de substâncias e organismos diversos se mantêm em constante e rápida evolução. A detecção e quantificação de concentrações cada vez menores de contaminantes capazes de resultar em efeitos crônicos à saúde, bem como o reconhecimento de novos patógenos de veiculação hídrica, tendem a diversificar e tornar mais rigorosos os padrões de potabilidade, impondo, concomitantemente, o desafio da inovação tecnológica no tratamento da água para consumo humano.

1.3 Normas e critérios de qualidade da água para consumo humano

Como já mencionado, até fins do século XIX, a qualidade da água para consumo humano era, em geral, aferida por sua aparência física. A partir do século XX, depois da ocorrência de diversos surtos de doenças de veiculação hídrica e com o avanço do conhecimento científico, tornou-se necessário o desenvolvimento de recursos técnicos, e mais tarde legais, que, de modo objetivo, traduzissem as características que a água deveria apresentar para ser considerada potável. Assim, a qualidade da água para consumo humano passou a ser estabelecida, como o é até hoje, com base em valores máximos permitidos (VMP) para diversos contaminantes, ou indicadores da qualidade da água, reunidos em normas e critérios de qualidade da água, ou padrões de potabilidade.

Nos Estados Unidos, a primeira regulamentação em nível federal data de 1914, já incluindo padrão bacteriológico de qualidade da água. A primeira iniciativa de elaboração de diretrizes relativas à potabilidade da água promovida pela Organização Mundial de Saúde (OMS) foi direcionada ao continente europeu, em 1956. No Brasil, a primeira norma de qualidade da água válida em todo o território nacional foi editada em 1977. Desde as pioneiras normas dos EUA e diretrizes da OMS até os dias de hoje, em sucessivas atualizações, a tendência é sempre de aumento (considerável) do número de parâmetros regulamentados e de VMPs cada vez mais rigorosos. Por outro lado, atualmente se reconhece a insuficiência do controle laboratorial para a garantia da segurança da qualidade da água para consumo humano, revestindo-se de igual importância, ou mesmo maior, a implementação de procedimentos de avaliação e gerenciamento de risco, assunto abordado no capítulo 9 deste livro.

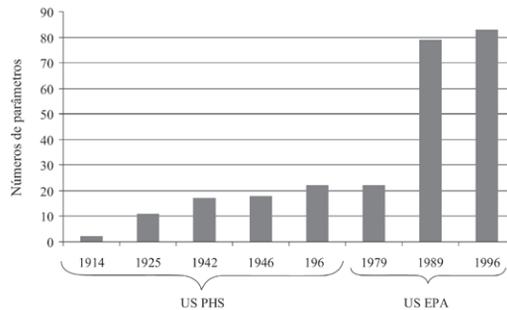
As normas dos EUA e as diretrizes da OMS têm servido de referência à formulação ou atualização de normas de qualidade da água para consumo humano em todo o

mundo, inclusive a legislação brasileira, e por isso merecem o destaque a seguir, em breve contexto histórico.

1.3.1 Breve histórico das normas dos Estados Unidos e das diretrizes da OMS

1.3.1.1 O padrão de potabilidade dos EUA

A regulamentação da qualidade da água para consumo humano nos EUA remonta ao final do século XIX e início do século XX. Em 1893, o congresso dos EUA aprovou o *Interstate Quarantine Act*, autorizando o USPHS a estabelecer as normas necessárias para controlar a disseminação de doenças contagiosas. O primeiro padrão de qualidade de água foi estabelecido em 1914, incluindo apenas padrão microbiológico e direcionado exclusivamente aos sistemas que forneciam água a veículos de transporte interestadual. Posteriormente (1925, 1946 e 1962), outros parâmetros foram incluídos, sendo que o padrão publicado em 1962 já contemplava 28 substâncias (Figura 1.1). O USPHS foi o órgão responsável pela fixação do padrão de potabilidade *Safe Drinking Water Act* (SDWA) até a década de 1970, quando a *United States Environmental Protection Agency* (USEPA) assumiu essa responsabilidade, delegada por lei federal de 1974 (USEPA, 1999).



FONTE: USEPA (1999).

Figura 1.1

Evolução do número de parâmetros regulamentados na norma de qualidade da água para consumo humano dos EUA, 1914-1996

O SDWA sofreu emendas significativas ou regulamentações complementares em 1986, 1992 e 1996, incorporando preocupações crescentes com substâncias químicas, com patógenos emergentes e com a necessidade de implementação de medidas adicionais, tais como a proteção dos mananciais, o treinamento de operadores, o financiamento de melhorias nos sistemas de abastecimento e a informação ao público. As emendas de 1986 requeriam a regulamentação de 83 contaminantes (Figura 1.1), o que foi praticamente contemplado em 1992 por meio das seguintes regulamentações comple-

mentares: *The Total Coliform Rule* (USEPA, 1989A), *The Surface Water Treatment Rule* (USEPA, 1989B), várias especificações de *chemical rules*.

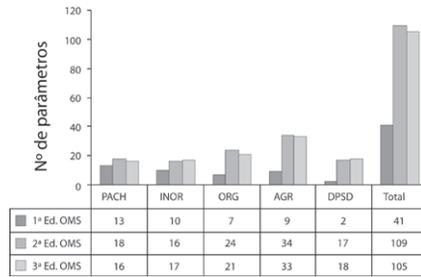
É importante destacar que nesse bojo são explicitadas preocupações com patógenos (*Legionella*, *Giardia* e vírus), estabelecendo-se a obrigatoriedade de filtração e desinfecção em sistemas supridos por manancial superficial para o alcance de eficiência de remoção de 99,9% de *Giardia* e 99,99% de vírus. A turbidez passa também a ser incorporada como padrão indicador da eficiência de remoção de cistos de *Giardia* por meio da filtração (USEPA, 1989B).

Em sucessivas atualizações da *Surface Water Treatment Rule* (USEPA, 1998A; 2002A; 2006), o centro de atenção passa a ser o controle do protozoário *Cryptosporidium*. Nesse sentido, o padrão de turbidez para a água filtrada torna-se mais rigoroso e incorpora-se a abordagem de Avaliação Quantitativa de Risco Microbiológico (AQRM), assunto tratado nos capítulos 4 e 9. Também é preciso registrar que as preocupações crescentes com a remoção de patógenos não ignoraram a necessidade de controle da formação de subprodutos da desinfecção, expressa na *Disinfectants and Disinfection Byproducts Rule* (USEPA, 1998C).

1.3.2.1 As diretrizes da Organização Mundial da Saúde (OMS)

As primeiras iniciativas de elaboração de diretrizes relativas à potabilidade da água promovidas pela OMS datam da década de 1950: *Standards of Drinking-Water Quality and Methods of Examination Applicable to European Countries* e *International Standards for Drinking-Water*. As diretrizes internacionais propunham padrões mínimos, considerados possíveis de serem alcançados por todos os países. Porém, os padrões europeus consideravam a privilegiada posição econômica e tecnológica dos países envolvidos, estabelecendo padrões mais rigorosos (WHO, 1970).

Sucedendo aos *International Standards* (1958, 1963 e 1971), em 1983, a OMS publicou pela primeira vez o *Guidelines for Drinking Water Quality* (GDWQ), com orientações relativas à qualidade da água para consumo humano, direcionado a todos os países, sem distinção econômica ou tecnológica. Em 1993 foi publicada a segunda edição dos *Guidelines for Drinking Water Quality*, em três volumes, incluindo significativo aumento do número de parâmetros químicos a serem controlados (WHO, 1995) (Figura 1.2). Em geral, o aumento do número de parâmetros para os quais são recomendados valores-guia reflete as já mencionadas conseqüências do desenvolvimento industrial e da agricultura e, portanto, do contínuo surgimento de novas substâncias químicas, concomitantemente à apropriação de novos métodos de análise da qualidade da água e ao avanço do conhecimento científico sobre a dinâmica ambiental e toxicidade das diversas substâncias químicas.



PACH: PADRÃO DE ACEITAÇÃO PARA CONSUMO HUMANO; INOR: SUBSTÂNCIAS QUÍMICAS INORGÂNICAS QUE REPRESENTAM RISCO À SAÚDE; ORG: SUBSTÂNCIAS QUÍMICAS ORGÂNICAS QUE REPRESENTAM RISCO À SAÚDE; AGR: AGROTÓXICOS; DPSD: DESINFETANTES E PRODUTOS SECUNDÁRIOS DA DESINFECÇÃO.

FONTE: PINTO, (2006).

Figura 1.2

Evolução do número de parâmetros para os quais são estabelecidos valores-guia nas três edições dos *Guidelines for Drinking Water Quality*

Na Figura 1.2, percebe-se que a terceira edição dos GDWQ (WHO, 2004) não trouxe grandes alterações em termos de número de substâncias químicas regulamentadas. Por outro lado, a principal marca dessa edição é a mudança de paradigma de controle de qualidade da água, ao "ampliar a concepção sobre a potabilidade da água, avançando para muito além de uma mera divulgação de limites para microrganismos e substâncias tolerados na água de consumo humano" (HELLER *et al.*, 2005). Nesse sentido, cabe destacar as seguintes contribuições da terceira edição dos GDWQ: (i) ênfase aos riscos microbiológicos; (ii) limitação do número de contaminantes químicos aos de maior relevância para a saúde; (iii) visão sistêmica da dinâmica da qualidade da água, do manancial aos pontos de consumo; (iv) reconhecimento de que o controle laboratorial é insuficiente para a garantia da segurança da qualidade da água para consumo humano; (v) recurso a ferramentas de avaliação e gestão de risco, como abordagem preventiva (HELLER *et al.*, 2005; BASTOS *et al.*, 2007).

Os limites do controle laboratorial encontram justificativa em argumentos tais como: (i) a amostragem para o monitoramento da qualidade da água baseia-se em princípio estatístico/probabilístico, incorporando inevitavelmente uma margem de erro/incerteza; (ii) a qualidade da água pode sofrer variações nem sempre detectadas em tempo hábil; além disso, todas as técnicas analíticas requerem tempo de resposta e, portanto, mesmo com o monitoramento sistemático, o conhecimento da qualidade da água nunca o será em tempo real; (iii) por razões financeiras, de limitações técnico-analíticas e de necessidade de respostas ágeis, no controle microbiológico da qualidade da água usualmente recorre-se ao emprego de organismos indicadores; entretanto, reconhecidamente não existem organismos que indiquem a presença/ausência da ampla variedade de patógenos possíveis de serem removidos/inativados

nos diversos processos de tratamento da água; (iv) os limites de concentração para substâncias químicas adotados internacionalmente, muitas vezes partem de estudos toxicológicos ou epidemiológicos com elevado grau de incerteza, arbitrariedade ou não representatividade; além disso, não há como assegurar o desejável dinamismo e agilidade na legislação para corrigir valores máximos permitidos ou incluir/excluir parâmetros (BASTOS *et al.*, 2001; BASTOS *et al.*, 2007).

Essa nova abordagem foi sistematizada pela OMS sob denominação de Planos de Segurança da Água, cujos elementos básicos estão baseados nos princípios e conceitos de múltiplas barreiras, análise de perigos e pontos críticos de controle (APPCC), avaliação e gestão de risco e gestão de qualidade (normas de certificação ISO), conforme discutido no capítulo 9.

1.3.2 Critérios de formulação do padrão de potabilidade dos EUA e das diretrizes da OMS

1.3.2.1 Padrão de substâncias químicas

A USEPA adota duas categorias de padrão de potabilidade: (i) *National Primary Drinking Water Regulation* (NPDWR) – padrões primários (VMPs), de cumprimento obrigatório, estabelecidos para contaminantes específicos que podem causar efeitos adversos à saúde e que, reconhecida ou potencialmente, podem estar presentes na água (USEPA, 2001); (ii) *National Secondary Drinking Water Regulation* (NSDWR) – recomendações relativas a substâncias que podem provocar efeitos de natureza estética e/ou organoléptica (USEPA, 2002B).

A segunda edição dos GDWQ da OMS apresentava o seguinte agrupamento de parâmetros a serem controlados: (i) padrão microbiológico; (ii) substâncias químicas que representam risco à saúde humana (inorgânicas, orgânicas, agrotóxicos, desinfetantes e subprodutos da desinfecção); (iii) constituintes radioativos na água potável; (iv) substâncias e parâmetros na água potável que podem dar origem à queixa de consumidores (WHO, 1995). Na terceira edição dos GDWQ, a categorização para as substâncias químicas é estabelecida de acordo com sua fonte: (i) ocorrência natural; (ii) fontes industriais e águas residuárias urbanas; (iii) atividades agropecuárias; (iv) tratamento da água ou materiais do sistema de tratamento e abastecimento em contato com a água potável; (v) pesticidas utilizados no controle de insetos e vetores de doenças; (vi) lagos eutrofizados (cianobactérias) (WHO, 2004).

Essencialmente, a formulação do padrão de potabilidade para substâncias químicas ou de diretrizes (no caso da OMS), segue os preceitos da metodologia de avaliação de risco (AR), de acordo com as seguintes etapas: (i) identificação do perigo, (ii) avaliação da exposição, (iii) avaliação da dose-resposta; (iv) caracterização do risco (ver capítulo 9).

Na etapa de identificação de perigos, a USEPA identifica os contaminantes que potencialmente demandam regulação, levando em consideração os seguintes aspectos: (i) ocorrência no ambiente; (ii) fatores de exposição e de riscos à saúde da população em geral e de grupos vulneráveis; (iii) disponibilidade de métodos analíticos de detecção; (iv) factibilidade técnica de atendimento à eventual VMP; (v) impactos econômicos e de saúde pública da regulamentação. Observados esses aspectos, o processo segue as seguintes etapas (USEPA, 2000):

- Identificação de problemas potenciais
- Periodicamente é publicada uma lista de contaminantes (*National Drinking Water Contaminant Candidate List – CCL*) que: (i) ainda não constituam objeto de regulamentação, (ii) apresentem riscos potenciais à saúde, (iii) reconhecidamente ocorram ou potencialmente possam ocorrer em sistemas de abastecimento de água (USEPA, 2003)
- Seleção de prioridades
- Dentre os contaminantes listados, são estabelecidas prioridades para: (i) regulamentação, (ii) pesquisa de riscos e efeitos na saúde, (iii) construção de banco de dados sobre a ocorrência em mananciais de abastecimento e água tratada
- Estabelecimento de padrões
- Para os contaminantes selecionados para regulamentação, com base no estado da arte do conhecimento sobre os efeitos à saúde (USEPA, 2004), inicialmente é estabelecido um padrão-meta de potabilidade (*Maximum Contaminant Level Goal – MCLG*), ou valor máximo desejável (VMD), não obrigatório e definido como: valor limite de um contaminante na água, correspondente ao qual, e com certa margem de segurança, nenhum efeito adverso à saúde, conhecido ou previsível, seria observado. No estabelecimento do VMD são levados em consideração apenas aspectos de saúde, desconsiderando-se outros, tais como limites de detecção analíticos ou de técnicas para remoção de contaminantes. Em relação aos aspectos de saúde, são ainda considerados os riscos a grupos vulneráveis, a exemplo de crianças, idosos e indivíduos imunocomprometidos.

O VMD é também estabelecido de acordo com a natureza dos contaminantes. Para substâncias químicas não-carcinogênicas, o VMD é estabelecido com base na estimativa da dose diária abaixo da qual as pessoas podem estar expostas sem que ocorram danos à saúde - Ingestão Diária Tolerável (IDT) (ver capítulo 9).

Para substâncias químicas carcinogênicas, quando não se conhece a dose abaixo da qual uma substância possa ser ingerida com segurança, o VMD é estabelecido como zero. Caso contrário, o VMD é estabelecido com referência na estimativa da IDT (USEPA, 2000).

Geralmente, do VMD evolui-se para o estabelecimento de um Valor Máximo Permitido (VMP) (*Maximum Contaminant Level* - MCL), de cumprimento obrigatório. O VMP é estabelecido o mais próximo possível do VMD, levando-se em consideração a viabilidade técnico-econômica de seu atendimento.

Quando não existirem métodos e técnica economicamente viáveis de detecção de concentrações reduzidas de uma determinada substância, alternativamente é estabelecida a técnica de tratamento requerida, definida como: procedimentos ou performance tecnológica a serem obedecidos de forma a garantir o controle de determinado contaminante.

No caso das diretrizes da OMS, o valor-guia (VG) para substâncias não-carcinogênicas ou carcinogênicas não-gerotóxicas é estipulado a partir da IDT. Quando no cálculo da IDT são utilizados fatores de incerteza superiores a 10.000, não são estabelecidos VG, pois estes careceriam de sentido; para substâncias com fator de incerteza superior a 1.000, são sugeridos VG provisórios (P) (WHO, 1995; WHO, 2004).

Assume-se que os VG devem ser ao mesmo tempo práticos e aplicáveis, além de proporcionar a proteção à saúde. Dessa forma, também são sugeridos VG provisórios para substâncias cujo VG calculado seja: (i) inferior a níveis de quantificação prática, ou (ii) inferior à concentração que pode ser obtida mediante processos consolidados de tratamento da água. Além disso, são listadas as substâncias para as quais não são estabelecidos VG e explicitadas as razões - ocorrência rara na água ou em concentrações bem abaixo dos limites tóxicos, escassez de evidências epidemiológicas ou toxicológicas, uso proibido, reduzida persistência na água (WHO, 2004).

Para substâncias ou compostos carcinogênicos, os dados experimentais (dose-resposta) são extrapolados de doses elevadas (como, em geral, são utilizadas nos experimentos) para doses mais baixas, por meio de modelos matemáticos (em geral lineares), com base nos quais se estabelece a dose correspondente a um nível de risco anual de câncer de 10^{-5} a 10^{-6} (um caso por ano a cada 100.000 - 1.000.000 de pessoas, expostas ao consumo de água durante toda a vida \approx 70 anos; para a maioria das substâncias considera-se 10^{-5}) (WHO, 2004; USEPA, 2005).

1.3.2.2 Padrão microbiológico

Tradicionalmente, a qualidade microbiológica da água era aferida por meio da verificação da presença/ausência de organismos indicadores de contaminação, mais especificamente as bactérias do grupo coliforme. Entretanto, essa abordagem é hoje reconhecidamente insuficiente.

Na avaliação da qualidade da água tratada, o que se busca verificar é a eficiência do tratamento, ou seja, a ausência do organismo indicador significaria a ausência de patógenos, pela inativação e/ou remoção de ambos por meio dos processos de tratamento.

Nesse sentido, para que um organismo cumpra o papel de indicador da eficiência do tratamento, torna-se necessário que além de ser mais resistente aos processos de tratamento que os patógenos, que o mecanismo de remoção de ambos seja similar. Em linhas gerais, bactérias e vírus são inativados por desinfecção, enquanto (oo)cistos de protozoários são, preponderantemente, removidos por processos de separação (decantação e filtração). Quanto à resistência aos agentes desinfetantes, também em linhas gerais, em ordem crescente apresentam-se as bactérias, os vírus, os protozoários e os helmintos, estes praticamente imunes. Assim sendo, rigorosamente, os coliformes só se prestam como indicadores da desinfecção e inativação de bactérias patogênicas. No que toca à avaliação da qualidade virológica e parasitológica da água tratada, torna-se necessário o emprego de indicadores complementares não-biológicos, a exemplo dos parâmetros de controle da desinfecção (tempo de contato x cloro residual) e da turbidez (BASTOS *et al.*, 2001).

Guardadas as referidas ressalvas, as normas da USEPA, bem como as diretrizes da OMS, mantêm como padrão microbiológico de potabilidade a ausência de coliformes (no caso da OMS, *Escherichia coli*) na água tratada. Entretanto, as limitações anteriormente destacadas são plenamente reconhecidas.

A USEPA estabelece como VMD (MCLG) a ausência de organismos patogênicos. Porém, não estabelece VMP (MCL) no reconhecimento das limitações analíticas da pesquisa de patógenos em baixas concentrações em amostras de água tratada (USEPA, 2001).

A abordagem é a de Avaliação Quantitativa de Risco Microbiológico (AQRM), centrada no controle de qualidade da água bruta (pesquisa de oocistos de *Cryptosporidium*), acompanhado da estimativa da remoção necessária (indicada também por padrão rigoroso de turbidez) e alcançável pela combinação de técnicas de tratamento, para resguardo de determinado nível de risco considerado tolerável (risco anual de aproximadamente 10^{-4} , ou seja, um caso de infecção por ano por cada 10.000 consumidores) (USEPA, 2006) (ver capítulos 4 e 9).

A abordagem da OMS é similar, sem incorporar limite numérico explícito de turbidez para a água filtrada. Além disso, a perspectiva de risco é medida pelo indicador 'anos de vida perdidos ajustados por incapacidade' (da sigla inglesa DALYs – *Disability Adjusted Life Years*), o qual permite a transformação de uma incapacidade vivenciada (por exemplo, três dias com diarreia ou óbito devido à diarreia) em 'anos de vida saudáveis perdidos'. A OMS assume como carga de doença tolerável 1×10^{-6} DALY, ou seja, 1μ DALY por pessoa por ano, o que corresponde a níveis de risco tolerável anual de 10^{-3} - 10^{-4} para *Cryptosporidium*, *Campylobacter* e rotavírus. Portanto, definido o que se queira como DALY tolerável, pode-se estimar requerimentos de remoção de patógenos por meio do tratamento a partir do conhecimento de sua concentração na água bruta (WHO, 2004) (ver capítulos 4 e 9).

1.3.3 Evolução da norma brasileira de qualidade de água para consumo humano

Em 1977, por meio do Decreto Federal nº 79.367, ficou estabelecida competência do Ministério da Saúde para regulamentar matérias referentes à qualidade de água para consumo humano no país e, nesse mesmo ano, foi editada a primeira legislação sobre potabilidade da água válida em todo o território nacional – a Portaria nº 56/BSB.

Em 1990, o Ministério da Saúde procedeu à revisão da Portaria nº 56/BSB (substituída pela Portaria 36GM/90) (BRASIL, 1990), promovendo a atualização do padrão de potabilidade e dos planos de amostragem, introduzindo os conceitos de controle e de vigilância da qualidade da água, além de exigências de aspectos operacionais, tais como a manutenção de cloro residual e de pressão positiva nos sistemas de distribuição (FORMAGGIA *et al.*, 1996). Passados dez anos, em novo processo de revisão, foi editada a Portaria MS nº 1469/2000 (BRASIL, 2000). Sua sucessora (Portaria MS nº 518/2004) (BRASIL, 2004) é, essencialmente, reedição da Portaria MS nº 1469/2000, com pequenas alterações relacionadas à transferência de competências no âmbito do Ministério da Saúde e à prorrogação de prazos para o cumprimento de alguns quesitos.

As diretrizes da OMS têm sido a principal referência e exercido grande influência na periódica atualização da legislação brasileira, observando-se, entretanto, defasagem de cerca de sete anos desde a publicação da primeira edição dos GDWQ e da Portaria nº 56/BSB, bem como entre a segunda edição dos GDWQ e a Portaria MS nº 1469/2000. Outra referência central tem sido as normas de EPA (FORMAGGIA *et al.*, 1996; BASTOS *et al.*, 2001). A legislação brasileira registra, pois, tendência similar de aumento de número de parâmetros físicos e químicos regulados: 36 para 72 parâmetros da Portaria nº 56/BSB à Portaria MS nº 1469/2004 (Figura 1.3).

A Portaria MS nº 518/2004 (de fato, a Portaria MS nº 1469/2000) é amplamente reconhecida como um avanço em termos de instrumento normativo, por: (i) incorporar o que havia de mais recente no conhecimento científico em termos de tratamento e controle de qualidade da água para consumo humano; (ii) assumir caráter efetivo e simultâneo de controle e vigilância da qualidade da água para consumo humano; (iii) ampliar os conceitos de potabilidade e de controle de qualidade da água para além do estabelecimento do padrão de potabilidade e de exigências de controle laboratorial; (iv) incorporar a abordagem preventiva de avaliação e gestão de risco (BASTOS *et al.*, 2001).

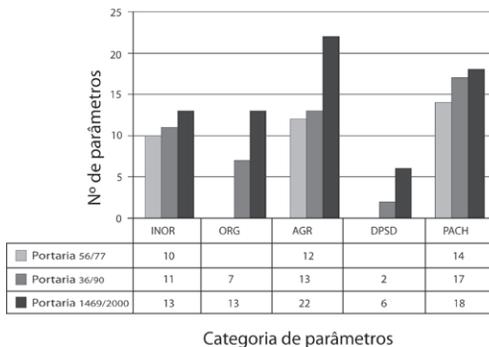
Por exemplo, a Portaria MS nº 518/2004 implicitamente reconhece as limitações das bactérias do grupo coliforme como indicador pleno da qualidade microbiológica da água, assume a turbidez pós-filtração/pré-desinfecção como componente do padrão microbiológico de potabilidade e estabelece parâmetros para o controle da desinfecção; volta, portanto, atenção ao controle da remoção de patógenos, como os proto-

zoários e os vírus. A atualidade da Portaria MS nº 518/2004 é refletida também na abordagem de outra questão emergente, ao pioneiramente estabelecer/recomendar VMPs para cianotoxinas (BASTOS *et al.*, 2001).

Mas a grande marca da Portaria MS nº 518/2004, considerando sua antecedência em relação à terceira edição dos GDWQ, é sua fundamentação conceitual e filosófica avançada, tendo tido a capacidade de antecipar a abordagem preventiva da efetivação de múltiplas barreiras, da promoção das boas práticas e de permanente avaliação de riscos em todos os componentes dos sistemas de abastecimento (do manancial à distribuição para o consumo), ou seja, os princípios e conceitos inerentes aos Planos de Segurança da Água (PSA) (BASTOS *et al.*, 2001; HELLER *et al.*, 2005; BASTOS *et al.*, 2007). Em essência, muito dos fundamentos dos PSA podem ser encontrados em um único inciso do artigo 9º da Portaria MS nº 518/2004 (Inciso III):

“Ao(s) responsável(is) pela operação de sistema de abastecimento de água incumbe: manter avaliação sistemática do sistema de abastecimento de água, sob a perspectiva dos riscos à saúde, com base na ocupação da bacia contribuinte ao manancial, no histórico das características de suas águas, nas características físicas do sistema, nas práticas operacionais e na qualidade da água distribuída.”

Em que pesem os avanços da legislação brasileira, já se passam quase dez anos desde sua última atualização e a se manter as normas da EPA e as Diretrizes da OMS como referências importantes, registram-se já defasagens ou incongruências como, por exemplo: (i) necessidade de atualização da lista e respectivos VMPs das substâncias



INOR: SUBSTÂNCIAS QUÍMICAS INORGÂNICAS QUE REPRESENTAM RISCO À SAÚDE; ORG: SUBSTÂNCIAS QUÍMICAS ORGÂNICAS QUE REPRESENTAM RISCO À SAÚDE; AGR: AGROTÓXICOS; DPSD: DESINFETANTES E PRODUTOS SECUNDÁRIOS DA DESINFECÇÃO; PACH: PADRÃO DE ACEITAÇÃO PARA CONSUMO HUMANO.
 FONTE: BASTOS (2003).

Figura 1.3

Evolução do número de parâmetros físicos e químicos no padrão de potabilidade brasileiro

químicas, em particular dos agrotóxicos; (ii) padrão de turbidez da água pós-filtração relativamente elevado, *vis-à-vis* limites cada vez mais rigorosos na norma dos EUA; (iii) carência de enfoque mais bem fundamentado de avaliação quantitativa de risco microbiológico na abordagem da remoção de patógenos, em particular de protozoários; (iv) necessidade de enfoque mais amplo sobre a questão da ocorrência e remoção de cianobactérias e cianotoxinas; (v) atenção a outras questões emergentes, tal como a ocorrência e remoção de desreguladores endócrinos.

Como será visto ao longo dos capítulos deste livro, no presente edital do Programa de Pesquisas em Saneamento Básico (Prosab), a rede de pesquisas se dedicou a alguns dos tópicos acima descritos, na perspectiva de subsídio ao constante processo de atualização da norma brasileira.

1.4 Ações do Prosab

O Tema 1 – Água nos editais do Prosab busca responder à necessidade de aprimorar os métodos tradicionais e desenvolver novas tecnologias de tratamento de água para abastecimento público, para enfrentar os crescentes problemas causados pela eutrofização dos mananciais e sua poluição com microcontaminantes orgânicos. Tecnologias essas que devem satisfazer os requisitos de "*fácil aplicabilidade, baixo custo de implantação, operação e manutenção para contribuir na melhoria das condições de vida da população brasileira, especialmente as menos favorecidas*", que norteiam as ações do programa.

A atual preocupação dos especialistas e técnicos do setor de tratamento de água para abastecimento tem foco nas crescentes dificuldades operacionais e nos riscos potenciais à saúde humana pela presença, cada vez mais frequente, de contaminantes antes desconhecidos ou que estavam em baixas concentrações, que precisam de tecnologias adequadas que devem constituir em barreiras múltiplas ao longo do tratamento, para serem reduzidos ou eliminados, para que a água tratada alcance o padrão de potabilidade.

Nesse contexto, o Tema 1 – Água vem estudando e desenvolvendo tecnologias inovadoras e propondo melhorias nas que estão em uso para contribuir com os sistemas de tratamento individual e coletivo de grandes cidades e de comunidades de pequeno e médio portes, considerando a importância das múltiplas barreiras de proteção desde o manancial até o produto final. Ao longo de seus dez anos, cresceu significativamente o número das instituições que trabalham em rede (de duas, no primeiro edital, a nove no quinto) e incorporados outros parceiros de instituições superiores de pesquisa e de ensino, assim como empresas prestadoras de serviços em saneamento básico.

No âmbito do Edital 1, lançado em 1997, sob coordenação do professor Luiz Di Bernardo – EESC-USP - e com participação de mais uma instituição – Universidade de

Brasília (UnB) -, foram estudados sistemas de tratamento não-convencionais como a Filtração em Múltiplas Etapas (FiME). O objetivo da pesquisa foi o aperfeiçoamento dessa tecnologia para ampliar seu uso com águas de maior espectro de qualidade, por ser essa tecnologia de tratamento de água apropriada para a zona rural e para comunidades de pequeno e médio portes, embora limitada pela qualidade da água bruta (apenas de mananciais razoavelmente preservados), o que dificulta seu uso no contexto atual de poluição e eutrofização dos corpos de água.

Foram sistematizadas informações para a instrumentalização, a concepção, o dimensionamento, o projeto, a construção, a operação e a manutenção do processo.

O processo FiME surgiu do aperfeiçoamento de uma tecnologia secular, a filtração lenta, em combinação com uma ou mais unidades de pré-tratamento (unidades preliminares de filtração em leitos de granulometria maior ou pré-filtros dinâmicos e pré-filtros em leitos de pedregulho).

Os estudos desenvolvidos ao longo do projeto mostraram que diferentes arranjos de pré-filtros e filtros lento de areia permitem obter redução considerável de turbidez e de clorofila *a* (biomassa algal), concluindo que a FiME é uma tecnologia com grande potencial, embora com limitações: a qualidade da água bruta, que não pode superar a capacidade de remoção do processo, destacando-se altos valores de turbidez, cor verdadeira e sólidos suspensos totais (SST). Coliformes fecais em densidades superiores a 300.000 NMP/100 mL não são bem removidos assim como sólidos suspensos de natureza coloidal. Impurezas como sais dissolvidos na água não são eliminados.

O Edital 2 - Tema 1 foi lançado em 1999, tendo como tema métodos alternativos de desinfecção da água. Resultados foram publicados em 2001, no livro intitulado *Processos de Desinfecção e Desinfetantes Alternativos na Produção de Água Potável*. Foi coordenado pelo Prof. Luiz Antonio Daniel, da Escola de Engenharia de São Carlos (EESC-USP) e teve a participação de cinco instituições de ensino superior: EESC-USP, Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), UnB, Universidade Estadual de Campinas (Unicamp) e Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG).

Foram estudadas diferentes técnicas da desinfecção de águas com agentes químicos (cloro e derivados, ferratos e ácido peracético), agentes físicos (luz ultravioleta, fotocatalise heterogênea e radiação solar) e, ainda, foram organizadas metodologias e procedimentos para exames bacteriológicos.

O conjunto das pesquisas levou em consideração a heterogeneidade geográfica, econômica e social do país, nas diferentes regiões que precisam de soluções ou alternativas tecnológicas diferenciadas. Os autores alertam para problemas associados à inadequação dos sistemas de tratamentos, existentes há mais de 30 anos, considerando que a

maioria deles foi implantada nos anos 1970, quando estava em vigência o Plano Nacional de Saneamento Básico (Planasa), sem maiores ampliações e aplicação de tecnologias mais modernas desde então. Dessa forma, sistemas de grande, médio e pequeno portes funcionam com sobrecarga, enfrentando problemas operacionais diversos associados à inadequabilidade da tecnologia escolhida com as características da água bruta.

Nesse contexto, destacam-se de modo diferenciado as necessidades das grandes metrópoles brasileiras onde a deterioração da qualidade da água dos mananciais pela poluição antropogênica demanda processos avançados de tratamento, das cidades de pequeno e médio portes com inexistência de sistemas de potabilização da água ou de funcionamento intermite e desinfecção pouco confiável, que favorecem a contaminação da água ao longo da rede de distribuição, até as situações das comunidades rurais dispersas onde são necessárias tecnologias simples de desinfecção e de baixo custo, dirigidas à aplicação unifamiliar.

No âmbito do Edital 3 – Tema 1, lançado em 2000, o projeto intitulado Filtração Direta Aplicada a Pequenas Comunidades, sob coordenação do Prof. Luiz Di Bernardo com participação de cinco instituições (EESC-USP, UFC, UnB, Unicamp e Universidade Federal de Santa Catarina - UFSC), se desenvolveu e aperfeiçoou tecnologia de tratamento de água por filtração direta, ascendente e descendente, por se tratar de metodologia simplificada, de baixo custo de implantação, manutenção e operação para sua aplicação em comunidades de pequeno porte. Foram estudados: o desempenho de sistemas de dupla filtração em escala real e otimização em escala piloto; influência das condições de floculação no desempenho da filtração direta descendente; filtração direta ascendente em pedregulho seguida da filtração rápida descendente e projeto e operação de estação de tratamento de água (ETA) compacta para potabilização de água e análise de custos; filtração direta ascendente e descendente com pré-floculação em meio granular e filtração direta ascendente em pedregulho seguida da filtração rápida aplicada à remoção de algas - otimização de taxas de filtração e granulometrias.

No Edital 4 - Tema 1, lançado em 2003, foi desenvolvido o projeto intitulado: "Tratamento de águas superficiais visando a remoção de microalgas, cianobactérias e microcontaminantes orgânicos potencialmente prejudiciais à saúde". Teve a participação de sete instituições (EESC-USP, Escola Politécnica da USP - EPUSP, Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira - FEIS-UNESP, UFMG, UnB e Instituto de Pesquisas Hidráulicas - IPH-UFRS) em parcerias com companhias de saneamento locais. A coordenação geral foi do Prof. Valter Lúcio de Pádua, do Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental da Escola de Engenharia da Universidade Federal de Minas Gerais.

Ao longo de mais de dois anos de execução, realizou-se um levantamento do panorama geral dos desafios associados ao tratamento de água, em particular de mananciais

eutrofizados e foram abordados aspectos biológicos e ecológicos das cianobactérias, o monitoramento, o manejo e o pré-tratamento da água nos mananciais (técnicas de remoção de células de cianobactérias), o efeito da pré-oxidação, pesquisas sobre filtração em margem, filtração lenta, filtração direta e processos de separação por membranas. Apresentaram-se metodologias de quantificação de cianobactérias e desenvolveram-se técnicas de quantificação de microcontaminantes, incluídos desreguladores endócrinos e cianotoxinas. Foi elaborado um manual para o estudo de cianobactérias planctônicas em mananciais de abastecimento público, com estudos de caso. Os subprojetos incluíram estudos em escala de bancada, em instalações piloto e em escala real. Foi avaliada a remoção de células de *Microcystis spp.* em águas de estudo nos processos de dupla filtração com filtro ascendente de pedregulho, precedida ou não de oxidação, além do emprego de carvão ativado em pó e granular. Analisaram-se e desenvolveram-se técnicas para atenuar problemas nas ETAs associadas às florações de cianobactérias e microalgas no manancial, como a prevenção da afluência de cianobactérias usando cortinas de ar e barreiras de contenção, bem como estudo de modelo preditivo de ocorrência de florações nos mananciais. Foi pesquisada a remoção de células intactas de cianobactérias no tratamento de água por flotação, por dupla filtração e avaliação da eficiência de remoção de microcontaminantes orgânicos (agrotóxicos) em escala real. Foram feitos estudos de Filtração em Margem na remoção de cianobactérias e cianotoxinas como pré-tratamento alternativo à Filtração Direta Ascendente e Descendente, comparando-se com pré-oxidação e pós-oxidação com água da lagoa do Peri (SC), onde houve florescimentos de microalgas e de cianobactérias (*Cylindrospermopsis raciborskii*). Foram avaliadas diferentes técnicas de tratamento de água, como a filtração lenta - FIME, processos com sedimentação e com aplicação de carvão ativado em pó para a remoção de cianobactérias (*Cylindrospermopsis raciborskii* e *Microcystis aeruginosa*), de suas toxinas e de pesticidas que tem como princípio ativo o paration metílico (de uso amplo no cultivo de tomate em Goiás e outros Estados). Objetivou-se contribuir com a implementação e aprimoramento de metodologias de detecção, extração e quantificação de saxitoxinas e cilindropermop-sinas dissolvidas em água, por cromatografia líquida de alta eficiência. Foi estudado o potencial da ultrafiltração na produção de água potável usando águas de mananciais impactados por ações antrópicas e problemáticas para o tratamento convencional e, especificamente, estudou-se a remoção de microcontaminantes. O desempenho do sistema foi estudado por meio do comportamento dos parâmetros tradicionais de qualidade da água, remoção de cianobactérias, cianotoxinas (microcistina), o hormônio etinilestradiol e o composto nonilfenol. Foram obtidos dados de operação ótima do sistema e efetuados estudos de custos de implantação e de operação dessa tecnologia, considerada de ponta na realidade brasileira.

No Edital 5 – Tema 1, lançado em 2005 e cujos resultados são apresentados neste livro, ampliaram-se estudos iniciados com o Edital 4 e nos anteriores. Foi coordenado pelo Prof. Valter Lúcio de Pádua, do Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental da Escola de Engenharia da Universidade Federal de Minas Gerais e teve a participação em rede de nove universidades (IPH-UFRGS, UnB, Universidade de Ribeirão Preto – UNAERP, FEIS-UNESP, Universidade Federal do Espírito Santo – UFES, EPUSP, UFSC, Universidade Federal de Viscosa – UFV e UFMG, sendo parceiras a Universidade Federal de Ouro Preto (UFOP) e a Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ) – Instituto de Biofísica Carlos Chagas, assim como empresas prestadoras de serviço em saneamento básico).

A escolha dos temas de pesquisa foi pautada pelos resultados e produtos obtidos nos editais anteriores, em especial do Edital 4. Incorporaram-se os conceitos de múltiplas barreiras e avançou-se na compreensão de tecnologias aplicadas ao tratamento de águas de corpos aquáticos com crescentes impactos antropogênicos.

O foco central do Edital 5 foi a busca de respostas a várias questões na Portaria MS nº 518/2004 e o subsídio ao seu processo de revisão/atualização. Os temas abordados referem-se à remoção de microrganismos, incluindo protozoários e cianobactérias, de microcontaminantes (agentes desreguladores endócrinos, agrotóxicos, compostos que causam gosto e odor na água) e cianotoxinas (microcistina, saxitoxina e cilindrospermopsina). Foi avaliada a capacidade de diferentes técnicas/etapas de tratamento de remoção de (oo)cistos de protozoários, com ênfase no *Cryptosporidium sp.* Foi ainda avaliado o padrão de turbidez estabelecido na Portaria MS nº 518/2004 como indicativo da remoção de (oo)cistos de protozoários por meio da filtração rápida e lenta. A remoção de células de cianobactérias por meio de técnicas convencionais de tratamento da água, em situações de simulação de florações, foi estudada concomitantemente ao potencial de liberação de cianotoxinas. Os estudos de remoção de gosto e odor (2-MIB e geosmina) avaliaram a eficiência de operações e processos unitários evidenciando maior eficiência da filtração por membrana do que a aeração por cascata. Nenhum dos oxidantes químicos testados (hipoclorito de sódio, permanganato de potássio e dicloroisocianurato de sódio) foi eficaz; a oxidação biológica usando bactérias isoladas de manancial com eventos de florações de cianobactérias sugerem bom potencial de biodegradação de 2-MIB e geosmina. A remoção de fármacos e agrotóxicos não incorporados na Portaria MS nº 518/2004 também foi estudada, a fim de subsidiar tomadas de decisão futuras.

Referências bibliográficas

BAKER, M.N.; TARAS, M.J. *The quest for pure water: the history of the twentieth century*. 2. Denver: AWWA, 1981. Volume I, 2. ed.

BASTOS, R.K.X. Controle e vigilância da qualidade da água para consumo humano: evolução

da legislação brasileira. In: CONGRESSO REGIONAL DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL DA 4ª REGIÃO DA AIDIS, CONE SUL, 4, 2003, São Paulo. *Anais...* Rio de Janeiro: AIDIS, 2003. CD-ROM

BASTOS, R.K.X., *et al.* Coliformes como indicadores da qualidade da água: alcance e limitações. In: CONGRESSO INTERAMERICANO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL, 27, 2000, Porto Alegre. *Anais...* Rio de Janeiro: ABES, 2000. CD-ROM

BASTOS, R.K.X., BEZERRA, N.R., BEVLACQUA, P.D. Planos de segurança da água: novos paradigmas em controle de qualidade da água para consumo humano em nítida consonância com a legislação brasileira. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL, 24, 2007, Belo Horizonte. *Anais...* Rio de Janeiro: ABES, 2007. CD-ROM

BASTOS, R.K.X., *et al.* Revisão da Portaria 36 GM/90: premissas e princípios norteadores. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL, 21, 2001, João Pessoa. *Anais...* Rio de Janeiro: ABES, 2001. CD-ROM

BRASIL. Conselho Nacional de Meio Ambiente. *Resolução nº 357*. 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 da União*, 18 mar. 2005.

_____. Conselho Nacional de Meio Ambiente. *Resolução nº 20*. 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 da União*, 18 jun. 1986.

_____. Ministério da Saúde. Portaria nº 518. Estabelece os procedimentos e responsabilidades relativos ao controle e vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade, e dá outras providências. *Diário Oficial da União*, 26 mar. 2004.

_____. Ministério da Saúde. Portaria nº 1469. Aprova a norma de qualidade da água para consumo humano, que dispõe sobre procedimentos e responsabilidades inerentes ao controle e a vigilância da qualidade da água para consumo humano, estabelece o padrão de potabilidade da água para consumo humano e dá outras providências. *Diário Oficial da União*, 22 fev. 2001.

_____. Ministério da Saúde. Portaria nº 36. Aprova normas e o padrão de potabilidade da água para consumo humano em todo o território nacional. *Diário oficial da União*, 23 jan. 1990.

BRITO, F.S.R. *Abastecimento de águas: parte geral, tecnologia e estatística*. v. 3. Rio de Janeiro: Imprensa Nacional, 1943.

DI BERNARDO, L. Panorama da filtração direta no Brasil. In: DI BERNARDO (Coord.). *Tratamento de água para abastecimento por filtração direta*. Rio de Janeiro: PROSAB, ABES, RiMa, 2003. p. 1- 20.

FORMAGGIA, D.M.E. *et al.* Portaria 36 GM, de 16/01/1990. Necessidade de revisão. *Engenharia sanitária e ambiental*. v. 2, p. 5-9, 1996.

HARZA, M.W. *Water treatment: principles and design*. 2. ed. John Wiley & Sons Inc: 2005.

HELLER, L. *et al.* Terceira edição dos guias da organização mundial da saúde: que impacto esperar na Portaria 518/2004? In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL, 23, 2005, Campo Grande. *Anais...* Rio de Janeiro: ABES, 2007. CD-ROM

PINTO, V.G. *Análise comparativa de legislações relativas à qualidade da água para consumo humano na América do Sul*. 2006, 186f. Dissertação (Mestrado em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos) – Universidade Federal de Minas Gerais, Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental, Belo Horizonte, 2006.

STEVENS, M., ASHBOLT, N., CUNLIFFE, D. Recommendations to change the use of coliforms as microbial indicators of drinking water quality. *National Health and Medical Research Council*, 2003.

TORTORA, G.J., FUNKE, B.R., CASE, L.C. *Microbiologia*. 8. ed. Porto Alegre: Artmed, 2005.

TSUTIYA, M.T. *Abastecimento de água*. 2. ed. Departamento de Engenharia Hidráulica e Sanitária da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. São Paulo: 2005.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY – USEPA. National Primary Drinking Water. Regulations: Long Term 2 Enhanced Surface Water Treatment Rule; Final Rule. *Federal Register*, Part II, 40CFR, Parts 9, 141 and 142. Thursday, January 5, 2006.

_____. *Guidelines for carcinogen risk assessment*. Washington D.C.: EPA, 2005 (EPA/630/P-03-001B).

_____. *Drinking water standards and health advisories*. Washington, DC: USEPA, 2004 (USEPA-822-R-04-005).

_____. *List of drinking water contaminants and maximum contaminant level*. 2003. Disponível em: <"http://www.epa.gov/safewater/mcl.html">. Acesso em 25 maio 2008. (EPA 816-F-03-016).

_____. *National primary drinking water regulations: long term 1 enhanced surface water treatment rule; final rule*. *Federal Register*. January 14, 2002A. 67 FR 1812. (EPA 815-Z-02-001).

_____. *National secondary drinking water regulations*. 2002B. Disponível em: <"http://www.epa.gov/safewater/mcl.html">. Acesso em 25 maio 2008. (EPA 816-F-02-013).

_____. *National primary drinking water regulations*. Washington-DC: EPA, 2001. Disponível em: <"http://www.epa.gov/safewater">. Acesso em ?.

_____. *Setting standards for safe drinking water*. 2000. Disponível em: <"http://www.epa.gov/safewater/standard/setting.html">. Acesso em 20 set. 2008.

_____. *25 years of the safe drinking water act: history and trends*. 1999. Disponível em: <"http://www.epa.gov/safewater/sdwa/trends.html">. Acesso em 20 out. 2008.

_____. National primary drinking water regulations: interim enhanced surface water treatment; final rule. Part V (40 CFR, Parts 9, 141, and 142). *Federal Register, Rules and regulations*, vol. 613, n. 241, Washington-DC. December 16, 1998A, p. 69479-69521.

_____. *National primary drinking water regulations*. Stage 1 disinfectants and disinfection by-products rule. 63 FR 69389, 1998B.

_____. National interim primary drinking water regulations; total coliform rule; final rule. Part III. *Federal Register*, v. 54. 1989A. p.124-27544

_____. National primary drinking water regulations: filtration, disinfection; turbidity, *Giardia lamblia*, viruses, *Legionella*, and heterotrophic bacteria; final rule. Part III. *Federal Register*, 54 FR 27486, 1989B.

WORLD HEALTH ORGANIZATION - WHO. *Guidelines for drinking-water quality*. ed. Geneva: WHO, 2004. 515p, 2. ed.

_____. *Guidelines for drinking-water quality*. . . Geneva: WHO, 1995.

_____. *European standards for drinking-water*. . . Geneva: WHO, 1970.

Bibliografia citada em *apud*

AMERICAN WATER WORKS ASSOCIATION - AWWA. *Water quality and treatment: a handbook of public water supply*. American Water Works Association, Denver, EUA, 1971.

AZEVEDO NETTO, J.M. Cronologia do abastecimento de água (até 1970). *Revista DAE*, v. 44, n. 137, 1984. p. 106-111.

BAKER, M.N. The quest for pure water. *American Water Works Association*, Nova Iorque, 1948.

BLAKE, N.M. *Water for the cities*. Syracuse University Press, Syracuse, 1956.

HAZEN, A. *Clean water and how to get it*. John Wiley & Sons, Nova Iorque, 1909.

SALVATO, J.A. *Engineering and sanitation*. 4. ed. John Wiley & Sons, Nova Iorque, 1992.

SMITH, T.A. New method for determining quantitatively the pollution of water and fecal bacteria, *Thirteenth Annual Report for the Year 1892*, New York State Board of Health, Albany, 1893. p. 712-722.

2 Contaminantes Orgânicos Presentes em Microquantidades em Mananciais de Água para Abastecimento Público

José Carlos Mierzwa, Sérgio Francisco de Aquino

2.1 Introdução

O avanço tecnológico ocorrido a partir da 2ª Grande Guerra Mundial colocou no mercado uma ampla variedade de substâncias ou compostos químicos utilizados para os mais variados usos como, por exemplo, na formulação, ou como intermediários, de muitos produtos utilizados em nosso dia-a-dia, contribuindo de forma significativa para a melhoria da qualidade de vida do ser humano.

O desenvolvimento de medicamentos, produtos de higiene pessoal, defensivos agrícolas e aditivos alimentares, entre outros, trouxe muitos benefícios para os seres humanos. Contudo, um aspecto que deve ser considerado é que após o seu uso, ou mesmo nas etapas associadas à sua produção, esses acabam atingindo o meio ambiente, seja na forma de resíduos sólidos, efluentes líquidos, emissões gasosas e, até mesmo, durante a sua utilização ou pelo lançamento acidental ou indiscriminado no meio ambiente.

Muitos dos produtos e substâncias químicas utilizadas pelos seres humanos, quando presentes no meio ambiente, são potencialmente prejudiciais à fauna, à flora e ao próprio Homem, o que constitui um grande fator de risco. Um exemplo clássico refere-se ao uso de compostos organoclorados que, nas décadas de 1940 e 1950, foram sintetizados em grandes quantidades para utilização como inseticidas. Devido à sua estabilidade química e baixa solubilidade em água, tais compostos se acumulam em tecido adiposo levando à sua bioconcentração ao longo da cadeia trófica, com co-

nhcidos problemas para os animais superiores (BAIRD, 2002). Segundo Singer (1949 *apud* AMARAL MENDES, 2002), o primeiro efeito evidenciado sobre a saúde humana, associado aos compostos organoclorados, foi a contagem reduzida de espermatozoides nos pilotos de aviões pulverizadores de Diclorodifeniltricloroetano (DDT).

Outro exemplo de impacto antrópico sobre o meio ambiente é associado à produção de detergentes sintéticos, que contêm em sua formulação polifosfato de sódio, cuja função é complexar íons (Ex. Ca^{2+} e Mg^{2+}) que diminuem a formação de espuma. Os polifosfatos, ao serem lançados no meio ambiente juntamente com o esgoto sanitário, são hidrolisados, liberando no meio o íon fosfato (PO_4^{3-}), que pode ser prontamente assimilado pelas algas, cujo crescimento no meio aquático é geralmente limitado pela ausência de nitrogênio e fósforo. A abundância destes nutrientes no meio aquático causa um desequilíbrio conhecido como eutrofização, que pode conduzir à proliferação excessiva de algas. Os problemas relacionados ao processo de eutrofização são mais bem discutidos no capítulo 3.

Além da preocupação com os compostos organoclorados, nas duas últimas décadas se observa um crescente interesse científico e debates públicos sobre os potenciais efeitos adversos causados pela exposição a um grupo de produtos químicos que são capazes de alterar o funcionamento normal do sistema endócrino da fauna silvestre e, potencialmente, dos seres humanos (DAMSTRA, 2002). Harrison, Holmes e Humfrey (1997) relataram que muitos estudos de laboratório indicaram que compostos químicos presentes no meio ambiente podem interferir no sistema endócrino uma vez que têm potencial de causar alterações no equilíbrio hormonal dos seres humanos, resultando em uma série de problemas de saúde.

Estes relatos mostram a relevância dos efeitos potenciais na saúde humana em decorrência da presença de determinadas substâncias químicas no ambiente. A Tabela 2.1 apresenta algumas classes de contaminantes orgânicos que podem ter acesso aos mananciais de água superficial e subterrânea. Alguns destes contaminantes, como os PCB, HPA, PCDD, PCDF e pesticidas clorados são sabidamente carcinogênicos, sendo alguns deles potenciais mutagênicos ou teratogênicos (BAIRD, 2002). Outros contaminantes, como os APEO e seus produtos de degradação, os ftalatos e os estradióis são desreguladores endócrinos, ou seja, são capazes de mimetizar ou antagonizar hormônios naturais, interferindo assim no funcionamento normal do sistema endócrino de animais superiores.

Dos contaminantes orgânicos apresentados na Tabela 2.1, apenas alguns são listados na Portaria MS nº 518/2004, destacando-se os pesticidas clorados, que totalizam 13 dos 22 agrotóxicos listados no padrão de potabilidade brasileiro. Vale ressaltar que algumas substâncias listadas na Tabela 2.1, como é o caso dos PCBs, dioxinas, HPAs e ésteres ftálicos, e que não compõem o padrão de potabilidade brasileiro, são incluídas

no padrão de potabilidade de algumas instituições de referência como a Organização Mundial da Saúde (OMS), União Europeia (EU), Agência Ambiental Norte-Americana (USEPA) e Conselho Nacional da Saúde e Pesquisa Médica Australiano (NHRMC).

Os alquilfenóis polietoxilados e seus produtos de degradação (Ex. nonilfenol e octilfenol), bem como os hormônios estradiol, natural e etinilestradiol, sintético não são listados nos padrões de potabilidade brasileiro ou das principais agências internacionais (OMS, USEPA, União Europeia, Health Canada, NHRMC). Contudo, tais compostos estão listados na Tabela 2.1 devido à elevada prevalência ambiental, resultante de sua presença nos esgotos domésticos que decorre dos seus empregos em fármacos, produtos de limpeza e higiene pessoal.

Vale ressaltar que o padrão de potabilidade brasileiro refere-se a outros compostos orgânicos (Ex. benzeno, clorofenóis, clorobenzeno, cloroalcanos e cloroalcenos), não listados na Tabela 2.1, que podem estar presentes na água tratada devido à contaminação de mananciais pelo descarte de efluentes industriais ou devido à sua formação durante a cloração da água.

A situação passa a ser mais preocupante quando se analisa a questão dos grandes centros urbanos, isto porque a variedade e quantidade de produtos químicos utilizados diariamente são significativas, tendo como destino final os cursos d'água próximos, seja através dos esgotos tratados nas estações ou pelo lançamento direto. Por esta razão, é necessário avaliar as implicações da presença de certas substâncias químicas no meio ambiente, principalmente nos mananciais de água que recebem esgotos tratados, ou *in natura*, drenagem de águas pluviais e efluentes industriais e que ainda são utilizados para abastecimento público.

Como contribuição do ProSab-5, Tema Água, neste capítulo são apresentados e discutidos os principais aspectos relacionados a alguns contaminantes orgânicos presentes em baixas concentrações (microgramas ou nanogramas por litro) em mananciais de água para abastecimento público. Os contaminantes orgânicos que serão discutidos com mais detalhe nesse capítulo são todos classificados como desreguladores endócrinos.

O termo desregulador endócrino será utilizado nesse texto como sinônimo de perturbadores endócrinos, disruptores endócrinos, interferentes endócrinos e agentes hormonalmente ativos, que na literatura internacional corresponde aos *endocrine disrupting chemicals* (EDC). O Programa Internacional de Segurança Química (IPCS), da OMS, adotou a seguinte definição para os desreguladores endócrinos (DAMSTRA, 2002):

"É uma substância ou mistura exógena que altera funções do sistema endócrino e, conseqüentemente, causa efeitos adversos na saúde de um organismo intacto, seus descendentes, ou (sub) populações".

Tabela 2.1 > Classificação de alguns contaminantes orgânicos de interesse sanitário

CLASSE	APLICAÇÃO	FONTES DE CONTAMINAÇÃO DA ÁGUA
Pesticidas organoclorados (Ex. metoxicloro, clordano, dieldrin, DDT, DDE)	Agricultura	Drenagem de áreas agrícolas; lavagem de recipientes
Bifenilas policloradas (PCB)	Fluidos refrigerantes em transformadores e condensadores elétricos	Vazamentos acidentais; lixiviados de aterros
Dioxinas e furanos (Ex. dibenzodioxina policlorada - PCDD e dibenzofurano policlorado - PCDF)	São subprodutos de variados processos, como branqueamento polpa de celulose, produção de pesticidas e incineração de resíduos	Efluentes líquidos industriais; emissões atmosféricas industriais
Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA)	Processos de combustão (veicular e industrial)	Deposição ou arraste de partículas e fuligem pela drenagem superficial
Hormônios naturais - sintetizados por plantas e animais(Ex. estradiol)	Agentes de crescimento; terapia de reposição hormonal	Esgoto doméstico
Hormônios sintéticos (Ex. etinilestradiol)	Usados em contraceptivos orais	Esgoto doméstico
Alquilfenóis polietoxilados (APEOn)	Surfactantes/emulsificantes usados em produtos de limpeza e higiene pessoal	Esgoto doméstico; efluentes industriais
Alquilfenóis (Ex. nonilfenol e octilfenol)	São subprodutos da degradação dos APEOs. Também são usados como emulsificantes/detergentes	Esgoto doméstico; drenagem de áreas agrícolas
Monômeros (Ex. bisfenol A, cloreto de vinila)	Produção de plástico e resinas	Lixiviação ou degradação de plásticos
Ésteres ftálicos (Ex. ftalato de butila, ou octila)	Agentes plastificantes usados em alguns plásticos (Ex. PVC)	Lixiviação ou degradação de plásticos

FONTE: BAIRD (2002).

Neste capítulo será discutido, inicialmente, o impacto dos defensivos agrícolas (agrotóxicos) dos quais alguns, como os organoclorados, têm reconhecidas propriedades de

desregulação endócrina. Em seguida, o capítulo abordará duas classes de compostos (os hormônios e os alquilfenóis) que também tem reconhecida propriedade de desregulação endócrina e que fazem parte da constituição de fármacos ou de produtos de limpeza e de higiene pessoal, comumente utilizados nos domicílios.

2.2 Panorama sobre substâncias químicas disponíveis e sua presença em mananciais de água

Para que seja possível verificar a relevância da discussão sobre a presença de contaminantes orgânicos em mananciais de água para abastecimento, é necessário conhecer a realidade sobre as substâncias químicas existentes, bem como sobre o potencial das mesmas atingirem os corpos d'água.

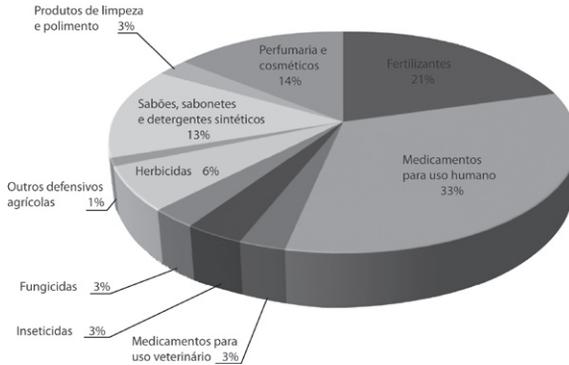
Um dado relevante para uma primeira avaliação é a quantidade de substâncias químicas existentes e quantas destas substâncias efetivamente têm potencial de estarem presentes no meio ambiente. Tais informações podem ser obtidas no Serviço de Compêndio de Substâncias Químicas (CAS), órgão que faz o registro de todas as substâncias químicas desenvolvidas e utilizadas no mundo. Por meio de uma consulta à página eletrônica do CAS, verificou-se que em janeiro de 2009 existiam mais de 41,8 milhões de substâncias orgânicas e inorgânicas registradas e, destas, cerca de 26,5 milhões estavam disponíveis comercialmente (CAS, 2009), ressaltando-se que estes números só tendem a aumentar.

As substâncias químicas disponíveis comercialmente são utilizadas para as mais variadas finalidades, inclusive como matéria-prima e princípios ativos nas indústrias de medicamentos, produtos de higiene pessoal, defensivos agrícolas, alimentos, produtos de limpeza, dentre outras indústrias químicas.

A Pesquisa Industrial de 2006 (IBGE, 2006), apresenta dados sobre os principais produtos fabricados e comercializados no Brasil. Nesta publicação, os produtos são agrupados por classes de atividades, dentre as quais se encontram:

- Fabricação de fertilizantes
- Fabricação de medicamentos para uso humano
- Fabricação de medicamentos para uso veterinário
- Fabricação de inseticidas
- Fabricação de fungicidas
- Fabricação de herbicidas
- Fabricação de outros defensivos agrícolas

- Fabricação de sabões, sabonetes e detergentes sintéticos
- Fabricação de outros produtos de limpeza e polimento
- Fabricação de artigos de perfumaria e cosméticos



FONTE: CONSTRUÍDO A PARTIR DOS DADOS DISPONÍVEIS NA PUBLICAÇÃO DO IBGE (2006).

Figura 2.1 Participação no valor de produção de algumas classes de atividades

Em termos financeiros, a produção destas classes de atividades atingiu o valor de aproximadamente R\$ 58,7 bilhões no ano de 2006, cerca de 4,4% do valor da produção de todo parque industrial brasileiro. A Figura 2.1 mostra a participação no valor de produção de cada uma das classes de atividades destacadas.

Na pesquisa do IBGE não são apresentados os valores relacionados à quantidade produzida para todas as classes de atividades e categorias de produtos por classe, mas é possível obter os dados de produção específicos, o que pode contribuir para uma melhor compreensão da situação sobre a presença de certos contaminantes químicos no meio ambiente. Na Tabela 2.2 são apresentados os dados de produção de fertilizantes, defensivos agrícolas e detergentes sintéticos.

Em relação à presença de defensivos agrícolas em mananciais, o potencial de contaminação está diretamente associado à forma de utilização dessas substâncias e fenômenos de transporte envolvidos, como drenagem do escoamento superficial de água de irrigação e águas pluviais e percolação no solo, o que compromete a qualidade da água subterrânea.

Para os demais contaminantes, existem outros fatores que têm influência direta sobre a sua presença nos corpos d'água, destacando-se a existência de sistemas de coleta e

tratamento de esgoto e também a eficiência de remoção para os contaminantes presentes no esgoto. Na Figura 2.2 são apresentadas as possíveis rotas de transporte dos contaminantes orgânicos aos mananciais de água.

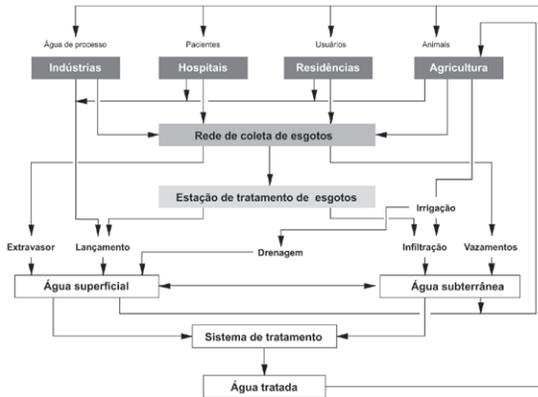
O destaque dado aos sistemas de coleta e tratamento de esgotos é justificado pelo fato da maioria das substâncias químicas, utilizadas no dia-a-dia, ter como destino final os esgotos, de maneira direta ou indireta. Sobre a eficiência de remoção nos sistemas de tratamento, ainda não existem informações precisas relacionadas a cada tipo de contaminante potencialmente presente nos esgotos, seja pelos elevados custos das análises ou pela dificuldade de selecionar os parâmetros que devem ser avaliados. A recente revisão de Koh *et al.* (2008) apresenta dados sobre remoção de estrogênios (estrone, 17 β -estradiol, 17 α -etinilestradiol e estriol) em sistemas de tratamento de esgoto e discute os principais mecanismos associados à remoção de tais contaminantes.

Tabela 2.2 > Dados de produção de fertilizantes, defensivos agrícolas e detergentes sintéticos e outros produtos no Brasil, em 2006

PRODUTO	QUANTIDADE	VALOR DA PRODUÇÃO (R\$)
Azubos ou fertilizantes de origem animal ou vegetal, inclusive misturados	74.615.000 kg	123.491.000,00
Azubos ou fertilizantes com fósforo e potássio	1.375.571.000 kg	770.101.000,00
Adubo ou fertilizantes com NPK	16.922.761.000 kg	9.940.070.000,00
Inseticidas para uso na agricultura	79.546.000 kg	1.635.105.000,00
Inseticidas para usos doméstico, institucional e/ou industrial	30.225.427 kg	340.533.000,00
Fungicidas para uso na agricultura	82.459.000 kg	1.488.801.000,00
Herbicidas para usos doméstico e industrial	84.712 kg	5.606.000,00
Herbicidas para uso na agricultura	253.874.000 kg	3.120.453.000,00
Amaciantes (suavizantes) de tecidos	397.986.000 L	616.424.000,00
Detergentes ou sabões líquidos, inclusive produtos para lavagem de pisos e vidros	684.971.000 L	1.449.020.000,00
Preparações tensoativas para lavagem e limpeza	353.397.689 L	379.427.000,00
Sabões em pó, flocos, palhetas, grânulos ou outras formas	1.158.061.000 kg	2.660.026.000,00
Dentífricos, pastas e cremes dentais	199.197.693 kg	1.992.997.000,00
Xampus para cabelos	208.596.091 L	700.019.000,00

FONTE: IBGE (2006).

Informações sobre coleta e tratamento de esgotos estão disponíveis em publicações de alguns órgãos do governo, como IBGE e Secretaria Nacional de Saneamento Am-



FONTE: ADAPTADO DE TERNES, GIGER E JOSS (2006).

Figura 2.2 Rotas de transporte dos contaminantes orgânicos para os mananciais

biental (SNSA), através do Sistema Nacional de Informações sobre Saneamento, e também em páginas eletrônicas de empresas de saneamento básico do país. Utilizando as fontes mencionadas, são apresentados na Tabela 2.3 os dados gerais sobre coleta e tratamento de esgotos no Brasil, o que dará subsídios para inferir sobre o potencial da presença de contaminantes químicos em mananciais, inclusive utilizados para abastecimento público.

Os dados da Tabela 2.3 mostram que os índices de coleta e tratamento de esgotos nas principais regiões brasileiras são muito baixos, 46,81% para coleta e 29,14% para tratamento, indicando que uma quantidade significativa de esgotos *in natura* é lançada no ambiente. Este é um forte indicativo da presença potencial de inúmeras substâncias nos corpos d'água receptores desses esgotos, inclusive mananciais utilizados para abastecimento público.

Mesmo nos casos onde ocorre o tratamento de esgotos, para várias substâncias e compostos químicos observa-se uma baixa eficiência de remoção (JOSS *et al.*, 2006; KOH *et al.*, 2008).

Os elementos apresentados permitem concluir que a presença de vários contaminantes orgânicos em mananciais utilizados para abastecimento é uma condição real, seja devido à drenagem de áreas agrícolas, no caso de defensivos agrícolas, ou pelo lançamento de esgotos, no caso de medicamentos, produtos de higiene pessoal e detergentes sintéticos. Contudo, deve ser ponderado se a concentração destes contaminantes no meio ambiente é suficiente para resultar em danos à saúde humana e ao próprio meio ambiente.

Tabela 2.3 > Dados sobre atendimento no abastecimento de água e coleta e tratamento de esgotos por região geográfica do país em 2004

REGIÃO	ÁGUA		ESGOTO				
	População Atendida (hab.)	Volume Produzido (103 m ³ /ano)	Volume Consumido (103 m ³ /ano)	Perda Total (%)	População Atendida (hab.)	Volume Coletado (103 m ³ /ano)/(%) a	Volume Tratado (103 m ³ /ano)/(%) a
Norte	5.057.643	459.087	216.400	52,86	333.665	19.730 9,12	8.564 3,96
Nordeste	32.913.769	2.566.202	1.291.431	49,68	8.097.846	516.513 40,00	460.025 35,62
Sudeste	57.587.609	6.735.531	3.817.736	43,32	39.984.260	2.086.966 54,67	1.104.780 28,94
Sul	20.706.193	1.781.910	973.601	45,36	6.319.449	322.799 33,16	254.908 26,18
Centro-Oeste	8.713.115	653.327	410.923	37,10	3.880.336	195.005 47,46	126.738 30,84
Brasil	124.978.329	12.196.057	6.710.091	44,98	58.615.556	3.141.013 46,81	1.955.015 29,14

A - PORCENTAGEM EM RELAÇÃO À QUANTIDADE DE ESGOTOS GERADOS, ADMITINDO-SE QUE TODA A ÁGUA CONSUMIDA RETORNA COMO ESGOTO.
 FONTE: ADAPTADO DE SNSA (2005).

2.3 Riscos associados aos contaminantes orgânicos potencialmente presentes em mananciais de água para abastecimento

Um dos primeiros grupos de contaminantes a ser estudado com relação aos riscos para a saúde humana foi o dos defensivos agrícolas, sendo que, atualmente, são listados 22 desses compostos na legislação brasileira que trata dos padrões de qualidade da água de abastecimento - Portaria 518 do Ministério da Saúde (BRASIL, 2004).

Defensivos agrícolas são substâncias químicas utilizadas no controle de espécies indesejáveis e doenças de plantas. Englobam substâncias químicas e algumas de origem biológica, podendo ser classificados em função do tipo de espécies que controlam, da estrutura química das substâncias ativas e dos efeitos à saúde e ao ambiente. De acordo com a natureza da espécie a ser combatida, têm-se as seguintes categorias de defensivos agrícolas:

- Inseticidas (controle de insetos): organoclorados, organofosforados, carbamatos, piretróides
- Fungicidas (combate aos fungos): ditiocarbamatos, dinitrofenóis
- Herbicidas (combate às plantas invasoras): dinitrofenóis, carbamatos
- Desfoliantes (combate às folhas indesejadas): dipiridilos, dinitrofenóis
- Fumigantes (combate às bactérias do solo): hidrocarbonetos halogenados
- Rodenticidas/Raticidas (combate aos roedores/ratos): hidroxycumarinas
- Moluscocidas (combate aos nematóides): carbamatos
- Acaricidas (combate aos ácaros): organoclorados, dinitrofenóis

O uso de defensivos agrícolas tem se apresentado como um grave problema em vários países. De acordo com Konradsen e colaboradores (2005), os defensivos agrícolas ainda são fontes de preocupação em termos de saúde, pois estudos recentes sugerem que podem ocorrer até 300 mil mortes por ano em decorrência de envenenamento intencional somente na Ásia, região do Pacífico. Ressalta-se que nestes dados não são considerados os casos de exposição ocupacional ou acidental.

Quanto à sua toxicidade, os defensivos agrícolas podem ser classificados em função da dose letal para 50% da população do grupo de teste (DL_{50}). Essa classificação é fundamental para o conhecimento da toxicidade de um produto, com relação ao efeito agudo. Na Tabela 2.4 são apresentadas as classes dos defensivos agrícolas em função da DL_{50} .

Os defensivos agrícolas podem desencadear efeitos variados na saúde humana, agudos, subagudos ou crônicos. Os sinais e sintomas podem variar de eventos bem nítidos

e objetivos, como espasmos musculares, convulsões, náuseas, desmaios, vômitos e dificuldades respiratórias; subjetivos e vagos, como dor de cabeça, fraqueza, mal-estar, dor de estômago e sonolência; a manifestações tardias, como os de natureza carcinogênica, mutagênica e neurológica.

A exposição às substâncias organofosforadas tem sido associada a variados distúrbios do sistema nervoso central. Os organofosforados e os carbamatos podem atuar no organismo humano inibindo as enzimas colinesterases (grupo de enzimas responsáveis pela hidrólise da acetilcolina, neurotransmissor responsável pela transmissão dos impulsos no sistema nervoso central e periférico), levando ao acúmulo da acetilcolina nas sinapses nervosas e a crises colinérgicas. Os organoclorados, por sua vez, têm como grande característica a capacidade de se acumularem na cadeia alimentar e no tecido adiposo humano, dada sua grande lipossolubilidade e lenta mobilização, podendo levar à sua biomagnificação (PERES; MOREIRA; DUBOIS, 2003).

Tabela 2.4 > Classificação toxicológica de defensivos agrícolas em relação a DL₅₀

CLASSE		DL ₅₀ PARA RATOS (MG.KG ⁻¹ - MASSA CORPÓREA)			
		ORAL		DÉRMICA	
		Sólidos ^a	Líquidos ^a	Sólidos ^a	Líquidos ^a
Ia	Extremamente perigoso	≤ 5	≤ 20	≤ 10	≤ 40
Ib	Altamente perigoso	5 - 50	20 - 200	10 - 100	40 - 400
II	Moderadamente perigoso	50 - 500	200 - 2.000	100 - 1.000	400 - 4.000
III	Levemente perigoso	> 500	> 2.000	> 1.000	> 4.000

A - REFERE-SE AO ESTADO FÍSICO DO COMPOSTO ATIVO.

FONTE: WHO (2005).

Os avanços do processo de registro de uso e efeitos associados aos defensivos agrícolas têm levado a substituição e/ou proibição de alguns produtos, principalmente os organoclorados. O uso de DDT, iniciado em 1940, foi proibido nos EUA em 1972, com base no crescente histórico de efeitos à saúde e ao ambiente (USEPA, 1972). De forma semelhante, produtos como aldrin, clordano, dieldrin, endrin, heptacloro, hexaclorobenzeno, mirex e toxafeno, entre outros, foram proibidos ou tiveram seu uso restringido em muitos países (USEPA, 2006).

Embora a questão dos defensivos agrícolas ainda seja relevante, atualmente uma nova classe de contaminantes presentes no meio ambiente tem despertado a preocupação de profissionais e pesquisadores das áreas ambiental, de tratamento de água e saúde, a qual é denominada de desreguladores, perturbadores ou disruptores endócrinos. Um

desregulador endócrino é uma substância ou mistura exógena que altera as funções do sistema endócrino e conseqüentemente causa danos em um organismo sadio, em seus descendentes ou em outros grupos de organismos vivos (DAMSTRA, 2002).

Uma abordagem bastante ampla sobre os desreguladores endócrinos, ainda não tratados por esta designação, foi apresentada por Rachel Carson, com a publicação do livro *Silent Spring* (CARSON, 1962). Da publicação do livro até o presente, a situação tornou-se mais complexa em função do grande número de novas substâncias químicas desenvolvidas e utilizadas pelos seres humanos.

Várias publicações têm apresentado dados com indícios dos efeitos de determinadas substâncias químicas sobre organismos vivos, inclusive sobre o Homem. Em 1997, Harrison, Holmes e Humfrey chamavam a atenção sobre efeitos adversos na saúde reprodutiva e na fecundidade de animais e humanos, destacando as tendências para desenvolvimento de cânceres testicular no homem e de mama nas mulheres e redução na contagem de espermatozoides, além de outros problemas que têm como responsáveis os compostos químicos, naturais e sintéticos, presentes no ambiente. Os autores concluem que é necessário desenvolver programas de pesquisa e monitoramento para identificar com maior precisão as possíveis substâncias que podem atuar como desreguladores endócrinos e também avaliar a exposição dos seres humanos e outros animais a essas substâncias.

Uma revisão feita por Sonnenschein e Soto (1998) sobre estrógenos e andrógenos mimetizadores e antagonistas corrobora para a hipótese de que certas substâncias químicas afetam a saúde humana e de outros organismos vivos, por atuarem no sistema endócrino. No artigo, os autores relataram a feminilização de peixes machos nas proximidades dos pontos de lançamento de esgotos em rios da Inglaterra, sendo a causa provável os alquilfenóis resultantes da degradação de detergentes sintéticos durante o processo de tratamento de esgotos.

Em 2002, Amaral Mendes escreveu um artigo intitulado Desreguladores endócrinos: o principal desafio médico (*The endocrine disrupters: a major medical challenge*), relatando que existem evidências substanciais sobre atuação de certas substâncias químicas, como pesticidas e outros compostos, no sistema endócrino e reprodutivo, destacando que os efeitos podem ser atribuídos à capacidade das substâncias em:

- a) mimetizar os efeitos de hormônios endógenos;
- b) antagonizar o efeito de hormônios endógenos,
- c) desregular a síntese e metabolismo de hormônios endógenos;
- d) desregular a síntese de receptores de hormônios.

Em um artigo publicado na revista *Trends in Biotechnology*, Jones, Lester e Voulvoulis (2005) chamam a atenção para os potenciais problemas relacionados à presença de medicamentos no meio ambiente, relatando sobre o risco associado ao desenvolvimento de patógenos resistentes a antibióticos. Os autores citam como exemplo a identificação de bactérias presentes em biofilmes, com genes resistentes a certos antibióticos inoculados com água potável na Alemanha.

Em 1997, com base na resolução WHO 50.13, o Programa Internacional sobre Segurança Química, pertencente à Organização Mundial da Saúde, Programa Ambiental das Nações Unidas e Organização Internacional do Trabalho (OIT), assumiu a responsabilidade para desenvolver uma avaliação global sobre o conhecimento científico relativo aos desreguladores endócrinos (DAMSTRA, 2002). O desenvolvimento da avaliação sobre os desreguladores endócrinos foi motivado pelo grande número de pesquisas e estudos, em muitos casos divergentes, relacionados ao tema.

Como conclusões gerais da avaliação elaborada sob a coordenação do Programa Internacional sobre Segurança Química, foi apontado que, embora certas substâncias químicas possam interferir com os processos hormonais, as evidências que a saúde humana tem sido afetada pela exposição a substâncias endocrinológicas ativas ainda são muito fracas. Contudo, existem evidências suficientes para concluir que efeitos adversos mediados pelo sistema endócrino ocorreram em algumas espécies selvagens (DAMSTRA, 2002).

Um aspecto a ser considerado sobre as evidências de efeitos adversos dos desreguladores endócrinos sobre a vida selvagem é o fato das pesquisas terem sido feitas em locais onde os níveis de contaminação são elevados. Isto, por sua vez, não elimina a possibilidade de ocorrência de efeitos adversos onde as concentrações de desreguladores endócrinos são baixas, uma vez que muitas substâncias podem ter a sua concentração aumentada pelo processo de bioacumulação e amplificação biológica, uma vez que elas entram na cadeia alimentar. Evidências da presença no meio ambiente e de efeitos potenciais dos desreguladores endócrinos têm sido relatadas em vários trabalhos desenvolvidos, principalmente, em países da Europa e nos Estados Unidos da América (EUA), ressaltando-se que nestes países as condições de saneamento são muito melhores das que são encontradas no Brasil.

2.4 Principais grupos de desreguladores endócrinos

Os desreguladores endócrinos são substâncias exógenas, que causam disfunções endócrinas em animais superiores como, por exemplo, hermafroditismo e feminilização. Pesquisadores de diversas instituições do mundo têm voltado suas atenções para os

efeitos destes compostos na saúde humana, bem como para as tecnologias mais eficientes para sua remoção.

A presença de diversas substâncias químicas nas águas superficiais, conhecidas por causarem disfunções endócrinas no ser humano, tem chamado a atenção de pesquisadores. Segundo Tapiero *et al.* (2002), os estrogênios ambientais constituem um grupo diverso de substâncias químicas sintéticas ou de compostos de plantas naturais que podem agir como hormônios estrógenos em animais e em seres humanos. Tais compostos são encontrados em inseticidas (o,p - DDT, endosulfan, dieldrin, metoxicloro, toxafeno, clordano etc.), herbicidas (alaclor, atrazina, ou nitrofenol), fungicidas, nematocidas e outros compostos químicos com aplicações diversas (bifenilas policloradas-PCBs, dioxinas, benzo(a)pireno). Também são considerados compostos estrogênicos alguns metais pesados como o chumbo, mercúrio e cádmio e substâncias originadas da hidrólise ou degradação parcial de surfactantes, incluindo o nonilfenol e o octilfenol; bem como produtos plastificantes (ftalatos e bisfenol-A). A Tabela 2.5, adaptada de Raimundo (2007), resume os possíveis desreguladores endócrinos presentes de acordo com a fonte de poluição.

Abordar todas as substâncias potencialmente capazes de provocar alguma interferência no sistema endócrino exigiria a elaboração de um texto muito extenso, assim como não atenderia ao objetivo deste capítulo, que é colocar na pauta de discussões do setor de abastecimento de água os riscos de certas substâncias químicas sobre a saúde humana, quando presentes no meio ambiente, principalmente em mananciais utilizados para abastecimento público. Para exemplificar, a seguir serão apresentados alguns dos desreguladores endócrinos com maior destaque na comunidade científica.

2.4.1 Hormônios

Os hormônios são substâncias químicas produzidas por glândulas ou células especializadas, que influenciam na função de outras células em vários locais do corpo. Os hormônios endócrinos são transportados para as células distribuídas no corpo humano pelo sistema circulatório. Esses hormônios se ligam a receptores e iniciam várias reações. Os esteróides constituem uma classe geral de hormônios que são secretados pelos ovários, pela placenta e por outros órgãos. Os hormônios esteróides apresentam estrutura química semelhante à do colesterol (GUYTON; HALL, 2005). Por serem muito lipossolúveis, os esteróides atravessam facilmente a membrana celular e penetram no sangue circulante, principalmente ligados às proteínas plasmáticas. Apenas 10% destes hormônios encontram-se na forma livre. Os hormônios ligados às proteínas são biologicamente inativos até que ocorra a dissociação das proteínas plasmáticas.

Dos hormônios que ocorrem naturalmente, o mais potente é o 17- β -estradiol, principal hormônio secretado durante o período de atividade dos ovários, e os seus metabóli-

tos, estrona e estriol (GENNARO, 1990). Em relação aos hormônios sintetizados para uso como contraceptivos e no tratamento de reposição hormonal encontram-se o 17- α -etinilestradiol e o levonorgestrel, que podem ser combinados para a obtenção de melhores resultados. A Figura 2.3 mostra a fórmula estrutural dos hormônios mencionados.

O 17- α -etinilestradiol, após a sua administração, é rapidamente absorvido pelo trato intestinal, apresentando meia vida biológica entre 13 e 27 horas, sendo excretado através da urina e das fezes (ENSP, 2002). O levonorgestrel também tem uma rápida assimilação e sua meia vida biológica varia entre 10 e 24 horas, sendo excretado principalmente pela urina.

Tabela 2.5 > Principais fontes de desreguladores endócrinos em águas superficiais

FONTES	TIPOS DE FONTES	DESREGULADORES ENDÓCRINOS PRESENTES
Efluente industrial	Pontual	Hormônios naturais e sintéticos, alquilfenóis, ftalatos, bisfenol A, fármacos, cafeína, pesticidas, bifenilas policloradas (PCB), hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA), retardantes de chama, pesticidas, dioxinas.
Esgoto doméstico	Pontual	Hormônios naturais e sintéticos, alquilfenóis, ftalatos, bisfenol A, fármacos, cafeína.
Desflúvio pecuário	Difusa	Hormônios naturais e sintéticos, antibióticos, fármacos veterinários.
Natural	Difusa	HPA, estrogênios naturais e fitoestrogênios.

FONTE: ADAPTADO DE RAIMUNDO (2007).

Os estrogênios, em especial o β -estradiol, são responsáveis pelas características femininas, pelo controle do ciclo reprodutivo e gravidez, bem como influenciam na pele, nos ossos e no sistema cardiovascular e imunológico.

Segundo Bila e Dezotti (2003), a presença de fármacos residuais na água, como antibióticos e estrogênios, pode causar efeitos adversos na saúde humana, e de organismos presentes nas águas, como os peixes. Johnson e Sumpter (2001) sugerem que devam ser priorizadas pesquisas para reduzir os níveis de detecção e aumentar a precisão nas análises de amostras contendo os estrogênios esteróides, especialmente para o etinilestradiol.

2.4.2 Nonilfenol

Os alquilfenóis polietoxilados (APEO_n) são surfactantes não-iônicos e constituem uma das classes de surfactantes mais utilizadas na fabricação de detergentes para uso doméstico, nas formulações de defensivos agrícolas e em produtos industriais. O nonilfenol, oriundo principalmente da degradação parcial do APEO_n nonilfenol polietoxilado,

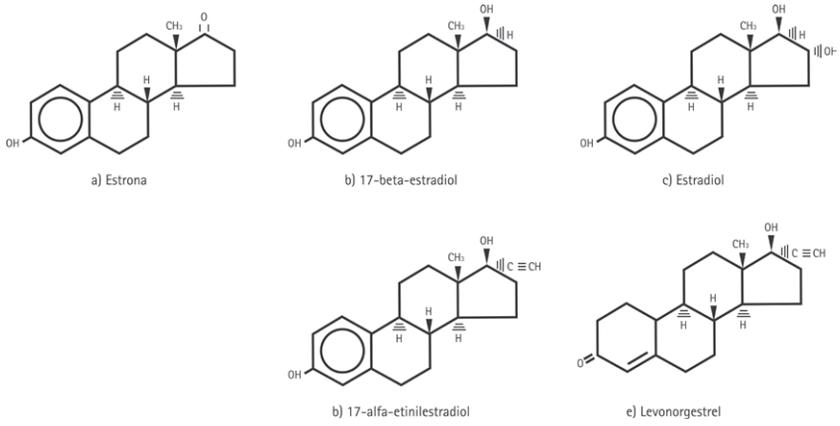


Figura 2.3 Principais hormônios que podem ser encontrados no meio ambiente

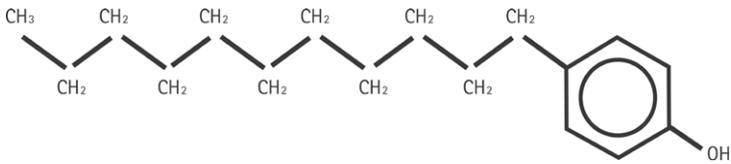


Figura 2.4 Fórmula estrutural do n-nonilfenol

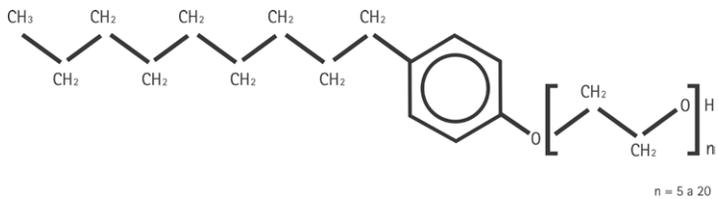


Figura 2.5 Fórmula estrutural do nonilfenol polietoxilado

faz parte da classe dos alquilfenóis e apresenta peso molecular igual a $220 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, solubilidade em água igual a $5,43 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ a 20°C (AHEL; GIGER, 1993A) e coeficiente de partição octanol-água ($\log K_{ow}$) igual a 4,48 (AHEL; GIGER, 1993B). Na Figura 2.4 é apresentada a fórmula estrutural do nonilfenol de cadeia linear, conhecido como 4-nonilfenol ou 4-NP, ao passo que na Figura 2.5 é apresentada a fórmula estrutural do nonilfenol polietoxilado, também conhecido como NPEO.

De acordo com Ying, Brian e Kookana (2002), o nonilfenol é lançado no meio ambiente via efluentes industriais e efluentes de estações de tratamento de esgotos (líquido e lodo), bem como pela aplicação direta de defensivos agrícolas, tendo sido detectado no ar, na água, no solo, em sedimentos e na biota.

Muitos estudos têm reportado a ocorrência de metabólitos de alquilfenóis no meio ambiente. Outros estudos também apontam que tais metabólitos são mais tóxicos do que as substâncias que os constituíram e possuem a habilidade de agir como os hormônios naturais, interagindo com o estrogênio receptor (YING; BRIAN; KOOKANA, 2002).

Quando o nonilfenol polietoxilado atinge o meio ambiente, ele está sujeito aos processos naturais de degradação, os quais são iniciados na rede de esgoto e prosseguem até atingir o corpo de água receptor, passando ou não por uma estação de tratamento de esgotos. Como resultado do processo de degradação são produzidos vários metabólitos, entre eles o 4-nonilfenol ou para-nonilfenol, conforme a sequência de reações mostradas na Figura 2.6 (VERSCHMEREN, 2001).

2.4.3 Produtos farmacêuticos e de higiene pessoal

Pelos dados disponíveis na página eletrônica da Agência Nacional de Vigilância Sanitária (Anvisa), os produtos farmacêuticos utilizados no Brasil são agrupados em 49 cate-

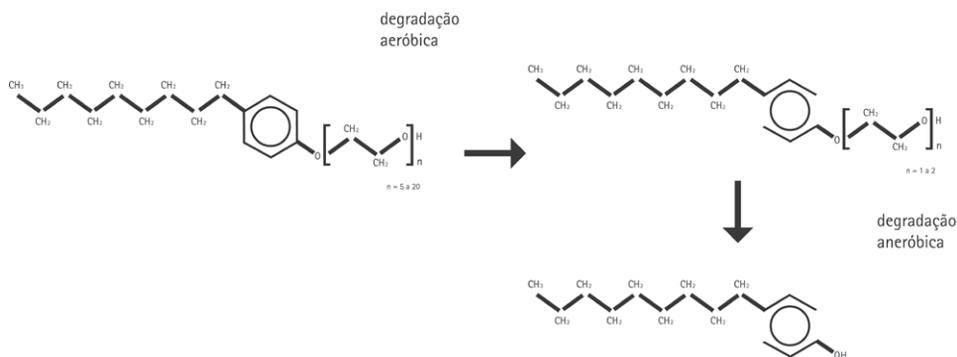


Figura 2.6

Degradação do nonilfenol polietoxilado

gorias, com aproximadamente 200 formulações específicas (BERMUDEZ, 2002). Nestas categorias estão incluídos princípios ativos utilizados como analgésicos, antibióticos, anti-inflamatórios, antiepilépticos, antineoplásicos e antidepressivos, entre outros.

A possibilidade desses produtos serem introduzidos no ambiente por diferentes rotas é bastante grande, com risco de causar efeitos adversos aos organismos expostos (DAUGHTON; TERNES, 1999). Estudos realizados há mais de 25 anos já confirmavam que certos compostos farmacêuticos ativos atingiam o meio ambiente através dos esgotos, destacando-se a cafeína, a nicotina e a aspirina (DAUGHTON, 2001).

Em um trabalho desenvolvido por Heberer (2002), é avaliada a ocorrência e remoção de resíduos farmacêuticos no ambiente aquático. Neste trabalho é destacada a importância dos fármacos excretados pelos usuários, geralmente conjugados a moléculas polares. Nas estações de tratamento de esgotos ou no ambiente, estas substâncias sofrem vários tipos de reações químicas e isto possibilita a liberação do princípio ativo para a água ou a produção de metabólitos mais ativos do que a molécula original (HEBERER, 2002). Um exemplo desta condição é o ácido acetilsalicílico, princípio ativo amplamente utilizado na formulação de analgésicos, que é facilmente degradado por de-acetilação, o que dá origem ao ácido salicílico, que é muito mais ativo (HEBERER, 2002). Assim como o ácido acetilsalicílico, outros princípios ativos presentes em medicamentos ou produtos de higiene pessoal podem sofrer degradação parcial, inclusive nas estações de tratamento de água ou esgotos, dando origem a substâncias com maior potencial de risco.

Pela ampla variedade de medicamentos e produtos de higiene pessoal disponível na atualidade, torna-se difícil apresentar dados específicos sobre esta categoria de contaminantes, ressaltando que a ampliação do seu uso requer uma atenção especial por parte dos profissionais envolvidos direta ou indiretamente com sistemas de tratamento de água para abastecimento.

2.5 Presença de contaminantes orgânicos em mananciais de água para abastecimento

Por se tratar de um tema relativamente novo, os principais estudos sobre a presença em mananciais de contaminantes orgânicos com potencial de causar perturbações no sistema endócrino limitam-se aos países com maior disponibilidade de recursos. Em alguns trabalhos disponíveis são apresentados dados muito pontuais sobre o Brasil e que a avaliação se restringiu à análise de amostras de esgoto bruto e tratado.

No trabalho desenvolvido por Ternes e colaboradores (1999), procurou-se avaliar o comportamento e ocorrência de estrógenos em estações de tratamento de esgotos na Alemanha, Brasil e Canadá, além da presença em rios e cursos d'água na Alemanha e no Ca-

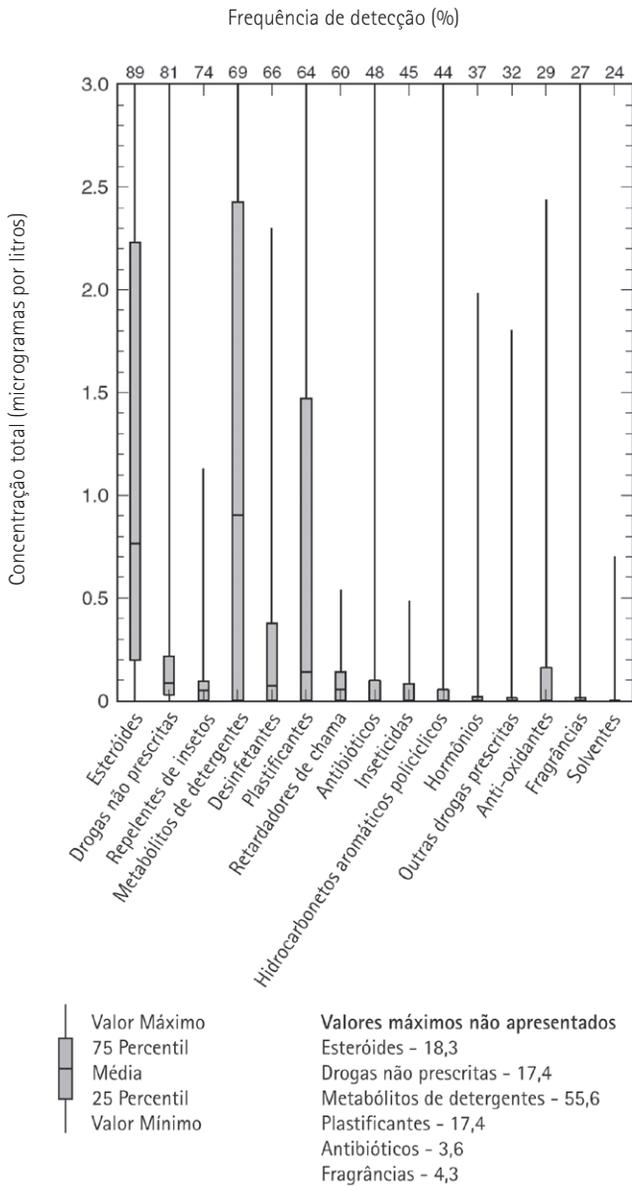
nadá. Para o estudo, foram coletadas amostras compostas diárias do afluente e efluente de uma estação de tratamento de esgotos próxima a Frankfurt, na Alemanha, e de uma estação no Rio de Janeiro. Além disso, foram analisadas amostras de esgoto tratado de 16 estações na Alemanha e dez no Canadá. Na Alemanha, ainda foram analisadas amostras de cinco rios e outros nove cursos d'água. Os compostos analisados foram:

- Estrona
- 17 β – Estradiol
- Mestranol
- 17 α – Etinilestradiol
- 17 β – Estradiol – 17 – valerato
- 16 α – Hidroxiestrona
- 17 β – Estradiol – 17 – acetato

No esgoto bruto da estação de tratamento no Rio de Janeiro foram detectados os estrogênios naturais 17 β -estradiol e estrona, na concentração de 21 ng.L⁻¹ e 40 ng.L⁻¹, além do 17 α -etinilestradiol em menor concentração. A eficiência de remoção no sistema de tratamento foi de 78% para o 17 α -etinilestradiol, 83% para a estrona e 99,9% para o 17 β -estradiol. Na estação de tratamento de esgotos da Alemanha também foi constatada a presença de 17 β -estradiol e estrona no efluente bruto, porém em menor concentração que na estação do Rio de Janeiro. Foi verificado, no entanto, que a remoção de estrona e 17 α -etinilestradiol foi menor (TERNES *et al.*, 1999).

Com relação às descargas de efluentes das estações de tratamento da Alemanha e Canadá, os principais compostos que puderam ser identificados foram a estrona, o 17 β -estradiol, a 16 α -hidroxiestrona e o 17 α -etinilestradiol, na faixa de nanogramas por litro. No caso das amostras de rios e cursos d'água da Alemanha, a estrona foi o único composto identificado, com concentrações variando entre 0,7 ng.L⁻¹ e 1,6 ng.L⁻¹ (TERNES *et al.*, 1999).

Um estudo realizado pelo *United States Geological Survey* (USGS) mostrou que uma ampla variedade de produtos químicos da classe dos desreguladores endócrinos está presente em baixas concentrações em corpos d'água próximos a áreas de intensa urbanização e criação animal (USGS, 2002). No programa desenvolvido pelo USGS, foram coletadas amostras de 139 corpos d'água em 30 Estados americanos para a identificação e quantificação de substâncias químicas da classe dos desreguladores endócrinos, sendo que os resultados mais representativos foram para as regiões altamente urbanizadas e com pecuária intensiva. O gráfico da Figura 2.7 mostra os principais contaminantes identificados, as concentrações médias e a frequência de detecção.



FONTE: USGS (2002).

Figura 2.7

Principais contaminantes identificados em cursos d'água nos EUA

Em 2002, Ying, Kookana e Ru publicaram uma revisão sobre a ocorrência e destino de esteróides hormonais no meio ambiente (YING; KOOKANA; RU, 2002). Nos esgotos, foi detectada a presença de estrona, estradiol, estriol e etinilesteradiol, nas concentrações de 70, 64, 18 e 42 ng.L⁻¹, respectivamente. Na água superficial e subterrânea, só foi detectada a presença de estradiol, nas concentrações de 27 ng.L e de 6 a 66 ng.L⁻¹, respectivamente.

Boyd *et al.* (2003) desenvolveram um estudo para avaliar a presença de fármacos e produtos de higiene pessoal em águas superficiais e tratadas na Louisiana (EUA) e Ontário (Canadá). No estudo, foram avaliadas 11 substâncias químicas, tendo sido encontradas no efluente da estação de tratamento da Louisiana o Naproxen (analgésico antiinflamatório), em concentrações variando entre 81 ng.L⁻¹ a 106 ng.L⁻¹, e o Triclosan (desinfetante antimicrobiano), em concentrações variando entre 10 ng.L⁻¹ e 21 ng.L⁻¹. Com relação à presença de contaminantes químicos em águas superficiais, o Naproxen foi detectado tanto na Louisiana quanto em Ontário, em concentrações variando entre 22 ng.L⁻¹ e 107 ng.L⁻¹ (BOYD *et al.*, 2003).

Em Portugal (CEREJEIRA *et al.*, 2003) e Espanha (CARABIAS-MARTINEZ *et al.*, 2003), foi detectada a presença de herbicidas e inseticidas em mananciais superficiais, a maioria com valores constantes e abaixo do valor máximo permitido (VMP) pela União Europeia.

Apesar de não representar uma tendência, constatou-se variação sazonal de concentração, com os maiores níveis registrados na primavera, justamente após aplicação do produto, com resíduos de alguns defensivos agrícolas com valores acima do VMP europeu. Tais resultados, ainda que pontuais, sugerem uma relação entre a estação do ano e a ocorrência de contaminação por herbicidas, como uma função das atividades agrícolas em cada época do ano. Em estudo semelhante, feito no Brasil, Alves e Oliveira (2003) *apud* Alves (2000) sugeriram correlações entre indicadores ambientais, regime de aplicação na região e as concentrações encontradas na água de São Lourenço, distrito de Nova Friburgo (RJ), cidade caracterizada por elevada produtividade agrícola e utilização intensiva de defensivos agrícolas.

Avaliando-se as informações apresentadas, é possível concluir que a presença de contaminantes orgânicos, principalmente aqueles pertencentes à classe dos desreguladores endócrinos, em mananciais de água é uma realidade, mesmo em países que dispõem de uma infra-estrutura adequada de coleta e tratamento de esgotos. Em relação ao potencial para a presença de estrógenos nos esgotos, uma informação bastante útil refere-se à quantidade de estrogênios excretados diariamente pelos seres humanos (Tabela 2.6), mostrando a relevância desta fonte.

Tabela 2.6 > Excreção diária, em microgramas, de estrogênios pelos seres humanos

CATEGORIA	17β-ESTRADIOL	ESTRONA	ESTRIOL	17α-ETINILESTRADIOL
Homens	1,6	3,9	1,5	--
Mulheres férteis	3,5	8	4,8	--
Mulheres na menopausa	2,3	4	1	--
Mulheres grávidas	259	600	6000	--
Mulheres	--	--	--	35

FORTE: YING; KOOKANA; RU (2002).

Tabela 2.7 > Estimativa da carga de alguns estrógenos lançada no meio ambiente pelos seres humanos

CATEGORIA	QUANTIDADE	CARGA ANUAL (KG)			
		17β-estradiol	Estrona	Estriol	17α- etinilestradiol
Homens acima de 12 anos	61.608.671	35,98	87,70	33,73	--
Mulheres entre 12 e 49 anos	50.437.982	64,43	147,28	88,37	225,52 ^a
Mulheres acima de 49 anos	14.508.639	12,18	21,18	4,30	--
TOTAL		112,59	256,16	126,40	225,52
Concentração nos esgotos (ng.L ⁻¹) ^b		16,78	38,18	18,84	33,61

A - FOI CONSIDERADO QUE APENAS 35% DAS MULHERES UTILIZAM ANTICONCEPCIONAIS

B - FOI UTILIZADO O VOLUME ANUAL DE ÁGUA CONSUMIDO, CONFORME TABELA 2.3

Como no Brasil os serviços de coleta e tratamento de esgotos ainda são precários e as atividades agrícolas são intensas, pode-se concluir que além da presença de compostos orgânicos da classe dos desreguladores endócrinos nos mananciais de água, os níveis de concentração podem ser significativamente maiores daqueles observados nos países desenvolvidos.

Apenas para efeito de ilustração, utilizando-se os dados da Tabela 2.4 e do censo demográfico de 2000 (IBGE, 2000), é possível obter uma estimativa da carga anual de alguns estrógenos, lançada no meio ambiente apenas pelos seres humanos, conforme apresentado na Tabela 2.7.

Analisando-se os dados da Tabela 2.7, verifica-se que os valores para as concentrações de 17β-estradiol e estrona estão próximos aos reportados por Ternes *et al.* (1999) para o esgoto bruto afluente à estação de tratamento de esgotos do Rio de Janeiro.

Os dados apresentados demonstram a relevância dessa nova classe de contaminantes, conhecidos como desreguladores endócrinos, destacando-se a importância do desenvolvimento de pesquisas específicas sobre procedimentos analíticos para a sua identificação e quantificação e sobre a capacidade das tecnologias de tratamento atualmente utilizadas para a sua remoção.

2.6 Remoção no tratamento de água

Com base no conceito de múltiplas barreiras, os sistemas de tratamento de água para abastecimento se constituem na barreira final para assegurar a produção de uma água adequada do ponto de vista de saúde pública. Por se tratar de compostos orgânicos, as tecnologias tradicionalmente utilizadas para tratamento de água apresentam capacidade limitada para possibilitar a remoção ou destruição de desreguladores endócrinos, e apresentam ainda o potencial de geração de subprodutos com maior toxicidade, principalmente nas etapas de pré-oxidação ou desinfecção (OKUN, 2003).

Com o crescente interesse pelo tema de desreguladores endócrinos, vários estudos sobre a eficiência de sua remoção em sistemas de tratamento de água têm sido desenvolvidos, mostrando que o sistema convencional apresenta limitações, sendo necessária a utilização de processos alternativos ou complementares.

A Tabela 2.8 resume os dados disponíveis na literatura relacionados às eficiências de remoção de estradiol, etinilestradiol, nonilfenol, bisfenol A, dietilftalato e bis(2etilhexil)ftalato por diferentes técnicas de tratamento de água.

Tabela 2.8> Eficiências de remoção de estradiol, etinilestradiol, nonilfenol, bisfenol A, dietilftalato e bis(2etilhexil)ftalato por diferentes tecnologias de tratamento de água

TECNOLOGIA	DE ESTUDADOS	REMOÇÃO	REFERÊNCIA
Carvão ativado em pó (20 mg/L e tempo de contato de 4h)	E2	> 95%	Veras <i>et al.</i> (2006)
Carvão ativado granular	NP e DEP	90 a 100%	Paune <i>et al.</i> 1998)
Carvão ativado em pó	BPA, E2 e EE2	> 99%	Yoon <i>et al.</i> (2003) Fuerhacker <i>et al.</i> (2001)
Carvão ativado (5 mg/L e tempo de contato de 4h)	E2, EE2	77% (EE2) 84% (E2)	Westerhoff <i>et al.</i> (2005)
Ultrafiltração	EE2, NP	> 90%	Mierzwa <i>et al.</i> (2005)
Nanofiltração	NP e BPA	67 a 98% (BPA) 70 a 97% (NP)	Gallenkemper <i>et al.</i> (2003)
Osmose reversa, nanofiltração, ultrafiltração	DEP e BEHP	95,1 a 99,9% (DEP) 99,6 a 99,9% (BEHP)	Bodzek <i>et al.</i> (2004)
Filtro biológico com MnO ₂ Vazão: 1,2 L/h	EE2	81,7%	Rudder <i>et al.</i> (2004)

Tabela 2.8 > Continuação

Tecnologia	DE Estudados	Remoção	Referência
Tratamento convencional	PE, BHEP, DEP	0 a 7% (PE) 53% (BHEP) 46% (DEP)	Choi <i>et al.</i> (2006)
Tratamento convencional	E2, EE2	25% (E2, EE2)	Westerhoff <i>et al.</i> (2005)
Cloração (1 mg Cl ₂ /L)	BPA, NP	58% (BPA) 5% (NP)	Choi <i>et al.</i> (2006)
Cloração	NP, BPA	> 99% (NP, BPA)	Lenz <i>et al.</i> (2004)
Ozonização	NP, BPA	> 99% (NP, BPA)	Lenz <i>et al.</i> (2004)
Ozonização	BPA, NP	60% (BPA) 89% (NP)	Choi <i>et al.</i> (2006)
Ozonização (5 a 6 mg O ₃ /L)	E2, EE2, NP	53% (E2) 71% (EE2) 21% (NP)	Wang <i>et al.</i> (2005)
Ozonização (1,5 mg O ₃ /L e tempo de contato de 10 min)	E2, EE2, BPA	> 97% (todos)	Alum <i>et al.</i> (2004)

NP: NONILFENOL / E2: ESTRADIOL / EE2: ETINILESTRADIOL / BPA: BISFENOL / DEP: DIETILFTALATO / BEHP: BIS(2-ETILHEXIL)FTALATO.

Nos EUA, a preocupação com a qualidade da água para abastecimento público, tanto em relação aos organismos patogênicos como com os subprodutos da desinfecção e seus precursores, resultou em uma série de trabalhos e regulamentações relacionadas às tecnologias de tratamento da água para abastecimento público, sendo indicadas como mais adequadas (USEPA, 2005; USEPA, 1999):

- Uso de dióxido de cloro, cloraminas e ozônio
- Radiação ultravioleta
- Coagulação aprimorada (*enhanced coaglation*)
- Micro, ultra e nanofiltração
- Filtração de segundo estágio
- Adsorção em carvão ativado granular
- Gerenciamento dos mananciais

As opções apresentadas não contemplam especificamente os desreguladores endócrinos, mas sim microrganismos específicos e subprodutos da desinfecção.

Como a maioria das estações de tratamento de água para abastecimento público no Brasil é baseada no sistema convencional, a potencial presença de uma ampla gama

de compostos orgânicos na água potável não pode ser desprezada, principalmente nos grandes centros urbanos, o que requer uma maior atenção por parte de pesquisadores e profissionais que atuam na área de abastecimento de água. Salienta-se que pouco se sabe sobre a eficiência das operações unitárias e processos químicos comumente usados no tratamento convencional de água na remoção de tais compostos.

Assim, é importante que se desenvolvam pesquisas para avaliar a capacidade destas tecnologias de tratamento para a remoção desta nova classe de contaminantes, ressaltando-se também a importância do desenvolvimento de métodos analíticos que possibilitassem a sua detecção nos níveis que se encontram presentes no ambiente. Além disso, deve-se considerar que o tema sobre compostos orgânicos presentes no ambiente em microquantidades, comumente denominados microcontaminantes, requer o desenvolvimento de estudos epidemiológicos, para avaliar a sua relevância e, se necessário, estabelecer padrões de qualidade específicos, para a água de abastecimento.

2.7 Controle da qualidade da água para consumo humano

Apesar do risco potencial associado à presença de contaminantes orgânicos na água, o seu monitoramento ainda é uma prática pouco aplicada no Brasil e em muitos outros países. Em relação ao controle de qualidade para água de abastecimento público, deve ser dado destaque a terceira edição das diretrizes de qualidade da água para abastecimento da OMS (WHO, 2004), a partir da qual são definidos os padrões de qualidade de água de abastecimento na maioria dos países, inclusive no Brasil. Cabe ressaltar que nas diretrizes da OMS, para a classe de contaminantes químicos, é dada atenção especial aos defensivos agrícolas e subprodutos da desinfecção, o que se justifica pela relevância desses contaminantes para a saúde humana.

Em razão das diretrizes serem baseadas em evidências da presença de um contaminante específico na água de abastecimento e no seu potencial de resultar em efeitos adversos para os seres humanos, à medida que sejam obtidos dados mais consistentes sobre os contaminantes orgânicos presentes em microquantidades nos mananciais para abastecimento e também na água potável, estes, seguramente, serão considerados nas diretrizes da OMS e também nas normas sobre qualidade de água de muitos países.

Por enquanto, é importante que as questões sobre a presença de contaminantes orgânicos em mananciais de abastecimento, capacidade dos sistemas de tratamento de água para sua remoção e os efeitos potenciais na saúde humana, sejam investigados com o devido rigor científico e responsabilidade. É importante que posições extremas de pesquisadores e profissionais das companhias de abastecimento de água, sejam evitadas. É importante que os pesquisadores não superestimem a importância dos

compostos orgânicos presentes em microquantidades nos mananciais nem que os responsáveis pelas companhias de abastecimento de água a minimizem.

Deve ser ressaltado, no entanto, que a preocupação com esta questão é urgente, principalmente em decorrência dos resultados das pesquisas que têm sido divulgadas por revistas especializadas e por entidades de pesquisa de grande credibilidade, com indícios da presença em mananciais e na água de abastecimento e dos efeitos potenciais sobre a saúde humana, de uma ampla variedade de substâncias e produtos químicos utilizados pelos seres humanos.

2.8 Tendências para o futuro

Mantendo-se os atuais níveis de desenvolvimento e urbanização, a pressão sobre os recursos hídricos tenderá a ser mais intensa. Com os assentamentos urbanos cada vez mais próximos dos mananciais utilizados para abastecimento público, os baixos índices de coleta e tratamento de esgotos sanitários atualmente observados e a ampliação da oferta de novas substâncias e compostos químicos, o abastecimento de água para as populações desses centros será um desafio.

Para que seja possível enfrentar os potenciais problemas relacionados à qualidade da água para abastecimento, o que já se verifica nos dias atuais, é necessário o investimento em pesquisas para avaliação dos impactos que os compostos orgânicos presentes em microquantidades nos mananciais apresentam sobre a saúde humana e como eles se comportam nos sistemas de tratamento. Além disso, a colaboração entre instituições de pesquisa e companhias de abastecimento de água é de extrema importância para garantir que não sejam consolidadas posições extremas em relação a essa nova classe de contaminantes que, em última análise, não atende aos interesses da sociedade como um todo. Conforme mencionado anteriormente, não se deve superestimar e muito menos negligenciar os riscos potenciais que podem estar associados a esta ampla variedade de substâncias e compostos químicos que atingem os nossos mananciais e, conseqüentemente, a água que consumimos.

O desenvolvimento tecnológico trouxe grandes benefícios para a humanidade, com inovações em várias áreas do conhecimento, inclusive para o tratamento de água. Assim, os desafios atuais devem ser enfrentados com todas as ferramentas disponíveis. No caso das tecnologias de tratamento de água, em muitas situações as convencionais são a opção mais adequada para possibilitar a obtenção de uma água segura para o consumo humano, enquanto em outros casos a melhor opção são as tecnologias avançadas. Além da questão tecnológica, não se pode deixar de lado o princípio básico do tratamento de água, que são as medidas preventivas, devendo-se atuar na prote-

ção dos mananciais, o que exige ações coordenadas, política, econômicas e sociais.

Estar consciente dos principais problemas sobre a qualidade da água para abastecimento público e das opções disponíveis para enfrentá-los talvez seja o maior desafio que deve ser superado pelos profissionais e pesquisadores ligados à área de saneamento básico.

Referências bibliográficas

AHEL M.; GIGER, W. Aqueous solubility of alkylphenols and alkylphenols polyetoxilates. *Chemosphere*, v. 26, n. 8, p. 1461-1470, 1993A.

_____. Partitioning of alkylphenols and alkylphenols polyetoxilates between water and organic solvents. *Chemosphere*, v. 26, n. 8, p. 1471-1478, 1993B.

ALUM, A. *et al.* Oxidation of bisphenol A, 17 beta-estradiol, and 17 alpha-ethynyl estradiol and byproduct estrogenicity. *Environmental toxicology*, v. 19, n. 3, p. 257-264, 2004.

ALVES, S.R.; OLIVEIRA-SILVA, J.J. Avaliação de ambientes contaminados por agrotóxicos. In: PERES, F.; MOREIRA, J.C. (org.) *É veneno ou remédio? Agrotóxicos, saúde e ambiente*. Rio de Janeiro: Editora Fiocruz, 2003.

AMARAL MENDES, J.J. The endocrine disrupters: a major medical challenge. *Food and Chemical Toxicology*, v. 40, p. 781-788, 2002.

BAIRD, C. *Química Ambiental*, 2. ed. Porto Alegre: Bookman, 2002.

BERMUDEZ, J.A.Z. (coord.). Fundamentos farmacológicos-clínicos dos medicamentos de uso corrente 2002. *Escola Nacional de Saúde Pública*. Núcleo de Assistência Farmacêutica. Rio de Janeiro: ESPN, 2002.

BILA, D.M.; DEZOTTI, M. Fármacos no meio ambiente. *Química Nova*, v. 24, n. 4, p. 523-530, 2003.

BODZEK, M.; DUDZIAK, M.; LUKS-BETLEJ, K. Application of membrane techniques to water purification. Removal of phthalates. *Desalination*, v. 162, n. 1-3, p. 121-128, 2004.

BOYD, G.R. *et al.* Pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in surface and treated waters of Louisiana, USA and Ontario, Canada. *The Science of Total Environment*, v. 311, p. 135-149, 2003.

BRASIL. *Ministério da Saúde*. Portaria n° 518, de 25 de março de 2004.

CARABIAS-MARTÍNEZ, R. *et al.* Evolution over time of the agricultural pollution of waters in an area of Salamanca and Zamora (Spain). *Water Research*, v. 37, p. 928-938, 2003.

CARSON, R. *Silent Spring*. New York: Houghton Mifflin Company, 2002.

CAS - CHEMICAL ABSTRACT SERVICE. The latest CAS Registry Number and Substance Count. Disponível em: <<http://www.cas.org/cgi-bin/cas/regreport.pl>> Acesso em 07 jan. 2009.

CEREJEIRA, M.J. *et al.* Pesticides in Portuguese surface and ground waters. *Water Research*, v. 37, p. 1055-1063, 2003.

CHOI, K.J. *et al.* Removal efficiencies of endocrine disrupting chemicals by coagulation/flocculation, ozonation, powdered/granular activated carbon adsorption, and chlorination. *Korean Journal of Chemical Engineering*, v. 23, n. 3, p. 399-408, 2006.

DAMSTRA, T. *et al.* *Global assessment of the state-of-the-science of endocrine disruptors*. Geneva: WHO, 2002.

DAUGHTON, C.G. Pharmaceuticals and personal care products in the environment: Overarching issues and overview. In: DAUGHTON, C.G.; JONES-LEPP, T. (eds.). *Pharmaceuticals and Personal Care Products in the Environment: Scientific and Regulatory Issues, Symposium Series 791*. American Chemical Society: Washington, D.C., 2001.

DAUGHTON, C.G.; TERNES, T.A. Pharmaceuticals and personal care products in the environment: Agents of subtle change? *Environmental Perspectives*, v. 107, n. 6, dez. 1999. Disponível em: <<http://epa.gov/nerlesd1/bios/daughton/book-summary.htm>> Acesso em: 13 jan. 2008.

ENSP – Escola Nacional de Saúde Pública. *Fundamentos farmacológicos-clínicos dos medicamentos de uso corrente*. Rio de Janeiro: ENSP, 2002.

FUERHACKER, M.; DURAUER, A.; JUNGBAUER, A. Adsorption isotherms of 17[beta]-estradiol on granular activated carbon (GAC). *Chemosphere*, v. 44, n. 7, p. 1573-1579, 2001.

GALLENKEMPER, M.; WINTGENS, T.; MELIN, T. Nanofiltration of endocrine disrupting compounds. *Water Science and Technology: Water Supply*, v. 3, n. 5-6, p. 321-327, 2003.

GENNARO, A.R. *Remington's pharmaceutical sciences*. 18. ed. Easton: Mack Publishing Company, 1990.

GUYTON, A.C.; HALL, J.E. *Endocrinology and reproduction. Textbook of Medical Physiology*. 11 ed. Saunders Company, 2005.

HARRISON, P.T.C.; HOLMES, P.; HUMFREY, C.D.N. Reproductive health in human and wildlife: are adverse trends associated with environmental chemical exposure? *The Science of the Total Environment*, v. 205, p. 97-106, 1997.

HEBERER, T. Occurrence, fate, and removal of pharmaceutical residues in the aquatic environment: a review of recent research data. *Toxicology Letters*, v. 131, p. 5-17, 2002.

IBGE - INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA. *Pesquisa Industrial – Produto*. v. 25, n. 2. Rio de Janeiro: 2006.

_____. *Censo demográfico 2000. Características gerais da população – Resultados da amostra*. Rio de Janeiro: 2000.

JOHNSON, A.; SUMPTER, J.P. Removal of endocrine-disrupting chemicals in activated sludge treatment works. *Environmental Science and Technology*, v. 35, n. 24, p. 4697-4703, 2001.

JONES, O.A.; LESTER, J.N.; VOULVOULIS, N. Pharmaceuticals: a threat to drinking water? *Trends in Biotechnology*. v. 23, n. 4, p. 163-167, 2005.

JOSS, A. *et al.* Water treatment. In: TERNES, T.A.; JOSS, A. *Human pharmaceuticals, hormones and fragrances: the challenge of micropollutants in urban water management*. Cornwall, UK: IWA Publishing, 2006.

KOH, Y.K.K. *et al.* Treatment and removal strategies for estrogens from wastewater. *Environmental Technology*, v. 29, n. 3, p. 245-267, 2008.

KONRADSEN, F. *et al.* Missing deaths from pesticide self-poisoning at the IFCS Forum IV. *Bulletin of World Health Organization*, v. 83, n. 2, 2005.

LENZ, K.; BECK, V.; FUERHACKER, M. Behaviour of bisphenol A (BPA), 4-nonylphenol (4-HP) and 4-nonylphenol ethoxylates (4-NP1EO, 4-NP2EO) in oxidative water treatment processes. *Water Science and Technology*, v. 50, n. 5, p. 141-147, 2004.

MIERZWA, J.C. *et al.* Utilização de processos de separação por membranas para tratamento de mananciais degradados. In: 23º CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL. Campo Grande: ABES - Associação Brasileira de Engenharia Sanitária e Ambiental, 2005.

OKUN, D.A. Drinking water and public health protection. In: PONTIUS, F.W. *Drinking water regulation and health*. John Wiley & Sons Inc., 2003. p. 13-14.

PAUNE, F. *et al.* Assessment on the removal of organic chemicals from raw and drinking water at a Llobregat river water works plant using GAC. *Water Research*, v. 32, n. 11, p. 3313-3324, 1998.

PERES, F.; MOREIRA, J.C.; DUBOIS, G.S. Agrotóxicos, saúde e ambiente: uma introdução ao tema. In: PERES, F.; MOREIRA, J.C. (org.). *É veneno ou é remédio?* Agrotóxicos, saúde e ambiente. Rio de Janeiro: Editora Fiocruz, p. 21-41, 2003.

RAIMUNDO, C.C.M. *Ocorrência de interferentes endócrinos e produtos farmacêuticos nas águas superficiais da bacia do rio Atibaia*. 138 p. Dissertação (Mestrado) - Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2007.

RUDDER, J. *et al.* Advanced water treatment with manganese oxide for the removal of 17[alpha]-ethynylestradiol (EE2). *Water Research*, v. 38 n. 1, p. 184-192, 2004.

SNSA - SECRETARIA NACIONAL DE SANEAMENTO AMBIENTAL. *Diagnóstico dos serviços de águas e esgotos* - 2004. MCIDADES. Brasília, 2005.

SONNENSCHNIG, C.; SOTO, A.M. An updated review of environmental estrogen and androgen mimics and antagonists. *J. Steroid Biochem. Molec. Biol.*, v. 65, n. 1-6, p. 143-150, 1998.

TAPIERO, H., BA NGUYEN, G., TEW, K.D. Estrogens and environmental estrogens. *Biomed Pharmacother*, v. 56, p. 36-44, 2002.

TERNER, T.A.; GIGER, W.; JOSS, A. Introduction. In: TERNER, T.A.; JOSS, A. *Human Pharmaceuticals, hormones and fragrances: the challenge of micropollutants in urban water management*. London: IWA Publishing, 2006.

TERNER, T.A. *et al.* Behavior and occurrence of estrogens in municipal sewage treatment plants I. Investigations in Germany, Canada and Brazil. *The Science of the Total Environment*, v. 225, p. 81-90, 1999.

USEPA - United States Environmental Protection Agency. *Technologies and costs document for the final long term 2 enhanced surface water treatment rule and final stage 2 disinfectants and disinfection byproducts rule*. EPA 815-R-05-13. dez. 2005.

_____. *Persistent organic pollutants (POPs)*. Pesticides: regulating pesticides. 2004. Disponível em: <<http://www.epa.gov/oppfead1/international/pops.htm>> Acesso em: 16 jun. 2006.

_____. *DDT ban takes effect*. USEPA press release. 31 dez. 1972. Disponível em: <<http://www.epa.gov/history/topics/ddt/01.htm>> Acesso em: 16 jun. 2006.

USGS - United States Geological Survey. Pharmaceuticals, hormones, and other organic wastewater contaminants in U.S. streams. *USGS Fact Sheet FS-027-02*. jun. 2002.

VERAS, D.F. *Remoção dos perturbadores endócrinos 17-estradiol e p-nonilfenol por diferentes tipos de carvão ativado em pó (CAP) produzidos no Brasil*. Avaliação em escala de bancada. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Ambiental e Recursos Hídricos) - Universidade de Brasília, Brasília, 2006.

WANG, Y. *et al.* Occurrence of endocrine-disrupting compounds in reclaimed water from Tianjin, China. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, v. 383, n. 5, p. 857-863, 2005.

WESTERHOFF, P. *et al.* Fate of endocrine-disruptor, pharmaceutical, and personal care product chemicals during simulated drinking water treatment processes. *Environmental Science & Technology*, v. 39, n. 17, p. 6649-6663, 2005.

WHO - World Health Organization. *The WHO recommended classification of pesticides by hazard and guidelines to classification*: 2004. WHO, 2005. Disponível em: <<http://www.inchem.org/documents/pds/pdsother/class.pdf>> Acesso em: ?

YING, G.G.; BRIAN, W.; KOOKANA, R. Environmental fate of alkylphenols and alkylphenols ethoxylates- a review. *Environmental International*, v. 28, p. 215-226, 2002.

YING, G.G.; KOOKANA, R.; RU, Y. Occurance and fate of hormone steroids in the environment. *Environmental International*, v. 28. p. 545-551, 2002.

YOON, Y.M. *et al.* HPLC-fluorescence detection and adsorption of bisphenol A, 17 beta-estradiol, and 17 alpha-ethynyl estradiol on powdered activated carbon. *Water Research*, v. 37, n. 14, p. 3530-3537, 2003.

3

Microrganismos Emergentes: Protozoários e Cianobactérias

*Paula Dias Bevilacqua,
Sandra Maria Feliciano de Oliveira e Azevedo,
Daniel Adolpho Cerqueira*

Nesse capítulo trataremos de aspectos relacionados a dois importantes grupos de organismos considerados emergentes em sistemas de abastecimento de água para consumo humano, os protozoários (mais especificamente *Cryptosporidium* e *Giardia*) e as cianobactérias. Microrganismos emergentes são aqueles para os quais a atenção e/ou preocupação de médicos, especialistas e/ou epidemiologistas têm se voltado a partir de períodos mais ou menos recentes. Assim, podem constituir espécies recém-descobertas ou organismos já conhecidos/identificados, porém que apenas agora descobriu-se serem capazes de infectar e serem patogênicos para seres humanos.

A emergência dos organismos acima está relacionada não ao fato de serem espécies recém-descobertas, mas ao fato de que, recentemente, em diferentes países, têm-se registrados surtos ou epidemias de doenças em que os mesmos foram identificados como os agentes etiológicos envolvidos e onde o abastecimento de água, mesmo tratada, foi incriminado como a fonte da exposição.

Ao longo do texto procuramos apresentar dados e informações que subsidiarão o leitor na compreensão da importância desses organismos em sistemas de abastecimento de água. Esse conhecimento importa na medida em que orienta o aprimoramento ou desenvolvimento de técnicas e tecnologias de tratamento de água com vistas à remoção de protozoários, cianobactérias e cianotoxinas. Sobre esse último aspecto, o leitor deve consultar os capítulos 4 e 5.

3.1 Protozoários patogênicos associados ao abastecimento de água para consumo humano

3.1.1 Introdução

Os protozoários constituem um grupo de organismos que inclui seres de vida livre e parasitas, que se caracterizam por apresentar diferentes formas, tipos de metabolismos e locais de ocorrência. O ser humano e diferentes espécies animais constituem os hospedeiros obrigatórios ou acidentais dos protozoários patogênicos, sendo que alguns desses podem apresentar complexos ciclos biológicos envolvendo, inclusive, diferentes modos e mecanismos de transmissão.

A transmissão de protozoários patogênicos via água de consumo é há muito tempo conhecida e consolidada na comunidade técnica e científica. Como exemplos, citam-se a associação entre *Giardia* sp.¹ e água com qualidade imprópria ao consumo humano e, mais recentemente, *Cryptosporidium* spp., responsável por parasitose de caráter emergente, tanto pela sua ampla distribuição (cosmopolita) quanto pela ocorrência de diversos surtos e infecções esporádicas registradas em várias partes do mundo. Também se somam a essa lista *Cyclospora cayatanensis* e *Toxoplasma gondii*, com menor incidência, mas com alguns surtos registrados em diferentes países (KARANIS; KOURENTI; SMITH, 2007), inclusive no Brasil (MINISTÉRIO DA SAÚDE, 2002).

Por outro lado, protozoários patogênicos são alvo de preocupações, tanto das autoridades de saúde pública quanto da comunidade científica, devido à transmissão comprovada de cistos de *Giardia* sp. e oocistos de *Cryptosporidium* spp. por meio do consumo de água tratada e distribuída por sistemas de abastecimento (LeCHEVALLIER; NORTON; ATHERHOLT, 1997). Esse fato alerta que populações que consomem água tratada apenas pelo processo de desinfecção (cloração), ou que consomem água de estações de tratamento que não realizam um controle rigoroso da eficiência do processo de filtração e/ou apresentam deficiências operacionais, podem estar sob maior risco de infecções por esses agentes.

A crescente preocupação com a transmissão de protozoários via abastecimento de água para consumo humano envolve ainda as seguintes dificuldades na busca de equacionamento do problema: (i) as limitações dos processos convencionais de tratamento de água na remoção/inativação de cistos de *Giardia* e oocistos de *Cryptosporidium*; (ii) a insuficiência do controle tradicional da qualidade da água tratada por meio do emprego de bactérias do grupo coliforme ou outros indicadores; (iii) as limitações analíticas dos métodos disponíveis de pesquisa de protozoários em amostras de água; (iv) a dificuldade de estimar riscos à saúde associados à presença de cistos de *Giardia* e oocistos de *Cryptosporidium* em águas de consumo humano,

principalmente quando em números reduzidos; (v) o conhecimento da participação de reservatórios animais na manutenção dessas parasitoses em nosso meio, haja vista o potencial zoonótico de ambas.

3.1.2 Características dos principais protozoários associados ao abastecimento de água

Devido aos diferentes aspectos relacionados aos organismos patogênicos e à ampla variedade existente dos mesmos, não é necessário nem possível considerar todos os patógenos com o objetivo de projetar e/ou operar sistemas de abastecimento garantindo o fornecimento de água segura², ou mesmo em procedimentos de avaliação de risco de sistemas de abastecimento de água para consumo humano. Nesse sentido, a Organização Mundial de Saúde (OMS) introduz o termo "patógeno/organismo referência", o que significa selecionar de uma lista de organismos aquele que melhor reúne informações que possam representar o grupo como um todo. As informações normalmente utilizadas na seleção, com o objetivo último de proteção à saúde pública, incluem aspectos relacionados à remoção/inativação no tratamento da água e aqueles associados a impactos à saúde, tanto no âmbito individual como coletivo. Usualmente, havendo informação disponível, a escolha recai sobre o organismo mais difícil de ser removido/inativado e que apresenta os mais importantes impactos à saúde. Uma vez feita a seleção, se o sistema de abastecimento cumpre os requisitos de forma a produzir água com qualidade adequada considerando o "patógeno referência", significa que também atinge aqueles necessários para o grupo de patógenos como um todo (WHO, 2006A).

A introdução do termo "patógeno referência" muito se deve ao reconhecimento de que a avaliação da qualidade da água, utilizando os indicadores microbiológicos tradicionais (coliformes e *Escherichia coli*), não é adequada quando se quer avaliar a presença/ausência de protozoários em amostras de água. Sendo assim, essa referência tem sido particularmente aplicada a esse grupo específico de organismos patogênicos, os protozoários. Algumas características utilizadas para hierarquizar a importância relativa dos organismos patogênicos em sistemas de abastecimento de água estão relacionadas na Tabela 3.1.

Analisando a Tabela 3.1, os protozoários *Cryptosporidium* spp. e *Giardia duodenalis* são os mais significativos, uma vez que provocam sintomas moderados e os casos de doença são comuns na população; além disso, já foram associados a epidemias/surtos envolvendo o consumo de água. Também se destacam pelo fato de persistirem por longos períodos no ambiente e apresentarem elevada resistência aos processos usuais de desinfecção da água.

Tabela 3.1 > Principais protozoários patogênicos e características relacionadas à saúde e ao abastecimento de água para consumo humano. FONTE: WHO (2006a; 2006b – adaptado).

PATÓGENO	IMPACTO ASSOCIADO À SAÚDE		Dificuldade de controle			
	Sintomas	Incidência	Epidemias/Surtos	Persistência	Resistência ⁽¹⁾	Tamanho (µm)
Transmissão fecal oral						
<i>Entamoeba histolytica</i>	Assintomáticos ⁽²⁾ a severos	Comum	Várias/os	Moderada	Alta	10 a 16 (cisto)
<i>Giardia duodenalis</i>	Assintomáticos a moderados	Comum	Várias/os	Moderada	Alta	9 a 14 (cisto)
<i>Cryptosporidium</i> spp.	Moderados	Comum	Várias/os	Longa	Muito alta	4 a 6 (oocisto)
<i>Toxoplasma gondii</i>	Moderados	Comum	Poucas/os	Longa	Muito alta	10 a 14 (oocisto)
<i>Cyclospora cayentanensis</i>	Moderados	Rara	Poucas/os	Longa	Alta	7 a 10 (oocisto)
<i>Microsporídios</i>	Moderados	Rara	Incertas/os	Longa	Alta (?)	1 a 4,5 (cisto)
<i>Balantidium coli</i>	Assintomáticos a moderados ⁽³⁾	Moderada	Muito poucas/os	Longa (?)	Alta	45 a 70 (cisto)
<i>Isospora belli</i>	Moderados	Rara	Sem registros	Longa (?)	Alta (?)	14 a 32 (cisto)
<i>Blastocystis hominis</i>	Assintomáticos a moderados	Comum	Sem registros	Longa (?)	(?)	6 a 40 (cisto)
Outros mecanismos de transmissão⁽⁴⁾						
<i>Acanthamoeba</i>	Severos ou muito severos	Muito rara	Poucas/os	Pode multiplicar ⁽⁵⁾	Baixa	25 a 40 (trofozoitos) 10 a 30 (cisto)
<i>Naegleria fowleri</i>	Muito severos	Muito rara	Rara	Pode multiplicar ⁽⁶⁾⁽⁶⁾	Baixa	10 a 15 (trofozoitos) 7 a 15 (cisto)
<i>Balamuthia mandrillaris</i>	Muito severos	Muito rara	Sem registros	Pode multiplicar ⁽⁵⁾	?	15 a 60 (trofozoitos) 15 (cisto)

(1) RESISTÊNCIA À DESINFECÇÃO POR CLORO, NAS DOSAGENS E TEMPOS DE CONTACTOS USUAIS PARA INATIVAÇÃO DE 99% DAS FORMAS INFECCIOSAS (CISTOS/OOCISTOS). (2) CERCA DE 85-95% DAS INFECÇÕES HUMANAS POR *ENTAMOEBAS HISTOLYTICAS* SÃO ASSINTOMÁTICAS. (3) A INFECÇÃO HUMANA POR *BALANTIDIUM COLI* É RARA E A MAIORIA, ASSINTOMÁTICA. (4) NA INFECÇÃO OCULAR CAUSADA POR *ACANTHAMOEBAS*, A EXPOSIÇÃO USUALMENTE RELACIONADA É O USO DE LENTES DE CONTATO CONTAMINADAS COM SOLUÇÕES SALINAS UTILIZADAS PARA LIMPEZA OU CONTAMINAÇÃO DOS UTENSÍLIOS UTILIZADOS PARA ARMAZENAMENTO. NAS ENCEFALITES (ENCEFALITE GRANULOMATOSA AMEBIANA – EGA) CAUSADAS POR *ACANTHAMOEBAS*, O MECANISMO DE TRANSMISSÃO MAIS PROVÁVEL É VIA CORRENTE SANGÜÍNEA A PARTIR DE OUTROS LOCAIS DE COLONIZAÇÃO, COMO PELE OU PULMÕES. A TRANSMISSÃO DE *NAEGLERIA FOWLERI* (AGENTE ETIOLÓGICO DE MENINGOENCEFALITE AMEBIANA PRIMÁRIA) SE DÁ PELA PENETRAÇÃO DO PARASITA PELA MUCOSA NASAL DEVIDO AO CONTATO COM ÁGUA CONTAMINADA. *BALANTIDIUM MANDRILLARIS* TAMBÉM É AGENTE ETIOLÓGICO DE ENCEFALITES (EGA) E O MEIO AMBIENTE (SOLO) TEM SIDO SUGERIDO COMO A PROVÁVEL FONTE DE INFECÇÃO, NÃO SÃO CONHECIDOS CASOS RELACIONADOS À EXPOSIÇÃO À ÁGUA. (5) A FORMA VEGETATIVA DO MICROORGANISMO (TROFOZOÍTICA) PODE SE MULTIPLICAR NA ÁGUA. (6) PRINCIPALMENTE EM ÁGUAS COM TEMPERATURAS MAIS ELEVADAS, COMO EM REGIÕES TROPICAIS. FONTE: WHO (2006A; 2006B ADAPTADO).

A informação relativa à ocorrência de surtos/epidemias é particularmente importante, uma vez que demonstra que o organismo foi capaz de atravessar diferentes barreiras, alcançar a população consumidora e produzir doença, eventualmente com grande impacto, como a incidência elevada de casos e/ou a ocorrência de casos graves/fatais. Karanis, Kourenti e Smith (2007), em um trabalho de revisão das epidemias/surtos causadas por protozoários patogênicos em todo o mundo, verificaram que de 325 registros, em 32% a epidemia/surto esteve associada com a água de consumo contaminada ou presumivelmente contaminada com *Giardia duodenalis* e, em 23,7%, com *Cryptosporidium* spp.

Por outro lado, outros protozoários também vêm, mais recentemente, adquirindo importância relativa, principalmente devido à emergência de epidemias/surtos relacionados ao abastecimento de água. Destacam-se o *Toxoplasma gondii* e o *Cyclospora cayatanensis*³, onde, somada à importância à saúde, chamam atenção às características que envolvem as dificuldades de controle de ambos, ou seja, são protozoários que também possuem elevada resistência no ambiente e aos processos usuais de desinfecção da água (Tabela 3.1). Entretanto, *Cryptosporidium* e *Giardia* ainda são apontados como os de maior importância e significado.

Também é importante mencionar alguns aspectos relacionados ao ciclo de vida desses agentes que contribuem para que a transmissão dos protozoários *Cryptosporidium* e *Giardia* via água de consumo seja mais provável. Esses organismos apresentam potencial zoonótico, ou seja, outras espécies de animais (domésticos e selvagens) podem ser seus hospedeiros e os hospedeiros infectados (humano ou animal) normalmente eliminam grandes quantidades de formas infectantes (cistos e oocistos). Esses aspectos são significativos, uma vez que um maior e mais diversificado número de indivíduos é capaz de disseminar grandes quantidades dos agentes no ambiente. Adicionalmente, são eliminados dos hospedeiros já em suas formas infectantes, não necessitando, assim, de um período no ambiente para causarem novos casos de infecção. Nessas circunstâncias, a transmissão entre indivíduos também é possível. E, finalmente, são protozoários monoxenos, ou seja, completam seu ciclo de vida em apenas um hospedeiro.

Outro aspecto relevante em relação aos protozoários de transmissão fecal-oral, incluídos o *Cryptosporidium* e a *Giardia*, é o fato de serem eliminados, frequentemente, em grandes quantidades nas fezes dos hospedeiros infectados, podendo, assim, ocorrer em elevado número no ambiente. Por outro lado, requerem doses infectantes relativamente baixas para causar novos casos de infecção/doença (Tabela 3.2).

Tabela 3.2 > Principais protozoários patogênicos e algumas características epidemiológicas

PATÓGENO	CARACTERÍSTICA				
	Dose infectante ⁽¹⁾	Dose excretada	Reservatório animal	Ciclo biológico monoxênico ⁽²⁾	Estágio no meio ambiente ⁽³⁾
<i>Entamoeba histolytica</i>	Baixa	Alta	Não	Sim	Não
<i>Giardia duodenalis</i>	Baixa	Alta	Sim ⁽⁴⁾	Sim	Não
<i>Cryptosporidium spp.</i>	Baixa	Alta	Sim ⁽⁴⁾	Sim	Não
<i>Toxoplasma gondii</i>	Baixa	Alta	Sim ⁽⁵⁾	Não	Sim ⁽⁶⁾
<i>Cyclospora cayetanensis</i>	Baixa	?	Não	Sim	Sim ⁽⁷⁾
Microsporídios	Baixa	?	Sim ⁽⁸⁾	Sim	Não
<i>Balantidium coli</i>	?	?	Sim ⁽⁹⁾	Sim	Não
<i>Isospora belli</i>	?	?	Não	Sim	Sim ⁽¹⁰⁾
<i>Blastocystis hominis</i>	?	?	?	Sim	Não
<i>Acanthamoeba</i>	Baixa	-(11)	Não	Sim	Não
<i>Naegleria fowleri</i>	Baixa	-(11)	Não	Sim	Não
<i>Balamuthia mandrillaris</i>	?	-(11)	Não	Sim	Não

NOTAS: (1) DADOS OBTIDOS DE ESTUDOS EXPERIMENTAIS COM VOLUNTÁRIOS HUMANOS OU ANIMAIS OU DE EVIDÊNCIAS EPIDEMIOLÓGICAS. (2) NECESSITA DE UM ÚNICO HOSPEDEIRO PARA COMPLETAR O CICLO BIOLÓGICO. (3) O ORGANISMO NECESSITA DE UM ESTÁGIO DE MATUREZAÇÃO NO AMBIENTE PARA SE TORNAR INFECTANTE. (4) VÁRIAS ESPÉCIES ANIMAIS CONSTITUEM RESERVATÓRIOS DESSE PROTOZOÁRIO. (5) OS FELÍDEOS SÃO OS HOSPEDEIROS DEFINITIVOS (ONDE OCORRE O CICLO SEXUADO DO PARASITA, COM PRODUÇÃO DE OOCISTOS E ELIMINAÇÃO DESSES NAS FEZES); O SER HUMANO E OUTRAS ESPÉCIES DE MAMÍFEROS E AVES SÃO OS HOSPEDEIROS INTERMEDIÁRIOS (ONDE OCORRE O CICLO ASSEXUADO DO PARASITA, COM FORMAÇÃO DE CISTOS TECIDUAIS). (6) TEMPO MÉDIO PARA OS OOCISTOS ESPORULAREM: 1 A 5 DIAS. (7) TEMPO MÉDIO PARA OS OOCISTOS ESPORULAREM: 15 DIAS (7 A 12 DIAS). (8) ALGUNS ANIMAIS, ESPECIALMENTE SUÍNOS, PODEM FUNCIONAR COMO HOSPEDEIROS DE ESPÉCIES DE MICROSPORÍDEOS QUE INFECTAM SERES HUMANOS. (9) O SER HUMANO É O PRINCIPAL HOSPEDEIRO, PORÉM OS SUÍNOS SÃO RESERVATÓRIOS, CONTRIBUINDO PARA A OCORRÊNCIA E MANUTENÇÃO DE CISTOS NO AMBIENTE. (10) TEMPO MÉDIO PARA OS OOCISTOS ESPORULAREM: 1 A 2 DIAS. (11) A FORMA VEGETATIVA DO MICROORGANISMO (TROFOZOÍTICA) PODE SE MULTIPLICAR NA ÁGUA.

Considerando os aspectos apresentados nas Tabelas 3.1 e 3.2, a tendência mundial é considerar o *Cryptosporidium* como o "protozoário referência" em se tratando da transmissão de protozooses via abastecimento de água para consumo humano. A atenção e preocupação em relação a esse protozoário são observadas tanto no meio científico, como alvo de pesquisas e investigações, quanto nos serviços de saúde pública e de saneamento, como uma das referências à produção de água segura à população. Além das características já citadas, *Cryptosporidium spp.* é objeto de maior preocupação devido às dificuldades de controle, uma vez que apresenta oocistos de menor tamanho, sendo mais dificilmente removidos da água, considerando os processos tradicionais de clarificação; também são mais persistentes no meio ambiente e mais resistente aos processos usuais de desinfecção da água de consumo.

A definição de possíveis organismos que possam ser utilizados como "patógenos referência" também é importante para a aplicação da metodologia de Avaliação Quantitativa de Risco Microbiológico (AQRM)⁴, sendo necessária a existência de dados sobre dose-resposta à exposição ao microrganismo, os quais são normalmente obtidos em

estudos experimentais com voluntários humanos ou animais ou constituem evidências epidemiológicas, usualmente levantadas em investigações de surtos/epidemias. Essas informações estão mais bem estabelecidas e sistematizadas para *Cryptosporidium* e *Giardia*, reforçando a escolha do primeiro como "patógeno referência".

É importante mencionar que os dados utilizados para subsidiar a escolha de "patógenos referência" dizem respeito ao conhecimento disponível sobre os organismos patogênicos. Muitas informações podem conter imprecisões e em alguns casos não existem, dificultando a comparação entre os organismos selecionados. Exemplificando o exposto, considerando os impactos à saúde, o pequeno número de surtos/epidemias registrado envolvendo outros protozoários patogênicos, diferentes da *Giardia* e do *Cryptosporidium*, pode ser devido a diferenças entre os procedimentos de notificação existentes nos vários países; não sendo prática, por exemplo, a adequada identificação laboratorial de casos de doenças com quadro diarréico e das ocorrências de protozoários patogênicos nas fontes de água, dificultando uma avaliação do quadro real de enfermidades relacionadas com a água.

Adicionalmente, a bibliografia disponível e mais fartamente utilizada é de língua inglesa. Assim, se dados/informações não forem disponibilizados preferencialmente nesse idioma, acabam por não serem considerados em avaliações que pressupõem abranger diferentes países em diferentes continentes, buscando se tornarem referência internacional. De fato, conforme caracterização realizada por Karanis, Kourenti e Smith (2007), dos 325 registros de surtos/epidemias relacionadas com protozoários, 93% ocorreram na América do Norte e Europa, enquanto os demais foram distribuídos pelo Japão (1%), Austrália (2%) e outros países (4%). Nesse trabalho, os autores não fazem referência aos surtos de *Cyclospora cayetanensis* que ocorreram no Brasil em 2000, na cidade de General Salgado-SP, e no ano 2001, em Antonina-PR. No primeiro surto, foram identificados 350 casos (taxa de incidência = 32,3 casos/1.000 hab.); crianças menores de 4 anos foram o grupo de maior risco (taxa de incidência = 49,1 casos/1.000 habitantes); a duração média dos sintomas foi de 13,3 dias; e de 40 amostras fecais testadas, foram identificados oocistos em 25% (EDUARDO *et al.*, 2008). No segundo surto, onde se estima o acometimento de 600 pessoas, de 46 amostras fecais testadas, 47,8% confirmaram a presença de *Cyclospora cayetanensis* (MINISTÉRIO DA SAÚDE, 2002). Em ambos os surtos, foi evidenciada a água de consumo como a fonte de exposição para os casos, sendo que no surto ocorrido em General Salgado, foi identificado o agente em amostra de água proveniente de um dos poços artesianos que abastecia o município (MINISTÉRIO DA SAÚDE, 2002; EDUARDO *et al.*, 2008).

Essas questões são importantes de serem ponderadas, uma vez que as diferentes realidades existentes nos países, relacionadas ao perfil de saúde da população, à gestão

dos serviços, ao escopo das políticas públicas, dentre outros, devem ser consideradas na definição/escolha de "patógenos referência".

3.2 *Giardia* sp. e *Cryptosporidium* spp. – Importância associada ao abastecimento de água para consumo humano

3.2.1. Persistência no meio ambiente

Em condições naturais, a taxa de decaimento de oocistos de *Cryptosporidium* em ambientes aquáticos é de 0,005 a 0,037 \log_{10} por dia (WHO, 2006A). A temperatura ambiente parece ser um fator importante para a manutenção da infectividade dos oocistos (FAYER; TROUT; JENKINS, 1998; KING *et al.*, 2005). Oocistos de *Cryptosporidium* spp. também podem sobreviver no solo por períodos variados de tempo (OLSON *et al.*, 1999; KATO *et al.*, 2004).

A predação de oocistos no meio ambiente parece ser um mecanismo bastante comum e importante de inativação, podendo desempenhar papel importante na eliminação de oocistos de ambientes naturais. Espécies de rotíferos, ciliados e amebas já foram descritas como capazes de ingerir oocistos (FAYER *et al.*, 2000; STOTT *et al.*, 2003).

Outro aspecto que vem adquirindo importância é a capacidade de sobrevivência dos oocistos em águas estuarinas e marinhas e a possibilidade de contaminação de espécies animais desses ambientes, aumentando o significado de saúde pública desse protozoário, tanto no que diz respeito à transmissão envolvendo o contato primário/recreação, como devido ao consumo de produtos marinhos, principalmente crus.

A detecção de oocistos em água do mar ou de estuários é documentada na literatura (JOHNSON *et al.*, 1995; FERGUSON *et al.* 1996; LIPP *et al.*, 2001), entretanto, a grande maioria dos relatos, em diferentes partes do mundo, refere-se ao isolamento/identificação de oocistos em moluscos aquáticos (ostras, mexilhões e mariscos). Esses animais podem desempenhar importante papel na transmissão do *Cryptosporidium*, uma vez que, pela forma de alimentação dos mesmos (filtração da água), podem reter oocistos infectantes em seus tecidos (FAYER; DUBEY; LINDSAY, 2004; SCHETS *et al.*, 2007).

O comportamento da *Giardia* em condições de laboratório e no ambiente é semelhante ao do *Cryptosporidium*, porém, normalmente, a sobrevivência de cistos é menor que a dos oocistos. A temperatura também é um fator que interfere na manutenção da infectividade dos cistos (deREGNIER *et al.*, 1989). No solo, os cistos apresentam períodos variados de sobrevivência (OLSON *et al.*, 1999).

Cistos de *Giardia* também têm sido relacionados a ambientes marinhos e de estuário. A detecção de cistos em água do mar ou de estuários é relatada por Johnson *et al.* (1995),

Ferguson *et al.* (1996) e Lipp *et al.* (2001), contudo, o isolamento de cistos de *Giardia* em moluscos aquáticos também é relevante (GRACZYK *et al.*, 1999; SCHETS *et al.*, 2007).

3.2.2 Ocorrência em mananciais de abastecimento

A literatura científica apresenta amplo e diversificado material sobre a identificação de (oo)cistos de *Giardia* e *Cryptosporidium* em água bruta. Na Tabelas 3.3 e 3.4 são apresentados os resultados sistematizados de alguns trabalhos selecionados considerando os tipos de mananciais pesquisados. Esses dados devem ser avaliados de forma cuidadosa, uma vez que os mananciais monitorados apresentam, algumas vezes, importantes diferenças entre si; os critérios de amostragem variam entre os estudos e as técnicas utilizadas para detecção de (oo)cistos empregadas pelos autores não são, necessariamente, as mesmas. Entretanto, algumas questões podem ser apontadas, como a elevada variabilidade das concentrações de (oo)cistos; a ocorrência de organismos em maior número e frequência nos mananciais superficiais do que nos subterrâneos, assim como, naqueles mananciais superficiais menos protegidos do que nos protegidos.

Considerando os mananciais superficiais, trabalhos registram que, dentre outras características, o grau e o tipo de ocupação da bacia, a existência de cobertura vegetal, o lançamento de efluentes industriais e domésticos, além da pluviosidade são fatores que contribuem para o aumento de (oo)cistos nesses mananciais (LeCHEVALLIER; NORTON; LEE, 1991; ATHERHOLT *et al.*, 1998; KISTEMANN *et al.*, 2002; BASTOS *et al.*, 2004; HACHICH *et al.*, 2004; DIAS *et al.*, 2008).

As águas subterrâneas podem apresentar níveis de contaminação menores ou quase nulos devido ao processo natural de filtração da água por meio das camadas do solo, entretanto, este poder filtrante pode ser afetado pela profundidade do aquífero, presença e concentração das contaminações nas proximidades desses e nas águas contribuintes. Poços localizados perto de rios que recebem esgotos não tratados podem potencialmente apresentar impactos na qualidade de sua água devido a essa proximidade. Adicionalmente, de forma geral, a frequência de mananciais contaminados com cistos de *Giardia* é menor do que com oocistos de *Cryptosporidium* (Tabela 3.4). Além disso, esses últimos normalmente ocorrem em maiores concentrações que os primeiros, conforme demonstrado no estudo de Solo-Gabrilite *et al.* (1998). Cistos de *Giardia*, por serem maiores (9-14 μm) que oocistos de *Cryptosporidium* (4-6 μm), seriam mais facilmente retidos nas camadas de solo, alcançando em menor número os mananciais subterrâneos. Ainda há que se registrar que os estudos que demonstram a presença de (oo)cistos em mananciais subterrâneos normalmente apontam que características do aquífero, fluxo da corrente e características sobre a construção dos poços indicaram a existência de contaminação por águas superficiais.

Tabela 3.3 > Ocorrência de (oo)cistos de *Giardia* e *Cryptosporidium* em mananciais superficiais

GIARDIA (CISTOS/100 L)	CRYPTOSPORIDIUM (OOCISTOS/100 L)	PAÍS/REGIÃO	CARACTERÍSTICAS
	99 (19 – 300)	EUA	Média aritmética e faixa de concentrações de seis amostras/reservatórios e cursos d'água de usos múltiplos, recebendo descargas de esgotos
-	2 (1 – 13)	EUA	Média aritmética e faixa de concentrações de seis amostras/mananciais protegidos
22	109	EUA	Curso d'água recebendo contribuições de esgotos sanitários e atividades agropecuárias (bovinocultura, ovinocultura e avicultura)
0,34 – 2,77	-	Portland, EUA	Faixa de concentrações em 69 amostras/mananciais protegidos
200 (4 – 6.600)	240 (6,5 – 6.500)	14 Estados, EUA	Média geométrica e faixa de concentrações encontradas em amplo programa de monitoramento
0,33 – 104		Várias regiões dos EUA	Mananciais poluídos por contribuições de esgotos sanitários e atividades agropecuárias
0,6 – 5	-	Várias regiões dos EUA	Mananciais protegidos
	0,6 – 230	Várias regiões da Escócia	Faixa de concentrações encontradas em programa de monitoramento de um ano
48 – 101	67 – 256	Utah, EUA	Faixa das médias encontradas em programa de monitoramento de seis meses/manancial de boa qualidade físico-química/bacia de captação com presença de animais silvestres e atividades agropecuárias
2,9 (0,1 – 181) 229 (7 – 2.125) 30 (8 – 114)	-	British Columbia, Canadá	Média geométrica e faixa de concentrações encontradas em um ano de monitoramento em três mananciais parcialmente protegidos
34 (12 – 156)	31 (7 – 2.223)	Pittsburgh, EUA	Média geométrica e faixa de concentrações de amostras mensais/río poluído por efluente secundário de ETEs e contribuições de atividades agropecuárias
240 – 2.100	58 – 260	Honduras	Monitoramento pontual de quatro mananciais poluídos
R ⁽¹⁾ R ⁽¹⁾ 1,1–12,4	2,4–11,4 2,65–14,3 1,3–17	3 bacias hidrográficas, Alemanha	Primeira bacia bem protegida (98% de cobertura florestal)/segunda com intensivo uso para pastagem (56,3%)/terceira com intensivo uso agrícola (63%).
-	ND ⁽²⁾ – 120	Holanda	Água bruta proveniente de lago utilizado como manancial de abastecimento
200–14.000	400–51.000	Minas Gerais, Brasil ⁽³⁾	Manancial superficial não protegido
ND ⁽²⁾ – 52.100	ND ⁽²⁾ – 2.000	16 bacias hidrográficas, São Paulo, Brasil ⁽³⁾	Mananciais superficiais não protegidos (dez deles localizados em áreas de grande concentração urbana e intensa atividade industrial e seis localizados em área com atividade industrial, porém a ocupação do solo era principalmente relacionada a atividades agropecuárias)
ND ⁽²⁾ – 700	ND ⁽²⁾ – 2.500	Minas Gerais, Brasil ⁽³⁾	Manancial superficial não protegido
2.244	667	Minas Gerais, Brasil ⁽³⁾	Manancial superficial não protegido

NOTAS: (1) CISTOS FORAM RECUPERADOS DE FORMA IRREGULAR. (2) NÃO DETECTADO. (3) CONCENTRAÇÃO DE (OO)CISTOS POR FLOCULAÇÃO.

FONTES: BASTOS ET AL. (2001); KISTEMANN ET AL. (2002); MEDEMA ET AL. (2003); BASTOS ET AL. (2004); HACHICH ET AL. (2004); BRAGA (2007); DIAS ET AL. (2008 – ADAPTADO).

Tabela 3.4 > Ocorrência de (oo)cistos de *Giardia* e *Cryptosporidium* em amostras de água de mananciais subterrâneos

ORIGEM DA ÁGUA

Poço vertical		Nascente		Poço horizontal		Galeria de infiltração	
Cistos	Oocistos	Cistos	Oocistos	Cistos	Oocistos	Cistos	Oocistos
3% (2/63)	-	19% (16/84)	-	-	-	19% (5/16)	-
1% (2/149)	5%	14% (5/35)	20%	36% (4/11)	45%	25% (1/4)	50%
6/100L	26/100L	-	-	-	-	-	-
-	80% (8/10)	-	-	-	-	-	-

FONTES: DIAS ET AL. (2007 – ADAPTADO).

3.2.3 Associação de giardiose e criptosporidiose ao consumo de água

A ocorrência de (oo)cistos em águas tratadas e em sistemas de abastecimento não determina, necessariamente, comprometimentos da saúde da população consumidora. Em princípio, os (oo)cistos identificados podem não ser viáveis/infectantes e/ou as concentrações observadas não são suficientes para determinar processos de infecção e/ou os processos infecciosos que ocorrem não implicaram em quadro sintomático. Adicionalmente, há que se considerar o fato de que podem ocorrer casos eventuais que, devido a pouca gravidade, não são identificados e, por conseguinte, não são notificados; ou ainda, quando as concentrações são suficientes para desencadear processos de infecção, resultando em casos de giardiose e/ou criptosporidiose, os sintomas podem ser atribuídos a outros agentes.

Alguns dados de literatura relatam a identificação de (oo)cistos em efluentes de estações de tratamento de água (ETAs) sem, contudo, associar os eventos com casos de doença na população (LeCHEVALLIER; NORTON; LEE, 1991; ABOYTES *et al.*, 2004; BASTOS *et al.*, 2004). Se, por um lado, a identificação de (oo)cistos na água tratada não revela a condição de viabilidade/infectividade, limitando a definição do real risco microbiológico à saúde da população, por outro, são indicadores incontestes da ocorrência de falhas no processo de tratamento e/ou no controle da qualidade da água.

Surtos e epidemias de giardiose e criptosporidiose envolvendo a água de consumo têm sido registrados por todo o mundo, sendo que Estados Unidos, Inglaterra, Canadá e Japão reportam o maior número de registros. A ocorrência de surtos/epidemias de giardiose é mais antiga que de criptosporidiose, havendo registros de 34 eventos apenas nos EUA no período de 1954 a 1979. A partir da década de 1980, observa-se uma inversão, sendo que passam a ser mais frequentes os surtos/epidemias envolvendo o *Cryptosporidium* spp. Também é interessante notar que surtos registrados envolvendo *Giardia* sp. são mais comuns nos EUA e aqueles envolvendo *Cryptosporidium* spp.

parecem acometer diferentes países (Tabela 3.5). Entretanto, os dados sistematizados nas Tabelas 3.5 e 3.6 se referem a eventos notificados pelos sistemas de vigilância epidemiológica dos países e/ou registrados em publicações científicas. Sendo assim, não caracterizam necessariamente o real quadro epidemiológico no que diz respeito à incidência de giardiose e criptosporidiose no mundo como um todo.

No Brasil, não são conhecidos dados devidamente documentados que comprovem a ocorrência de surtos de giardiose e criptosporidiose associados ao consumo de água. Predominantemente, as formas de transmissão dos surtos descritos em nosso país se referem a contatos interpessoais, notadamente envolvendo crianças em creches.

Ainda que seja tarefa difícil a associação inequívoca entre a ocorrência de surtos/epidemias e a água consumida pela população, alguns registros exemplificam de modo mais ou menos consistente a participação da água de consumo como veículo de transmissão de agentes patogênicos. Na Tabela 3.6 são apresentados alguns importantes surtos/epidemias de giardiose e criptosporidiose, considerando o número de pessoas envolvidas, onde a água de consumo humano foi implicada como a exposição.

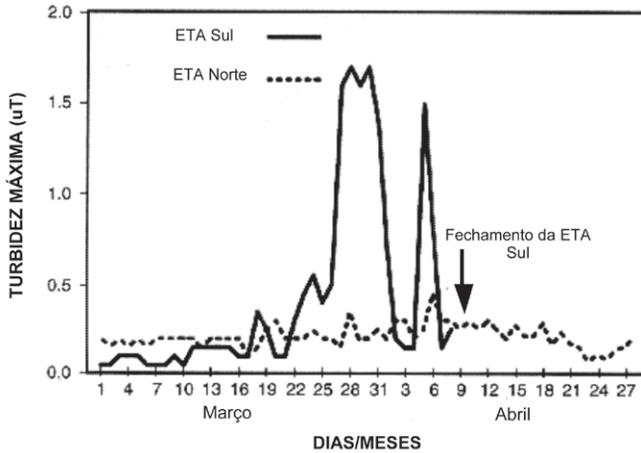
De maneira geral, observa-se que alguns surtos estiveram associados ao abastecimento de água sem tratamento, entretanto, outros ocorreram em populações onde a água consumida recebia algum tipo de tratamento, inclusive filtração. Alguns aspectos normalmente indicados como as possíveis causas da presença de (oo)cistos na água distribuída e, conseqüentemente, origem do surto/epidemia incluem: (i) contaminação dos mananciais de abastecimento (principalmente superficiais) por esgoto doméstico ou água residuária provenientes de instalações de produções animais; (ii) aumento súbito da contaminação dos mananciais (principalmente superficiais) após intensas chuvas ou degelo; (iii) existência de assentamentos humanos e/ou explorações agropecuárias na área da bacia hidrográfica do manancial; (iv) falhas nos processos de tratamento (humanos e/ou instrumentais); (v) tratamento da água por técnicas e processos inadequados aos níveis de poluição dos mananciais de abastecimento e/ou (vi) recontaminação da água na rede de distribuição (infiltração de esgotos/águas residuárias). Adicionalmente, registra-se que, de modo geral, a qualidade da água tratada normalmente atendia aos requisitos exigidos nas legislações específicas.

Exemplificando o exposto, em relação ao surto ocorrido em Milwaukee, o abastecimento de água da cidade era feito por duas ETAs (Sul e Norte) que captavam água de manancial superficial (Lago Michigan). Em ambas as ETAs o tratamento incluía: pré-cloração e tratamento convencional (coagulação com cloreto de poli-alumínio). Adicionalmente, era feita recirculação da água de lavagem dos filtros. Durante o período de fevereiro a abril de 1993, alguns picos de turbidez da água tratada na ETA Sul ocorreram: 0,35 uT (18 de março); 1,7 uT (28 e 30 de março); 1,5 uT (5 de abril)

Tabela 3.5 > Surtos/epidemias de giardiose e criptosporidiose registrados associados à água de consumo humano contaminada

AGENTE/PERÍODO	PAÍS	SURTOS/EPIDEMIAS NOTIFICADOS	PESSOAS ACOMETIDAS
<i>Cryptosporidium</i> spp.			
1980-1989	Inglaterra	8	2.203
	EUA	2	15.000
		10	17.203
1990-1999	Inglaterra	28	4.774
	EUA	14	420.892 ⁽¹⁾
	Canadá	6	30.214
	Japão	2	9.166
	Itália	1	294
	Espanha	1	21
	Irlanda	1	13
	Holanda	1	71
	-	54	465.445
2000-2001	Inglaterra	5	168
	Irlanda	4	505
	EUA	1	5
	Canadá	1	5.800
	França	1	563
		12	7.041
TOTAL	-	76	489.689
<i>Giardia</i> sp.			
1954 a 1979	EUA	34	72.322 ⁽²⁾
	EUA	23	5.318 ⁽³⁾
	Canadá	5	1.467 ⁽⁴⁾
1980-1989	Suécia	2	1.456
	Inglaterra	1	108
	-	31	8.349
1990-1999	EUA	19	2.378
	Canadá	2	300 ⁽⁴⁾
	Inglaterra	2	40
		23	2.718
2000-2001	EUA	5	50
	Alemanha	2	8 ⁽⁴⁾
	Nova Zelândia	1	14
		8	72
TOTAL	-	96	83.461
TOTAL	-	172	573.150

NOTAS: (1) INCLUI O SURTO OCORRIDO EM MILWAUKEE, WISCONSIN, EM 1993, COM 403.000 CASOS. (2) EM DOIS SURTOS O NÚMERO DE PESSOAS ACOMETIDAS NÃO FOI ESTIMADO/DETERMINADO. (3) EM QUATRO SURTOS O NÚMERO DE PESSOAS ACOMETIDAS NÃO FOI ESTIMADO/DETERMINADO. (4) EM UM SURTO O NÚMERO DE PESSOAS ACOMETIDAS NÃO FOI ESTIMADO/DETERMINADO. FONTES: BASTOS ET AL. (2001); KISTERMANN ET AL. (2002); MEDEMA ET AL. (2003); BASTOS ET AL. (2004); HACHICH ET AL. (2004); BRAGA (2007); DIAS ET AL. (2008 - ADAPTADO); KARANIS; KOURENTI; SMITH (2007 - ADAPTADO).



FONTE: MAC KENZIE ET AL. (1994 - ADAPTADO).

Figura 3.1

Valores máximos de turbidez da água tratada durante o surto de criptosporidiose ocorrido em Milwaukee/Wisconsin, EUA, 1993

(Figura 3.1). No período de fevereiro a abril de 1993, amostras de água tratada de ambas as ETAs foram negativas para coliformes e atendiam à legislação de qualidade da água do Estado de Wisconsin. Inspeções realizadas na ETA Sul revelaram que um equipamento para auxiliar o operador no ajuste da dose de coagulante havia sido instalado incorretamente e, portanto, não estava sendo usado. Adicionalmente, equipamentos existentes para o monitoramento contínuo da turbidez na água filtrada não estavam em uso, conseqüentemente, a turbidez estava sendo monitorada apenas a cada oito horas (Mac KENZIE *et al.*, 1994).

3.2.4 Fundamentos das técnicas analíticas de detecção e quantificação de (oo)cisto de *Cryptosporidium* spp. e *Giardia* sp.

Os métodos de detecção e recuperação de protozoários na água envolvem três passos fundamentais: concentração da amostra de água com a finalidade de recuperar ou capturar (oo)cistos, purificação dos (oo)cistos, e identificação e confirmação. Basicamente, a primeira etapa é realizada por meio da filtração de volumes variados, centrífugo-concentração ou eluição dos microrganismos. A etapa de purificação tem sido amplamente estudada e pode ser obtida por meio de gradientes de sacarose ou pela separação imunomagnética. A etapa de identificação e confirmação geralmente é obtida através de visualização em microscopia com imunofluorescência direta e prova confirmatória da morfologia por meio de microscopia de contraste de fase seguida de enumeração dos (oo)cistos.

Tabela 3.6 > Características de alguns surtos/epidemias causados por *Cryptosporidium* spp. e *Giardia* sp. e associados à água de consumo humano contaminada.

CIDADE/PAÍS	ANO	CASOS	MANANCIAL DE ABASTECIMENTO/TRATAMENTO	CAUSA PROVÁVEL/OBSERVAÇÕES
<i>Cryptosporidium</i> spp.				
Carrolton/EUA	1987	13.000	Superficial/TC ⁽¹⁾	Provável contaminação do manancial com esgoto, efluentes agropecuários e escoamento superficial de áreas de pastagem/identificadas falhas no processo de tratamento da água/primeiro surto associado com água filtrada
Jackson County/EUA	1992	15.000	Nascente/cloração e superficial/TC ⁽¹⁾	Manancial superficial recebia efluente de estação de tratamento de esgoto/áreas de pastagem na bacia de captação/identificadas falhas no processo de tratamento da água
Kitchener-Waterloo/Canadá	1993	23.900	Subterrâneo e superficial com tratamento ⁽²⁾	Atividade agropecuária na bacia de captação/contaminação dos mananciais após chuvas intensas e degelo/identificadas falhas no processo de tratamento da água/aplicação de ozônio em níveis não adequados
Milwaukee/EUA	1993	403.000/ 100 óbitos	Superficial (lago)/TC ⁽¹⁾	Contaminação do manancial com descarga de esgoto e efluente de abatedouros/ atividade agropecuária na bacia de captação/provável remoção inadequada de oocistos/recirculação da água de lavagem de filtros
Saitama/Japão	1996	8.705	Não informado	Oocistos detectados em amostras de água bruta e tratada
Dracy Le Fort County/França	2001	563	Abastecimento público ⁽²⁾	Oocistos detectados em amostras de água da rede de distribuição/provável contaminação com esgotos domésticos
<i>Giardia</i> sp.				
Portland/EUA	1954-1955	50.000	Superficial/cloração	Sem informação
Rome/EUA	1974-1975	4.800 - 5.300	Superficial/cloração	Primeiro surto onde cistos de <i>Giardia</i> foram detectados no abastecimento de água municipal/assentamentos humanos na bacia de captação/uso de cloramina para desinfecção
Berlin/EUA	1977	7.000	Superficial	Provável ocorrência de dois surtos simultâneos/dois sistemas de abastecimento independentes envolvidos/cistos na água bruta e no efluente final tratado dos dois sistemas/várias deficiências detectadas nos sistemas/contaminação dos mananciais superficiais por água de degelo e dejetos humanos/identificação de animais silvestres (castores) infectados na bacia de captação
Sälen/Suécia	1986	> 1.400	Não informado	Contaminação da água com esgoto/surto simultâneo de giardiose e amebiose
Bergen/Noruega	2004	1.300	Superficial/cloração	Presença de assentamentos humanos próximo ao local de captação da água/área da bacia de captação utilizada para recreação e existência de atividades agropecuária (criação de ovelhas)/detecção de cistos na água bruta e tratada/possível contaminação da água distribuída com água residual devido à má conservação da rede de esgoto (antiga e com sinais de vazamento)

NOTAS: (1) TRATAMENTO CONVENCIONAL. (2) A FONTE NÃO INFORMA SOBRE O TIPO DE TRATAMENTO.

FONTES: KARANIS; KOURENTI; SMITH (2007); NYGÅRD ET AL. (2006 - ADAPTADO).

Musial *et al.* (1987) desenvolveram um método para detecção e recuperação de (oo)cistos de protozoários através de filtros de cartucho de polipropileno com porosidade de 1µm. Segundo essa técnica, grandes volumes de água (100 L a 1.000 L) podem ser filtrados e a etapa de purificação é obtida com o uso de sacarose-Percol ou solução de cloreto de sódio e a visualização, mediante a imunofluorescência. Embora os autores destaquem a capacidade do método para detectar < 1 (oo)cisto por litro, essa metodologia apresenta algumas limitações e sofre muita influência da concentração do inóculo. Segundo Musial *et al.* (1987), a eficiência de recuperação variou de 14,5% a 44% quando a concentração do inóculo foi alterada de 10² para 10⁶ (oo)cistos. Essa técnica foi inicialmente adotada pela Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos da América (USEPA) como técnica padrão para detecção de (oo)cistos em amostras de água (USEPA, 1996).

A técnica de floculação química com carbonato de cálcio foi proposta como método de concentração de volumes de 10 L de água por precipitação (VESEY *et al.*, 1993). O sedimento obtido é extremamente rico em material particulado, interferindo na leitura de imunofluorescência, podendo resultar em falso-positivos. Esse método possui eficiência de recuperação entre 30% a 40% (FRICKER; CRABB, 1998).

A técnica de filtração em membranas, proposta por Aldom e Chagla (1995), foi desenvolvida para detecção de (oo)cistos em água tratada, sendo posteriormente aplicada em amostras de água bruta (ONGERTH; STIBBS, 1987). Consiste na captura dos (oo)cistos através da filtração em membranas de acetato de celulose, seguida de eluição por dissolução em acetona e etanol. A turbidez da água é o maior fator limitante, pois pode ocorrer rápida obstrução da malha filtrante, com consequente redução do volume filtrado. O método sofre influência do processo de eluição nas etapas de dissolução em acetona e pode alterar a infectividade dos (oo)cistos (CARRENO *et al.*, 2001). A média de recuperação da metodologia de membrana filtrante pode chegar a 70,5% (ALDOM; CHAGLA, 1995). Um protocolo alternativo foi desenvolvido no Brasil por Franco, Cantusio Neto e Branco (2001), no qual a recuperação dos (oo)cistos é feita por extração mecânica, fazendo-se raspagem e lavagem da superfície da membrana, evitando assim as perdas de infectividade.

Com a ocorrência de surtos de criptosporidiose veiculados pela água de consumo, surgiu a necessidade de desenvolver um novo método para detectar os patógenos na água, no entendimento de que as técnicas até então utilizadas apresentam desvantagens em comum como: (i) baixa eficiência de recuperação; (ii) taxas elevadas de falsos positivos e falsos negativos e (iii) baixa precisão. Em 1997, a USEPA desenvolveu o método 1622 para a detecção de oocistos de *Cryptosporidium* na água através de filtração, separação imunomagnética (IMS) e imunofluorescência. O método era inovador e apresentava as

seguintes vantagens: (i) novo filtro aumentando a eficiência da captação e da eluição dos oocistos; (ii) incorporação da separação imunomagnética reduzindo falsos positivos e interferências inespecíficas; (iii) uma etapa adicional na confirmação e identificação dos oocistos com inclusão do corante 4',6-Diamidino-2-fenilindol (DAPI) e prova confirmatória da morfologia através de microscopia de contraste de fase (CID) e (iv) incorporação de medidas de controle de qualidade (McCUIN; CLANCY, 2003).

Posteriormente, o método 1623 foi desenvolvido visando a detecção conjunta de (oo)cistos *Giardia* e *Cryptosporidium* utilizando as mesmas etapas do anterior. Comprovadamente, a IMS é uma alternativa superior às técnicas da flutuação com gradientes de sacarose para isolar oocistos de em amostras ambientais. As porcentagens da recuperação das amostras de água bruta variam de 19,5 a 54,5% para oocistos de *Cryptosporidium* e 46,7 a 70% para cistos de *Giardia* (McCUIN; CLANCY, 2003).

Uma limitação comum a todas as técnicas citadas é a incapacidade de fornecer informações sobre a espécie, viabilidade e infectividade⁵ dos (oo)cistos. A viabilidade pode ser avaliada por ensaio de excistamento *in vitro*, inclusão ou exclusão de corantes fluorogênicos e/ou observação microscópica da morfologia dos (oo)cistos. Entretanto, atualmente, as técnicas mais aceitas e aplicadas para definição de viabilidade e infectividade são o ensaio com camundongos e o cultivo celular.

As metodologias moleculares têm sido utilizadas, mais recentemente, na etapa confirmatória da pesquisa de protozoários. O principal objetivo é a avaliação de fatores associados ao ambiente e ao hospedeiro que possam auxiliar no entendimento da dinâmica dos patógenos no ambiente, resultando assim em medidas preventivas que visem a minimização do risco de transmissão. Os estudos moleculares apresentam como vantagem a genotipagem com vistas a desvendar a espécie do patógeno, indicando a origem dos microrganismos eventualmente isolados. No entanto, as técnicas não fornecem informações sobre a infectividade do (oo)cistos. Além disso, não dispensam as etapas anteriores de concentração e purificação.

Avaliação das eficiências das técnicas utilizadas nos projetos que envolveram a pesquisa e identificação de (oo)cistos de protozoários em amostras de água foi objeto desse edital e está descrita no capítulo 4 desse livro.

3.3 Cianobactérias

As cianobactérias são um dos componentes naturais da comunidade fitoplanctônica de qualquer ecossistema aquático, ocorrendo na natureza desde os primórdios da colonização biológica na superfície terrestre. Contudo, a atenção para a ocorrência desses microrganismos em mananciais de abastecimento público é relativamente re-

cente e está associada, principalmente, à constatação dos problemas de saúde pública que podem decorrer do crescimento exagerado desse grupo em ambientes aquáticos potencialmente utilizáveis para abastecimento humano e dessedentação animal.

A confirmação da produção de toxinas por espécies de cianobactérias com uma elevada toxicidade para mamíferos e o aumento do conhecimento dos processos de eutrofização artificial, como uma das principais causas da crescente dominância das cianobactérias em ambientes aquáticos continentais, permitiu, desde o final da década de 1950, um contínuo aumento do interesse por esse grupo de microrganismos (CHORUS; BARTRAM, 1999). Contudo, não se pode considerar as cianobactérias como microrganismos patogênicos num sentido clássico, pois embora muitas linhagens de diferentes espécies possam produzir metabólitos secundários bioativos e tóxicos à células de diversos grupos de animais, grande parte desses compostos só é liberada para a água após a lise das células das cianobactérias. Portanto, a avaliação da potencial toxicidade desses microrganismos precisa também considerar a presença dessas toxinas na forma dissolvida, principalmente quando o alvo dessa avaliação é a qualidade da água potável. Essa qualidade certamente poderá ser mais comprometida pela presença das toxinas na forma dissolvida do que por células viáveis de cianobactérias, que potencialmente devem ser removidas em grande parte durante o tratamento da água, que por sua vez pode levar ao rompimento das células desses microrganismos pelo uso de compostos químicos nas diversas etapas desse processo.

Para lidar com os problemas de saúde pública decorrentes da presença de cianobactérias tóxicas em mananciais de abastecimento, é importante um conhecimento básico das características desses organismos que favorecem o seu crescimento nos ambientes naturais. Esse item e os seguintes apresentam breve revisão de informações gerais sobre cianobactérias toxigênicas, especialmente voltada para as condições normalmente encontradas no Brasil.

3.3.1 Aspectos gerais

As cianobactérias são microrganismos aeróbicos fotoautotróficos. Seus processos vitais requerem somente água, dióxido de carbono, substâncias inorgânicas e luz. A fotossíntese é seu principal modo de obtenção de energia para o metabolismo; entretanto, sua organização celular demonstra que esses microrganismos são procariontes e, portanto, muito semelhantes, bioquímica e estruturalmente, às bactérias.

As cianobactérias formam um grupo bastante diverso de microrganismos procarióticos fotossintetizantes. Elas podem ser unicelulares, coloniais ou filamentosas, podendo crescer em suspensão na coluna d'água, sendo então caracterizadas como organismos fitoplancônicos, ou aderidas à superfícies, o que leva à identificação de algumas espécies como

bentônicas (quando estão aderidas a substratos no fundo dos ambientes aquáticos), ou, ainda, podem ser epífitas (quando estão aderidas à substratos localizados em profundidades diferentes nos ambientes aquáticos, como macrófitas flutuantes ou submersas, por exemplo). As cianobactérias apresentam a reprodução assexuada como único tipo de reprodução e crescimento de sua população, que se dá pela divisão de células vegetativas.

A capacidade de crescimento nos mais diferentes meios é uma das características marcantes das cianobactérias. Entretanto, ambientes de água doce são os mais favoráveis, visto que a maioria das espécies apresenta melhor crescimento em águas neutro-alcálinas (pH 6-9), temperatura entre 15 a 30°C e alta concentração de nutrientes, principalmente nitrogênio e fósforo (PAERL, 2008).

As espécies de cianobactérias unicelulares apresentam diâmetro compreendido na faixa de 0,4 μm até 40 μm e podem apresentar variação de volume celular num fator de 3×10^5 . Algumas espécies filamentosas apresentam diâmetro de até 100 μm , mas normalmente essas células apresentam diâmetro pequeno, o que lhes confere volumes celulares menores do que os usualmente encontrados para espécies unicelulares (WHITTON; POTTS, 2000).

As cianobactérias são consideradas como o primeiro grupo de organismos que foi capaz de realizar fotossíntese oxigênica. Esse fato permitiu o início da acumulação de oxigênio na atmosfera, que se deu entre 3,5 a 2,8 bilhões de anos, representando fato crucial na evolução da vida na Terra (WHITTON; POTTS, 2000).

3.3.2 Principais grupos de cianobactérias e risco à saúde relacionado à exposição por consumo de água

As cianobactérias são atualmente reconhecidas como um grupo de bactérias Gram-negativas incluídas no grupo *Eubactéria*. Apesar do sistema de classificação utilizado para se fazer o agrupamento taxonômico das cianobactérias não ser consenso entre os especialistas, recentes revisões feitas por Komárek (2003) e Komárek e Anagnostidis (1999; 2005) propõem aproximadamente 124 gêneros de cianobactérias e 2 mil espécies (53 gêneros de organismos unicelulares e coloniais e 71 gêneros de organismos filamentosos). De forma geral, aceita-se que a descrição das espécies baseada nas características morfológicas por microscopia ainda é o método mais acessível. Duas breves revisões sobre esse tema, adaptadas às necessidades nacionais da área de saneamento podem ser encontradas em Sant'Anna *et al.* (2006) e Cybis *et al.* (2006).

Dentre as espécies são encontradas linhagens produtoras ou não produtoras de toxinas e, de acordo com Apeldoorn *et al.* (2007), pelo menos 40 gêneros distintos incluem espécies com linhagens tóxicas⁶ já identificadas. Entretanto, de maneira geral, as espécies tóxicas mais comumente identificadas estão incluídas nos gêneros: *Anabaen-*

na, *Aphanizomenon*, *Cylindrospermopsis*, *Lyngbya*, *Microcystis*, *Nostoc*, *Oscillatoria* e *Planktothrix*.

De acordo com uma recente revisão de Sant'Anna *et al.* (2008), já foram identificados no Brasil 32 espécies de cianobactérias comprovadamente produtoras de toxinas. Doze delas foram caracterizadas como pertencentes à ordem Chroococales, dez à ordem Oscillatoriales e dez à ordem Nostocales. Considerando o local de identificação, a região tropical brasileira apresentou menor diversidade de cianobactérias tóxicas (14 espécies) em relação à região subtropical do país (27 espécies). Os gêneros *Microcystis* (sete espécies) e *Anabaena* (seis espécies) foram os que apresentaram o maior número de espécies tóxicas. As espécies *Microcystis aeruginosa* e *Cylindrospermopsis raciborskii* foram as de maior ocorrência nas diferentes regiões. Com exceção de *Planktothrix agardhii*, todas as demais espécies de Oscillatoriales apresentaram espécies tóxicas restritas à região subtropical. Entretanto, é importante destacar que a produção de toxinas por essas espécies é altamente variável, tanto em uma mesma floração como entre florações distintas, podendo, assim, variar tanto espacialmente como temporalmente.

Cabe esclarecer que o termo floração é utilizado nesse texto como definição de uma coloração visível da água de um referido manancial, devida à presença de elevado número de células, filamentos ou colônias de cianobactérias em suspensão. Também, muitas vezes, com a subsequente formação de uma nata verde na superfície da água, decorrente da acumulação desses microrganismos na superfície, em períodos de pouca ou nenhuma movimentação da coluna d'água.

As toxinas de cianobactérias, que são conhecidas como cianotoxinas, constituem grande fonte de produtos naturais tóxicos produzidos por esses microrganismos e, embora ainda não estejam devidamente esclarecidas as causas da produção dessas toxinas, tem-se assumido que esses compostos tenham função protetora contra herbivoria, como acontece com alguns metabólitos de plantas vasculares (CARMICHAEL, 1992). Uma visão mais inovadora encara as cianotoxinas como potenciais moléculas mediadoras em interações de cianobactérias com outros componentes do habitat, como bactérias heterotróficas, fungos, protozoários e algas (PAERL; MILLIE, 1996). Uma possibilidade atraente é que a produção dessas toxinas por cianobactérias esteja relacionada à comunicação intercelular, seja intra ou interespecífica (KEARNS; HUNTER, 2000; DITTMANN *et al.*, 2001).

Algumas dessas toxinas, caracterizadas por sua ação rápida, causando a morte de mamíferos por parada respiratória após poucos minutos de exposição, têm sido identificadas como alcalóides ou organofosforados neurotóxicos. Outras atuam menos rapidamente e são identificadas como peptídeos ou alcalóides hepatotóxicos.

De acordo com suas estruturas químicas, as cianotoxinas podem ser incluídas em três grandes grupos: os peptídeos cíclicos, os alcalóides e os lipopolissacarídeos. Entretanto, por sua ação farmacológica, as duas principais classes de cianotoxinas são: neurotoxinas (anatoxina-a, anatoxina-a(s) e saxitoxinas) e hepatotoxinas (microcistinas e cilindrospermopsina). Além disso, a constatação recente de que grande parte das cianobactérias planctônicas pode potencialmente produzir o aminoácido neurotóxico β -N-metilamino-L-alanina, conhecido pela sigla BMAA (COX *et al.*, 2005), introduziu uma nova e séria preocupação quanto a riscos para a saúde pública, a partir do consumo da água e de pescado. Tal preocupação se baseia nos efeitos dessa neurotoxina, BMAA é reconhecido como a possível causa de esclerose amiotrófica lateral (ALS), grave doença neurológica que se caracteriza por paralisia progressiva associada ao Mal de Parkinson e à Doença de Alzheimer e atualmente designada pela sigla ALS-PDC (complexo ALS-Parkinson-Demência). Essa descoberta levanta novo desafio, pois praticamente nada se sabe sobre os processos de degradação, bioacumulação, remoção e estabilidade dessa neurotoxina em ambientes aquáticos.

Alguns gêneros de cianobactérias também podem produzir toxinas irritantes ao contato. Essas toxinas têm sido identificadas como lipopolissacarídeos (LPS), que são também comumente encontrados nas membranas celulares de demais bactérias Gram-negativas. Esses LPS são endotoxinas pirogênicas, porém, os poucos estudos disponíveis indicam que os lipopolissacarídeos produzidos por cianobactérias são menos tóxicos que os de outras bactérias como, por exemplo, *Salmonella* (KELETI; SYKORA, 1982; RAZIUDDIN *et al.*, 1983 *apud* CHORUS; BARTRAM, 1999).

As cianobactérias estão também frequentemente associadas à produção de compostos que conferem gosto e odor à água. Os dois principais compostos já caracterizados são geosmina e 2-metilisborneol (MIB). Embora esses compostos não possam ser considerados tóxicos, sua presença muitas vezes implica na rejeição, por parte da população, da água potável fornecida e busca por fontes alternativas de abastecimento, com aumento do risco à saúde (ver capítulo 8). Esse problema é bastante complexo e não necessariamente está associado à presença de cianobactérias. Vários grupos de actinomicetes, fungos e mixobactérias podem também produzir esses compostos. Além disso, a produção dessas substâncias por cianobactérias não pode ser associada à produção de cianotoxinas. As rotas biosintéticas para esses compostos são diferentes e não relacionadas com a síntese das cianotoxinas conhecidas (CARMICHAEL *et al.*, 2001).

As variações de toxicidade das cianobactérias ainda não foram devidamente esclarecidas. Entretanto, está se tornando cada vez mais frequente a ocorrência de florações tóxicas. Tipicamente, cerca de 50% de todas as florações testadas em diferentes países se mostram tóxicas (FRISTACHI; SINCLAIR, 2008).

Os países onde esses casos foram registrados estão distribuídos nos diferentes continentes. No entanto, observa-se grande dominância de relatos em países do hemisfério norte, certamente devido ao maior interesse e investimentos nessa linha de pesquisa e consequente preocupação com o potencial de intoxicação das cianobactérias.

Os registros sobre a ocorrência de florações tóxicas no Brasil se iniciaram na década de 1980. Uma revisão de dados da literatura sobre ecologia de fitoplâncton mostrou que os ambientes aquáticos localizados em áreas com forte impacto antrópico apresentavam alta percentagem de dominância de cianobactérias e ocorrência de florações. Em média, 50% desses ambientes já apresentavam dominância de cianobactérias. Em pelo menos 11 dos 26 Estados brasileiros já foram identificadas espécies tóxicas de cianobactérias, sendo a maioria dos registros provenientes de reservatórios de usos múltiplos (AZEVEDO, 2005).

No Brasil, as florações de cianobactérias vêm aumentando em intensidade e frequência e, atualmente, é possível se visualizar um cenário de dominância desses organismos no fitoplâncton de muitos ambientes aquáticos, especialmente durante os períodos de maior biomassa e/ou densidade (AZEVEDO, 2005). Essa dominância é marcante sobretudo em reservatórios e, em vários deles, tem sido observado o predomínio de cianobactérias durante grande parte do ano (BOUVY *et al.*, 1999; HUZCAR *et al.*, 2000).

As intoxicações de populações humanas pelo consumo oral de água contaminada por cepas tóxicas de cianobactérias já foram descritas em países como Austrália, Inglaterra, China e África do Sul (HILBORN *et al.*, 2008). Em nosso país, o trabalho de Teixeira *et al.* (1993) descreve forte evidência de correlação entre a ocorrência de florações de cianobactérias, no reservatório de Itaparica, na Bahia, e a morte de 88 pessoas, entre as 200 intoxicadas, pelo consumo de água do reservatório, entre março e abril de 1988.

Contudo, o primeiro caso confirmado de mortes humanas no Brasil causadas por cianotoxinas ocorreu no início de 1996, quando 130 pacientes renais crônicos, após terem sido submetidos a sessões de hemodiálise em uma clínica da cidade de Caruaru (PE), passaram a apresentar quadro clínico compatível com grave hepatotoxicose. Desse, 60 pacientes vieram a falecer até dez meses após o início dos sintomas. As análises confirmaram a presença de microcistinas e cilindrospermopsina no carvão ativado utilizado no sistema de purificação de água da clínica, e de microcistinas em amostras de sangue e fígado dos pacientes intoxicados (JOCHIMSEN *et al.*, 1998; POURIA *et al.*, 1998; CARMICHAEL *et al.*, 2001; AZEVEDO *et al.*, 2002). Além disso, as contagens das amostras do fitoplâncton do reservatório que abastecia a cidade demonstraram dominância de gêneros de cianobactérias comumente relacionados com a produção de cianotoxinas.

Em termos globais, os relatos clínicos dos danos para a população humana, pelo consumo oral de toxinas de cianobactérias em águas de abastecimento, indicam que esses danos acontecem como consequência de acidentes, desconhecimento ou deficiência na operação dos sistemas de tratamento da água. Como resultado, esses relatos são parcialmente estimados e as circunstâncias originais são frequentemente de difícil definição.

Em muitos casos, as cianobactérias causadoras dos danos desaparecem do reservatório antes que as autoridades de saúde pública considerem uma floração como possível perigo, pois são geralmente desconhecedoras dos danos possíveis resultantes da ocorrência de florações de cianobactérias e, portanto, assumem que os processos de tratamento da água usuais são capazes de remover qualquer problema potencial. Entretanto, várias toxinas de cianobactérias, quando em solução, são dificilmente removidas por meio do processo convencional de tratamento, sendo inclusive resistentes à fervura.

Em regiões agricultáveis, ou áreas densamente povoadas, ocorre muitas vezes o aparecimento de florações de cianobactérias em reservatórios de abastecimento público e usualmente as autoridades de meio ambiente tentam controlar as florações com aplicação de sulfato de cobre ou outros algicidas. Esse método, cuja prática é vedada no Brasil quando a densidade das cianobactérias exceder 20.000 células/mL (ou 2mm³/L de biovolume), provoca a lise desses organismos, liberando as toxinas frequentemente presentes nas células para a água bruta do manancial. Tais ações podem causar exposições agudas às toxinas. Além disso, há evidências que populações abastecidas por reservatórios que apresentam extensas florações podem estar expostas a baixos níveis de toxinas por longos períodos (HILBORN *et al.*, 2008).

Essa exposição prolongada deve ser considerada como um sério risco à saúde, uma vez que as microcistinas, que são o tipo mais comum de toxinas de cianobactérias, são potentes promotoras de tumores e, portanto, o consumo continuado de pequenas doses de hepatotoxinas pode levar à maior incidência de câncer hepático na população exposta. Algumas investigações epidemiológicas sugeriram que a ocorrência de carcinoma hepatocelular e câncer colo-retal era significativamente mais alta em regiões da China onde o consumo de água não tratada e com ocorrência frequente de florações de cianobactérias eram mais comum do que em regiões abastecidas por água subterrânea e/ou devidamente tratada (RESSOM *et al.*, 1994; FALCONER, 2005). Entretanto, as evidências epidemiológicas são contraditórias. Um estudo retrospectivo recente não conseguiu identificar a relação entre carcinoma hepatocelular e o consumo de água contaminada (YU *et al.*, 2002).

De qualquer forma, o conhecimento sobre a toxicologia de cianotoxinas é ainda bastante restrito a estudos com pequenos roedores e principalmente dedicados à avaliação da ocorrência de efeitos agudos relacionados a microcistinas. Contudo, a ex-

posição crônica ou episódica a toxinas de cianobactérias certamente é a principal via de exposição humana a esses compostos, principalmente se considerando a via oral, por meio do consumo de água. Porém, há muito poucos dados sobre os efeitos dessas toxinas nessas condições, o que torna a avaliação de risco para a população bastante imprevisível (HILBORN *et al.*, 2008).

Por outro lado, é também importante considerar que grande parte das florações pode apresentar variação na composição de espécies de cianobactérias dominantes, tanto espacialmente como temporalmente, com intervalos semanais e até mensais. Como exemplo, pode-se citar o trabalho de Molica *et al.* (2005), que verificaram rápida substituição da espécie dominante de cianobactérias num reservatório de abastecimento público no Estado de Pernambuco e sua relação direta com o tipo e concentrações de cianotoxinas presentes na água bruta. Consequentemente, a predominância de um ou outro tipo de cianotoxina na água captada para tratamento pode diferir em curtos intervalos de tempo, dificultando ainda mais qualquer avaliação de risco para a população abastecida e mesmo as adequações necessárias para garantir a remoção das células de cianobactérias e de suas toxinas durante o tratamento da água.

Portanto, é importante que os efeitos crônicos de exposições prolongadas por ingestão oral de baixas concentrações de cianotoxinas sejam avaliados, tanto do ponto de vista epidemiológico como toxicológico. Há ainda a necessidade urgente do aumento do conhecimento sobre efeitos crônicos, episódicos e de baixas doses de exposição às demais cianotoxinas, especialmente relacionados à influência no desenvolvimento neurológico e imunológico. Essa observação se baseia nos resultados já obtidos por Falconer *et al.* (1988), que mostraram efeitos citotóxicos no hipocampo de camundongos neonatos, após a exposição crônica de fêmeas grávidas com extratos de *Microcystis*. Além disso, mecanismos de imunomodulação e imunossupressão já foram também verificados para microcistinas e cilindrospermopsina (HILBORN *et al.*, 2008). Esses estudos são especialmente relevantes pois evidenciam o potencial risco para neonatos, expostos pela via oral, durante o período de rápido desenvolvimento de seus sistemas imune e neural.

3.3.3 Características ambientais que propiciam a contaminação de mananciais

A crescente eutrofização dos ambientes aquáticos tem sido produzida, principalmente em decorrência de atividades humanas que causam o enriquecimento artificial desses ecossistemas. As principais fontes desse enriquecimento têm sido identificadas como as descargas de esgotos domésticos e industriais dos centros urbanos e a poluição difusa originada nas regiões agricultáveis.

A eutrofização artificial produz mudanças na qualidade da água, incluindo: (i) redução do oxigênio dissolvido; (ii) perda das qualidades cênicas, as quais são representadas pelas características estéticas do ambiente e seu potencial para lazer; (iii) morte extensiva de peixes e/ou (iv) aumento da incidência de florações de microalgas e cianobactérias. Essas mudanças resultam em consequências negativas sobre a eficiência e o custo do tratamento da água, quando se trata de manancial de abastecimento. Os efeitos negativos dessas florações para a saúde pública estão principalmente relacionados com a produção de cianotoxinas pelas espécies de cianobactérias que predominam na biomassa dessa densa camada de células.

É amplamente aceito pelos microbiologistas e limnologistas que estudam a formação dessas florações, que a carga de nutrientes, o tempo de retenção da água, a estratificação e a temperatura são os principais fatores que influenciam a formação e a intensidade das florações. Em nosso país, esse problema é agravado pelo fato da maioria dos reservatórios de água para abastecimento apresentar as características necessárias para o crescimento intenso de cianobactérias durante o ano todo.

Além disso, o desenvolvimento da agroindústria em algumas regiões do Brasil tem sido bastante acelerado nos últimos 30 anos. A grande biomassa de cultivos monoespecíficos e a necessidade de intensificar o crescimento vegetal, pelo uso intenso de fertilizantes químicos, têm causado rápida eutrofização de rios, lagos e reservatórios, resultando em crescimento elevado de macrófitas aquáticas e altas concentrações de fósforo e nitrogênio na coluna d'água ou no sedimento. A taxa de urbanização também tem crescido rapidamente, com o conseqüente aumento da descarga de esgotos com pouco ou nenhum tratamento prévio. Esses dois processos em larga escala são hoje as principais causas da eutrofização de rios, lagos e reservatórios em muitas regiões brasileiras.

O gerenciamento e controle de cianobactérias nos sistemas aquáticos podem ser de caráter preventivo ou corretivo (erradicação da floração). Obviamente, a prevenção é a forma mais racional e desejável a ser adotada, pois evita o aparecimento de problemas potenciais de toxicidade, gosto e odor na água. Contudo, nenhuma técnica de prevenção é simples e, antes de qualquer opção ser selecionada, é necessário se considerarem as informações já disponíveis sobre as variáveis físicas, químicas e biológicas do ambiente aquático. Os dados requeridos variam com o tipo de corpo d'água e da bacia hidrográfica. Por exemplo, se o corpo d'água é um rio, as práticas de uso da terra e os tipos de descarga de esgoto na bacia de drenagem irão influenciar as concentrações de nutrientes que estimulam as florações de cianobactérias. Se o corpo d'água usado para abastecimento é um reservatório, vários fatores vão predispor a ocorrência de florações, incluindo o número dos afluentes, o uso da terra na bacia de drenagem, a profundidade do reservatório, a existência ou não de estratificação térmica e o tempo de residência da água.

A experiência acumulada durante as últimas duas décadas com restauração de ecossistemas aquáticos mostra que para a redução de florações de cianobactérias as concentrações de fósforo total devem ser no máximo de 30-50 µg/L (COOKE *et al.*, 1993 *apud* CHORUS; BARTRAM, 1999). De acordo com esses autores, em muitos corpos d'água com esses valores pode ser obtida uma redução substancial da densidade das populações de cianobactérias e fitoplâncton em geral. Todavia, o trabalho de Paerl *et al.* (2004) ressalta a importância da redução combinada entre as concentrações de nitrogênio total e fósforo total para uma redução efetiva da eutrofização.

Além disso, é importante salientar que grande parte desses estudos só considera ambientes de regiões temperadas e, portanto, pouca informação se tem disponível sobre esses mecanismos em regiões tropicais e subtropicais. Fica então evidente a necessidade de estudos que comprovem se as relações observadas em regiões temperadas podem também ser verificadas em nossos ecossistemas aquáticos. O recente trabalho de Huszar *et al.* (2006), que analisou a relação entre as concentrações de nutrientes e clorofila em 192 lagos de regiões tropicais e subtropicais, demonstra claramente que a relação linear entre a concentração de fósforo total e clorofila não é tão evidente nesses sistemas. Porém, nesse mesmo trabalho, os autores destacam que a concentração de nitrogênio total também não explica satisfatoriamente as concentrações de clorofila, o que demonstra que mecanismos mais complexos poderiam ter papel importante no controle da biomassa fitoplanctônica em regiões tropicais.

De maneira ideal, as entradas de nutrientes e a contribuição relativa das diferentes fontes de nutrientes devem ser estimadas e as características da bacia de drenagem, tais como o tipo de solo, o potencial escoamento e a cobertura vegetal devem ser considerados.

Numa região rica em nutrientes, com solos passíveis de erosão e cobertura vegetal reduzida ou mesmo eutrofização natural (delta de rios ou algumas áreas tropicais), as reduções nas entradas não são possíveis como em regiões com solos arenosos, topografia plana e densa cobertura vegetal (COOKE *et al.*, 1993 *apud* CHORUS; BARTRAM, 1999). Portanto, as mesmas medidas e investimentos utilizadas para a redução de entradas de nutrientes terão mais sucesso na redução de eutrofização num ecossistema potencialmente oligotrófico que num naturalmente eutrófico.

Em muitos casos, a contribuição quantitativa das entradas de nutrientes não pode ser realmente avaliada porque isto requer a análise detalhada das condições hidrológicas (as razões de fluxo e tempos de retenção), assim como das concentrações de nutrientes e suas variações temporais nos principais tributários. Tais investigações requerem tempo e recursos, pois embora entradas de fontes pontuais, tais como esgotos e efluentes, sejam relativamente fáceis de mensurar, as entradas difusas da agricultura são frequentemente difíceis de quantificar.

Além disso, os gestores dos recursos hídricos são muitas vezes confrontados com corpos d'água nos quais os dados limnológicos não são disponíveis e, às vezes, nem mesmo a batimetria do corpo d'água é conhecida.

O planejamento e a implantação de medidas de proteção dos recursos hídricos podem ser adiados por vários anos, antes que dados confiáveis possam ser disponibilizados. Contudo, um dos dilemas que se apresenta é se é preferível dar início a ações para reduzir de maneira substancial as entradas de nutrientes, sem ter a base de dados para prever se as medidas tomadas reduzirão as concentrações desses nutrientes abaixo dos limites efetivos para controlar as cianobactérias, ou retardar o planejamento e a tomada de decisão, até que os dados possam estar disponíveis.

Não existe recomendação que possa ser dada para resolver o dilema entre a necessidade de adequar os dados de planejamento e a necessidade de implementar as medidas óbvias sem atraso. Uma alternativa efetiva para a avaliação quantitativa das entradas de nutrientes é o senso comum ou a avaliação qualitativa. Ambos iniciam com o estudo espacial da área e identificação dos principais tributários, das margens passíveis de erosão, dos padrões de precipitação e do uso e ocupação da terra.

A inspeção detalhada e crítica da bacia de drenagem pode proporcionar base excelente para reconhecer as prioridades das ações, algumas das quais podem ser implantadas a baixo custo. Contribuição qualitativa deve incluir a identificação de descargas de esgotos, o uso da terra, a cobertura vegetal, as práticas de agricultura (a preparação do solo passível de erosão, perda da mata ciliar, que funciona como uma barreira contra a lixiviação do solo para o corpo d'água e a queima de restos de plantações).

Enquanto que os investimentos em medidas de controle internas ou no corpo d'água podem ser ineficazes sem uma avaliação prévia adequada à restauração, a redução de entradas externas de nutrientes seria, pelo menos, o primeiro passo na direção correta. Os gestores devem ser encorajados a implantar medidas de controle de nutrientes, mesmo que a base de dados não seja suficiente para prever o impacto quantitativo nas concentrações dentro do corpo d'água.

Quando o esgoto constitui fonte significativa da entrada de fósforo, é necessária a remoção desse nutriente nas estações de tratamento. É particularmente importante que a agricultura praticada no entorno dos reservatórios de água para abastecimento siga as chamadas práticas de boa agricultura, que pode se alcançar pelo planejamento de zonas de proteção ao redor das fontes de água e pela regulamentação das práticas permitidas ou proibidas dentro destas zonas de proteção. Além da agricultura, outras atividades com impactos na qualidade da água, tais como reflorestamento, pesca e turismo, devem ser regulamentadas em zonas de proteção de reservatórios de água para abastecimento.

Como foi evidenciado nessa revisão, o efetivo sucesso para o manejo e controle de florações de cianobactérias depende muito mais de medidas preventivas que de medidas corretivas. As ações que permitem minimizar os processos de eutrofização e manter a biodiversidade aquática natural, num dado ecossistema, serão sempre as mais efetivas.

Entretanto, hoje se observa, em grande parte dos nossos mananciais, sejam rios, lagoas naturais e reservatórios artificiais, grande impacto antrópico que tem promovido acelerados processos de eutrofização artificial, tendo com uma das consequências o aumento da ocorrência de florações de cianobactérias. Nesses casos, é importante que as medidas de controle a serem adotadas considerem as particularidades do sistema; em especial as estratégias ecológicas das cianobactérias dominantes, os usos preponderantes desse recurso hídrico (abastecimento humano, dessedentação animal, irrigação, pesca, lazer, geração de energia, dentre outros), suas características físicas, químicas e biológicas.

Nenhuma técnica de manejo pode ser adotada sem o conhecimento prévio das características principais do manancial e não há maneira de se prever o sucesso de uma ação escolhida sem uma avaliação detalhada dessas características.

Portanto, fica claro que esse desafio é fundamentalmente multi e interdisciplinar e que todos os atores envolvidos nas diferentes áreas de conhecimento e atuação relacionadas à qualidade ambiental e à saúde precisam atuar de forma integrada e cooperativa nas tomadas de decisões, garantindo uma visão real e completa do problema e minimizando adequadamente os riscos ambientais e de saúde pública.

3.4 Considerações finais

Os aspectos abordados nesse capítulo informam sobre as dificuldades e os desafios que esses protozoários e cianobactérias representam atualmente para os serviços de saneamento considerando o abastecimento da população com água segura. Entretanto, para além dos desafios técnicos relacionados ao tratamento da água, é notória a necessidade da atuação interdisciplinar e intersetorial envolvendo diferentes profissionais e setores afetos ao tema, o que é raramente notado em nosso país.

Assim, é importante que ações passem efetivamente a fazer parte da atuação de diferentes setores da sociedade, integrando agendas de trabalho e definição de objetivos, a exemplo de algumas colocadas a seguir:

- aperfeiçoamento da notificação dos casos de doença diarréica aguda, considerando a abrangência espacial desse sistema no país e a caracterização laboratorial dos agentes etiológicos envolvidos;
- análise integrada de banco de dados epidemiológicos e ambientais de

modo a melhor caracterizar a epidemiologia dos organismos (protozoários e cianobactérias) no país;

- atuação integrada dos setores de saúde, saneamento e meio ambiente na definição de políticas e estratégias de atuação envolvendo os mananciais de abastecimento de água (bacias hidrográficas), considerando as necessidades e particularidades do meio urbano e rural;
- aperfeiçoamento e efetiva aplicação da legislação referente à proteção de mananciais de abastecimento de água;
- fortalecimento do nível local (municípios) na reflexão, elaboração e execução de políticas relacionadas à proteção de mananciais de abastecimento de água;
- fomento à efetiva participação da população nos fóruns de discussão e nas ações relacionadas à proteção de mananciais de abastecimento de água;
- formação de recursos humanos com perfil compatível à atuação interdisciplinar e intersetorial envolvendo saúde, saneamento e meio ambiente.

Referências bibliográficas

ABOYTES, R. *et al.* Detection of infectious *Cryptosporidium* in filtered drinking water. *Journal of American Water Works Association*, v. 96, n. 9, p. 88-98, 2004.

ALDOM, J.E.; CHAGLA, A.H. Recovery of *Cryptosporidium* oocysts from water by a membrane filtration dissolution method. *Letter of Applied Microbiology*, v. 20, n. 3, p. 186-187, 1995.

APELDOORN, M.E. *et al.* Toxins of cyanobacteria. *Molecular Nutrition & Food Research*, v. 51, p. 7-60. 2007.

ATHERHOLT, T.B. *et al.* Effect of rainfall on *Giardia* and *Cryptosporidium*. *Journal of the American Water Works Association*, v. 90, n. 9, p. 66-80, 1998.

AZEVEDO, S.M.F.O. South and Central America: Toxic cyanobacteria. In: CODD, G.A. *et al.* (ed.) *Cyanonet: a global network for cyanobacterial bloom and toxin risk management*. Paris: IHP-Unesco, 2005. p. 115-126.

AZEVEDO, S.M.F.O. *et al.* Human intoxication by microcystins during renal dialysis treatment in Caruaru - Brazil. *Toxicology*, v. 181, p. 441-446, 2002.

BASTOS, R.K.X. *et al.* Revisão da Portaria 36 GM/90. Premissas e princípios norteadores. In: 21º CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL. 2001. João Pessoa. *Anais...* Rio de Janeiro: ABES, 2001. (CD-ROM).

BASTOS, R.K.X. *et al.* *Giardia* cysts and *Cryptosporidium* oocysts dynamics in Southeast Brazil. Occurrence in surface water and removal in water treatment processes. *Water Science and Technology*, v. 14, n. 2, p. 15 -22, 2004.

- BOUVY, M. *et al.* Dynamics of a toxic cyanobacterial bloom (*Cylindrospermopsis raciboskii*) in a shallow reservoir in the semi-arid region of Northeast Brazil. *Aquatic Microbial Ecology*, v. 20, p. 285-297, 1999.
- BRAGA, M.D. *Análise de perigos e pontos críticos de controle – APPCC: estudo de caso no sistema de abastecimento de água da Universidade Federal de Viçosa*. 2007. 132 f. Dissertação (Mestrado em Medicina Veterinária) – Universidade Federal de Viçosa, 2007.
- CARMICHAEL, W.W. Cyanobacteria secondary metabolites—the cyanotoxins. *Journal of Applied Bacteriology*, v. 72, p. 445-459, 1992.
- CARMICHAEL, W.W. *et al.* Human fatalities from *Cyanobacteria*: chemical and biological evidence for cyanotoxins. *Environmental Health Perspectives*, v. 109, n. 7, p. 663-668, 2001.
- CARRENO, R.A. *et al.* Decrease in *Cryptosporidium parvum* oocyst infectivity in vitro by using the membrane filter dissolution method for recovering oocysts from water samples. *Applied and Environmental Microbiology*, v. 67, p. 3309-3313, 2001.
- CHORUS, I.; BARTRAM, J. (eds.) *Toxic cyanobacteria in water: a guide to the public health consequences, monitoring and management*. Londres: E & FN Spon, 1999.
- COX, P.A. *et al.* Diverse taxa of cyanobacteria produce β -N-methylamino-L-alanine, a neurotoxic amino acid. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, v. 102, p. 5074-5078, 2005.
- CYBIS, L.F.A. *et al. Manual para estudos de cianobactérias planctônicas em mananciais de abastecimento público: caso da Represa Lomba do Sabão e Lago Guaíba, Porto Alegre, Rio Grande do Sul*. Rio de Janeiro: ABES, 2006.
- deREGNIER, D.P. *et al.* Viability of *Giardia* cysts suspended in lake, river, and tap water. *Applied and Environmental Microbiology*, v. 55, n. 5, p. 1223-1229, 1989.
- DIAS, G.M.F. *Qualidade microbiológica da água da bacia do Ribeirão São Bartolomeu, Viçosa – MG: análise epidemiológica, ambiental e espacial*. 2007. 161 f. Dissertação (Mestrado em Medicina Veterinária) – Universidade Federal de Viçosa, 2007.
- DIAS, G.M.F. *et al.* *Giardia* spp. e *Cryptosporidium* spp. em água de manancial superficial de abastecimento contaminada por dejetos humano e animal. *Arquivo Brasileiro de Medicina Veterinária e Zootecnia*, v. 60, n. 6, p. 1291-1300, 2008.
- DITTMANN, E. *et al.* Altered expression of two light-dependent genes in a microcystin-lacking mutant of *Microcystis aeruginosa* PCC 7806. *Microbiology*, v. 147, p. 3119-3133, 2001.
- EDUARDO, M.B.P. *et al.* Primeiro surto de *Cyclospora cayetanensis* investigado no Brasil, ocorrido em 2000, no município de General Salgado (SP), e medidas de controle. *Boletim Epidemiológico Paulista*, v. 5, n. 49, p. 1-9, 2008.
- FALCONER, I.R. *Cyanobacterial toxins of drinking water supplies: cylindrospermopsins and microcystins*. Boca Raton: CRC Press, 2005.
- FALCONER, I.R. *et al.* Oral toxicity of a bloom of the cyanobacterium *Microcystis Aeruginosa* Administered to mice over periods up to 1 year. *Toxicology and Environmental Health*, v. 24,

n. 3, p. 291-305, 1988.

FAYER, R.; DUBEY, J.P.; LINDSAY, D.S. Zoonotic protozoa: from land to sea. *Trends in Parasitology*, v. 20, n. 11, p. 531-536, 2004.

FAYER, R.; TROUT, J.M.; JENKINS, M.C. Infectivity of *Cryptosporidium parvum* oocysts stored in water at environmental temperatures. *Journal of Parasitology*, v. 84, n. 6, p. 1165-1169, 1998.

FAYER, R. *et al.* Rotifers ingest oocysts of *Cryptosporidium parvum*. *The Journal of Eukaryotic Microbiology*, v. 47, n. 2, p. 161-163, 2000.

FERGUSON, C.M. *et al.* Relationships between indicators, pathogens and water quality in an estuarine system. *Water Research*, v. 30, n. 9, p. 2045-2054, 1996.

FRANCO, R.M.B.; CANTUSIO NETO, R.; BRANCO, N. Detecção de *Cryptosporidium* sp e *Giardia* sp em água pela técnica de filtração em membrana: estudo comparativo entre diferentes técnicas de eluição. *Jornal Brasileiro de Patologia*, v. 37, n. 4, p. 205, 2001.

FRICKER, C.R.; CRABB, J. Water-borne cryptosporidiosis: detection methods and treatment options. *Advanced Parasitology*, v. 40, p. 241-278, 1998.

FRISTACHI, A.; SINCLAIR, J. Occurrence of cyanobacterial harmful algal blooms workgroup report. In: HUDNELL, K.H. (ed.) *Cyanobacterial harmful algal blooms: state of the science and research needs*. Nova Iorque: Springer, 2008. p. 37-97.

GRACZYK, T.K. *et al.* *Giardia duodenalis* cysts of genotype a recovered from clams in the Chesapeake Bay subestuary, Rhode River. *American Journal of Tropical Medicine and Hygiene*, v. 61, n. 4, p. 526-529, 1999.

HACHICH, E.M. *et al.* *Giardia* and *Cryptosporidium* in source waters of Sao Paulo State, Brazil. *Water Science and Technology*, v. 50, p. 239-245, 2004.

HILBORN, E.D. *et al.* Human health effects workgroup report. In: HUDNELL, K.H. (ed.) *Cyanobacterial harmful algal blooms: state of the science and research needs*. Nova Iorque: Springer, 2008. p. 589-616.

HUSZAR, V.L.M. *et al.* Nutrient-chlorophyll relationships in tropical-subtropical lakes: to temperate models fit? *Biogeochemistry*, v. 79, n. 1-2, p. 239-250, 2006.

HUSZAR, V.L.M. *et al.* Cyanoprokaryote assemblages in eight productive tropical Brazilian waters. *Hydrobiologia*, v. 424, p. 67-77, 2000.

JOCHIMSEN, E.M. *et al.* Liver failure and death following exposure to microcystin toxins at a hemodialysis center in Brazil. *The New England Journal of Medicine*, v. 36, p. 373-378, 1998.

JOHNSON, D.C. *et al.* Detection of *Giardia* and *Cryptosporidium* in marine waters. *Water Science and Technology*, v. 31, n. 5-6, p. 439-442, 1995.

KARANIS, P.; KOURENTI, C.; SMITH, H. Waterborne transmission of protozoan parasites: a worldwide review of outbreaks and lessons learnt. *Journal of Water and Health*, v. 5, n. 2, p. 1-38, 2007.

KATO, S. *et al.* *Cryptosporidium parvum* oocyst inactivation in field soil and its relation to soil

characteristics: analyses using the geographic information systems. *Science of the Total Environment*, v. 321, p. 47–58, 2004.

KEARNS, K.D.; HUNTER, M.D. Green algal extracellular products regulate antialgal toxin production in a cyanobacterium. *Environmental Microbiology*, v. 2, n. 3, p. 291-297, 2000.

KELETI, G.; SYKORA, J. Production and properties of cyanobacterial endotoxins. *Applied and Environmental Microbiology*, v. 43, p. 104-109, 1982.

KING, B.J. *et al.* Environmental temperature controls *Cryptosporidium* oocyst metabolic rate and associated retention of infectivity. *Applied and Environmental Microbiology*, v. 71, n. 7, p. 3848-3857, 2005.

KISTEMANN, T. *et al.* Microbial load of drinking water reservoir tributaries during extreme rainfall and runoff. *Applied and Environmental Microbiology*, v. 68, n. 5, p. 2188-2197, 2002.

KOMÁREK, J. Coccoid and colonial cyanobacteria. In: WEHR, J.D.; SHEATH, R. (eds.) *Freshwater algae of North America: ecology and classification*. San Diego: Academic Press, 2003. p. 59-116.

KOMÁREK, J.; ANAGNOSTIDIS, K. *Cyanoprokaryota*. Itália: Elsevier GmbH, 2005.

_____. Cyanoprokaryota. 1. Teil: Chroococcales. In: Ettl, H. *et al.* (eds.) *Süßwasserflora von Mitteleuropa 19/1*. Alemanha: Gustav Fischer, Jena-Stuttgart-Lübeck, 1999. p. 1-548.

LeCHEVALLIER, M.W.; NORTON, W.D.; ATHERHOLT, T.B. Protozoa in open reservoirs. *Journal of American Water Works Association*, v. 89, n. 9, p. 84-96, 1997.

LeCHEVALLIER, M.W.; NORTON, W.D.; LEE, R.G. Occurrence of *Giardia* and *Cryptosporidium* spp. in surface water supplies. *Applied and Environmental Microbiology*, v. 57, n. 9, p. 2610-2616, 1991.

LIPP, E.K. *et al.* The effects of seasonal variability and weather on microbial fecal pollution and enteric pathogens in a subtropical estuary. *Estuaries*, v. 24, n. 2, p. 266-276, 2001.

Mac KENZIE, W.R. *et al.* A massive outbreak in Milwaukee of *Cryptosporidium* infection transmitted through the public water supply. *New England Journal of Medicine*, v. 331, n. 3, p. 161-167, 1994.

McCUIN, R.M.; CLANCY, J.L. Modifications to United States Environmental Protection Agency Methods 1622 and 1623 for detection of *Cryptosporidium* oocysts and *Giardia* cysts in Water. *Applied and Environmental Microbiology*, v. 69, n. 1, p. 267-274, 2003.

MEDEMA, G.J. *et al.* Quantitative risk assessment of *Cryptosporidium* in surface water treatment. *Water Science and Technology*, v. 47, n. 3, p. 241-247, 2003.

MINISTÉRIO DA SAÚDE. FUNDAÇÃO NACIONAL DE SAÚDE. *Boletim Eletrônico Epidemiológico*, n. 3, 2002. 9 p. Disponível em: <<http://www.saude.gov.br>>. Acesso em: 17 set 2008.

MOLICA, J.R.R. *et al.* Occurrence of saxitoxins and an anatoxin-a(s)-like anticholinesterase in a Brazilian drinking water supply. *Harmful Algae*, v. 4, n. 4, p. 743-753, 2005.

MUSIAL, C.E. *et al.* Detection of *Cryptosporidium* in water using Polypropylene Cartridge Filters. *Applied Environmental Microbiology*, v. 53, p. 687-692, 1987.

NYGÅRD, K. *et al.* A large community outbreak of waterborne giardiasis: delayed detection in a

non-endemic urban area. *BMC Public Health*, v. 6, p. 141-150, 2006.

OLKHUYSEN, P.C. *et al.* Virulence of three distinct *Cryptosporidium parvum* isolates for healthy adults. *The Journal of Infectious Disease*, v. 180, p. 1275-1281, 1999.

OLSON, M.E. *et al.* *Giardia* cyst and *Cryptosporidium* oocyst survival in water, soil, and cattle feces. *Journal of Environmental Quality*, v. 28, n. 6, p. 1991-1996, 1999.

ONGERTH, J.E.; STIBBS, H.H. Identification of *Cryptosporidium* oocysts in river water. *Applied Environmental Microbiology*, v. 53, n. 4, p. 672-676, 1987.

PAERL, H.W. Nutrient and other environmental controls of harmful cyanobacterial blooms along the freshwater-marine continuum. In: HUDNELL, K.H. (ed.) *Cyanobacterial harmful algal blooms: state of the science and research needs*. Nova lorque: Springer, 2008. p. 215-241.

PAERL, H.W.; MILLIE, D. Physiological ecology of toxic aquatic cyanobacteria. *Phycologia*, v. 35, n. 6, p. 160-167, 1996.

PAERL, H.W. *et al.* Solving problems resulting from solutions: evolution of a dual nutrient management strategy for the eutrophying Neuse river estuary, North Carolina. *Environmental Science & Technology*, v. 38, n. 11, p. 3068-3073, 2004.

POURIA, S. *et al.* Fatal microcystin intoxication in haemodialysis unit in Caruaru, Brazil. *The Lancet*, v. 352, p. 21-26, 1998.

RESSOM, M. *et al.* *Health effects of toxic cyanobacteria (blue-green algae)*. Camberra: National Health and Medical Research Council/Australian Government Publishing Service, 1994.

SANT'ANNA, C.L. *et al.* *Manual ilustrado para identificação e contagem de cianobactérias planctônicas de águas continentais brasileiras*. Rio de Janeiro: Interciência, 2006.

SANT'ANNA C.L. *et al.* Review of toxic species of Cyanobacteria in Brazil. *Algal Studies*, v. 126, p. 251-265, 2008.

SCHETS, F.M. *et al.* *Cryptosporidium* and *Giardia* in commercial and non-commercial oysters (*Crassostrea gigas*) and water from the Oosterschelde, the Netherlands. *International Journal of Food Microbiology*, v. 113, n. 2, p. 189-194, 2007.

STOTT, R. *et al.* Predation of *Cryptosporidium* oocysts by protozoa and rotifers: implications for water quality and public health. *Water Science and Technology*, v. 46, n. 3, p. 77-83, 2003.

TEIXEIRA, M.G.L.C. *et al.* Gastroenteritis epidemic in the area of the Itaparica Dam, Bahia, Brazil. *Bulletin of the Pan American Health Organization*, v. 27, n. 3, p. 244-253, 1993.

USEPA - UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. Information collection rule. *ICR microbial laboratory manual*. Washington, D.C.: Office of Research and Development, U.S. Environmental Protection Agency, 1996. (EPA/600/R-95/178).

VESEY, G. *et al.* A new method for the concentration of *Cryptosporidium* oocysts from water. *Journal of Applied Bacteriology*, v. 75, p. 82-86, 1993.

WHITTON, B.A.; POTTS, M. *The ecology of cyanobacteria*. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 2000.

WHO - WORLD HEALTH ORGANIZATION. *Guidelines for drinking water quality. Cryptosporidium*. EHC Cryptosporidium draft 2. jan. 2006A.

_____. *Guidelines for drinking water quality [electronic resource]: incorporating first addendum*. 3. ed. v. 1. Recommendations. 2006B. Disponível em: <http://www.who.int/water_sanitation_health/dwq/gdwq0506.pdf> Acesso em: 13 nov. 2008.

YU, S.Z. *et al.* Hepatitis B and C viruses infection, lifestyle and genetic polymorphisms as risk factors for hepatocellular carcinoma in Haimen, China. *Japanese Journal of Cancer Research*, v. 93, p. 1287-1292, 2002.

Bibliografia citada em *apud*

Cooke, G.D. *et al.* Restoration and Management of Lakes and Reservoirs. 2. ed., Flórida: Lewis Publishers, 1993 *apud* CHORUS, I.; BARTRAM, J. *Toxic cyanobacteria in water: a guide to their public health consequences, monitoring and management*. Londresw: E & FN Spon, 1999.

RAZIUDDIN, S.; SIEGELMAN, H.; TORNABENE, T. Lipopolysaccharides of the cyanobacterium *Microcystis aeruginosa*. *European Journal of Biochemistry*, v. 137, p. 333-336, 1983 *apud* CHORUS, I.; BARTRAM, J. *Toxic cyanobacteria in water: a guide to their public health consequences, monitoring and management*. Londres: E & FN Spon, 1999.

Notas

1 Nas citações de *Cryptosporidium* e *Giardia*, quando não especificados, serão adotadas as citações do gênero *Cryptosporidium* spp., considerando que as espécies mais diretamente associadas aos agravos à saúde humana são duas (*C. parvum* e *C. hominis*) e *Giardia* sp., considerando a espécie *G. duodenalis* como a única associada aos agravos à saúde humana.

2 Na definição da OMS, água segura para consumo humano é aquela que não representa risco significativo à saúde humana durante o consumo por toda a vida, incluindo as sensibilidades inerentes a cada estágio de vida (WHO, 2005).

3 No Brasil, *Cyclospora cayetanensis* e *Toxoplasma gondii* foram associados a surtos onde a água de consumo foi caracterizada como a exposição. O primeiro agente foi associado a surtos ocorridos em 2000 na cidade de General Salgado-SP e no ano 2001 em Antonina-PR (MINISTÉRIO DA SAÚDE, 2002; EDUARDO *et al.*, 2008). *Toxoplasma gondii* foi o agente responsável por surto ocorrido no município de Santa Isabel do Ivaí-PR, onde aproximadamente 600 indivíduos foram acometidos. A água consumida era proveniente de um reservatório de água de manancial subterrâneo, sendo que o mesmo apresentava condições precárias de manutenção. Nesse surto, a origem dos oocistos foi atribuída a uma provável contaminação da água do reservatório com fezes de felinos (MINISTÉRIO DA SAÚDE, 2002).

4 Consultar capítulo 9 para mais detalhes sobre conceitos, usos e aplicações da AQRM.

5 Viabilidade e infectividade não são termos sinônimos. O primeiro se refere mais especificamente à integridade dos (oo)cistos e à capacidade de sofrer excistamento; o segundo diz respeito à capacidade de causar infecção em hospedeiro humano ou animal. (Oo)cistos viáveis não são necessariamente infectantes, embora o inverso seja verdadeiro.

6 O termo espécie tóxica ou espécie toxigênica é definido aqui como aquelas que já tiveram linhagens ou

populações naturais já identificadas como produtoras de cianotoxinas já caracterizadas (neurotoxinas, hepatotoxinas ou dermatotoxinas). O termo espécie tóxica ou espécie toxigênica é definido aqui como aquelas que já tiveram linhagens ou populações naturais já identificadas como produtoras de cianotoxinas já caracterizadas (neurotoxinas, hepatotoxinas ou dermatotoxinas).

4 Tratamento de Água e Remoção de Protozoários

Rafael Kopschitz Xavier Bastos, Cristina Celia Silveira Brandão,
Daniel Adolpho Cerqueira

4.1 Introdução

Em que pesem os reconhecidos avanços no campo das técnicas de tratamento, ainda hoje persistem vários relatos sobre a transmissão de doenças relacionadas ao abastecimento de água para consumo humano, inclusive em países desenvolvidos. Atenção crescente tem sido dada à transmissão de protozoários, vários dos quais têm nos esgotos sanitários e atividades agropecuárias algumas das principais fontes de contaminação de mananciais de abastecimento. Diversos protozoários têm sido associados à transmissão via consumo de água (ver capítulo 3), entretanto, o conhecimento sobre a *Giardia* e o *Cryptosporidium*, em particular sobre aspectos de veiculação hídrica, é muito mais amplo do o que da maioria dos outros protozoários patogênicos (KARANIS; KOURENTI; SMITH, 2007).

Os protozoários *Giardia* e *Cryptosporidium* apresentam ciclos biológicos complexos, incluindo estágios de reprodução assexuada ou sexuada no organismo do hospedeiro até a formação de cápsulas protetoras, os (oo)cistos. Do ponto de vista da Engenharia Sanitária e Ambiental, importa reconhecer que os (oo)cistos desses protozoários são as formas excretadas, infectantes, que circulam no ambiente e são ingeridas por novos hospedeiros; são formas resistentes às condições ambientais e, portanto, chegam às estações de tratamento de água e aí necessitam de serem removidas.

O *Cryptosporidium* vem, mais recentemente, recebendo maior atenção na área de Engenharia Sanitária e Ambiental, pois seus oocistos são mais resistentes, menores e

menos densos que os cistos de *Giardia* e, portanto, apresentam sobrevivência mais prolongada no ambiente, maior resistência à ação de desinfetantes e remoção mais difícil por processos de separação, como a decantação e a filtração. Por outro lado, dadas as dimensões e outras características dos (oo)cistos, essas formas se comportam de maneira semelhante às partículas inorgânicas, coloidais ou em suspensão e são passíveis de remoção por técnicas usuais de tratamento de água, tais como coagulação, floculação, decantação e filtração, desde que submetidas a rigoroso controle operacional.

Entretanto, por limitações financeiras e analítico-laboratoriais, o monitoramento rotineiro de protozoários é praticamente inviável, principalmente na água tratada, onde, por hipótese, esses organismos se fazem presentes em baixas concentrações. Assim, os responsáveis pelo tratamento e controle de qualidade da água necessitam de indicadores da presença/ausência de (oo)cistos de protozoários em amostras de água tratada; em outras palavras, indicadores da eficiência do tratamento, para o que, a contagem de partículas e, principalmente, a turbidez, devido ao baixo custo e à simplicidade analítica de sua determinação, se apresentam como candidatos naturais. Por outro lado, se reconhecem controvérsias em torno da definição de limites numéricos de turbidez abaixo dos quais estaria assegurada a efetiva remoção de (oo)cistos de protozoários. Não obstante, em várias normas de qualidade da água, valores limites de turbidez para a água filtrada são entendidos como padrão indicativo da qualidade parasitológica da água.

Neste capítulo, discorre-se sobre alguns dos pontos acima delineados: (i) a remoção de (oo)cistos de protozoários por meio de processos de tratamento de água, com ênfase naqueles investigados no presente Edital do Prosab (decantação, filtração rápida em tratamento convencional e filtração direta, filtração lenta); (ii) o emprego de indicadores da remoção de protozoários por processos de tratamento de água; (iii) a abordagem da questão dos protozoários em normas e critérios de qualidade da água para consumo humano. No discorrer desses tópicos, dá-se também ênfase aos oocistos de *Cryptosporidium*, pois, como já referido, estes apresentam maior dificuldade de remoção do que os cistos de *Giardia*.

4.2 Remoção de (oo)cistos de *Giardia* e de *Cryptosporidium* por meio do tratamento da água

4.2.1 Mecanismos de remoção de (oo)cistos de protozoários por decantação e filtração

4.2.1.1. Tratamento convencional¹ e filtração direta

Oocistos de *Cryptosporidium* são menores (4 - 6 μm), menos densos (1.009-1.036 kg/m^3) que cistos de *Giardia* (9 - 14 μm ; 1.013-1.045 kg/m^3) e, portanto, apresentam me-

nores velocidades de sedimentação: cerca de 0,3-0,4 $\mu\text{m/s}$ para oocistos de *Cryptosporidium* e de 0,7-1,4 $\mu\text{m/s}$ para cistos de *Giardia*, em solução salina (MEDEMA *et al.*, 1998; DAI; BOLL, 2006). Porém, quando aderidos a material particulado, parecem assumir a velocidade de sedimentação das partículas em suspensão às quais se aderem. Medema *et al.* (1998) citam valores de até 70 $\mu\text{m/s}$ em amostras de esgotos (efluente de decantador secundário de lodos ativados).

Em geral, (oo)cistos de *Cryptosporidium* e *Giardia* apresentam carga elétrica neutra em valores de pH mais baixos e assumem carga negativa em faixas de pH de neutro a alcalino. Ongerth e Percoraro (1996) registraram potencial zeta (PZ) de oocistos de *Cryptosporidium* igual a zero em valor de pH 4 a 4,5 e -35mV em pH 7. Dai e Boll (2006) reportam também valores negativos de -5,8 mV e -18,8 mV para oocistos de *Cryptosporidium* e de -12 mV para cistos de *Giardia*, em suspensão em água destilada sob condição de pH=7.

Percebe-se, assim, ainda que com base em apenas estas breves informações sobre algumas características dos (oo)cistos, que a otimização da coagulação é quesito fundamental para sua efetiva remoção na decantação e na filtração (BAUDIN; LAÏNE, 1998; COFFEY *et al.*, 1999; EMELKO; HUCK; COFFEY, 2005). Por exemplo, em pesquisa realizada por Dugan *et al.* (2001) em instalação piloto de tratamento convencional, a remoção média de oocistos de *Cryptosporidium* na decantação foi de 1,3 log e 0,2 log, respectivamente em condições de dosagem otimizada e subdosagem de coagulante. Por sua vez, a importância de mecanismos físico-químicos de aderência de oocistos de *Cryptosporidium* em meios filtrantes é bem demonstrada no trabalho de Shaw, Walker e Copman (2000): a camada de areia de filtros rápidos foi recoberta com óxidos de alumínio e ferro (adquirindo carga positiva), sendo observadas remoções de oocistos 72% e 95%, respectivamente nos meios não recobertos e recobertos.

4.2.1.2. Filtração lenta

Os mecanismos de remoção de patógenos na filtração lenta ainda não se encontram de todo elucidados. Sabe-se, entretanto, da importância de mecanismos biológicos (dentre os quais se destacam a predação) e da inativação natural ou pela radiação solar (HAARHOFF; CLEASBY, 1991). A camada biológica superficial formada nos filtros lentos (*shmutzedecke*) abriga uma comunidade complexa de organismos, alguns comprovadamente predadores de oocistos de *Cryptosporidium* como, por exemplo, protozoários, rotíferos e cladóceros (STOTT *et al.*, 2003; CONNELLY *et al.*, 2007).

Embora nem sempre comprovável, costuma-se extrapolar como atuantes também nos filtros lentos alguns dos mecanismos usualmente considerados na filtração rápida (HAARHOFF; CLEASBY, 1991). No entanto, reside aqui algo ainda pouco elucidado, uma vez que a filtração lenta não inclui etapa de desestabilização eletrostática de partí-

culas. Alguns estudos sugerem que polímeros extracelulares bacterianos servem para fixar esses organismos à superfícies, outros que esses polímeros contribuiriam para a desestabilização das partículas (BELLAMY; HENDRICKS; LOGSDON, 1985). Haarhoff e Cleasby (1991) sugerem ainda que a carga elétrica das partículas, ao passarem pela *shmutzedecke*, pode ser convertida de negativa a positiva.

4.2.2. Eficiência de remoção de oocistos de *Cryptosporidium* em processos de tratamento da água

Como já destacado, (oo)cistos de protozoários tendem a ser removidos em processos de clarificação da água pelos mesmos mecanismos que outras partículas em suspensão. Assim, além da também já destacada importância do controle da coagulação, igualmente importantes são outras condições operacionais dos processos de tratamento, tais como a taxa de aplicação superficial dos decantadores, as taxas de filtração, os períodos de amadurecimento dos filtros, e situações que podem acarretar transpasse.

4.2.2.1. Tratamento convencional

Alguns estudos relatam que, sob condições otimizadas de coagulação e floculação e de adequada operação, o tratamento convencional pode alcançar remoção de (oo)cistos de *Giardia* e *Cryptosporidium* de 1-2 log na decantação e até 4 log na filtração (BAUDIN; LAÎNE; 1998; LeCHEVALLIER; AU, 2004). Contudo, a *US Environmental Protection Agency* (USEPA, 2006), com base em diversos trabalhos, assume 0,5 log de remoção de oocistos de *Cryptosporidium* como crédito possível de ser conferido a decantação e 3 log ao tratamento em ciclo completo.

Vários trabalhos registram, entretanto, a importância do período de amadurecimento dos filtros (até atingirem desempenho estável no início da carreira de filtração, pós-retrolavagem), durante o qual a probabilidade de transpasse de (oo)cistos é maior (PATANIA *et al.*, 1995; HUCK *et al.*, 2002; EMELKO; HUCK; DOUGLAS, 2003). Emelko *et al.* (2000) destacam que o transpasse pode também ocorrer em períodos imediatamente anteriores à lavagem dos filtros.

4.2.2.2. Filtração direta

Estudos de Nieminsky (1997) indicam que a filtração direta pode alcançar eficiência de remoção de (oo)cistos de *Giardia* e *Cryptosporidium* equiparável à do tratamento convencional – em experimentos em escala real e piloto, não foram encontradas diferenças nítidas entre as eficiências alcançadas pelas duas técnicas de tratamento, em torno de 3 log, mas valores um pouco mais elevados foram registrados nos experimentos em escala piloto e para cistos de *Giardia*.

A importância da otimização da coagulação é demonstrada no trabalho de Ongerth e Percoraro (1995), ao avaliarem a remoção de (oo)cistos de *Giardia* e *Cryptosporidium* por filtração direta (coagulação com sulfato de alumínio, sem floculação, filtros de múltiplas camadas, escala piloto) a partir da inoculação de 5×10^3 (oo)cistos/L: em condições de dosagem otimizada e de subdosagem, foram alcançadas remoções de, aproximada e respectivamente, 3 e 1,5 log. Em experimentos em escala piloto no Brasil, incluindo a inoculação de 10^2 - 10^3 oocistos/L, Fagundes (2006) e Fernandes (2007), avaliando, respectivamente, filtro descendente de camada de areia praticamente uniforme e filtro de dupla camada de antracito sobre areia, obtiveram valores de remoção de (oo)cistos de *Cryptosporidium* entre 1,4-3,2 log. De forma similar ao relatado por Ongerth e Percoraro (1995), os menores valores de remoção foram obtidos com subdosagem do coagulante (sulfato de alumínio).

Dugan e Williams (2004), em experimentos em escala piloto, avaliaram efeitos da temperatura (4,5°C e 20°C), do tipo de coagulante (cloreto férrico e sulfato de alumínio) e de duas taxas de filtração ($120 \text{ m}^3/\text{m}^2.\text{d}$ e $240 \text{ m}^3/\text{m}^2.\text{d}$). Os piores resultados (1 log) foram obtidos com taxa de filtração de $240 \text{ m}^3/\text{m}^2.\text{d}$, temperatura de 4,5°C e sulfato de alumínio e os melhores (≈ 4 log), independentemente do coagulante, com a temperatura mais elevada e a taxa de filtração mais baixa.

A USEPA (2006), considerando vários trabalhos sobre remoção de oocistos na decantação e por tratamento convencional, complementados pela revisão de estudos com filtração direta, admite para essa técnica de tratamento 2,5 log de remoção.

4.2.2.3. Filtração lenta

A importância do período de amadurecimento dos filtros lentos na remoção de patógenos é demonstrada, por exemplo, no trabalho de Schuler, Ghosh e Gopalan (1991), que encontraram cerca de 4 e 2 log de remoção de (oo)cistos, quando os filtros foram, respectivamente, operados com a camada biológica amadurecida e não amadurecida. Dullefont *et al.* (2006) registraram remoção ainda mais elevada (5,3 log), trabalhando com a *shmutzedecke* madura.

Outros estudos têm-se dedicado à verificação do efeito da taxa de filtração na remoção de (oo)cistos de protozoários em filtros lentos. Bellamy *et al.* (1985) observaram que a remoção de cistos de *Giardia* diminuiu com o aumento da taxa de filtração de $0,96 \text{ m}^3/\text{m}^2.\text{d}$ para $9,6 \text{ m}^3/\text{m}^2.\text{d}$. Resultados semelhantes foram observados por DeLoyde *et al.* (2006): 4,3 e 3,3 log de remoção de oocistos de *Cryptosporidium* com, respectivamente, $9,6 \text{ m}^3/\text{m}^2.\text{d}$ e $19,2 \text{ m}^3/\text{m}^2.\text{d}$.

No Brasil, Vieira (2002) investigou o desempenho de filtros lentos em escala piloto de escoamento ascendente e descendente, submetidos a taxas de filtração de 3 e $6 \text{ m}^3/$

m².d. Os melhores resultados foram obtidos com filtração ascendente e com a taxa de filtração mais baixa (remoção de oocistos de *Cryptosporidium* de 99,84% e de 100% de cistos de *Giardia*). Peralta (2005) obteve cerca de 2-3 log de remoção de oocistos de *Cryptosporidium*, trabalhando com taxa de filtração de 3 m³/m².d.

O desempenho do pré-tratamento, sobretudo pré-filtração em pedregulho, tem sido também objeto de estudo (ex.: DeLoyde *et al.*, 2006), demonstrando ganho de eficiência na remoção de microalgas, coliformes e turbidez, porém, informações sobre a remoção de (oo)cistos de protozoários nessas unidades são praticamente inexistentes.

A USEPA (2006) admite que a filtração lenta seja capaz de alcançar eficiência de remoção de oocistos de *Cryptosporidium* similar à do tratamento convencional, isto é, 3 log.

4.3. Parâmetros indicadores da remoção de cistos de *Giardia* e de oocistos de *Cryptosporidium*

Na avaliação da eficiência de processos de tratamento na remoção de patógenos, o emprego de organismos indicadores deve partir do seguinte entendimento: (i) a ausência do organismo indicador no efluente tratado indicaria a ausência de patógenos, pela inativação e/ou remoção de ambos; (ii) a presença dos indicadores no efluente tratado se daria em concentrações residuais às quais corresponderia à ausência de patógenos ou, eventualmente, sua presença em concentrações correspondentes a níveis de risco toleráveis. Nesse sentido, para que um organismo cumpra o papel de indicador da eficiência do tratamento, torna-se necessário que: (i) o indicador apresente resistência superior ou similar à dos patógenos aos processos de tratamento; (ii) o mecanismo de remoção de ambos seja similar (BASTOS; BEVILACQUA; KELLER, 2003).

Em linhas gerais, os organismos patogênicos apresentam-se na seguinte ordem crescente de resistência aos agentes desinfetantes: bactérias, vírus e protozoários. Também em linhas gerais, ao menos quando se considera o cloro como agente desinfetante, bactérias e vírus são inativados por desinfecção, enquanto protozoários são, preponderantemente, removidos por processos físicos de separação, tais como sedimentação, flotação e filtração. Assim sendo, rigorosamente, os organismos indicadores mais amplamente utilizados, as bactérias do grupo coliforme, só se prestam como indicadores da inativação de bactérias patogênicas, ou seja, da qualidade bacteriológica da água tratada. No que tange a avaliação da qualidade virológica e parasitológica, torna-se necessário o emprego de indicadores não-biológicos como, por exemplo, os parâmetros de controle do processo de desinfecção (residual desinfetante x tempo de contato - Ct) ou, no caso específico dos protozoários e de processos físicos de separação, indicadores da remoção de partículas, tais como a turbidez e a própria contagem de partículas por distribuição de tamanho.

Cabe registrar que vários estudos (por exemplo, Coffey *et al.*, 1999; Brown e Cornwell, 2007) tem testado o emprego de outras bactérias como indicadores da inativação/remoção de (oo)cistos de protozoários, por exemplo, esporos de bactérias aeróbias (e, mais especificamente, *Bacillus subtilis*) e anaeróbias (mais especificamente, *Clostridium perfringens*), mas ainda não se dispõe de resultados de todo convincentes.

Turbidez e contagem de partículas são medidas de natureza distinta. Resumidamente, turbidímetros “enxergam” partículas em amplas faixas de tamanho ($> 0,01 \mu\text{m}$). Nos contadores de partículas, estas são agrupadas e contadas por faixas de tamanho, em geral, a partir de 1-2 μm ; porém, esses equipamentos são mais adequados para amostras com proporções mais elevadas de partículas relativamente grandes ($> 10 \mu\text{m}$) (HAMILTON; STANDEN; PARSONS, 2002).

Alguns autores argumentam que, não obstante as diferenças, turbidez e contagem de partículas expressam a mesma tendência em determinado processo e, por isso, o emprego dos dois procedimentos seria redundante. Por outro lado, uma vez que contadores de partículas apresentam maior sensibilidade a alterações de qualidade da água em amostras de baixa turbidez, costuma-se destacar a aplicação complementar dessas duas medidas em operações de ajuste fino, por exemplo, no controle de qualidade de água filtrada (HAMILTON; STANDEN; PARSONS, 2002). Apesar disso, em virtude da variação e não-comparabilidade de contagem de partículas em equipamentos que se valem de técnicas distintas (dispersão de luz, bloqueio de luz e zona de sensibilidade elétrica), além do custo mais elevado em relação à medida de turbidez, ainda não tem sido recomendado o estabelecimento de padrões de qualidade baseados na contagem de partículas (LETTERMAN, 2001).

Por sua vez, a turbidez tem sido incorporada em normas de qualidade da água como parâmetro indicador da remoção de (oo)cistos por meio da filtração, ou como pré-requisito para a desinfecção. Entretanto, nesse caso, como se confere importância a valores baixos de turbidez, cuja leitura é mais susceptível a interferências variadas, sua medida deve resguardar, ao máximo, precisão e validade (SADAR, 1999). Por exemplo, Lopes (2008), avaliando cinco turbidímetros na medida de turbidez de água filtrada, constatou que os equipamentos mais modernos forneceram, sistematicamente, leituras cerca de duas vezes mais baixas que as dos demais.

Finalmente, cabe mencionar experimentos com emprego de microesferas fluorescentes de poliestireno como marcadores da remoção de oocistos (LI *et al.*, 1997; EMELKO; HUCK; DOUGLAS, 2003). Essas microesferas apresentam tamanho e densidade similares aos dos oocistos de *Cryptosporidium*; sua fluorescência também é similar àquela emitida pelos oocistos em técnicas de identificação por microscopia, porém com halos de fluorescência que permitem sua distinção. Dai e Hozalski (2003) verificaram ainda

que o valor do potencial zeta de microesferas incorporadas à avaliação de processos de filtração na remoção de oocistos foi de -7,4 a -50,2 mV em pH 6,7, observando que o sulfato de alumínio proporcionou neutralização das microesferas e de oocistos e remoção similar para ambos.

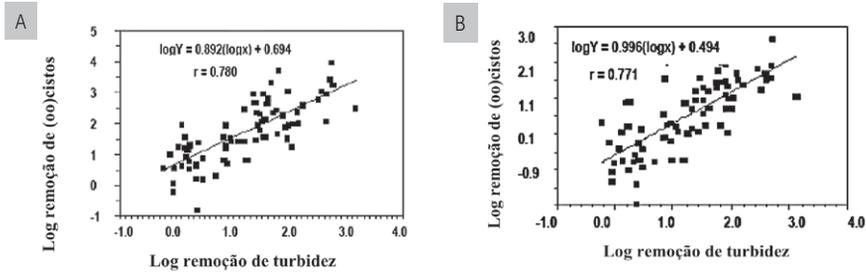
4.3.1. Turbidez e contagem de partículas como parâmetros indicadores da remoção de (oo)cistos de *Giardia* e de *Cryptosporidium* por filtração rápida

A literatura registra número considerável de estudos que procuram associar as remoções de turbidez e de partículas com a de (oo)cistos de protozoários, bem como valores absolutos de turbidez da água filtrada com a presença/ausência de (oo)cistos. Ainda que vários desses trabalhos tenham subsidiado a formulação de padrões de potabilidade, com destaque para a regulamentação norteamericana (ver item 4.4.1), o estado da arte do conhecimento sobre o tema é ainda controverso.

Nieminski (1997), em experimentos com inoculação de (oo)cistos em instalações piloto e em escala real, de filtração direta e tratamento convencional, encontrou elevada associação entre a remoção de (oo)cistos de *Giardia* e de *Cryptosporidium* e de partículas de tamanho, respectivamente, entre 7-11 μm ($R^2 = 0,82$) e 4-7 μm ($R^2 = 0,79$), porém a associação entre remoção de turbidez e de (oo)cistos de *Giardia* e *Cryptosporidium* foi mais baixa ($R^2 = 0,65$ e $R^2 = 0,55$, respectivamente). Esse autor destaca ainda que remoção efetiva de (oo)cistos ocorreu quando a turbidez da água filtrada era tão baixa quanto 0,1-0,2 uT. LeChevalier e Norton, citados em USEPA (1999), também reportam elevada associação entre a remoção de turbidez e de (oo)cistos de *Giardia* e *Cryptosporidium* em estudo em três ETAs de tratamento convencional (Figura 4.1).

Na Tabela 4.1, encontram-se resumidas informações sobre outros estudos envolvendo a filtração rápida, em que a turbidez e/ou a contagem de partículas revelaram algum sucesso como indicadores da remoção de (oo)cistos. É preciso, porém, considerar que as referências citadas não são recentes e que as técnicas analíticas de detecção e quantificação de oocistos de *Cryptosporidium*, em que pesem limitações pendentes, conheceram já grandes avanços.

Entretanto, vários outros estudos reportam insucesso na tentativa de associação entre a remoção de (oo)cistos, turbidez e/ou partículas. Huck *et al.* (2002), em estudos em várias instalações em escala piloto em condições otimizadas de tratamento, lograram produzir, de forma estável, efluentes com baixos valores de turbidez e partículas, mas as concentrações de oocistos apresentaram variações de até 2 log. Os autores concluíram que a contagem de partículas seria indicador mais apropriado. No trabalho de States *et al.* (2002) sobre coagulação melhorada e remoção de oocistos de *Cryptos-*



LOG REMOÇÃO DE TURBIDEZ.
 FONTE: USEPA (1999).

Figura 4.1 Associação entre remoção de turbidez e de (oo)cistos de *Giardia* (a) e *Cryptosporidium* (b)

poridium, os autores não consideraram a turbidez e a contagem de partículas como indicadores confiáveis de remoção de oocistos. Hashimoto, Hirata e Kunikane (2001), em experimentos em ETA com tratamento convencional em Kanagawa, no Japão, observaram remoções médias em torno de 3 log de turbidez, 2,5 log de (oo)oocistos de *Cryptosporidium* e *Giardia*, ou seja, remoção de patógenos inferior à do indicador (cerca de 0,5 log); além disso, não foi encontrada associação significativa entre a remoção de turbidez e a de oocistos de *Cryptosporidium* ($R^2=0,247$).

A associação de limites numéricos de turbidez à presença/ausência ou à eficiência de remoção de (oo)cistos também tem sido motivo de controvérsias. Xagarokai *et al.* (2004), em instalação piloto de tratamento convencional, mostraram que a remoção de oocistos foi melhor em águas filtradas com turbidez inferior a 0,2 uT (1,8 a 2,3 log) e pior quando a turbidez do efluente filtrado era maior que 0,7 uT (0,5 log).

Por outro lado, Aboytes *et al.* (2004) monitoraram 82 amostras de águas filtradas de sistemas de tratamento convencional supridos por mananciais superficiais e observaram que 20% e mais de 70% das amostras com presença de oocistos de *Cryptosporidium* apresentavam turbidez inferior a 0,05 uT e 0,1 uT, respectivamente. Esses autores sugerem ainda que em valores de turbidez inferiores a 0,3 uT, a eficiência de remoção de oocistos parece estar associada à eficiência de remoção da turbidez, mais do que a limites absolutos de turbidez. LeChevallier, Norton e Lee (1991) analisaram dados de 66 ETAs nos EUA, detectando cistos de *Giardia* e oocistos de *Cryptosporidium* em, respectivamente, 17% e 27% das amostras de água tratada, com valores de turbidez tão baixos quanto 0,19 uT.

Em que pesem as incertezas destacadas, parece, entretanto, consenso o entendimento de que se deve buscar efluentes filtrados com valores os mais baixos possíveis de turbidez,

Tabela 4.1 > Estudos sobre associação entre remoção de turbidez, de partículas e de (oo)cistos de *Giardia* e *Cryptosporidium* em processos de filtração rápida

ESTUDO/REFERÊNCIA	DISCUSSÃO/CONCLUSÃO
LeChavallier, Norton e Lee (1991)	<p>Estudo em 66 ETAs escala real, tratamento convencional</p> <p>Remoção de 2-2,5 log de (oo)cistos de <i>Cryptosporidium</i> e <i>Giardia</i>.</p> <p>Correlação significativa ($p = 0,01$) entre remoção de turbidez e de oocistos de <i>Cryptosporidium</i>.</p> <p>Correlação estatisticamente significativa entre remoção de partículas e remoção de cistos de <i>Giardia</i> ($R^2=0,82$) e de oocistos de <i>Cryptosporidium</i> ($R^2=0,83$).</p>
LeChevallier e Norton (1992)	<p>Turbidez da água bruta = 1-120 uT. Remoção média de (oo)cistos de <i>Cryptosporidium</i> e <i>Giardia</i> de 2,5 log, dependendo das condições operacionais e do número de organismos na água bruta.</p> <p>Correlação significativa entre remoção de partículas ($> 5 \mu\text{m}$) e remoção de cistos de <i>Giardia</i> (0,879) e oocistos de <i>Cryptosporidium</i> (0,83).</p> <p>Correlação significativa entre remoção de turbidez e de (oo)cistos.</p> <p>Turbidez revelou-se indicador adequado de remoção de (oo)cistos de <i>Giardia</i> e <i>Cryptosporidium</i>.</p> <p>1 log remoção de partículas = 0,66 log remoção de (oo)cistos.</p> <p>1 log remoção de turbidez = 0,89 remoção de (oo)cistos.</p>
Patania <i>et al.</i> (1995)	<p>Quatro sistemas de filtração rápida. Condições de tratamento otimizadas para remoção de turbidez e de partículas. Remoção média de turbidez, de partículas e de (oo)cistos de 1,4 log, 2 log e 4,2 log, respectivamente.</p> <p>Remoção mais efetiva de (oo)cistos com turbidez do efluente filtrado $\leq 0,1$ uT, até 1 log superior do que quando turbidez $> 0,1$ UNT (na faixa de 0,1 a 0,3 uT).</p> <p>A produção de efluentes filtrados com 0,3 uT correspondeu a de 2 log de remoção de oocistos de <i>Cryptosporidium</i>.</p>
Nieminski e Ongerth (1995)	<p>Estudo em escala piloto: turbidez média da água bruta = 4 uT (max = 23 uT); turbidez da água filtrada 0,1-0,2 uT. Remoção média de oocistos de <i>Cryptosporidium</i>: 3 log para tratamento convencional e filtração direta.</p> <p>Remoção média de cistos de <i>Giardia</i>: 3,4 log para tratamento convencional e 3,3 log para filtração direta.</p> <p>Estudo em escala real: turbidez média da água bruta = 2,5-11 uT (max = 28 uT); turbidez da água filtrada 0,1-0,2 uT. Remoção média de oocistos de <i>Cryptosporidium</i>: 2,25 log para tratamento convencional e 2,8 log para filtração direta. Remoção média de cistos de <i>Giardia</i>: 3,3 log para tratamento convencional e 3,9 log para filtração direta.</p>
Li <i>et al.</i> (1997)	<p>Monitoramento de filtração em escala real com inoculação de 3×10^4 oocistos de <i>Cryptosporidium</i> por litro. Correlação significativa entre remoção de oocistos, de turbidez ($R = 0,969$) e de partículas ($1-25 \mu\text{m}$) ($R = 0,979$).</p>

FONTE: USEPA (1999).

pois como ressaltado em USEPA (1999), “embora valores de turbidez bem reduzidos não necessariamente garantam a ausência de partículas, isto constitui excelente medida de otimização de estações de tratamento com vistas a assegurar máxima proteção à saúde”.

4.3.2. Parâmetros indicadores da remoção de (oo)cistos de *Giardia* e *Cryptosporidium* por filtração lenta

Considerando que na filtração lenta, além de mecanismos físico-químicos, mecanismos biológicos cumprem importante papel na remoção de organismos patogênicos, o emprego da turbidez e da remoção de partículas como indicadores da remoção de (oo)cistos de protozoários é ainda mais controverso, uma vez que não se atenderia, ao menos não integralmente, o requisito de patógenos e indicadores apresentarem os mesmos mecanismos de remoção. Portanto, quando se trata de filtração lenta, os organismos indicadores parecem reassumir importância.

Fogel *et al.* (1993), em estudo em filtro em escala real no Canadá, relatam eficiências de remoção relativamente baixas de (oo)cistos e de parâmetros indicadores (93% de cistos de *Giardia*, 48% de oocistos de *Cryptosporidium*, 91% de coliformes totais, 97% de coliformes termotolerantes e 55% de turbidez). Esses resultados foram em parte explicados pelo alto coeficiente de uniformidade da areia do filtro em questão (3,5-3,8). A turbidez média das amostras de efluente filtrado com presença e ausência de oocistos foi de, respectivamente, 0,5 uT e 0,6 uT.

Bellamy *et al.* (1985), em estudo em instalação piloto, avaliaram a remoção de cistos de *Giardia* (99,981–99,994%), turbidez (27,24–39,18%), coliformes totais (98,98–99,67%) e coliformes termotolerantes (98,45–99,84%). Observa-se que a remoção de coliformes foi bem mais próxima à remoção de cistos do que a de turbidez. Dullemon *et al.* (2006) verificaram que a remoção de oocistos (5,3 log) foi bem superior à de esporos de *Clostridium perfringens* (3,8 log); entretanto, a remoção de *E.coli* foi próxima à de oocistos (5,6 log).

No Brasil, Heller *et al.* (2006), em experimentos em escala piloto, encontraram elevadas remoções de (oo)cistos de *Giardia* (100%) e *Cryptosporidium* (99,988-99,998%). Esporos de bactérias anaeróbias e *Clostridium perfringens* foram os parâmetros que apresentaram os percentuais de remoções mais semelhantes aos dos protozoários; coliformes totais, *E.coli* e turbidez apresentaram percentuais um pouco menores e similares entre si.

Em trabalho realizado em Brasília, também em escala piloto e envolvendo a simulação de picos de oocistos de *Cryptosporidium* (10^2 oocistos/L), Peralta (2005) reporta que filtros lentos removeram 98,41-99,91% de oocistos, 97,2% de *Clostridium perfringens* e 90,8-94,2% de turbidez. A água bruta apresentava baixos valores de turbidez (< 5 uT em 98% das amostras) e o efluente filtrado raramente excedeu 0,3 uT.

4.4 Abordagem da qualidade parasitológica da água em normas e critérios de qualidade da água para consumo humano

Na grande maioria de normas e critérios vigentes em vários países, em geral não são estabelecidos valores máximos permitidos (VMP) como limites numéricos para microrganismos patogênicos, mas valor máximo desejável (VMD) de zero; além disso, a abordagem para o controle de protozoários combina os seguintes critérios: (i) Avaliação Quantitativa de Risco Microbiológico (AQRM); (ii) padrão de turbidez; (iii) tratamento requerido (HEALTH CANADA, 1995; USEPA, 2006; WHO, 2006; HEALTH CANADA, 2008).

Na aplicação da metodologia de AQRM, resultados de estudos experimentais (dose-resposta) indicam o emprego de dois modelos matemáticos para determinar a probabilidade (risco) de infecção, decorrente da exposição a diferentes doses de organismos: modelo exponencial para (oo)cistos de *Giardia* e *Cryptosporidium* e alguns vírus, modelo β -Poisson para bactérias e outros vírus (HASS; ROSE; GERBA, 1999). Assim, conhecida a concentração de determinado organismo na água e assumido um padrão de consumo de água (L/d), pode-se estimar o risco de infecção em bases populacionais e temporais (diário, anual) (equações 9.4, 9.5 e 9.6 – capítulo 9). Inversamente, estabelecido o risco tolerável, pode-se estimar a concentração admissível de organismos patogênicos na água tratada e, por conseguinte, o grau de tratamento requerido (ver capítulo 9).

Nos EUA, admite-se risco anual de infecção de 1:10.000 (10^{-4}) para os diversos organismos patogênicos transmissíveis via abastecimento de água para consumo humano (HASS; ROSE; GERBA, 1999), o que corresponde a riscos diários de infecção por *Giardia* e *Cryptosporidium* de $2,76 \times 10^{-7}$. Para esse nível de risco, considerando o consumo de água de 2 L/d, pode-se estimar o número de organismos ingeridos por litro de água em $6,9 \times 10^{-6}$ para *Giardia* e $3,27 \times 10^{-5}$ para *Cryptosporidium* (ver equações 9.4 e 9.6 – capítulo 9). Como o monitoramento dessas concentrações de microrganismos na água tratada é praticamente impossível, a abordagem adotada é a estimativa de tratamento requerido, em função da concentração de patógenos na água bruta, de forma a resguardar a meta de risco de risco tolerável (ver capítulo 9).

O tratamento requerido costuma ser estabelecido pela associação de desempenho esperado para diversas técnicas de tratamento (usualmente expresso em termos de unidades logarítmicas de remoção), aliado ao atendimento de padrão de qualidade da água tratada, expressa por meio de parâmetros indicadores de remoção de (oo)cistos de protozoários, por exemplo, a turbidez.

4.4.1. As diretrizes da OMS e a regulamentação nos EUA

As diretrizes da Organização Mundial da Saúde (OMS) e o conjunto de regulamenta-

ções da *US Environmental Protection Agency* (USEPA) costumam servir de referência internacional à normalização sobre qualidade da água para consumo humano e, por isso, constituem foco central da presente abordagem; quando cabível, citações específicas sobre outros países são acrescentadas.

A incorporação do controle de protozoários na regulamentação norte-americana, inicialmente dirigida à *Giardia* (em conjunto com vírus e *Legionella*), data de 1989, concomitantemente ao estabelecimento da obrigatoriedade de filtração e desinfecção em sistemas supridos por manancial superficial. A turbidez passa também a ser incorporada como padrão indicador da eficiência de remoção de cistos de *Giardia* por meio da filtração (USEPA, 1989). Quase dez anos depois, o foco passa a ser o controle de oocistos de *Cryptosporidium*, até mesmo porque, por hipótese, a remoção desses organismos garantiria a remoção de cistos de *Giardia* (USEPA, 1998). Pretendia-se, à época, a garantia de remoção de oocistos, exclusivamente por filtração, sem a expectativa de inativação por desinfecção. Em revisões subsequentes da *Surface Water Treatment Rule* (USEPA, 2002; 2006), a USEPA adota a abordagem descrita no item anterior, combinando critérios de tratamento requerido em função da ocorrência de oocistos de *Cryptosporidium* no manancial e de atendimento a níveis de risco toleráveis; foram atualizados os desempenhos esperados para diversas técnicas de tratamento, incluindo a desinfecção com agentes mais potentes do que o cloro, tais como ozônio, radiação UV e dióxido de cloro.

Em resumo, as normas dos EUA conheceram a seguinte evolução:

- USEPA (1989), USEPA (1991). Remoção/inativação, por meio da filtração-desinfecção, de 99,9% (3 log) de cistos de *Giardia*: (i) filtração rápida em tratamento convencional - turbidez da água filtrada $\leq 0,5$ uT em 95% dos dados mensais; máximo de 5 uT (2,5 log remoção) + desinfecção para inativação equivalente a 0,5 log; (ii) filtração direta - turbidez da água filtrada $\leq 0,5$ uT em 95% dos dados mensais; máximo de 5 uT (2 log remoção) + desinfecção para inativação equivalente a 1 log; (iii) filtração lenta - turbidez da água filtrada ≤ 1 uT em 95% dos dados mensais; máximo de 5 uT (2 log remoção) + desinfecção para inativação equivalente a 1 log.
- USEPA (1998). Remoção, por meio da filtração, de 99% (2 log) de oocistos de *Cryptosporidium*: (i) filtração rápida em tratamento convencional e filtração direta - turbidez da água filtrada $\leq 0,3$ uT em 95% dos dados mensais e máximo de 1 uT; (ii) filtração lenta - turbidez da água filtrada ≤ 1 uT em 95% dos dados mensais e máximo de 5 uT).

Observa-se que o padrão de turbidez para a água filtrada torna-se mais rigoroso para o tratamento convencional e por filtração direta, mas para a filtração lenta permanece

o entendimento de que 1 uT seria suficiente para a remoção desejada de (oo)cistos, ou seja, são reconhecidas as especificidades dessa técnica de tratamento e a ação de outros mecanismos na remoção de oocistos distintos daqueles responsáveis pela remoção de turbidez.

Em 2006, a USEPA consolida a abordagem do estabelecimento de metas de remoção de oocistos de *Cryptosporidium* em função da qualidade da água bruta e atualiza os 'créditos' de remoção atribuíveis às diversas técnicas de filtração, como descrito a seguir (USEPA, 2006).

- Tratamento convencional (filtração rápida) e filtração lenta: 3 log de remoção de oocistos de *Cryptosporidium*, desde que obedecido o padrão de turbidez de 0,3 uT para o tratamento convencional (95% dos dados mensais e máximo de 1 uT) e 1 uT para a filtração lenta (95% dos dados mensais e máximo de 5 uT).
- Filtração direta: 2,5 log de remoção de oocistos de *Cryptosporidium*, desde que obedecido o padrão de turbidez de 0,3 uT (95% dos dados mensais e máximo de 1 uT).
- Tratamento convencional ou filtração direta: 0,5 log adicional de remoção de oocistos de *Cryptosporidium*, desde que atendido critério de efluente filtrado com turbidez $\leq 0,15$ uT (95% dos dados mensais).

São ainda estabelecidos créditos adicionais de remoção para o controle no manancial (0,5 log), filtração em margem (0,5-1 log), filtração secundária, rápida (0,5 log) e lenta (2,5 log), cujo detalhamento encontra-se em USEPA (2006). Para a desinfecção, os créditos de remoção devem ser atribuídos de acordo com os parâmetros de controle de cada processo.² Tais créditos de remoção devem então ser confrontados com o tratamento requerido, conforme a seguinte classificação dos mananciais de abastecimento (Tabela 4.2).

Tabela 4.2 > Remoção necessária de oocistos de *Cryptosporidium* de acordo com a concentração na água bruta e a técnica de filtração

CATEGORIA	CONCENTRAÇÃO (C) DE <i>CRYPTOSPORIDIUM</i> NO MANANCIAL (OOCISTOS/L) (1)	TRATAMENTO ADICIONAL AOS CRÉDITOS ASSUMIDOS	
		Tratamento convencional e filtração lenta	Filtração direta
1	$C \leq 0,075$	NR (2)	NR
2	$0,075 \leq C < 1$	1 log	1,5 log
3	$1 \leq C < 3$	2 log	2,5 log
4	$C \geq 3$	2,5 log	3 log

(1) MÉDIA ARITMÉTICA DE 12 MESES DE MONITORAMENTO (VER DETALHAMENTO EM USEPA, 2006); (2) NR: NÃO REQUERIDO.
FONTE: USEPA (2006).

A concentração de oocistos no manancial, abaixo da qual não é exigida remoção adicional (0,075 oocistos/L), refere-se a valor intermediário (e prático do ponto de vista de detecção de oocistos em programas anuais de monitoramento) entre 0,01-0,1 oocistos/L, aos quais, considerando 3 log de remoção por tratamento convencional, corresponderiam a níveis de risco de $1,7 \times 10^{-4}$ e 6×10^{-3} (valores próximos ao risco tolerável de 10^{-4}). Para as demais categorias, os requerimentos de remoção adicional são computados sobre os créditos pré-conferidos a cada técnica de filtração (3 log para tratamento convencional e filtração lenta e 2,5 log para filtração direta), de forma a resguardar a mesma proteção proporcionada na categoria 1 (os mesmos níveis de risco). Portanto, nas categorias 2, 3 e 4, a remoção total deve ser de 4 log, 5 log e 5,5 log, respectivamente, sendo que isso pode ser alcançado em etapas adicionais de pré ou pós-tratamento, como a filtração em margem, filtração secundária ou desinfecção. Por fim, é preciso esclarecer que o limite superior, aberto, no critério de classificação da USEPA (≥ 3 oocistos/L) é baseado em informações de rara ocorrência de valores superiores a este em mananciais dos EUA.

As diretrizes da OMS também se encontram assentes na abordagem de remoção necessária em função da ocorrência de (oo)cistos no manancial, nesse caso para nível de proteção à saúde de 10^{-6} DALYs pppa³. Nas diretrizes, encontram-se também sugestões de remoção de oocistos por diferentes técnicas de tratamento, mas a turbidez não é assumida como parâmetro microbiológico, explícito e numérico, de qualidade da água pós-filtração e/ou pré-desinfecção, muito embora se enfatize que, idealmente, a turbidez pré-desinfecção deva ser tão reduzida quanto 0,1 uT (WHO, 2006).

A abordagem adotada no Canadá é bastante similar à dos EUA, com a recomendação adicional de que estações de tratamento devem ser projetadas e operadas para redução da turbidez a valores os mais baixos possíveis, tendo como meta 0,1 uT. Para a filtração lenta, a turbidez da água filtrada deve ser inferior a 1 uT em 95% dos dados mensais e nunca exceder 3 uT; as disposições para as demais técnicas de filtração são as mesmas da USEPA, descritas anteriormente (HEALTH CANADA, 2008).

No Reino Unido, o padrão de turbidez é de 1 uT entendido, entretanto, como padrão pré-desinfecção e não necessariamente como indicador da remoção de (oo)cistos por filtração (DWI, 2007). Até recentemente, eram estabelecidos procedimentos de monitoramento intensivos da água tratada, de forma a verificar, como meta, o atendimento de concentração máxima de 1 oocisto por 10 L (DWI, 2000) - o que corresponderia a risco anual de infecção de 10^{-1} (um caso de infecção em cada dez habitantes) (MARA, 2000), porém isto foi substituído pelo enfoque do monitoramento como componente de abordagem mais ampla de gerenciamento de risco, aos moldes dos Planos de Segurança da Água, preconizados pela OMS (ver capítulo 9) (DWI, 2007).

4.4.2. A norma brasileira

No Brasil, a Portaria MS nº 518/2004 (BRASIL, 2004) incorpora as preocupações internacionais relacionadas à transmissão de protozoários via abastecimento de água, expressas na utilização da turbidez como indicador sanitário (Tabela 4.3) e na exigência de filtração de fontes superficiais de abastecimento. Recomenda-se ainda o monitoramento de protozoários na água tratada.

Tabela 4.3 > Padrão de turbidez para água pós-filtração ou pré-desinfecção

TRATAMENTO DA ÁGUA	VMP
Desinfecção (água subterrânea)	1 uT em 95% das amostras (1)
Filtração rápida (tratamento completo ou filtração direta)	1 uT
Filtração lenta	2 uT em 95% das amostras (1)

(1) DENTRE OS 5% DOS VALORES PERMITIDOS DE TURBIDEZ SUPERIORES AOS VMP, O LIMITE MÁXIMO PARA QUALQUER AMOSTRA PONTUAL DEVE SER 5 UT.

FONTE: PORTARIA MS Nº 518/2004.

A Portaria inclui também recomendação que para a filtração rápida se estabeleça como meta a obtenção de efluente filtrado com valores de turbidez inferiores a 0,5 uT em 95% dos dados mensais, nunca superior a 5 uT. Nota-se que tal recomendação coincide com a abordagem da USEPA (1989) para a remoção de cistos de *Giardia*, mas o atual padrão norte-americano com vistas à remoção de oocistos de *Cryptosporidium* é de 0,3 uT. O padrão de turbidez (como padrão de potabilidade) para filtração rápida é de 1 uT, distante, assim, das exigências cada vez mais rigorosas de normas de outros países, como EUA e Canadá. Similarmente, o padrão brasileiro para filtração lenta (2 uT) é mais permissivo.

No que diz respeito à desinfecção, a Portaria MS nº 518/2004 exige a manutenção de teor mínimo de cloro residual livre de 0,5 mg/L na saída do tanque de contato e inclui recomendações de que a cloração seja realizada em pH inferior a 8 e tempo de contato mínimo de 30 minutos. Admite-se a utilização de outro agente desinfetante desde que demonstrada eficiência de inativação microbiológica equivalente à da condição descrita anteriormente. Entretanto, este valor de Ct (15 mg.min/L) é voltado à inativação de vírus (BASTOS *et al.*, 2001), sendo insuficiente para ação efetiva sobre cistos de *Giardia* e mais ainda sobre oocistos de *Cryptosporidium*.

Além disso, a legislação brasileira carece de melhor fundamentação em AQRM, de acordo com todo o exposto anteriormente: monitoramento da água bruta e estabelecimento de metas de remoção com base na avaliação da eficiência do tratamento, tendo como referência o conceito de risco tolerável.

4.5. Experiência do Prosab, Edital 5 Tema 1

Três grupos de pesquisa (UFMG/Copasa, UFV e UnB) se dedicaram a estudos em instalações piloto (no caso da UFV, também o monitoramento em escala real), envolvendo a inoculação de oocistos de *Cryptosporidium* e a verificação de sua remoção em diversas técnicas de tratamento. Todos os projetos tiveram como objetivo subsidiar o contínuo processo de atualização da norma brasileira de qualidade da água para consumo humano, contribuindo com informações, dentre outras, sobre: (i) o potencial de remoção de oocistos de *Cryptosporidium* por meio das técnicas de tratamento estudadas; (ii) o emprego da turbidez como indicador da remoção de oocistos de *Cryptosporidium*. Na Tabela 4.4 encontra-se uma síntese do escopo desses trabalhos, detalhados nos itens a seguir.

4.5.1. Universidade Federal de Viçosa (UFV)

4.5.1.1. Delineamento experimental

Foram realizados 15 ensaios de inoculação em instalação piloto com concentrações teóricas de oocistos de *Cryptosporidium* de $1,2 \times 10^3$ oocistos/L (oito primeiros ensaios) e $1,2 \times 10^1$ oocistos/L (sete últimos ensaios); 40 L do inóculo eram bombeados e misturados à água bruta afluenta a ETA piloto em aproximadamente 135 minutos. Para efeito de amostragem, esse tempo de operação foi dividido em três etapas ('início', 'meio' e 'fim'), ao longo das quais (cerca de 45 minutos) eram coletados 10 L de água bruta e 2 L das águas decantada e filtrada. Do início ao fim de cada ensaio, a cada 15 minutos, eram realizadas análises de turbidez em amostras da água bruta, decantada e filtrada. A água filtrada era também monitorada, a cada cinco minutos, por medidas de turbidez e contagem de partículas em equipamentos de processo.

A ETA piloto (EP UFV) (0,1 L/s), confeccionada em chapas de aço, era alimentada com água do mesmo manancial da estação de tratamento da universidade (ETA UFV); procurou-se reproduzir em escala piloto as instalações e os parâmetros de operação do tratamento em escala real (convencional), incluindo as seguintes unidades: coagulação com sulfato de alumínio, mistura rápida em diafragma instalado na tubulação de entrada, floculador hidráulico, decantador de baixa taxa com escoamento vertical, filtro rápido descendente com camada simples de areia, tanque para alimentação do inóculo de oocistos de *Cryptosporidium* (Tabela 4.5 e Figura 4.2).

4.5.1.2. Síntese dos resultados

Ensaio de inoculação de oocistos de *Cryptosporidium* na ETA piloto

Na Tabela 4.6, são apresentados os resultados da quantificação de oocistos de *Cryptosporidium* nos ensaios de inoculação realizados na EP UFV.

Tabela 4.4 > Informações descritivas dos experimentos sobre remoção de oocistos de *Cryptosporidium* e indicadores conduzidos no Edital 5, Tema 1 do Programa de Pesquisa em Saneamento Básico (Prosab)

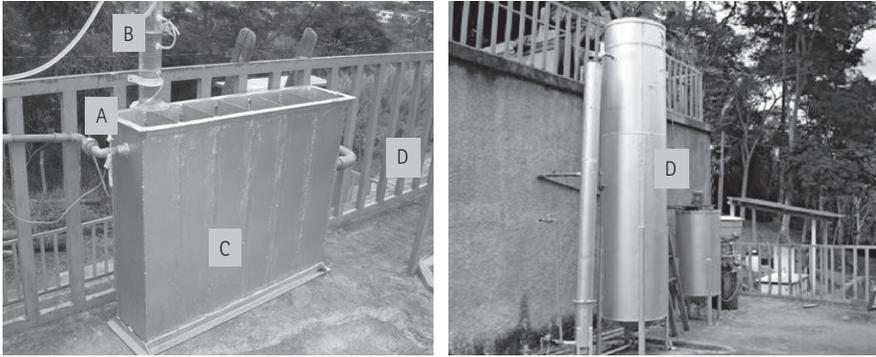
INSTITUIÇÃO	INOCULAÇÃO (OOCISTOS/L)	TÉCNICAS DE TRATAMENTO ESTUDADAS / COAGULANTES	ÁGUA DE ENSAIO	TÉCNICA ANALÍTICA DE DETECÇÃO E QUANTIFICAÇÃO DE OOCISTOS	PARÂMETROS INDICADORES
UFMG/ Copasa	10 ³	Experimentos de inoculação de oocistos em instalação piloto; Decantação convencional e de alta taxa (sulfato de alumínio e cloreto férrico); Filtração rápida em tratamento convencional; Dupla filtração; Filtração direta descendente; (sulfato de alumínio)	Manancial subterrâneo Simulação de turbidez (caulim) (10 e 100 uT)	Concentração: filtração em membranas (EMEIKO; HUCK; DOUGLAS, 2003). Identificação: microscópio de imunofluorescência direta, utilizando kit MERIFLOR®	Turbidez Microesferas <i>Bacillus subtilis</i>
UFV	10 ¹ -10 ³	Experimentos de inoculação de oocistos em instalação piloto e monitoramento de ETA em escala real; Decantação; Filtração rápida em tratamento convencional (sulfato de alumínio)	Manancial superficial Turbidez natural (5 a 73 uT)	Concentração: (i) água bruta - floculação com carbonato de cálcio (VESEY <i>et al.</i> , 1993); (ii) águas decantada e filtrada - filtração em membranas (FRANCO; ROCHA-EBERHARDT; CANTUSIO NETO, 2001). Identificação: microscópio de imunofluorescência direta, utilizando kit MERIFLOR®	Turbidez Contagem de partículas
UnB	10 ¹ -10 ³	Experimentos de inoculação de oocistos em instalação piloto; Filtração lenta; Pré-filtração em pedregulho + filtração lenta	Manancial superficial Turbidez natural (2,2 a 84 uT)	Concentração (USEPA, 2005): filtração em filtro de espuma, eluição, filtração em membrana e centrifugação. Separação imunomagnética e identificação microscópio de imunofluorescência, contraste de interferência diferencial (DIC) e coloração do ácido nucléico pelo DAPI (4'6-diamidino-2-fenilindol), utilizando kit MERIFLOR®.	Turbidez <i>Clostridium perfringens</i> Coliformes totais

FONTES: UFMG: UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS; COPASA: COMPANHIA DE SANEAMENTO DE MINAS GERAIS; UFV: UNIVERSIDADE FEDERAL DE VIÇOSA; UNB: UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA

Tabela 4.5 > Parâmetros operacionais da ETA piloto UFV

MISTURA RÁPIDA	GRADIENTE DE VELOCIDADE: 1.140 S ⁻¹					
	Gradientes de velocidade (s ⁻¹) nas câmaras					
	1	2	3	4	5	6
Floculador	47	31	24	24	13	13
	Tempo de detenção hidráulica: 20 min					
Decantador	Taxa de aplicação superficial 20,6 m ³ /m ² .d					
	Taxa de filtração: 226,8 m ³ /m ² .d					
Filtro	Granulometria areia: def=0,4 a 0,42mm , CU ≤ 1,3					

DEF: TAMANHO EFETIVO; C_u: COEFICIENTE DE UNIFORMIDADE



FONTE: APUD MORAVIA (2007).

Figura 4.2

Unidades da ETA piloto UFV: (a) filtro, (b) decantador, (c) tanque de inoculação de oocistos de *Cryptosporidium*, (d) floculador.

Tomando como referência os valores médios, as seguintes remoções de oocistos podem ser computadas no início, meio e final dos ensaios: (i) decantação: 0,25 - 0,89 - 0,83 log (média de 0,65 log); (ii) filtração: 0,65 - 0,97 - 0,92 log (média de 0,85 log); (iii) remoção total (decantação + filtração): 0,91 - 1,87 - 1,35 log (média de 1,38 log). É importante destacar que, em geral, os resultados indicam pior desempenho do sistema no início e melhora gradual ao longo de cada ensaio, o que, no caso da filtração, pode ser interpretado como reforço ao entendimento da importância do período de amadurecimento dos filtros.

Tentativas de verificação de associação entre remoção de turbidez e oocistos por meio da aplicação de teste estatístico não-paramétrico (correlação de Spearman) resultaram em: (i) correlação mediana e estatisticamente significativa para nível de significância de

10% para a remoção na decantação ($r_s = 0,47$; $p = 0,089$) e na decantação + filtração ($r_s = 0,45$; $p = 0,095$); (ii) correlação muito fraca e estatisticamente não significativa na filtração isoladamente ($r_s = 0,17$; $p = 0,57$). Em princípio, não se obteve associação numérica convincente entre a remoção de turbidez e a de oocistos (teste de regressão, $R^2 = 0,223$), porém, exercícios adicionais, excluindo do banco de dados os resultados relativos ao início dos ensaios indicaram, de forma um pouco mais nítida, possível associação. (Figura 4.3)

Adicionalmente, o teste de correlação não-paramétrico do Coeficiente PHI (r) foi aplicado com vistas à verificação de associação entre a ocorrência de oocistos de *Cryptosporidium* em amostras de água filtrada com valores de turbidez tomados como referência de acordo com a evolução da norma dos EUA (0,5 - 0,3 - 0,15 uT) e o padrão da legislação brasileira (1 uT). Os resultados (Tabela 4.7) não revelaram associação estatística para nível de significância de 5%. Entretanto, nota-se que a associação é um pouco mais forte para limite de turbidez $\leq 0,3$ uT, sendo, nesse caso, significativa para nível de decisão de 10% ($\alpha = 0,10$).

Tabela 4.6 > Resultados da pesquisa de oocistos de *Cryptosporidium* nos ensaios de inoculação na ETA Piloto UFV (1)

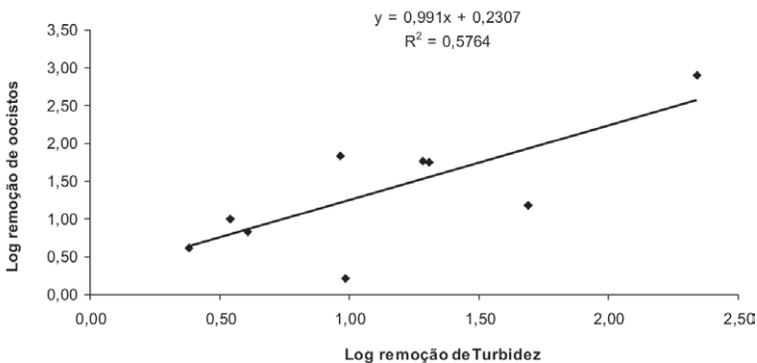
ENSAIO	ÁGUA BRUTA (2)			ÁGUA DECANTADA (2)			ÁGUA FILTRADA (2)		
	1	2	3	1	2	3	1	2	3
1	225,5	20	61,5	105	2,5	2,5	0,5	0,5	4,5
2	40	15	-	2,5	ND	33	1	0,5	6
3	10	10	40	ND	0,5	ND	ND	ND	ND
4	18	ND	11,1	ND	ND	ND	ND	ND	0,5
5	ND	14,3	20	8	8	ND	ND	ND	ND
6	5	0,05	ND	0	20	15	ND	0,05	ND
7	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
8	10	30	11,2	10	ND	5,5	7,5	ND	0,05
9	4	5	5	7,5	ND	6	2,5	ND	ND
10	8	ND	9	2,5	8	2,5	6	ND	ND
11	10	5	ND	5	10,5	6,5	1	ND	ND
12	5	20	50	30	10	ND	ND	ND	ND
13	15	35	ND	0	20	40	30	5	5
14	40	200	90	15	5	15	ND	5	ND
15	ND	420	15	30	15	10	ND	ND	ND

1) OOCISTOS/ L; (2) AMOSTRA 1, 2 E 3: INÍCIO, MEIO E FINAL DA CARREIRA DE FILTRAÇÃO, RESPECTIVAMENTE. ND: NÃO DETECTADO.
 FONTE: LOPES (2008).

Tabela 4.7 > Correlação entre valores de turbidez da água filtrada e ocorrência de protozoários, ensaios de inoculação na ETA Piloto UFV

VARIÁVEIS TESTADAS	TESTE DO COEFICIENTE PHI	
	rΦ	p
Ocorrência de oocistos x turbidez $\geq 0,15$ uT e $\leq 0,15$ uT	0,1589	0,4725
Ocorrência de oocistos x turbidez $\geq 0,3$ uT e $\leq 0,3$ uT	0,2915	0,1022
Ocorrência de oocistos x turbidez $\geq 0,5$ uT e $\leq 0,5$ uT	0,0915	0,7698
Ocorrência de oocistos x turbidez ≥ 1 uT e ≤ 1 uT	0,1225	0,6745

FONTE: LOPES (2008).



FONTE: LOPES (2008).

Figura 4.3

Associação (teste de regressão) entre valores médios de log - remoção de turbidez e de oocistos de *Cryptosporidium* na ETA piloto UFV (decantação + filtração), excluídos os dados dos períodos iniciais dos ensaios

Na Figura 4.4 os resultados de remoção de partículas na filtração são organizados, em conjunto com os de remoção de turbidez e de oocistos. Tomando por base os valores médios, a remoção de partículas na faixa de 2-7 μm foi cerca de 0,5 log superior a das demais partículas e próxima à remoção de turbidez e de oocistos. Testes de correlação de Spearman (não-paramétrico) entre remoção de partículas e de turbidez na filtração resultaram em: (i) 2-7 μm x turbidez ($r_s = 0,45$; $p = 0,1664$); (ii) 8-15 μm x turbidez ($r_s = 0,42$; $p = 0,2033$); (iii) 20-50 μm x turbidez ($r_s = 0,27$; $p = 0,2680$). Embora não se tenham encontrado resultados estatisticamente significativos, é interessante notar que a associação da remoção de turbidez com a de partículas torna-se mais fraca e/ou mais distante do nível de significância com o aumento do tamanho das partículas.

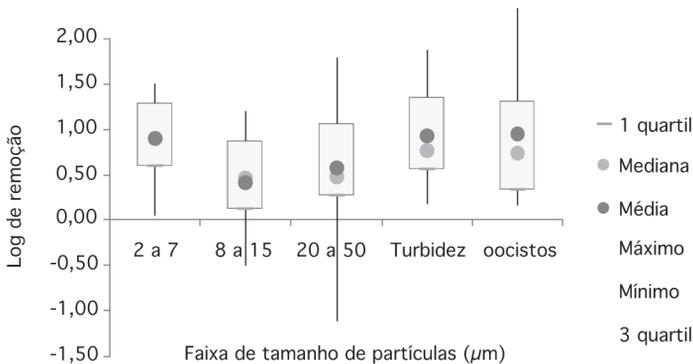
Ou seja, se alguma inferência de associação pode ser feita, seria com partículas de 2-7 μm . No entanto, nenhum indício de associação estatística entre a remoção de partículas e de oocistos de *Cryptosporidium* pode ser observado.

Monitoramento de protozoários e indicadores na ETA UFV

No período entre setembro de 2007 a julho de 2008, foi realizado o monitoramento de (oo)cistos de *Giardia* e *Cryptosporidium* na ETA UFV, com coleta mensal de amostras pontuais da água bruta, decantada e filtrada. Oocistos de *Cryptosporidium* foram detectados em duas amostras de água bruta (4-12 oocistos/L), seis de água decantada (3-6 oocistos/L) e quatro de água filtrada (0,1-6 oocistos/L). Cistos de *Giardia* foram identificados em apenas um evento de amostragem e somente na água bruta (2,5 cistos/L).

Neste mesmo período foram realizadas medidas de turbidez das amostras pontuais analisadas para protozoários. A turbidez da água filtrada variou entre 0,3-1,1 uT, com destaque para o fato de que na amostra com o maior valor de oocistos (6 oocistos/L) (filtro 2, fevereiro), foi também registrado o maior valor de turbidez.

A Figura 4.5 resume as variações dos resultados de turbidez da água filtrada, medida em frequência horária, durante o período de monitoramento de protozoários. Nesta figura, a linha cheia corresponde ao valor de 0,3 uT assumido pela EPA para turbidez da água filtrada como indicador de remoção de 3 log de oocistos de *Cryptosporidium*. Observa-se que este valor (0,3 uT) é ultrapassado com frequência em todo o período de estudo, mas o maior afastamento ocorre nos meses de chuvas mais intensas (dezembro a fevereiro). A linha tracejada tem como referência o valor médio de turbidez do mês de abril, em torno



FONTE: LOPES (2008).

Figura 4.4

Remoção (log) de partículas por faixa de tamanho, de turbidez e de oocistos de *Cryptosporidium* na filtração, ETA piloto UFV

de 0,4 uT (menor valor médio dentre os meses com ocorrência de oocistos de *Cryptosporidium* na água filtrada). Em geral, nos meses nos quais não se detectou oocistos na água filtrada, os valores médios de turbidez foram inferiores à referência assumida.

Em resumo, nas condições dos experimentos realizados na UFV, a remoção e/ou os valores absolutos de turbidez mostraram-se mais adequados que os de contagem de partículas como indicador da remoção de oocistos de *Cryptosporidium*; entretanto, há que se considerar que a contagem foi realizada em faixa de tamanho que inclui partículas menores que os oocistos (2-7 μm).

Se os resultados não permitiram sugerir, conclusivamente, relação numérica entre as remoções de turbidez e de oocistos de *Cryptosporidium*, tampouco entre valores absolutos de turbidez e a ocorrência de oocistos, por outro lado, reúnem indícios de que a produção de água filtrada com baixa turbidez constitui medida preventiva; mais que isso, há indicações no sentido de reforço do valor limite de 0,3 uT.

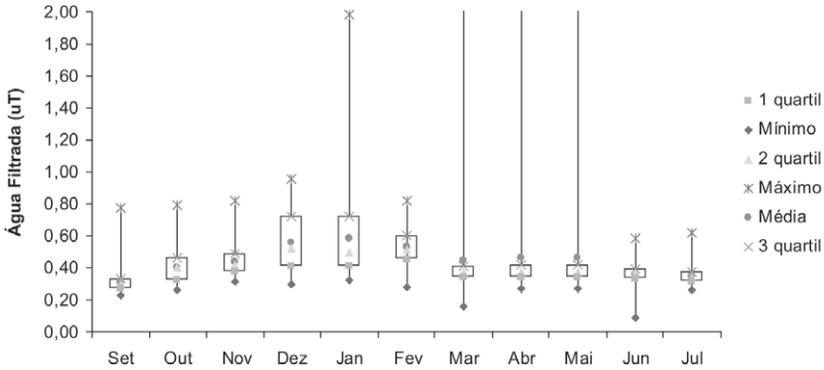
A instalação piloto alcançou, na média e aproximadamente, 0,5 log na decantação e 1,5 log no tratamento convencional de clarificação. O primeiro resultado é consistente com o registrado na literatura e assumido na norma dos EUA, mas o segundo fica aquém do esperado. Todavia, tais resultados poderiam estar subestimados, tendo em vista incertezas sobre as concentrações de oocistos de fato inoculadas (os valores medidos na água bruta foram em geral bem abaixo do teoricamente inoculado) e o fato de que a pesquisa de oocistos na água bruta e nas amostras de água tratada foram realizadas com emprego de técnicas distintas (sendo que a técnica empregada nas amostras de água bruta apresenta para valores baixos de turbidez, reconhecidamente, menor poder de recuperação).

4.5.2. Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG) e Companhia de Saneamento de Minas Gerais (Copasa)

4.5.2.1. Delineamento experimental

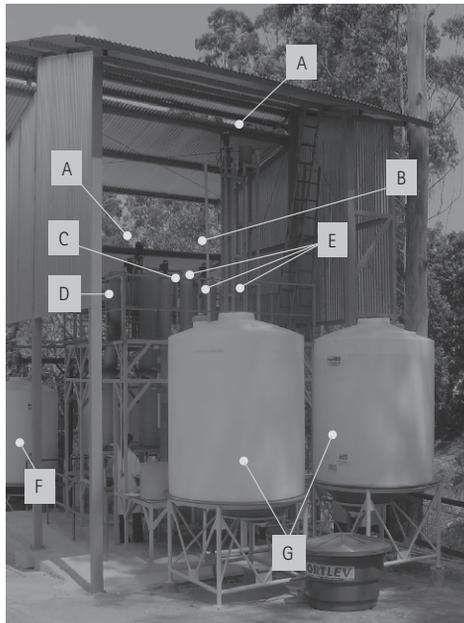
Foram realizados dois ensaios com cada técnica de tratamento ou condição operacional testada, a saber: (i) decantação convencional e de alta taxa com uso de sulfato de alumínio e cloreto férrico; (ii) tratamento convencional, dupla filtração e filtração direta descendente, com uso de sulfato de alumínio.

A água era bombeada de poço artesiano para o tanque de alimentação da ETA piloto (EP Copasa/UFMG), onde era preparada a água de estudo, com simulação de turbidez e inoculação de 5×10^3 oocistos de *Cryptosporidium*/L, de 5×10^3 microesferas/L (microesferas de poliestireno e carboxilato, autofluorescentes, densidade = 1,045 g/mL, diâmetro = $4,675 \pm 0,208 \mu\text{m}$, *Polyscience Incorporation*) e de 1×10^3 esporos de *Bacillus subtilis*/L. A turbidez foi simulada com adição de caulim para se obter: $10 \pm 0,5$ e 100 ± 5 uT na água de estudo para os ensaios com decantação convencional e de alta



FONTE: LOPES (2008).

Figura 4.5 Variação da turbidez da água filtrada, ETA UFV, setembro 2007 a julho 2008



FONTE: CERQUEIRA (2008 - ADAPTADO).

Figura 4.6 Vista geral da ETA Piloto Copasa/UFMG: (a) mistura rápida, (b) floculadores, (c) decantador de baixa taxa com escoamento vertical, (d) decantador de alta taxa, (e) filtros, (f) tanque de preparo da água de estudo, (g) tanques de água tratada

taxa; $10 \pm 0,5$ uT nos ensaios de filtração direta; $10 \pm 0,5$ e 100 ± 5 uT nos ensaios de dupla filtração; 100 ± 5 uT no tratamento convencional. Cada ensaio tinha a duração de 24 horas, com coleta de 2 L de amostras para determinação de oocistos, esporos e microesferas; as amostras de água de estudo eram coletadas no início de cada ensaio e as amostras nos efluentes das unidades de tratamento a cada duas horas. Para determinação da turbidez, eram coletadas amostras a cada 30 minutos.

A EP Copasa/UFMG (Figura 4.6), executada em fibra de vidro, foi projetada para contemplar diversas técnicas de tratamento, sendo neste trabalho utilizados as seguintes unidades/processos: (i) duas unidades de mistura rápida mecanizada; (ii) quatro câmaras de floculação mecanizadas; (iii) um decantador de alta taxa e um decantador baixa taxa, ambos de escoamento ascendente, um filtro rápido descendente com meio filtrante de antracito sobre areia, como unidade de tratamento convencional e de filtração direta; (iv) uma unidade de dupla filtração – filtro ascendente de pedregulho + filtro descendente de areia. Na Tabela 4.8 encontra-se um resumo dos parâmetros operacionais da EP Copasa/UFMG, a qual foi operada com vazão de 0,08 L/s.

Tabela 4.8 > Parâmetros operacionais da ETA piloto Copasa/UFMG

PARÂMETROS	UNIDADE DE TRATAMENTO / VALORES			
G (s ⁻¹)	Mistura rápida			
	700			
G câmaras (s ⁻¹)	Floculador			
	1	2	3	4
	70	20	20	10
TDH (min)	42,4			
TAS (m ³ .m ⁻² .d ⁻¹)	Decantadores			
	Baixa taxa		Alta taxa	
	20		80	
Tf (m.d ⁻¹)	Filtros			
	FDAA			DF
				FAP
	220			180
Leito filtrante	Dmin –Dmax (mm) [altura (m)]			
Pedregulho	-		1,41-25,4 [1,20]	
Areia	0,42 - 1,24 [1,20]		-	0,42 - 1,20 [1,20]
Antracito	0,71 - 2,83 [0,45]		-	-

G: GRADIENTE DE VELOCIDADE; TDH: TEMPO DE DETENÇÃO HIDRÁULICA; TAS: TAXA DE APLICAÇÃO SUPERFICIAL; TF: TAXA DE FILTRAÇÃO; FDAA: FILTRAÇÃO DESCENDENTE, AREIA E ANTRACITO (CICLO COMPLETO E FILTRAÇÃO DIRETA); DF: DUPLA FILTRAÇÃO; FAP: FILTRAÇÃO ASCENDENTE PEDREGULHO; FDA: FILTRAÇÃO DESCENDENTE, AREIA.

FONTE: CERQUEIRA (2008); SILVA (2008 - ADAPTADO).

4.5.2.2. Síntese dos resultados

Ensaio de inoculação de oocistos de *Cryptosporidium* na ETA piloto e verificação do desempenho da decantação

Na Tabela 4.9 são apresentados os valores médios de log de remoção de oocistos de *Cryptosporidium* e dos indicadores (turbidez e microesferas) nos ensaios com coagulação com sulfato de alumínio e cloreto férrico, realizados com os dois tipos de decantadores.

A remoção média de oocistos de *Cryptosporidium* variou entre 1,76 a 2,48 log, a de microesferas entre 0,80 a 1,74 log e a de turbidez entre 0,45 a 1,53 log. Portanto, como tendência geral, observa-se que a remoção de oocistos foi sempre maior que as de microesferas e de turbidez. Entre os dois indicadores, os resultados oscilaram em função da turbidez da água bruta: com turbidez igual a 10 uT, a remoção de microesferas superou a de turbidez, mas com turbidez igual a 100 uT, a remoção desses dois indicadores foi mais próxima ou a de turbidez foi superior a de microesferas. Em termos gerais, pode-se dizer que o requisito da remoção de um parâmetro indicador ser inferior à do patógeno foi cumprido, muito embora não se tenha estabelecido relação numérica entre a remoção dos indicadores e a de oocistos.

O estudo incluiu testes estatísticos para aferir a significância de diferenças de desempenho em função do coagulante utilizado, do tipo de decantador e da turbidez da água bruta, além da avaliação comparativa entre a remoção de oocistos, microesferas e turbidez. A seguir, para efeito de síntese, são destacados alguns desses resultados: (i) no tratamento das duas águas (10 uT e 100 uT) com sulfato de alumínio, a remoção de oocistos foi mais elevada e estatisticamente significativa no decantador convencional; com o emprego de cloreto férrico, a remoção foi similar nos dois tipos de decantadores, independentemente da turbidez da água bruta; (ii) salvo raras exceções, a remoção de oocistos foi não somente mais elevada que a de microesferas como também mais estável; (iii) possíveis efeitos da turbidez da água na remoção de oocistos não se mostraram evidentes.

Tabela 4.9 > Média de log - remoção de oocistos de *Cryptosporidium*, microesferas e turbidez na decantação. ETA Piloto Copasa/UFMG

PARÂMETRO	10 uT				100 uT			
	DBT		DAT		DBT		DAT	
	SA	CF	SA	CF	SA	CF	SA	CF
Turbidez	0,46	1,02	0,42	1,13	1,53	1,41	1,53	1,45
Microesferas	0,71	1,74	0,80	1,69	0,82	1,66	0,99	1,66
Oocistos	2,26	2,19	1,80	2,22	2,03	2,43	1,76	2,48

DBT: DECANTADOR DE BAIXA TAXA COM ESCOAMENTO VERTICAL; DAT: DECANTADOR DE ALTA TAXA; SA: SULFATO DE ALUMÍNIO, CF: CLORETO FÉRRICO.

FONTE: SILVA (2008 - ADAPTADO).

Ensaio de inoculação de oocistos de *Cryptosporidium* na ETA piloto e verificação do desempenho das técnicas de filtração

Na Tabela 4.10 são apresentados os valores médios de log-remoção de oocistos e de indicadores, nos dois ensaios realizados com cada técnica de tratamento testada; na Tabela 4.11, as médias e variações dos valores de turbidez.

A remoção média de oocistos de *Cryptosporidium* variou entre 2,63 a 2,76 log, a de microesferas entre 1,45 a 2,58 log, a de turbidez entre 1,33 a 3,10 log e a de *Bacillus subtilis* entre 0,09 a 0,47 log. Portanto, assim como observado para a decantação, com apenas uma exceção (turbidez, DF100 uT), pode-se dizer que o requisito da remoção de indicadores ser inferior à do patógeno foi cumprido para os três parâmetros avaliados. Destaca-se, porém, que em todas as técnicas de filtração a remoção de oocistos foi bem mais próxima à de microesferas e de turbidez do que à de *Bacillus subtilis*. A remoção (log) de oocistos de *Cryptosporidium* foi estatisticamente equivalente (teste de Kruskal-Wallis, $p < 0,05$) à de microesferas na DF10, DF100 e CC e à de turbidez somente no CC; por sua vez, as remoções de turbidez e microesferas foram equivalentes na FDD, DF10 e CC (Figura 4.7).

Tabela 4.10 > Média de log - remoção de oocistos de *Cryptosporidium*, microesferas, turbidez e esporos de *Bacillus subtilis* na filtração. ETA Piloto Copasa/UFMG

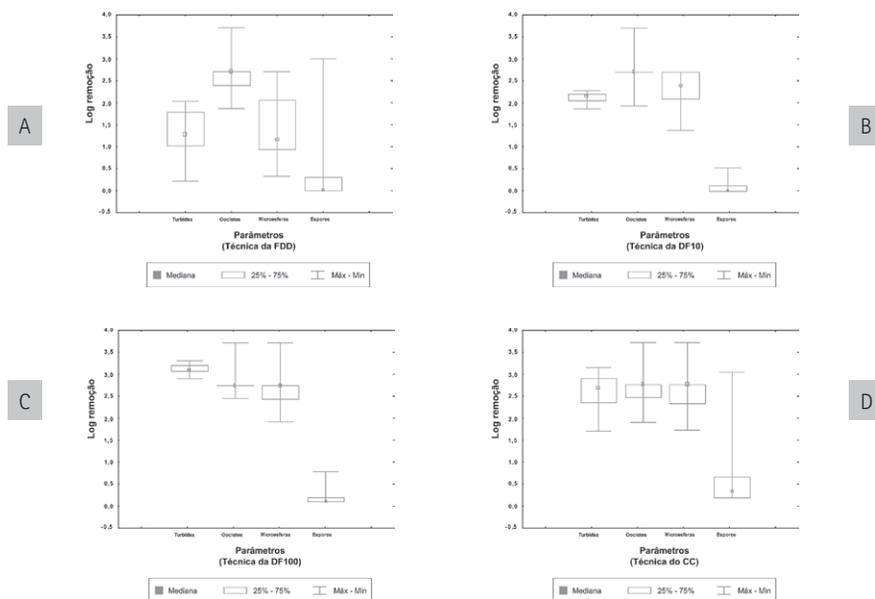
PARÂMETRO	TC	DF100	DF10	FDD
Turbidez	2,54	3,10	2,13	1,33
Microesferas	2,49	2,58	2,32	1,45
Esporos de <i>Bacillus subtilis</i>	0,47	0,09	0,11	0,28
Oocistos de <i>Cryptosporidium</i>	2,63	2,76	2,66	2,64

TC: TRATAMENTO CONVENCIONAL; DF10: DUPLA FILTRAÇÃO COM TURBIDEZ DA ÁGUA BRUTA = 10 UT; DF100: DUPLA FILTRAÇÃO COM TURBIDEZ DA ÁGUA BRUTA = 100 UT; FDD: FILTRAÇÃO DIRETA DESCENDENTE.

Tabela 4.11 > Valores descritivos de turbidez dos efluentes filtrados. ETA Piloto Copasa/UFMG. ensaios 1 e 2

PARÂMETRO	TC		DF100		DF10		FDD	
	1	2	1	2	1	2	1	2
Média	0,78	0,16	0,08	0,09	0,07	0,08	0,87	1,03
Desvio padrão	0,69	0,07	0,02	0,01	0,02	0,03	1,71	1,26
Coef variação	0,89	0,45	0,32	0,09	0,21	0,35	1,96	1,22

TC: TRATAMENTO CONVENCIONAL; DF10: DUPLA FILTRAÇÃO COM TURBIDEZ DA ÁGUA BRUTA = 10 UT; DF100: DUPLA FILTRAÇÃO COM TURBIDEZ DA ÁGUA BRUTA = 100 UT; FDD: FILTRAÇÃO DIRETA DESCENDENTE.



FONTE: CERQUEIRA (2008 - ADAPTADO).

Figura 4.7

Comparação da remoção (log) de turbidez, oocistos de *Cryptosporidium*, microesferas fluorescentes e esporos de *Bacillus subtilis* nas diferentes técnicas de filtração, ETA Piloto Copasa/UFGM: (a) filtração direta descendente; (b) dupla filtração, turbidez inicial de 10 uT; (c) dupla filtração, turbidez inicial de 100 uT; (d) tratamento convencional

Da Tabela 4.10, percebe-se também que a FDD proporcionou remoção de turbidez e microesferas inferior às dos demais tratamentos, sendo isso confirmado estatisticamente (teste de Mann Whitney, $p < 0,05$). Entretanto, a remoção de oocistos de *Cryptosporidium* foi bem similar em todas as técnicas de tratamento testadas, sendo isso também confirmado estatisticamente (teste de Mann Whitney, $p > 0,05$) por meio das seguintes comparações: (i) DF10 x FDD ($p = 0,633$); (ii) tratamento convencional x DF100 ($p = 0,076$); (iii) DF10 x DF100 ($p = 0,190$). Ou seja, todas as técnicas de tratamento proporcionaram nível de proteção similar.

Em resumo, embora em várias das situações analisadas as remoções de oocistos, turbidez e microesferas tenham se mostrado equivalentes em termos numéricos absolutos, não foi possível estabelecer relação numérica entre a remoção de oocistos e a de indicadores - testes não-paramétricos (correlação de Spearman) revelaram, na maioria dos casos, correlações positivas entre as remoções de oocistos e de turbidez e microesferas, porém fracas (baixos valores de coeficientes de correlação). Não obs-

tante, devem ser destacadas duas observações gerais importantes: todas as técnicas de tratamento analisadas, sob condição de coagulação otimizada, produziram consistente ou muito frequentemente valores de turbidez do efluente filtrado inferiores a 0,5 uT, ou mesmo a 0,3 uT (com a exceção já mencionada da FDD) e elevadas remoções de oocistos ($\approx 2,5 \log$).

4.5.3. Universidade de Brasília (UnB)

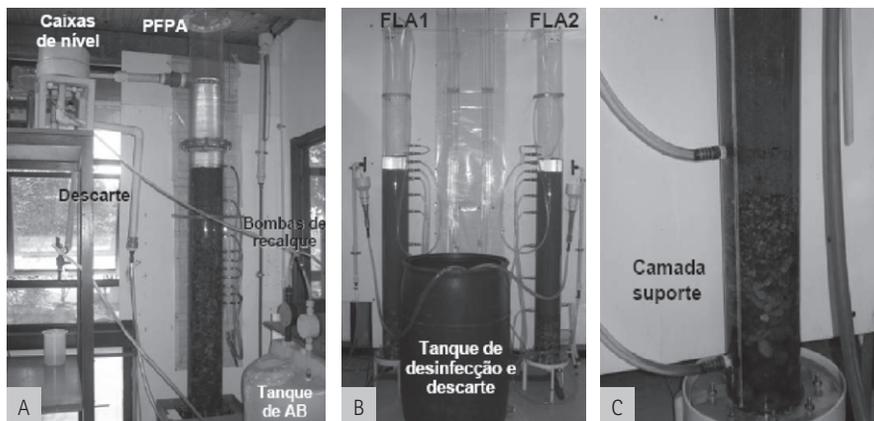
4.5.3.1. Delineamento experimental

Foram realizados dez ensaios de inoculação de oocistos de *Cryptosporidium* em instalação piloto (EP UnB) divididos em duas fases: (i) sete ensaios com os filtros lentos operando com taxa de filtração de $3 \text{ m}^3/\text{m}^2.\text{d}$; (ii) três ensaios com taxa de filtração de $6 \text{ m}^3/\text{m}^2.\text{d}$. Em cada ensaio (carreira de filtração – já que o filtro era limpo por meio de remoção de 1-2 cm de areia) foram avaliados dois tipos de sequência de tratamento: (i) apenas filtração lenta (FLA1); (ii) pré-filtração em pedregulho com escoamento ascendente seguido de filtração lenta (PFFA+FLA2). O PFFA foi operado com taxa de filtração de $10 \text{ m}^3/\text{m}^2.\text{d}$. Nas duas fases, os filtros foram operados com diferentes graus de amadurecimento. A água afluyente às duas sequências de tratamentos era proveniente do mesmo tanque de armazenagem de água bruta, permitindo que os tratamentos (FLA1 e PFFA+ FLA2) corresse em paralelo. O pré-filtro de pedregulho e os dois filtros lentos foram confeccionados em acrílico, de acordo com as características especificadas na Tabela 4.12. A Figura 4.8 mostra alguns detalhes da instalação piloto.

Tabela 4.12 > Características do pré-filtro de pedregulho e dos filtros lentos, Instalação Piloto UnB

FILTROS LENTOS		PRÉ-FILTRO DE PEDREGULHO	
Parâmetro	Valor	Parâmetro	Valor
Diâmetro interno	0,15 m	Diâmetro interno	0,20 m
Diâmetro efetivo (d_{10})	0,27 mm	Granulometria da camada suporte (fundo)	19 – 31 mm
Coefficiente de uniformidade	1,9	Granulometria da primeira subcamada	12,7 – 19 mm
Altura meio filtrante	0,85 m	Granulometria da segunda subcamada	6,4 – 12,7 mm
Granulometria do pedregulho – camada suporte	1,4 – 3,1 mm	Granulometria da terceira subcamada	3,2 – 6,4 mm
Espessura camada suporte	0,35 m	Granulometria da quarta subcamada	1,68 – 3,2 mm
		Espessura total das camadas	1,30 m

FONTE: TAIRA (2008 – ADAPTADO).



FONTE: TAIRA (2008 - ADAPTADO).

Figura 4.8

Unidades da instalação piloto UnB: (a) dispositivos de alimentação de água bruta e pré-filtro de pedregulho; (b) filtros lentos e tanque de descarte de água filtrada; (c) camada suporte dos filtros lentos

A água utilizada para realização dos ensaios era proveniente do Córrego do Torto. Diariamente, cerca de 400 L eram coletados em tambores plásticos e transportados ao laboratório para alimentar os filtros. Nesses tambores era preparada a água de estudo por meio da adição de oocistos de *Cryptosporidium*, obtendo-se concentrações de ordens de grandeza de 10^1 - 10^3 oocistos/L. A água de estudo que alimentava a EP UnB continha ainda populações naturais de coliformes totais ($1,2 \times 10^3$ – $4,8 \times 10^5$ NMP por 100 mL) e, na segunda fase, esporos de *Clostridium perfringens* (10^2 - 10^3 NMP por 100 mL).

Após distintos períodos de amadurecimento dos filtros lentos, eram simulados picos de contaminação de oocistos de *Cryptosporidium* com duração 24 horas (ou excepcionalmente, 12 horas). Decorridos os tempos de detenção da água nas diferentes unidades de filtração, eram iniciadas as coletas das amostras dos respectivos efluentes. As amostras eram coletadas por tempo equivalente à duração do pico, constituindo assim amostras compostas, analisadas para turbidez e os organismos mencionados anteriormente. Além disso, em alguns ensaios, precedeu-se à caracterização da camada biológica dos FLAs e do biofilme do PFPA.

4.5.3.2. Síntese dos resultados

A Tabela 4.13 apresenta os valores descritivos das concentrações de oocistos e de indicadores encontrados nos efluentes de cada técnica de tratamento testada, além das respectivas remoções nas duas fases experimentais.

Tabela 4.13 > Valores descritivos e remoção de turbidez, oocistos de *Cryptosporidium*, coliformes totais e *Clostridium perfringens* nas unidades de tratamento nas duas fases experimentais (taxa de filtração de 3 e 6 m³/m².d)

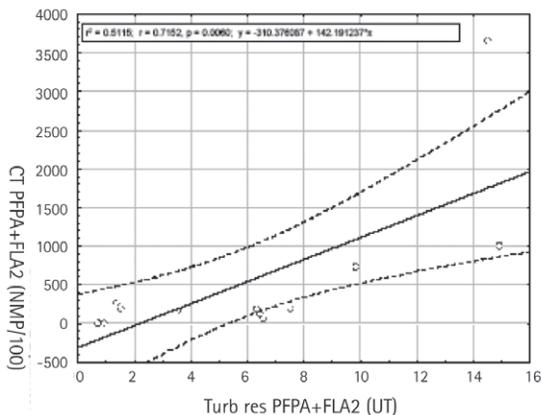
UNIDADE	PARÂMETRO	N	MÉDIA	MEDIANA	MÍNIMO	MÁXIMO	DESVIO PADRÃO
PFFA	Turbidez	15	12	9,9	1,13	47	13
	Crypto	12	11,3	7,27	0,88	61,6	16,55
	CT	13	2,9 x 10 ³	1,0 x 10 ³	76	1,2 x 10 ⁴	4,2 x 10 ³
	R _{Crypto}	13	1,55	1,74	0,29	2,37	0,63
	R _{CT}	14	0,84	0,76	0	1,69	0,56
	R _{Tur}	15	0,51	0,53	0,29	1,10	0,21
	R _{Clos}	4	0,47	0,51	-0,13	1	0,51
PFFA + FLA2	Turbidez	14	6,3	6,4	0,70	15	5,3
	Crypto	11	0,1	0,09	0,04	0,28	0,07
	CT	13	5,1 x 10 ²	1,9 x 10 ²	1	3,7 x 10 ³	9,9 x 10 ²
	R _{Crypto}	12	3,66	3,7	2,84	4,28	0,49
	R _{CT}	13	1,87	1,55	0,82	3,72	0,85
	R _{Tur}	14	0,54	0,55	0,28	0,79	0,15
	R _{Clos}	4	1,55	1,51	1,32	1,84	0,23
FLA1	Turbidez	14	7,3	6,8	0,64	19	6,4
	Crypto	12	0,22	0,13	0,03	1,18	0,32
	CT	13	1,8 x 10 ³	3,5 x 10 ²	2	7,2 x 10 ³	2,7 x 10 ³
	R _{Crypto}	12	3,39	3,29	2,43	4,28	0,61
	R _{CT}	12	1,51	1,30	0,50	3,42	0,94
	R _{Tur}	14	0,51	0,53	0,24	0,92	0,18
	R _{Clos}	4	1,22	1,23	1	1,42	0,17

PORIDIUM POR LITRO; CT: COLIFORMES TOTAIS (NMP/100ML); CLOS: CLOSTRIDIUM PERFRINGENS R: REMOÇÃO (LOG). INSTALAÇÃO PILOTO UNB. PFFA: PRÉ-FILTRAÇÃO DE PEDREGULHO DE FLUXO ASCENDENTE; FLA: FILTRO LENTO DE AREIA; TURBIDEZ (UT); CRYPTO: OOCISTOS DE CRYPTOS. FONTE: TAIRA (2008 - ADAPTADO).

Os valores médios e medianos de remoção de oocistos ($\approx 3,7$ log) e coliformes totais (CT) (1,6-1,8 log) no PFFA+FLA2 foram um pouco superiores aos do FLA1 ($\approx 3,3$ log e 1,3-1,5 log, respectivamente para oocistos e CT), o que sugere contribuição positiva do PFFA na eficiência do tratamento como um todo, sob várias condições de operação e qualidade da água bruta. O PFFA apresentou remoções de oocistos entre 0,29 e 2,37 log e de CT de 0,76 log (mediana). A associação PFFA+FLA2 parece ter exercido também alguma influência positiva na remoção de *C. perfringens*, em torno de 0,3 log adicionais de remoção média em comparação à obtida no FLA1 ($\approx 1,2$ log). Entretanto, a remoção de turbidez foi bastante similar no PFFA, no FLA1 e no conjunto PFFA+FLA2, além de inferior à dos demais parâmetros ($\approx 0,5$ log).

De modo geral, com o aumento da taxa de filtração de 3 para 6 m³/m².d, observou-se tendência de diminuição da remoção de coliformes e de oocistos de *Cryptosporidium*, porém a eficiência de remoção de turbidez manteve-se similar. Contudo, devido aos poucos dados relativos à segunda etapa experimental (6 m³/m².d), tais observações não puderam ser comprovadas estatisticamente.

Quando foram considerados todos os experimentos, independentemente da taxa de filtração dos filtros lentos, do período de amadurecimento, da concentração inicial de oocistos de *Cryptosporidium* e da turbidez da água bruta, testes estatísticos não paramétricos para aferir associações entre a remoção dos parâmetros analisados (teste de correlação de Spearman) revelaram os seguinte resultados: (i) correlação positiva e significativa entre as concentrações efluentes ($r = 0,5879$, $p = 0,074$) e remoções de oocistos e de CT ($r = 0,5525$, $p = 0,063$) no PFFA e no FLA1 (concentrações efluentes: $r = 0,6924$, $p = 0,018$; remoções: $r = 0,7363$, $p = 0,0097$); correlação positiva e significativa entre as remoções de oocistos e de CT no conjunto PFFA+FLA2 ($r = 0,6181$, $p = 0,043$); (ii) em nenhuma das unidades de tratamento foi encontrada correlação forte ou estatisticamente significativa entre as remoções ou concentrações efluentes de turbidez e de oocistos de *Cryptosporidium*; (iii) entretanto, nos três arranjos/unidades de tratamento foram verificadas fortes correlações entre as concentrações de turbidez e de CT (PFFA: $r = 0,8461$, $p = 0,0003$; PFFA+FLA2: $r = 0,78022$, $p = 0,0016$; FLA1: $r = 0,8170$, $p = 0,0007$), mas não entre as remoções destes parâmetros (Figura 4.9); (iv) a remoção de *Clostridium perfringens* não revelou correlação com as de nenhum dos demais parâmetros.



FONTE: TAIRA (2008 - ADAPTADO).

Figura 4. 9

Associação entre as concentrações de coliformes totais e de turbidez no conjunto PFFA+FLA2, nas duas fases experimentais (taxa de filtração de 3 e 6 m³/m².d) na Instalação Piloto UnB

Apesar dos dados não seguirem distribuição normal, foi realizada tentativa de associar, numericamente, pelo método dos mínimos quadrados, as remoções de oocistos e coliformes totais nos efluentes das sequências de tratamento, sendo isso, de certa maneira, verificado no FLA1 e no PFFPA+FLA2 (Figura 4.10).

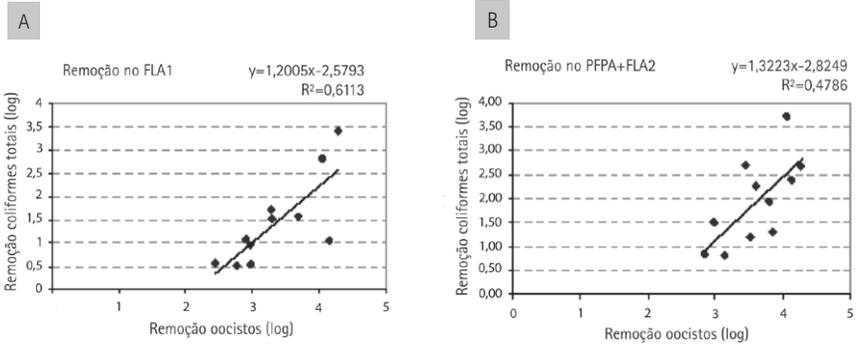
Nos experimentos da primeira fase ($3 \text{ m}^3/\text{m}^2.\text{d}$, $T_i = 2,2\text{--}82 \text{ uT}$), os valores mínimos de turbidez no efluente dos filtros lentos foram de $0,64 \text{ uT}$ (FLA1) e $0,70 \text{ uT}$ (PFFPA+FLA2); e os médios, $7,6 \pm 6,3\text{uT}$ (FLA1) e $6,5 \pm 5,2 \text{ uT}$ (PFFPA+FLA2). Foram observadas correlações fortes e estatisticamente significativas (a 99% de confiança - correlação de Spearman) entre a turbidez da água bruta e a turbidez dos efluentes do PFFPA ($r = 0,8462$, $p = 0,0001$), do FLA2 ($r = 0,8626$, $p = 0,0001$) e do FLA1 ($r = 0,9011$, $p < 0,0001$).

Ainda em relação à primeira fase experimental, em geral, não foram observadas correlações fortes (teste do coeficiente PHI) entre a ocorrência de oocistos e os valores de turbidez tomados como referência nos efluentes filtrados (1 uT e 2 uT , correspondentes ao estabelecido nas normas dos EUA e do Brasil) (Tabela 4.25). No que diz respeito à significância estatística dos resultados, nos efluentes do FLA1 com turbidez $\leq 1 \text{ uT}$ não foram detectados oocistos de *Cryptosporidium* com 90% de segurança ($p = 0,0704$), não sendo, entretanto, observada associação com o limite de 2 uT . No caso do efluente do PFFPA+FLA2, não foi verificada correlação estatisticamente significativa entre turbidez e ocorrência de oocistos; porém, com o limite de 2 uT , a confiabilidade na correlação ($p = 0,5839$) foi menor do que com 1 uT ($p = 0,3711$) (Tabela 4.14).

Tabela 4.14 > Correlação entre valores de turbidez da água filtrada e ocorrência de protozoários, ensaios de inoculação na Instalação Piloto da UnB

VARIÁVEIS TESTADAS	FLA1		PFFPA + FLA2	
	r_{ϕ}	p	r_{ϕ}	p
Ocorrência de oocistos x turbidez $> 2 \text{ uT}$ e $\leq 2 \text{ uT}$	0,1333	0,1880	0,0250	0,5839
Ocorrência de oocistos x turbidez $> 1 \text{ uT}$ e $\leq 1 \text{ uT}$	0,2727	0,0704	0,0667	0,3711

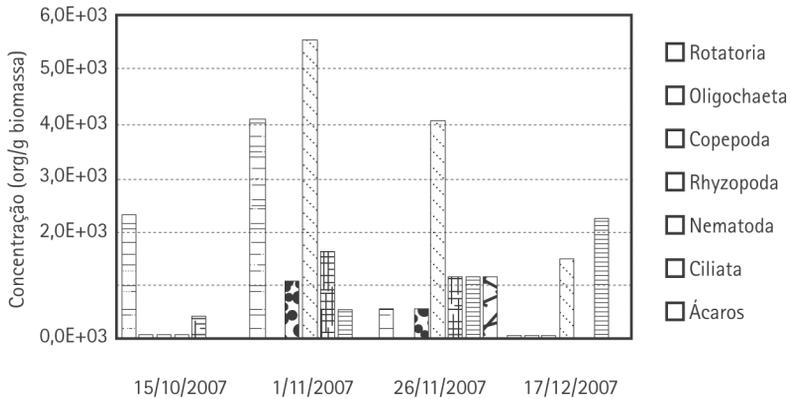
Quando os filtros lentos de areia (FLAs) foram submetidos a período de amadurecimento, a remoção de oocistos de *Cryptosporidium* foi mais elevada: $2,97$ a $3,68 \text{ log}$ (FLA1) e $1,67$ a $1,90 \text{ log}$ (FLA2) sem amadurecimento e $3,28$ a $4,28 \text{ log}$ (FLA1) e $1,53$ a $2,54 \text{ log}$ (FLA2) com amadurecimento. O PFFPA foi submetido a período de amadurecimento durante toda primeira fase e apresentou eficiência de remoção de oocistos entre $1,17$ a $2,37 \text{ log}$. Além disso, observou-se que quando os FLAs foram submetidos a período de amadurecimento, a remoção de oocistos nas sequências de tratamento com e sem PFFPA foram similares. Porém, com os filtros lentos não amadurecidos, o PFFPA desempenhou papel importante na remoção de oocistos, fazendo com que a remoção do conjunto PFFPA+FLA2 se mantivesse na mesma faixa de valores ($3,80$ a $4,27$



FONTE: TAIRA (2008).

Figura 4.10

Associação (teste de regressão) entre valores de log - remoção de coliformes totais e de oocistos de *Cryptosporidium* nas duas fases experimentais (taxa de filtração de 3 e 6 m³/m².d). (a) FLA1; (b) PFPA+FLA2 na Instalação Piloto UnB



FONTE: TAIRA (2008).

Figura 4.11

Principais classes de protozoários e metazoários encontrados em amostras de camadas biológicas do FLA1, Instalação Piloto da UnB

log) de quando os filtros lentos já apresentavam algum grau de amadurecimento. A remoção de CT no FLA1 também tendeu a ser menor nos experimentos sem amadurecimento. Entretanto, essa tendência não foi verificada no conjunto PFFPA+FLA2, pois as remoções de CT se mantiveram similares, independentemente do FLA2 ter sido ou não submetido a período de amadurecimento.

Em resumo, os resultados não permitiram o estabelecimento de relação nítida entre as remoções de turbidez e de oocistos de *Cryptosporidium*. Por outro lado, foram reunidos indícios de que efluentes com valores mais baixos de turbidez (<1 uT) tendem a apresentar presença de oocistos com menor frequência. Além disso, a remoção de oocistos mostrou-se associada à de CT, a qual, por sua vez, pode ser associada à de turbidez. Sugere-se, pois, que as remoções de CT e de oocistos tenham-se dado por mecanismos similares, incluindo provavelmente mecanismos biológicos. Essa hipótese vê-se reforçada pela detecção na camada biológica dos filtros (PFFPA e FLA) de organismos reconhecidamente ou potencialmente predadores de oocistos de *Cryptosporidium*, conforme ilustrado na Figura 4.11.

4.6. Considerações finais

Os projetos descritos neste capítulo tinham dentre seus objetivos somar informações à literatura nacional e internacional sobre o potencial de remoção de oocistos de *Cryptosporidium* por meio de diversas técnicas de tratamento, segundo a prática brasileira.

Nos ensaios da UFV em escala piloto (decantador de baixa taxa com escoamento vertical – TAS $\approx 20 \text{ m}^3/\text{m}^2.\text{d}$), a remoção média de oocistos na decantação variou de 0,25-0,89 log, sendo o valor mais baixo relativo aos períodos iniciais de cada carreira de tratamento. Nas pesquisas da UFMG/Copasa, também em instalação piloto, a remoção média variou, em valores aproximados, de 1,8-2,5 log no decantador de alta taxa (TAS = $80 \text{ m}^3/\text{m}^2.\text{d}$) e de 2-2,5 log no decantador de baixa taxa com escoamento vertical (TAS = $20 \text{ m}^3/\text{m}^2.\text{d}$). Assumindo que os valores mais baixos dos resultados obtidos na UFV podem estar associados à retomada de operação da ETA piloto após períodos prolongados de inatividade, considera-se que o conjunto de resultados obtidos nos dois estudos confirma, com certa folga, os créditos atribuídos pela EPA de 0,5 log de remoção de oocistos na decantação e até mesmo o potencial de remoção mais elevada registrado em vários trabalhos na literatura internacional (1-2 log) para esse tipo de unidade. Destaca-se ainda, como importante contribuição, o desempenho alcançado pelo decantador de alta taxa, similar ao da decantação convencional.

Nos ensaios da UFV com tratamento convencional em escala piloto (Tf $\approx 220 \text{ m}^3/\text{m}^2.\text{d}$), a remoção média de oocistos variou entre 0,91-1,87 log (média de 1,38 log). Nos ensaios

realizados na instalação piloto da UFMG/Copasa, a remoção média foi de aproximadamente 2,6-2,7 log para as diversas técnicas de filtração testadas (tratamento convencional, filtração direta e dupla filtração, $T_f = 180-220 \text{ m}^3/\text{m}^2.\text{d}$). Assumindo que os resultados da UFV podem embutir subestimativas (ver discussão ao final do item 4.5.1.2), considera-se que o conjunto dos resultados não necessariamente contradiz o registrado na literatura e assumido na norma dos EUA para o tratamento convencional (3 log de remoção), embora, rigorosamente, tenham ficado aquém desse valor. Os resultados da UFMG/Copasa corroboram, entretanto, a remoção esperada para a filtração direta de 2,5 log de remoção e adicionam informações, ainda pouco discutidas na literatura, sobre alcance similar apresentado pela dupla filtração (filtração em pedregulho e areia).

Há que se ressaltar a ampla variação dos resultados encontrados entre os experimentos conduzidos na UFV e na UFMG, muito provavelmente por conta de condições operacionais e analítico-laboratoriais distintas. No entanto, há que se notar que isso também foi verificado entre os próprios experimentos da UFMG: 1,80 a 2,5 log de remoção de oocistos na decantação e 2,6 log no tratamento convencional (decantação + filtração), sendo que ambos foram conduzidos na mesma instalação piloto e com o emprego da mesma técnica analítica de laboratório.

Finalmente, o trabalho da UnB indicou claramente o potencial da filtração lenta na remoção de oocistos de *Cryptosporidium* (≈ 3 log), confirmando o assumido pela USEPA para essa técnica de tratamento. O projeto da UnB contribuiu também com informações, até então pouco disponíveis na literatura, sobre o potencial de remoção de oocistos na pré-filtração em pedregulho: $\approx 1,6$ log no pré-filtro e $\approx 3,7$ log no conjunto pré-filtro + filtro lento de areia (valores médios).

Outro dos objetivos centrais dos projetos era contribuir com a discussão sobre o emprego de indicadores da remoção de oocistos de *Cryptosporidium* (em particular a turbidez) por meio dos processos de tratamento de água estudados. Embora nenhum dos trabalhos tenha logrado estabelecer relações numéricas nítidas entre eficiências de remoção de oocistos de *Cryptosporidium* e de turbidez, tampouco entre valores numéricos de turbidez e a ocorrência oocistos na água filtrada, o conjunto dos resultados permitiu observações importantes: (i) nos dois projetos envolvendo filtração rápida (UFV e UFMG/Copasa), as remoções de oocistos de *Cryptosporidium* e de turbidez apresentaram valores absolutos próximos (log de remoção); (ii) estes dois projetos reuniram evidências de que a produção de água filtrada com baixa turbidez constitui medida preventiva, em ambos os casos valores inferiores a 0,5 uT ou mesmo 0,3 uT; (iii) outros indicadores testados revelaram-se menos adequados que a turbidez: contagem de partículas (UFV), esporos de *Bacillus subtilis* (UFMG/Copasa), em ambos os casos filtração rápida, e *Clostridium perfringens* (UnB), no caso da filtração lenta; (iv)

os estudos da UFMG/Copasa revelaram, entretanto, resultados promissores sobre o emprego de microesferas, restrito, porém ao papel de parâmetros substitutos em estudos e pesquisas e não propriamente de indicadores em monitoramento de rotina de estações de tratamento; (v) no projeto com filtração lenta (UnB), embora os coliformes totais tenham se mostrado indicadores mais adequados que a turbidez, à exemplo da filtração rápida, os resultados sugerem que a produção de água filtrada com baixa turbidez constitui sim medida preventiva, neste caso, com valores inferiores a 1 uT.

Em suma, há subsídios para inferir que valores de turbidez efluente de 1 uT e 2 uT, respectivamente para a filtração rápida e lenta, não constituem barreira de proteção efetiva no que diz respeito à remoção de oocistos de *Cryptosporidium*.

Referências bibliográficas

- ABOYTES, R. *et al.* Detection of infectious *Cryptosporidium* in filtered drinking water. *Journal of the American Water Works Association*, v. 96, n. 9, p. 88-98, 2004.
- BASTOS, R.K.X.; BEVILACQUA, P.D.; KELLER, R. Organismos patogênicos e efeitos sobre a saúde humana. In: GONLALVES, R.F. (org.). *Desinfecção de esgotos sanitários*. Rio de Janeiro: ABES, 2003, p. 27-88.
- BASTOS, R.K.X. *et al.* Revisão da Portaria nº 36 GM/90. Premissas e princípios norteadores. In: 21º CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL. 2001, João Pessoa. *Anais...* Rio de Janeiro: ABES, 2001 (CD-ROM).
- BAUDIN, I.; LAÏNÉ, J.M. Assessment and optimization of clarification process for *Cryptosporidium* removal. In: WATER QUALITY TECHNOLOGY CONFERENCE. 1998, San Diego. *Proceedings...* San Diego: AWWA, 1998.
- BELLAMY, W.D.; HENDRICKS, D.W.; LOGSDON, G.S. Slow sand filtration: influences of selected process variables. *Journal of the American Water Works Association*, v. 77, n. 12, p. 62-66, 1985.
- BELLAMY, W.D. *et al.* Removing *Giardia* cysts with slow sand filtration. *Journal of the American Water Works Association*, v. 77, n. 2, p. 52-60, 1985.
- BRASIL. Ministério da Saúde. Portaria n. 518, de 25 de março de 2004. Estabelece os procedimentos e responsabilidades relativas ao controle e vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade e dá outras providências. *Diário Oficial da União*, 26 mar. 2004, Seção 1, p. 266.
- BROWN, R.A.; CORNWELL, D.A. Using spore removal to monitor plant performance for *Cryptosporidium* removal. *Journal of the American Water Works Association*, v. 99, n. 3, p. 95-109, 2007.
- CERQUEIRA, D.A. *Remoção de oocistos de Cryptosporidium e indicadores no tratamento de água por ciclo completo, filtração direta descendente e dupla filtração, em escala piloto*. 2008. Tese (Doutorado em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos) - Programa de Pós-graduação em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos, Escola de Engenharia, Universidade Federal de Minas Gerais, 2008.

COFFEY, B.M. *et al.* The effect of optimizing coagulation on the removal of *Cryptosporidium parvum* and *Bacillus subtilis*. In: WATER QUALITY TECHNOLOGY CONFERENCE. 1999, Tampa, USA. *Proceedings...* Tampa: AWWA, 01 nov. 1999.

CONNELLY, S.J. *et al.* Impact of zooplankton grazing on the excystation, viability, and infectivity of protozoan pathogens *Cryptosporidium parvum* and *Giardia lamblia*. *Applied and Environmental Microbiology*, v. 73, n. 22, p. 7277-7282, 2007.

DAI, X.; BOLL, J. Settling velocity of *Cryptosporidium parvum* and *Giardia lamblia*. *Water Research*, v. 40, p. 1321-1325, 2006.

DAI, X.; HOZALSKI, R.M. Evaluation of microspheres as surrogates for *Cryptosporidium parvum* oocysts in filtration experiments. *Environmental Science and Technology*, v. 37, n. 5, p. 1037-1042, 1, 2003.

DeLOYDE, J.L. *et al.* Removal of *Cryptosporidium* oocysts and *Giardia* cysts by pilot scale multi-stage slow sand filtration. In: GIMBEL, E.; GRAHAM, N.J.D.; COLINS, M.R. (eds.) *Recent progress in slow sand and alternative biofiltration processes*. Londres: IWA Publishing, 2006. p.133-142.

DWI - DRINKING WATER INSPECTORATE. The Water Supply (Water Quality) Regulations 2000 (Amendment) Regulations 2007. *Statutory Instrument No. 2734*. 2007. Disponível em: <<http://www.dwi.gov.uk/regs/regulations.shtm>> Acesso em: 31 out. 2008.

_____. Water Supply (Water Quality) Regulations. *Statutory Instrument No. 3184*. Londres: HMSO, 2000. Disponível em: <<http://www.dwi.gov.uk/regs/regulations.shtm>> Acesso em: 31 out. 2008.

DUGAN N.R. *et al.* Controlling *Cryptosporidium* oocysts using conventional treatment. *Journal of the American Water Works Association*, v. 93, n. 12, p. 64-76, 2001.

DUGAN, N.R.; WILLIAMS, D.J. Removal of *Cryptosporidium* by in-line filtration: effects of coagulant type, filter loading rate and temperature. *Journal of Water Supply: Research Technology -Aqua*, n. 53, p. 1-15, 2004.

DULLEMONT, Y.J. *et al.* Removal of microorganisms by slow sand filtration. In: GIMBEL, E.; GRAHAM, N.J.D.; COLINS, M.R. (eds.) *Recent progress in slow sand and alternative biofiltration processes*. Londres: IWA Publishing, 2006. p. 12-20.

E MELKO, M.B.; HUCK, P.M.; COFFEY, B.M. A review of *Cryptosporidium* removal by granular media filtration. *Journal of the American Water Works Association*, v. 91, n. 12, p. 101-115, 2005.

E MELKO, M.B.; HUCK, P.M.; DOUGLAS, I.P. *Cryptosporidium* and microsphere removal during late in-cycle filtration. *Journal of the American Water Works Association*, v. 95, n. 5, p. 173-182, 2003.

E MELKO, M.B. *et al.* *Cryptosporidium* and microsphere removal during low turbidity end-of-run and early breakthrough filtration. In: WATER QUALITY TECHNOLOGY CONFERENCE. 2000. Salt Lake City, USA. *Proceedings...* Salt Lake City: AWWA, 2000.

FAGUNDES, A.P. *Remoção de oocistos de Cryptosporidium por filtração direta: influência de alguns fatores operacionais*. 2006. 148 f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Ambiental e Recursos Hídricos) - Faculdade de Tecnologia, Departamento de Engenharia Civil e Ambiental, Universidade de Brasília, 2006.

FERNANDES, N.M.G. *Influência do pH de coagulação e dosagem de sulfato de alumínio na remo-*

ção de oocistos de *Cryptosporidium* por filtração direta descendente. 2007. 144 f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Ambiental e Recursos Hídricos) - Faculdade de Tecnologia, Departamento de Engenharia Civil e Ambiental, Universidade de Brasília, 2007.

FOGEL, D. *et al.* Removing *Giardia* and *Cryptosporidium* by slow sand filtration. *Journal of the American Water Works Association*, v. 85, n. 11, p. 77-84, 1993.

FRANCO, R.M.B.; ROCHA-EBERHARDT, R.; CANTUSIO NETO, R. Occurrence of *Cryptosporidium* oocysts and *Giardia* cysts in raw water from the Atibaia river, Campinas, Brazil. *Revista do Instituto de Medicina Tropical de São Paulo*, v. 43, p. 109-111, 2001.

HAARHOFF, J.; CLEASBY, J.L. Biological and physical mechanisms in slow sand filtration. In: LOGSDON, G. (ed.) *Slow Sand Filtration*. Oregon: American Society of Civil Engineers, 1991. p. 19-68.

HAAS, C.N.; ROSE, J.B.; GERBA, C.P. *Quantitative microbial risk assessment*. Nova Iorque: John Wiley & Sons, 1999.

HAMILTON, P.D.; STANDEN, G.; PARSONS, S.A. Using particle monitors to minimise *Cryptosporidium* risk: a review. *Journal of Water Supply: Research and Technology – AQUA*, v. 51, n. 7, p. 351-364, 2002.

HASHIMOTO, A.; HIRATA, T.; KUNIKANE, S. Occurrence of *Cryptosporidium* oocysts and *Giardia* cysts in a conventional water purification plant. *Water Science and Technology*, v. 43, n. 12, p. 89-92, 2001.

HEALTH CANADA. Federal Provincial Territorial Committee on Drinking Water. *Guidelines for Canadian drinking water quality*. Summary table. Ottawa: Health Canada, 2008. Disponível em: <http://www.hc-sc.gc.ca/ewh-semt/alt_formats/hecs-sesc/pdf/pubs/water-eau/sum_guide-res_recom/summary-sommaire-eng.pdf> Acesso em: 25 jan. 2009

_____. Federal Provincial Territorial Committee on Drinking Water. *Guidelines for Canadian drinking water quality*. Part I – Approach to the derivation of drinking water guidelines. Ottawa: Health Canada, 1995.

HELLER, L. *et al.* Desempenho da filtração lenta em areia submetida a cargas de pico de oocistos de *Cryptosporidium* sp, bactérias e sólidos: uma avaliação em instalação piloto. *Engenharia Sanitária e Ambiental*, v. 11, n. 1, p. 27-38, 2006.

HUCK, P.M. *et al.* Effects of filter operation on *Cryptosporidium* removal. *Journal of the American Water Works Association*, v. 94, n. 6, p. 97-111, 2002.

KARANIS, P.; KOURENTI. C.; SMITH, H. Waterborne transmission of protozoan parasites: a worldwide review of outbreaks and lessons learnt. *Journal of Water and Health*, v. 5, n. 1, p. 1-38, 2007.

LeCHEVALLIER, M.W.; AU, K.-K. *Water treatment and pathogen control: process efficiency in achieving safe drinking water*. Genebra: IWA Publishing, 2004.

LeCHEVALLIER, M.W.; NORTON, W.D. Examining relationships between particle counts and *Giardia*, *Cryptosporidium*, and turbidity. *Journal of the American Water Works Association*, v. 84, n. 12, p. 54-60, 1992.

LeCHEVALLIER, M.W.; NORTON, W.D.; LEE, R.G. *Giardia* and *Cryptosporidium* spp. in filtered drinking water supplies. *Applied and Environmental Microbiology*, v. 57, n. 9, p. 2617-2621, 1991.

LETTERMAN, R.D. Further discussion of conscientious particle counting. *Journal of the American Water Works Association*, v. 93, n. 4, p. 182-183, 2001.

LI, S. et al. Reliability of surrogates for determining *Cryptosporidium* removal. *Journal of the American Water Works Association*, v. 89, n. 5, p. 90-99, 1997.

LOPES, G.J.R. *Avaliação da turbidez e do tamanho de partículas como parâmetros indicadores da remoção de oocistos de Cryptosporidium spp. nas etapas de clarificação no tratamento da água em ciclo completo*. 2008. 144 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil - Universidade Federal de Viçosa, 2008.

MARA, D.D. *Cryptosporidium* - a reasonable risk? *Water* 21, n. 4, p. 34, 2000.

MEDEMA, G.J. et al. Sedimentation of free and attached *Cryptosporidium* oocysts and *Giardia* cysts in water. *Applied and Environmental Microbiology*, v. 64, n. 11, p. 4460-4466, 1998.

NIEMINSKI, E.C. *Removal of Cryptosporidium and Giardia through conventional water treatment and direct filtration*. Project Summary. Cincinnati: USEPA, National Risk Management Research Laboratory, 1997 (EPA/600/SR-97/025). Disponível em: <<http://www.p2pays.org/ref/07/06392.pdf>> Acesso em: 23 nov. 2008.

NIEMINSKI, E.C.; ONGERTH, J.E. Removing *Giardia* and *Cryptosporidium* by conventional treatment and direct filtration. *Journal of the American Water Works Association*, v. 87, n. 9, p. 96-106, 1995.

O'MELIA, C.R. Particles, pretreatment, and performance in water filtration. *Journal of Environmental Engineering*, v. 111, n. 6, p. 874-887, 1985.

ONGERTH, J.E.; PERCORARO, J.P. Electrophoretic mobility *Cryptosporidium* oocysts and *Giardia* cysts. *Journal of Environmental Engineering*, v. 123, n. 3, p. 222-231, 1996.

_____. Removing *Cryptosporidium* using multimedia filters. *Journal of the American Water Works Association*, v. 87, n. 12, p. 83-89, 1995.

PATANIA, N. et al. *Optimization of filtration for cyst removal*. Denver: Awwarf, 1995.

PERALTA, C.C. *Remoção do indicador Clostridium perfringens e de oocistos de Cryptosporidium parvum por meio da filtração lenta - avaliação em escala piloto*. 2005. 84 f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Ambiental e Recursos Hídricos) - Faculdade de Tecnologia, Departamento de Engenharia Civil e Ambiental, Universidade de Brasília, 2005.

SADAR, M. *Turbidimeter Instrument comparison: low-level sample measurements*. Loveland: Hach Company, 1999. (Technical Information Series p/dp 4/99 1. ed. rev1 D90.5 Lit Nº 7063). Disponível em:<<http://www.hach.com/fmmimgach?/CODE%3AL7063548%7C1>> Acesso em: 23 set. 2008.

SCHULER, P.F.; GHOSH, M.M.; GOPALAN, P. Slow sand and diatomaceous earth filtration of cysts and other particulates. *Water Research*, v. 25, n. 8, p. 995-1005, 1991.

SHAW, K.; WALKER, S.; KOOPMAN, B. Improving filtration of *Cryptosporidium*. *Journal of the American Water Works Association*, v. 92, n. 11, p. 103-111, 2000.

SILVA, C.F. *Comparação da eficiência da decantação na remoção de oocistos e de indicadores físicos de cryptosporidium parvum em águas de abastecimento - estudo em escala piloto*. Dissertação (Mestrado em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos) - Programa de Pós-gra-

duação em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos, Escola de Engenharia, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2008.

STATES, S. *et al.* Enhanced coagulation and removal of *Cryptosporidium*. *Journal of the American Water Works Association*, v. 94, n. 11, p. 67-77, 2002.

STOTT, R. *et al.* Predation of *Cryptosporidium* oocysts by protozoa and rotifers: implications for water quality and public health. *Water Science and Technology*, v. 47, p. 77-88, 2003.

TAIRA, R. *Remoção de oocistos de Cryptosporidium na filtração lenta, precedida ou não de filtração ascendente em pedregulho*. 2008. 171 f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Ambiental e Recursos Hídricos) – Faculdade de Tecnologia, Departamento de Engenharia Civil e Ambiental, Universidade de Brasília, 2008.

USEPA - UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. National Primary Drinking Water. Regulations: long term 2 enhanced surface water treatment rule; final rule. *Federal Register* – Part II – 40CFR, Parts 9, 141 and 142. 05 jan. 2006.

_____. Office of Water. *Method 1623: Cryptosporidium and Giardia in water by filtration/IMS/FA*. 2005. 76 p (EPA 815-R-05-002) Disponível em: <<http://www.epa.gov/microbes/>>. Acesso em: 20 out. 2008

_____. National Primary Drinking Water Regulations: Long Term 1 Enhanced Surface Water Treatment Rule; Final Rule. *Federal Register*. 67 FR 1812. (EPA 815-Z-02-001). 14 jan. 2002.

_____. *Guidance manual for compliance with the interim enhanced surface water treatment rule*. Turbidity provisions. Washington-DC: USEPA, 1999 (EPA 815-R 99-010).

_____. National Primary Drinking Water Regulations: interim enhanced surface water treatment; final rule. Part V (40 CFR, Parts 9, 141, and 142). Washington, DC. *Federal Register, Rules and Regulations*. v. 613, n. 241. 16 dez. 1998, p. 69479-69521.

_____. *Guidance manual for compliance with the filtration and disinfection requirements for public water systems: using surface water sources*. Washington, DC: USEPA, 1991. Disponível em: < <http://www.epa.gov/safewater/mbdp/guidsws.pdf> > Acesso em: 25 nov. 2008

_____. National Primary Drinking Water Regulations. Filtration, disinfection, turbidity, *Giardia lamblia*, viruses, *Legionella*, and heterotrophic bacteria; final rule. Part III. *Federal Register* (54 FR 27486), 1989.

VESEY, G. *et al.* A new method for the concentration of *Cryptosporidium* oocysts from water. *Journal of Applied Bacteriology*, v. 75, p. 82-86, 1993.

VIEIRA, M.B.C.M. *Avaliação da eficiência da filtração lenta na remoção de oocistos de Cryptosporidium sp. e cistos de Giardia spp.* 2002. 224 f. Tese (Doutorado em Ciência Animal) – Escola de Veterinária, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2002.

WHO - WORLD HEALTH ORGANIZATION. *Guidelines for drinking water quality [electronic resource]: incorporating first addendum*. v. 1, Recommendations. 3. ed. Genebra: WHO, 2006. 595p. Disponível em: <http://www.who.int/water_sanitation_health/dwq/gdwq0506.pdf> Acesso em: 19 ago. 2008.

XAGAROKAI, I. *et al.* Removal of emerging waterborne pathogens and pathogens indicators. *Journal of the American Water Works Association*, v. 96, n. 5, p. 102-113, 2004.

Notas

1 Tratamento convencional e tratamento de ciclo completo são termos utilizados na literatura com o mesmo significado. Ao longo deste capítulo optou-se pelo primeiro, esclarecendo, entretanto, que aqui seu emprego refere-se aos processos de clarificação (decantação e filtração) que integram o ciclo completo.

2 USEPA (2006) apresenta valores tabelados de Ct (dose x tempo de contato) para dióxido de cloro e ozônio, e de dose no caso da radiação UV (mJ/cm^2), para eficiências variadas de inativação de oocistos de *Cryptosporidium* (log inativação).

3 Da sigla inglesa DALYs – Disability Adjusted Life Years, ou anos de vida perdidos ajustados por incapacidade, o que corresponde, aproximadamente, a nível de risco de 10^{-3} - 10^{-4} (ver capítulo 9).

5 Tratamento de Água e Remoção de Cianobactérias e Cianotoxinas

*Cristina Celia Silveira Brandão, Renata Iza Mondardo,
Rafael Kopschitz Xavier Bastos, Edson Pereira Tangerino*

Os problemas operacionais que ocorrem em estações de tratamento que aduzem águas de mananciais com presença de microalgas e cianobactérias (dificuldade de coagulação e floculação, baixa eficiência do processo de sedimentação, colmatação dos filtros e aumento da demanda de produtos para a desinfecção, entre outros) são relatados por técnicos e pesquisadores da área de saneamento há mais de quatro décadas. Porém, foi a partir da década de 1980 que cresceu a preocupação com os aspectos de saúde pública associados à presença desses organismos fitoplanctônicos na água afluyente às estações de tratamento de águas (ETAs). Essa preocupação é atribuída a dois fatores: o reconhecimento de que as microalgas e cianobactérias, e seus subprodutos extracelulares, são potenciais precursores de subprodutos indesejados da desinfecção, particularmente cloração; e o fato de alguns gêneros e espécies de cianobactérias terem a capacidade de produzir toxinas (cianotoxinas).

Como consequência, na década de 1980 se intensificaram as pesquisas em que diferentes processos, técnicas e sequências de tratamento eram avaliados quanto a capacidade de remover cianobactérias e cianotoxinas (KEIJOLA *et al.*, 1988; FALCONER *et al.*, 1989; HIMBERG *et al.*, 1989; entre outros). Parte significativa desses trabalhos se restringia a verificar a eficiência de remoção de células e toxinas, sem preocupação maior em relação aos fenômenos envolvidos na remoção. Com base nesses estudos, já em 1994, pesquisadores de diversas partes do mundo, reunidos em um seminário realizado na Austrália, reconheciam que as tecnologias baseadas na coagulação química alcançavam elevadas

remoções de células de cianobactérias, quando otimizadas para tal, mas apresentavam baixa eficiência de remoção das cianotoxinas dissolvidas. Segundo Steffensen e Nicholson (1994), entre várias recomendações do referido seminário, indicava-se a necessidade de: avaliar se os processos clássicos de tratamento são capazes de remover as células de forma intacta (ou seja, verificar a ocorrência de lise nas diferentes etapas do tratamento); comparar os processos de flotação e sedimentação para garantir maior remoção de células; aprimorar o uso da pós-oxidação e/ou da adsorção em carvão ativado como modo de, conjuntamente com as sequências de tratamento que se utilizam da coagulação, promover a eficiente remoção de cianotoxinas dissolvidas. O reconhecimento das limitações do tratamento convencional também fomentou o desenvolvimento de pesquisas com outros processos, como a filtração lenta, a filtração em carvão biologicamente ativo e a filtração em margem, além de separação por membranas.

Nesse contexto, o presente capítulo aborda os resultados obtidos como parte das pesquisas desenvolvidas no Prosab 5, que avaliam a remoção de cianobactérias e/ou cianotoxinas por meio do tratamento convencional, filtração lenta e filtração em margem.

5.1 Remoção de cianobactérias e cianotoxinas por meio das técnicas mais usuais de tratamento de água

5.1.1 Sistemas convencionais e suas variantes

Para efetiva remoção de células de cianobactérias nos processos de separação sólido-líquido adotados no tratamento de água (sedimentação, flotação, filtração rápida), as etapas de coagulação e floculação devem ser otimizadas.

Os mecanismos de desestabilização (coagulação) das microalgas e cianobactérias, segundo Benhardt e Clasen (1991), são os mesmos que atuam no caso de partículas inorgânicas, mas são dependentes da estrutura desses organismos. Esses autores relatam que, ao passo que microalgas e cianobactérias que são mais ou menos esféricas e com superfícies suaves podem ser desestabilizadas pelo mecanismo de adsorção e neutralização de cargas, estruturas não esféricas, grandes ou filamentosas necessitam de dosagens elevadas de coagulante, resultando na predominância do mecanismo de varredura. Benhardt e Clasen (1991 e 1994) ressaltam que para que a agregação das células de microalgas e cianobactérias seja efetiva, estas devem possuir estrutura geométrica adequada e que exclua a interação estérica. Entretanto, devido à grande variedade de formas de células, não é possível satisfazer tal requisito para todas as espécies de microalgas e cianobactérias e, por essa razão, os referidos autores sugerem que mais investigações sejam conduzidas sobre a influência das estruturas das células na coagulação e separação desses organismos.

Dentre as diferentes variantes das sequências de tratamento que envolvem a coagulação química, a filtração direta é a que maiores problemas operacionais enfrenta ao tratar águas com elevada densidade de fitoplâncton. De modo geral, nessa condição de água bruta, os estudos realizados (MOUCHET; BONNÉLYE, 1998; SENS *et al.*, 2002, 2003, 2006; Di BERNARDO *et al.*, 2006; entre outros) indicam que para melhorar o desempenho dessa técnica faz-se necessário a introdução de etapa de pré-oxidação, o que, por sua vez, causa preocupação relativa à geração de subprodutos potencialmente prejudiciais à saúde humana.

Mouchet e Bonnélye (1998) destacam que a remoção de microalgas e cianobactérias na filtração direta varia consideravelmente (10 a 70%) em função da espécie presente na água e das características de projeto e operação do filtro. Os autores relatam que a pré-oxidação, combinando peróxido de hidrogênio com ozônio, foi capaz de promover melhora apreciável no desempenho da filtração direta, resultando em remoção de microalgas superior a 99% (remoção de 93% foi obtida sem aplicação de ozônio e de 95,3% usando apenas ozônio). Apesar dos bons resultados, os autores concluíram que a aplicação da filtração direta na remoção de microalgas e cianobactérias deve ser restrita a situações específicas, sempre precedida por estudos em escala piloto.

A preocupação manifestada por Mouchet e Bonnélye (1998) é reforçada pelos resultados apresentados por Schmidt *et al.* (2002), que, em avaliação em escala piloto da filtração direta aplicada ao tratamento da água de manancial mesotrófico (presença de *Planktothrix rubescens* produtora de microcistinas), observaram que a pré-ozonização não promoveu melhora na eficiência da filtração direta (73 a 93% de remoção de microcistinas total, em comparação com 87 a 94% sem pré-oxidação), ao passo que o uso do permanganato de potássio redundou em efeito negativo (31 a 59% de remoção). Por outro lado, a associação da pré-ozonização com adição de carvão ativado em pó (CAP) promoveu resultados consistentes e elevada remoção de microcistinas total (95 a 97%). Entretanto, merece destaque o fato de que a simples introdução do CAP (sem pré-ozonização) redundou em elevada remoção de microcistinas (92-99%) na filtração direta. Por sua vez, deve-se considerar também a influência do uso de CAP na redução da duração da carreira de filtração. Os autores ressaltam ainda que com o uso da pré-oxidação foi observada liberação de toxinas durante as etapas de floculação e filtração. De fato, vários autores (HART *et al.*, 1998; HRUDEY *et al.*, 1999; LAM *et al.*, 1995; entre outros) destacam o risco da adoção da pré-oxidação, pois o uso de doses de oxidante não otimizadas pode promover a lise celular, problema este agravado pela reconhecida baixa eficiência de remoção da toxina dissolvida pelos processos baseados na coagulação.

Jurczak *et al.* (2005) analisaram, em escala real, a eficiência de remoção de microcisti-

nas em uma ETA de filtração direta com pré-oxidação e em uma ETA convencional. O coagulante utilizado era à base de alumínio e ambas as técnicas se mostraram efetivas, praticamente não sendo detectadas microcistinas na maioria das amostras coletadas no efluente dos filtros de cada ETA. Importante mencionar que praticamente toda microcistina quantificada estava presente no interior das células e, desta forma, o desempenho observado diz respeito à remoção de células. Dados relativos à quantificação das células durante o monitoramento das ETAs não foram apresentados; entretanto, os dados de microcistina intracelular (entre 0,05 e cerca de 3 µg/L na água bruta das duas ETAs) sugerem que a água bruta apresentava moderada presença de *Microcystis*.

No Brasil, Sens e colaboradores (2002; 2003; 2006), estudaram, em escala piloto, como parte das pesquisas financiadas com recursos dos Editais 3 e 4 do Prosab, o desempenho da filtração direta ascendente e da filtração direta descendente no tratamento de manancial com elevada densidade de cianobactérias (predomonância de *Cylindrospermopsis raciborskii*). A influência de diferentes tipos de coagulante (sulfato de alumínio e hidroxicloreto de alumínio – PAC) e de pré-tratamento da água (micropeneiramento, pré-cloração, pré-ozonização) no desempenho dos filtros foi avaliada. Na filtração direta descendente, três meios filtrantes foram testados (dois de camada praticamente uniforme de antracito – \emptyset_{efet} de 2,5 e 3 mm – e um de dupla camada – antracito com \emptyset_{efet} de 1,1 mm, sobre areia com \emptyset_{efet} de 0,5 mm) e, na filtração direta ascendente, somente um meio filtrante (areia – \emptyset_{efet} de 0,71 mm). Todos os filtros foram operados com taxa constante de 200 m³/m².d e, no caso da filtração ascendente, a operação foi realizada com e sem descargas de fundo intermediárias

De modo geral, nos experimentos iniciais, sem pré-tratamento, Sens e colaboradores observaram que, independentemente do coagulante adotado, o filtro descendente com meio filtrante de camada de antracito ($\emptyset_{\text{efet}} = 2,5$ mm) apresentou melhor desempenho que os demais filtros descendentes e também superior ao filtro ascendente – maior duração da carreira de filtração e melhor ou similar qualidade do filtrado. Tanto na filtração descendente como na filtração ascendente, o uso do PAC promoveu carreiras de filtração com duração mais curtas do que as resultantes do uso do sulfato de alumínio. A adoção das descargas de fundo intermediárias, por sua vez, promoveu considerável aumento na duração da carreira de filtração no filtro ascendente e levou à produção de filtrado com menor variação de qualidade.

A pré-cloração e a pré-ozonização produziram impactos positivos tanto na filtração descendente como ascendente, sendo que, como esperado, a pré-ozonização se mostrou mais efetiva, com aumento de cerca de 40% na duração da carreira de filtração do filtro descendente de camada única e de cerca de 50% para o filtro ascendente, maiores eficiências de remoção de fitoplâncton e menor potencial de

formação de trihalometanos. Por outro lado, o uso de micropeneiras com abertura de 25 e 50 μm não gerou melhoria sistemática do desempenho dos filtros ascendentes ou descendentes.

Os efeitos de etapas de pré e pós-tratamentos no desempenho da dupla filtração sobre a remoção de cianobactérias do gênero *Microcystis* também foi objeto de estudo no Prosab 4 (Di BERNARDO *et al.*, 2006; KURODA, 2006; KURODA e Di BERNARDO, 2005). O trabalho experimental foi desenvolvido em escalas de bancada e piloto. Os resultados dos ensaios em escala de bancada serviram de base para definição do tipo e dose de coagulante, dos carvões ativados e do oxidante adotados no estudo piloto, além da determinação do potencial de formação de subprodutos da oxidação.

O trabalho em escala piloto contemplou o estudo da dupla filtração com etapas de oxidação em coluna em diferentes pontos do tratamento (pré, interfiltros e pós-filtração) e/ou de adsorção em carvão ativado na forma pulverizada e granular. Os filtros ascendentes e descendentes foram operados, respectivamente, com taxa de filtração de 120 e 180 $\text{m}^3/\text{m}^2.\text{d}$, o coagulante empregado foi o sulfato de alumínio e o oxidante foi o hipoclorito de cálcio. A água de estudo apresentava densidade de *Microcystis* variando na faixa de 2 a 5×10^4 cel/mL e de microcistinas dissolvida na faixa de 10 a 20 $\mu\text{g}/\text{L}$.

As principais conclusões de Kuroda (2006) relacionadas aos ensaios em escala piloto foram: (i) a remoção de células de *Microcystis* foi de cerca de 30% na pré-oxidação e superior a 99,5% na filtração ascendente em pedregulho sempre que garantidas condições adequadas de coagulação; (ii) a dupla filtração (nas condições testadas) foi bastante eficiente na remoção de células de *Microcystis* e, conseqüentemente, de microcistinas intracelulares; (iii) a dupla filtração não foi eficiente ($\leq 27\%$) na remoção de microcistinas extracelulares (dissolvida), entretanto, a introdução da pré ou intercloração, com valores residuais da ordem de 0,1 mg/L, juntamente com, respectivamente, o uso do CAP e do CAG, produziram efluentes finais com concentrações de microcistinas inferiores a 1 $\mu\text{g}/\text{L}$; (iv) a introdução da pré-cloração com dosagem mais elevada (residual da ordem de 1 mg/L), sem uso de carvão ativado, mostrou-se eficiente na remoção de células e microcistinas (residuais $< 1 \mu\text{g}/\text{L}$); porém, deve-se ficar atento à formação de subprodutos organohalogenados quando a densidade de células na água bruta for elevada (resultados de ensaios de bancada mostraram que enquanto o potencial de formação de THMs (7 dias) de uma água contendo $1,4 \times 10^5$ cel/mL de *Microcystis* foi de 31 $\mu\text{g}/\text{L}$, no caso $5,5 \times 10^5$ cel/mL o valor se elevou para 183 $\mu\text{g}/\text{L}$); (v) comparando-se a pré-cloração com a intercloração, como esperado, observou-se maiores concentrações de THMs e AHAs no primeiro processo do que no segundo; (vi) a adsorção em carvão ativado granular como etapa final do tratamento mostrou-se bastante eficiente na remoção de microcistinas extracelulares.

Em função do uso difundido do tratamento convencional (ciclo completo) em todo o mundo, a remoção de células de cianobactérias pelos processos de sedimentação e flotação tem sido objeto de várias pesquisas. A particular atenção dada ao processo de sedimentação é motivada pelo fato das cianobactérias apresentarem baixa densidade e potencialmente formarem flocos com baixa velocidade de sedimentação. Assim, muitos trabalhos buscam avaliar, de forma comparativa, a eficiência da sedimentação e da flotação.

Vlaški *et al.* (1996), em experimentos em escala de bancada, compararam a eficiência da sedimentação e da flotação por ar dissolvido (FAD) na remoção de *Microcystis aeruginosa* cultivada em laboratório. Para água de estudo contendo cerca de 10^4 cel/mL, pH de coagulação de 8 e sal de ferro como coagulante, os autores relatam que, sob condições otimizadas, a remoção de células na sedimentação (87%) foi superior à da FAD (71%). Os autores relatam também que, independentemente do processo de separação adotado, remoções de células de *M. aeruginosa* de 99% foram obtidas com o uso combinado do sal de ferro com polieletrólito catiônico como auxiliar de floculação, o que indica a importância das etapas de coagulação e floculação.

Os resultados obtidos por Vlaški e colaboradores contradizem os resultados apresentados em trabalhos anteriores, como os de Zabel (1985) e de Edzwald e Wingler (1990). Zabel (1985) relata que, em escala real, a flotação por ar dissolvido apresentou 92% de eficiência de remoção de cianobactérias enquanto que a eficiência da sedimentação foi uma ordem de magnitude inferior. Edzwald e Wingler (1990) relatam que a flotação por ar dissolvido apresentou melhor eficiência (99,9%) do que a sedimentação (90%) tanto em relação à remoção de turbidez quanto à de microalgas, principalmente em baixas temperaturas. Entretanto, eficiência de remoção de células da cianobactérias do gênero *Aphanizomenon* (10^3 a 10^4 cel/mL) inferior a 30% na flotação por ar dissolvido já havia sido relatada no trabalho desenvolvido em escala piloto por Kaur *et al.* (1994).

Em estudos posteriores, em escala piloto, Vlaški *et al.* (1997) voltam a relatar que a sedimentação foi superior a flotação por ar dissolvido na remoção de turbidez e na minimização dos residuais de ferro; porém, em relação à remoção de *M. aeruginosa*, a FAD mostrou-se muito eficiente e apropriada. Além disso, enquanto que para a FAD a dosagem ótima variou de 7 a 12 mgFe/L, para a sedimentação foram necessários de 20 a 24 mgFe/L.

Mouchet e Bonnélye (1998), a partir de estudo de caso e de revisão da literatura realizada à época, defendem que a adoção da flotação para remoção de microalgas e cianobactérias é mais vantajosa do que a sedimentação, e destacam duas razões: (i) para obtenção de eficiências similares (até 98% de remoção de células), menores doses de coagulante (entre 20 e 40%) são necessárias na flotação; (ii) maior conteúdo

de sólidos na torta desidratada a partir da espuma do flotador, sem a necessidade de processo espessamento como no caso do lodo do sedimentador. Os autores chamam atenção para o fato de que o custo operacional do tratamento quando se adota a FAD é cerca de 10 a 15% menor do que quando se usa a sedimentação, em função da economia no tratamento dos resíduos.

Resultados publicados mais recentemente por Teixeira e Rosa (2006; 2007) reforçam a posição de Mouchet e Bonnélye (1998), favorável à FAD. Em 2006, Teixeira e Rosa compararam, em escala de bancada, a sedimentação e flotação por ar dissolvido. Duas águas de estudo (água da torneira inoculada com células de *Microcystis aeruginosa*) foram avaliadas: a primeira apresentava concentração de clorofila-*a* entre 10 e 35 µg/L, enquanto na segunda essa concentração era maior, entre 50 e 75 µg/L. Também foram avaliados dois coagulantes, o sulfato de alumínio e polihidroxiclorsulfato de alumínio (WAC), com doses na faixa de 2 a 20 mg/L, equivalente a Al_2O_3 , nos ensaios de sedimentação (jarros com volume de 500 mL), e de 1 a 7 mg/L, equivalente a Al_2O_3 , nos ensaios de FAD (coluna de flotação com volume de 3 L e pressão de saturação de 5 bar). Nos ensaios de FAD, por sua vez, duas condições de coagulação/floculação foram aplicadas (Condição 1 – $G_{MR}=743\text{ s}^{-1}$; $t_{MR}=2\text{ min}$; $G_F=24\text{ s}^{-1}$; $t_F=15\text{ min}$, mesma da sedimentação; Condição 2 – $G_{MR}=380\text{ s}^{-1}$; $t_{MR}=2\text{ min}$; $G_F=70\text{ s}^{-1}$; $t_F=8\text{ min}$), assim como duas razões de reciclo (50% e 8%).

Com relação aos coagulantes adotados, os resultados mostraram maior efetividade do WAC na remoção de células de *M. aeruginosa* tanto na sedimentação como na flotação. Para as duas águas de estudo, a flotação foi capaz de produzir efluente com turbidez menor que 1 UT, independentemente do coagulante. Entretanto, segundo Teixeira e Rosa (2006), esse valor só foi consistentemente obtido na sedimentação quando o WAC foi usado, sugerindo, portanto, que o uso desse coagulante seria mais apropriado do que de sulfato de alumínio para lidar com variações na concentração de células na água bruta.

Embora ambos os processos tenham sido capazes, em condições apropriadas, de promover remoções superiores a 90%, a FAD, com dosagem de coagulante mais baixa, menor gradiente de velocidade na mistura rápida, menor tempo de floculação e razão de reciclo de 8%, promoveu remoção de clorofila-*a* na faixa de 93 a 98%. A remoção de microcistinas dissolvidas foi baixa (5 a 24%) em ambos os processos de tratamento, como já relatado na literatura, e, durante os experimentos, não foi observada liberação de toxina para água.

Dando seqüência ao trabalho anterior, Teixeira e Rosa (2007) avaliaram o efeito de outros compostos orgânicos naturalmente presentes na água bruta sobre a eficiência da FAD e da sedimentação na remoção de *Microcystis aeruginosa* (água com 25 a 40 µg/L

de clorofila-*a*). Os autores concluíram que a eficiência da flotação é menos influenciada pela presença de matéria orgânica natural do que a eficiência da sedimentação, e, por essa razão, a introdução da pré-ozonização praticamente não influenciou o desempenho da flotação, mas influenciou, positivamente, o processo de sedimentação.

No Brasil, dois estudos em escala de bancada, desenvolvidos como parte do ProSab 4, também avaliaram a eficiência da sedimentação e da flotação por ar dissolvido na remoção de cianobactérias. A remoção de células *Cylindrospermopsis raciborskii* pelos dois processos de tratamento foi objeto do trabalho de Oliveira (2005), enquanto Santiago (2008) avaliou também a remoção de *Microcystis protocystis*.

Oliveira (2005) utilizou aparelho de teste de jarros para os ensaios de sedimentação (TAS=7,2 e 14,4 m³/m².d) e o teste de jarros adaptado (floteste) para flotação (TAS=72 e 144 m³/m².d) com pressão de saturação de 5 atm e razão de reciclo de 10%. Em ambos os casos, a água de estudo (água do lago Paranoá inoculada com células de *C. raciborskii* produtora de saxitoxinas) continha cerca de 10⁶ cel/mL (aproximadamente 250 µg/L de clorofila-*a*) e foi coagulada com sulfato de alumínio em valores de pH na faixa de 5,5 a 7.

Os dois processos de separação avaliados por Oliveira (2005) apresentaram melhores eficiências de remoção no valor de pH de 5,5. Isso sugere que, para as características da água de estudo, a remoção de *Cylindrospermopsis raciborskii* parece ser mais eficiente quando a coagulação é realizada sob condições nas quais a predominância do mecanismo de adsorção-neutralização de cargas é favorecida. A sedimentação, mesmo com uso de taxa de aplicação superficial baixa (7,2 m³/m².d), apresentou valor máximo de remoção de turbidez e clorofila-*a* de, respectivamente, 87 e 86%. A FAD mostrou-se mais eficiente, com remoção máxima, tanto de turbidez como de clorofila-*a*, de 93%, independente da taxa de aplicação superficial adotada (72 ou 144 m³/m².d). Além disso, diferentemente da sedimentação, a flotação mostrou-se um processo robusto e com maior reprodutibilidade dos resultados.

Confirmado os resultados obtidos por Teixeira e Rosa (2006; 2007) para remoção de *M. aeruginosa*, Oliveira (2005) e Oliveira *et al.* (2007) indicam que a FAD configura-se também como a melhor alternativa para remoção de células de *C. raciborskii*, uma vez que necessita de menores doses de coagulante e permite o emprego de taxas de aplicação superficial mais elevadas. Acrescenta-se a isso o menor tempo de contato entre o lodo (escuma) e a água clarificada, minimizando a possibilidade de contaminação da água com toxina oriunda da lise das células durante o processo. Entretanto, observa-se que em condição de floração ($\geq 10^6$ cel/mL), mesmo sob condições ótimas de coagulação, a concentração de clorofila-*a* na água clarificada na FAD ainda é muito elevada, o que pode comprometer o desempenho dos filtros rápidos devido à sobrecarga de partículas afluentes às unidades de filtração.

Santiago (2008), adotando equipamentos e condições experimentais similares a Oliveira (2005), desenvolveu experimentos considerando dois tipos de água de estudo (água destilada inoculada com células de *Cylindrospermopsis raciborskii* ou de *Microcystis protocystis*) com densidade final de células de cerca de 10^5 cels/mL e dois coagulantes, sulfato de alumínio e cloreto férrico, com valores pH de coagulação variando de 5,5 a 8, em intervalos de aproximadamente 0,5 unidades.

Os resultados obtidos por Santiago (2008) mostram que o cloreto férrico apresentou desempenho superior ao sulfato de alumínio nos ensaios de sedimentação, gerando baixos valores de turbidez e cor aparente remanescente em várias faixas de doses de coagulante, mas sobretudo nas mais altas (25 a 40 mg/L). O melhor desempenho do cloreto férrico nos dois processos foi obtido com as células de *M. protocystis*. Por outro lado, o sulfato de alumínio apresentou desempenho superior ao cloreto férrico nos ensaios de FAD. O sulfato de alumínio parece ser mais adequado para remover células cocóides do que filamentosas. A tendência mostrada nos diagramas de coagulação construídos como parte do trabalho é que a eficiência de remoção de filamentos é visivelmente menor.

Por sua vez, o processo de flotação por ar dissolvido apresentou desempenho superior ao processo de sedimentação nos ensaios onde a comparação estatística foi possível, seja por apresentar maiores eficiências de remoção de turbidez ou por apresentar eficiências similares à sedimentação, porém com uso de menores dosagens de coagulante.

Na FAD, utilizando-se sulfato de alumínio, a eficiência de remoção de turbidez nos ensaios com água contendo *C. raciborskii* (filamentos) foi menor do que nos ensaios com água contendo *M. aeruginosa* (células cocóides). Para a TAS de $144 \text{ m}^3/\text{m}^2.\text{d}$, a diferença de eficiência de remoção para as duas espécies chegou a mais de 40%. Esse resultado confirmou o observado na análise qualitativa dos diagramas de coagulação, que já apontava que a morfologia das células de cianobactérias influenciou os processos de flotação e sedimentação e que a *C. raciborskii* é removida com mais dificuldade da água de estudo por meio desses dois processos de tratamento. Apesar disso, sob condições específicas, foi possível obter-se eficiências de remoção de célula superiores a 90% com ambos os processos.

Os resultados de Santiago (2008) sugerem influência estatisticamente significativa do aumento da taxa de aplicação na eficiência da FAD e da sedimentação, contrariando os resultados de Oliveira (2005), que sugerem que o impacto na eficiência da FAD é menor do que na sedimentação.

Em que pese a tendência de se recomendar o uso da flotação por ar dissolvido para remoção de cianobactérias, como entre as ETAs mais utilizadas no Brasil predomina

a sedimentação, esse processo deve e pode ser otimizado para promover elevadas remoções de células de cianobactérias. Por exemplo, Hoeger *et al.* (2004) relatam bons resultados de remoção de cianobactérias ao longo de 46 semanas de operação de uma estação de tratamento convencional em escala real. No período analisado, o total de cianobactérias na água bruta variou entre zero e $1,2 \times 10^6$ cel/mL, com predominância alternada de três espécies, *Microcystis aeruginosa*, *Anabaena circinalis* e *Planktothrix sp.* Durante um particular período em que a água bruta apresentava elevada densidade de *M. aeruginosa* e *A. circinalis*, a sedimentação foi capaz de remover 99% das células sem diferença de eficiência entre as espécies. Após a filtração, a remoção de células alcançou valores superiores a 99,9%, entretanto, observou-se que a etapa de filtração removeu de forma mais eficiente a *A. circinalis*. Os autores lembram que mesmo com elevada eficiência, durante os picos de floração, a água tratada chegou a apresentar mais que 3.000 cel/mL. Em relação à cianotoxina dissolvida, amostras aleatórias revelaram que não houve alteração da concentração de toxinas entre a alimentação do sedimentador e a saída do filtro, confirmando a ineficiência dessas etapas na remoção da fração dissolvida.

Uma preocupação particular em relação às técnicas de tratamento que se baseiam no uso de coagulantes no condicionamento da água é o efeito desses produtos sobre a integridade das células e a liberação de toxinas dissolvidas para o meio líquido. Alguns artigos relatam a ocorrência de lise celular, liberação de toxinas intracelulares e compostos que conferem gosto e odor à água durante as etapas de coagulação e floculação, enquanto outros relatam não ter havido nenhuma liberação de tais compostos para água.

James e Fawell (1991) *apud* Drikas (1994) relataram aumento considerável na concentração da microcistina-LR depois da adição do sulfato de alumínio em água contendo células de *Microcystis aeruginosa*, sugerindo que houve lise celular. Lam *et al.* (1995) constataram que o uso do sulfato de alumínio, na faixa de pH de 6 a 10, pode promover pequeno aumento da concentração de microcistina dissolvida na água (devido ao efeito tóxico das espécies de alumínio sobre a integridade da célula), porém a liberação foi considerada pequena se comparada à resultante do emprego de produtos químicos usados para o controle de floração de cianobactérias. Os autores relataram ainda que a cal, usada como alcalinizante no tratamento de água, não promoveu danos às células de *M. aeruginosa* (a integridade das células foi avaliada por meio de microscopia eletrônica). Por outro lado, Hart *et al.* (1998), com base em estudos realizados no Reino Unido, destacam que as condições de mistura adotadas nas etapas do tratamento não foram capazes de promover a lise das células de *Microcystis* ou a liberação de toxinas. Similarmente, variações de pH na faixa de 5 a 9 em nada afetaram a liberação da toxina intracelular. Nesse estudo, foram usados como coagulante o sulfato de alumínio e o sulfato de ferro.

Tentando esclarecer essa polêmica, Chow *et al.* (1998; 1999) realizaram estudo criterioso simulando o tratamento convencional em escala de bancada e piloto. Os autores demonstraram que a adição de coagulante (sulfato de alumínio e cloreto férrico) e a ação mecânica da mistura rápida e da floculação não provocaram, em comparação com frascos controle, dano adicional às células de *Microcystis aeruginosa* durante o tratamento. Destacam-se aqui alguns resultados relatados por Chow e colaboradores em 1998 e 1999: o uso do sulfato de alumínio não promoveu maiores alterações no conteúdo de clorofila-*a* nem liberação de toxinas; quando o cloreto férrico foi usado como coagulante, além de não verificarem danos nas células, os autores observaram redução na liberação de microcistinas por célula (massa de microcistinas/massa de células) em relação a frascos controle; a viabilidade celular foi de 100% após a coagulação, com dosagem sub-ótima e ótima de sulfato de alumínio; não houve variação da viabilidade celular nem liberação adicional de microcistina-LR durante mistura rápida ($G = 480 \text{ s}^{-1}$ durante 1 minuto); após floculação/sedimentação, as células permaneceram intactas no sobrenadante e no lodo. O estudo em escala piloto confirmou esses resultados. Contudo, Chow e colaboradores não comentam sobre o comportamento do lodo acumulado a partir da sedimentação dos flocos.

A ocorrência de lise de células e a liberação de cianotoxinas em função do tempo de armazenamento do lodo sedimentado foi avaliada por Drikas *et al.* (2001) e por Oliveira (2005) para águas contendo, respectivamente, *M. aeruginosa* e *C. raciborskii*. Nos dois estudos, o sulfato de alumínio foi o coagulante utilizado.

Drikas *et al.* (2001) observaram que a concentração de microcistina-LR extracelular aumentou até o segundo dia de armazenamento do lodo, quando a concentração extracelular aproximou-se da concentração total de microcistina-LR, indicando a ruptura das células e a liberação de toxinas. A redução considerável da densidade de células de *M. aeruginosa* no lodo nesse período confirmou a ocorrência da lise celular. Após o quinto dia de armazenamento, tanto a concentração total de microcistina-LR quanto a extracelular começaram a diminuir (praticamente toda toxina encontrava-se na forma extracelular – dissolvida), indicando sua degradação, chegando a praticamente zero no 13° dia.

A lise celular de *C. raciborskii* e a liberação de saxitoxinas (neoSTX e STX) com o tempo de armazenamento do lodo foram igualmente relatadas por Oliveira (2005). Nesse estudo, o efeito do pH de coagulação e da dosagem de sulfato de alumínio sobre o comportamento das células e das toxinas também foram avaliados. Para as três doses de coagulantes e dois valores de pH testados (6 e 7), o autor observou o decaimento acentuado da biomassa das células, estimado em termos de concentração de clorofila-*a* (de cerca de 200 para 5 a 30 $\mu\text{g/L}$ de clorofila-*a*) até do 10° dia de armazenamento

do lodo e, a partir daí, redução mais suave. Tomando como base o comportamento das células na água sem adição coagulante, Oliveira (2005) relata uma tendência de lise ser retardada com adição de coagulante. Com pH de coagulação igual a 6, o autor observou que as concentrações de neoSTX e STX aumentaram consistentemente até o 10º dia de armazenamento do lodo (período que coincide com o acelerado decaimento da concentração de clorofila-*a*). De modo geral, a partir do 10º dia de armazenamento ocorria a redução da concentração (degradação) de neo-STX, mas a concentração de STX continuou a crescer até o final do período avaliado (30 dias), indicando a possibilidade de transformação de uma variante da toxina em outra. Com pH de coagulação igual a 7, a degradação das duas variantes de saxitoxinas foi mais rápida, sendo que ao final de 25 dias a neo-STX e a STX não foram detectadas no sobrenadante. O autor comenta que a não detecção de neo-STX e STX no pH 7 ao final do período de armazenamento não é garantia de ausência de saxitoxinas, uma vez que ainda não se esgotaram as pesquisas sobre quais outras variantes de saxitoxinas são produzidas pela cepa estudada. Vale mencionar que a degradação da neo-STX e STX nos frascos controle (sem coagulante), em ambos valores de pH, ocorreu de forma mais rápida do que nos frascos com coagulante.

Os trabalhos de Drikas *et al.* (2001) e Oliveira (2005) corroboram as preocupações manifestadas por Hoeger *et al.* (2004) em relação a importância da remoção completa do lodo e da lavagem dos filtros no tempo certo. Hoeger *et al.* (2004) constataram, a partir de dados obtidos em ETAs australianas, grande aumento das concentrações de toxinas dissolvidas após a sedimentação e filtração, indicando a liberação das toxinas (microcistinas e saxitoxinas) a partir do lodo depositado no decantador e do material retido no filtro.

5.1.2 Filtração lenta, filtração em múltiplas etapas

A filtração lenta é citada na literatura como o primeiro processo de tratamento de água efetivamente projetado por critérios de engenharia. A dominância dos mecanismos biológicos na remoção de impurezas e de organismos patogênicos, assim como a possibilidade de ser usada de forma combinada com outros processos, fizeram com que a filtração lenta, apesar do tempo, nunca fosse de todo abandonada como alternativa de tratamento. Mais recentemente, tanto a filtração lenta como os chamados processos de biofiltração (que incluem a filtração em margem, além da filtração em carvão biologicamente ativado e filtração biológica induzida pela oxidação em filtros de taxas mais elevadas), tem assumido grande relevância em função da capacidade de remover também micropoluentes complexos, como fármacos e toxinas. No presente capítulo são enfocadas somente as técnicas de filtração lenta e filtração em margem.

Embora existam vários relatos positivos quanto a eficiência da filtração lenta na remoção de microalgas e cianobactérias (exemplo: 99% segundo Mouchet e Bonnelye,

1998), os textos clássicos frequentemente apontam limitações na capacidade dessa técnica de filtração para tratar águas com elevada concentração de fitoplâncton. Elevadas concentrações de microalgas ou cianobactérias na água bruta podem provocar rápida colmatação do meio filtrante, exigindo a remoção da camada biológica superficial. Por sua vez, essa operação reduz a capacidade de remoção de substâncias orgânicas dissolvidas em função da redução da capacidade de biodegradação do meio filtrante não amadurecido biologicamente. No entanto, estudos recentes sugerem que o problema da colmatação dos filtros lentos pode ser contornado com a adoção de unidades de pré-tratamento, entre as quais se destacam: a pré-filtração em pedregulho e a pré-oxidação.

Estudos desenvolvidos em escala piloto por Mello (1998) e Souza Jr. (1999) avaliaram a remoção de cianobactérias utilizando filtros de pedregulhos antecedendo a filtração lenta, processo conhecido com o nome de filtração em múltiplas etapas - FiME. Segundo o Mello (1998), o pré-filtro dinâmico de pedregulho, conjuntamente com o pré-filtro de pedregulho de escoamento ascendente de camadas sobrepostas, foi capaz de remover até 80% da clorofila-*a* presente na água bruta (água de lago com concentração da ordem de 30 µg/L e predominância da cianobactéria *Cylindrospermopsis raciborskii*). Nas condições estudadas, o efluente do filtro lento apresentou concentração de clorofila-*a* efluente abaixo de 1 µg/L e turbidez consistentemente menor que 1 UT. Com o sistema de pré-filtração operando adequadamente, o filtro lento, após 30 dias de operação, apresentava perda de carga de 9 cm.

Souza Jr. (1999), utilizando a mesma instalação piloto de Mello (1998), confirmou a aplicabilidade da FiME no tratamento de águas com presença de *Cylindrospermopsis raciborskii* (clorofila-*a* efluente abaixo de 0,5 µg/L e turbidez sempre inferior a 1 UT); porém, o autor observou que o aumento da taxa de filtração dos pré-filtros ascendentes, de 12 para 18 m³/m².d., influenciou negativamente a eficiência de remoção dessa unidade. Por outro lado, o modo de operação dos pré-filtros ascendentes (com ou sem descargas de fundo semanais) influenciou muito pouco na eficiência de remoção de clorofila-*a* e de turbidez.

Saidam e Buttler (1996) atribuem a remoção de microalgas em pré-filtros de pedregulho, o que poderia ser extrapolado para cianobactérias, a uma combinação de mecanismos físicos e biológicos. Os poros de meio filtrante retêm as impurezas presentes na águas, funcionando como câmaras de deposição, enquanto que na superfície dos grãos é formada uma película de aderência, favorecendo o crescimento biológico. Quando as microalgas aderem à superfície dos grãos, passam por metabolismo endógeno, resultando na liberação de substrato solúvel que pode ser utilizado por outros microrganismos.

A partir do mecanismo de remoção proposto por Saidam e Buttler (1996), pode-se prever que no caso da presença de cianobactérias tóxicas na água bruta, o efluente do pré-filtro poderá conter toxinas liberadas a partir da lise celular, colocando assim um novo desafio para o filtro lento - a remoção das cianotoxinas. O trabalho pioneiro de Keijola *et al.* (1988) sobre remoção de cianotoxinas na filtração lenta, realizado em escala de laboratório, apresentou resultados de remoção substancial, tanto de hepatotoxinas produzidas por *Microcystis aeruginosa* (> 80%) como de neurotoxina produzida pela *Anabaena flos-aquae* (cerca de 70%); por outro lado, não foi obtida remoção satisfatória das hepatotoxinas produzidas pela *Oscillatoria*, cerca de 30-65%.

Embora os resultados apresentados por Keijola e colaboradores fossem promissores, somente quase 16 anos depois novos trabalhos foram publicados sobre a aplicação da filtração lenta na remoção de cianobactérias e cianotoxinas. Grützmacher *et al.* (2002) avaliaram, em escala real, a remoção de células de *Planktothrix agardii*, produtoras de microcistinas, na filtração lenta. Numa primeira etapa, foi avaliada a remoção de microcistinas dissolvidas (8 µg/L), alimentadas por 30 horas aos filtros lentos, que operaram com taxa de filtração de 0,8 m³/m².d. Na segunda etapa, o filtro lento foi exposto por 26 dias a água bruta contendo células de *Planktothrix agardii* (equivalente a 50 µg/L de microcistina intracelular), sendo operado com taxa de filtração, não usual e muito baixa, de 0,2 m³/m².d.

Na primeira etapa, Grützmacher *et al.* (2002) relatam elevada eficiência de remoção da toxina dissolvida (> 95%), o que foi atribuído principalmente à biodegradação, uma vez que a areia utilizada apresentou baixa capacidade de adsorção em relação à toxina. No início da segunda etapa, a remoção de microcistina intracelular (células) foi superior a 85%, porém a remoção diminuiu para valores menores que 60% ao longo do período experimental. De acordo com os autores, o decréscimo na eficiência pode ter sido acarretado pela baixa temperatura no período experimental, o que pode ter favorecido, por um lado, a lise celular e o aumento na concentração de toxina extracelular e, por outro, a redução da atividade biológica no filtro lento e da biodegradação das microcistinas.

Nos experimentos de filtração lenta em escala piloto realizados por Sá (2002), quando foi empregada taxa de filtração de 3 m³/m².d (taxa bem superior às utilizadas por Grützmacher *et al.*, 2002) e densidade de células na água bruta de até 10⁵ cel/mL (60 µg/L de microcistina intracelular), a remoção de biomassa de *M. aeruginosa* foi superior a 99%. As células de *M. aeruginosa* retidas no meio filtrante sofreram lise celular e liberaram microcistinas e o autor relata que, para garantir que as microcistinas liberadas sejam removidas, faz-se necessário que a retenção das células ocorra na camada superior do filtro, onde a atividade biológica é mais efetiva e suficiente para a degradação desses

compostos. No mesmo estudo, Sá (2002) alimentou por 48 horas os filtros lentos com água bruta contendo aproximadamente 400 µg/L de microcistinas extracelulares (fração dissolvida). Os filtros lentos alcançaram 50% remoção de toxinas no primeiro dia e 99% no segundo dia. Contudo, foi observado que a remoção de coliformes foi afetada negativamente pela alimentação dos filtros com microcistinas dissolvidas.

Em trabalho similar ao desenvolvido por Sá (2002), porém utilizando água bruta contendo células viáveis de *Cylindrospermopsis raciborskii*, assim como saxitoxinas extracelulares (dissolvidas), Arantes (2004) relata que a remoção de células nos filtros lentos (operados com taxa de filtração de 3 e 2 m³/m².d) foi superior a 98% quando a água continha cerca de 10⁵ cel/mL de *C. raciborskii*. Diferentemente do relatado por Sá (2002), Arantes (2004) não observou ocorrência de transpasse de células de *C. raciborskii*, provavelmente devido à morfologia dessa espécie de cianobactéria; além disso, em nenhum momento a presença de saxitoxinas foi detectada na água filtrada. Entretanto, o próprio autor ressalta que a água afluyente aos filtros lentos apresentava baixas concentrações de saxitoxinas extracelulares.

Sá (2006) investigou a influência de alguns parâmetros de projeto (tamanho efetivo, espessura do meio filtrante, taxa de filtração) e operação (variação da densidade de *M. aeruginosa* – 10⁵ e 10⁶ cel/mL – e microcistina extracelular – 17 a 140 µg/L – na água bruta) sobre o desempenho da filtração lenta. Detalhes do desenvolvimento desse trabalho estão disponíveis no livro do Prosab 4 (TANGERINO *et al.*, 2006) e em Sá (2006).

Das conclusões obtidas no estudo de Sá (2006), destacam-se: (i) o tamanho efetivo da areia (0,22 mm, 0,28 mm e 0,35 mm) parece não influenciar na qualidade da água filtrada; no entanto, o filtro com areia de tamanho efetivo de 0,22 mm apresentou elevada perda de carga, não sendo, portanto, recomendado para esse tipo de água bruta; (ii) o filtro com 0,60 m de camada de areia apresentou maior ocorrência de transpasse de células de *M. aeruginosa*, enquanto que para as outras espessuras avaliadas (0,9 e 1,1 m) não houve diferença entre a qualidade dos efluentes produzidos; (iii) dentre as taxas de filtração avaliadas (2, 3 e 4 m³/m².dia), a de 4 m³/m².d. apresentou desempenho inferior às demais, particularmente com água bruta com 10⁶ células de *M. aeruginosa*/mL, pois observou-se o arraste de parte das células previamente retidas no meio filtrante. Segundo Sá (2006), a filtração lenta se apresenta como uma tecnologia de grande potencial para o tratamento de água contendo *M. aeruginosa* e microcistinas. Entretanto, para uma remoção satisfatória de ambas, é imprescindível que seja assegurada a maturação dos filtros, o que parece depender da exposição prévia à toxina e das características da água afluyente.

A importância do período de aclimação e a dominância da ação biológica na degradação das microcistinas dissolvidas (LR e LA) foram mostradas experimentalmente

por Ho *et al.* (2006) em trabalho realizado com pequenas colunas de filtração lenta ($\emptyset_{\text{coluna}}=2,5$ cm, 15 cm de areia com $\emptyset_{\text{efet}}=0,83$ mm). Foram utilizadas três colunas, A, B e C, preenchidas com a mesma areia que, porém, se encontravam sob condições distintas antes do início do experimento: (i) a areia da coluna A foi exposta previamente a microcistinas; (ii) a areia da coluna B possuía biofilme, mas não aclimatado para o experimento; (iii) a areia da coluna C foi submetida a autoclavagem para inativação do biofilme. As colunas de filtração foram alimentadas com água contendo 20 $\mu\text{g/L}$ de microcistinas LR e LA dissolvidas por um período de 39 dias sob diferentes taxas de filtração (colunas A e B) e cinco dias (coluna C).

De acordo com Ho e colaboradores (2006), não foi detectada a presença das microcistinas nos efluentes das colunas B e C a partir do 4º dia de operação, enquanto no efluente da coluna A nada foi detectado desde o primeiro dia, indicando que a pré-exposição do biofilme à microcistina (aclimatação) pode reduzir o período de amadurecimento do filtro lento no que tange à degradação dessas microcistinas. Nas amostras coletadas em ponto intermediário das colunas também não foram detectadas microcistinas, indicando que a remoção ocorreu na parte mais superior do meio filtrante e foi devida à degradação biológica em vez de processos físicos. Avaliação do material filtrante após o final do experimento revelou que não havia indícios de microcistinas no meio, o que reforça a hipótese da degradação biológica. Além disso, foram detectados no biofilme genes associados a bactérias degradadoras de microcistinas.

Em trabalhos posteriores, Ho *et al.* (2007A; 2007B) relatam o isolamento da bactéria LH21, supostamente responsável pela degradação descrita no trabalho de 2006, e comprovam sua habilidade de degradar microcistinas por meio de novos experimentos. Os autores sugerem que a LH21 provavelmente pertence ao gênero *Sphingopyxis* e contém quatro genes associados com outra espécie capaz de degradar as microcistina-LR, a *Sphingomonas sp.* A capacidade da *Sphingomonas sp* (MJ-PV) de degradar da microcistina-LR foi relatada por Bourne *et al.* (2006).

5.1.3 Filtração em margem

A filtração em margem tem se mostrado um processo promissor para remoção de gama de microcontaminantes orgânicos e já é praticada em diversos países, com destaque para Alemanha. Na filtração em margem, durante a passagem pelo solo, as impurezas podem ser removidas da fase aquosa por filtração, biodegradação (que faz com que esse processo seja considerado um processo biológico), inativação, adsorção, sedimentação e por diluição resultante da mistura com águas subterrâneas. Os mecanismos de remoção são complexos e a eficiência depende de vários fatores, particularmente as características do solo e a velocidade de percolação. Esses aspectos são discutidos por Sens *et al.* (2006).

Certa similaridade com a filtração lenta, os bons resultados relatados na literatura em relação à remoção de patógenos emergentes e microcontaminantes orgânicos complexos, como fármacos, pesticidas, compostos aromáticos sintéticos, além dos resultados favoráveis encontrados em estudos laboratoriais em escala de bancada e em colunas de sedimentos e solos, demonstram o grande potencial da filtração em margem na remoção de cianobactérias e cianotoxinas.

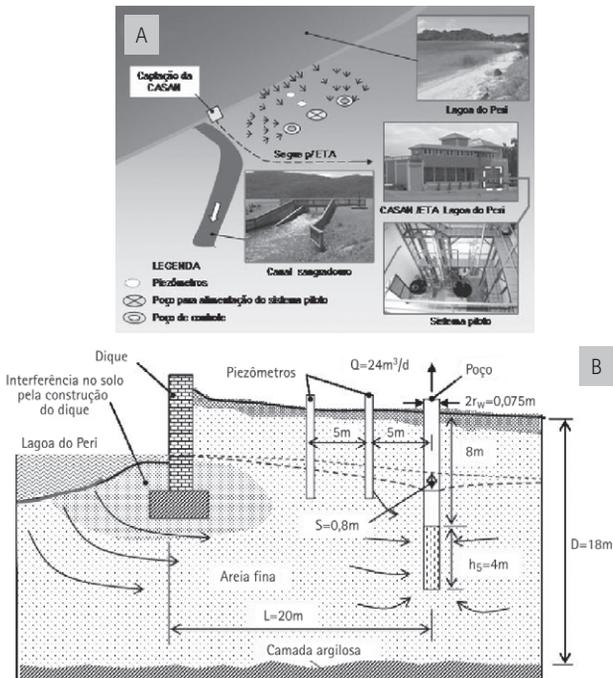
Lahti *et al.* (1998) relatam elevada remoção de cianobactérias (98 a 99%) em ensaios com colunas preenchidas com diferentes solos, mas, ao mesmo tempo, ressaltam que células isoladas de cianobactérias foram encontrados na água filtrada, mesmo depois de a água percorrer distância de 100 m. Segundo os autores, as microcistinas não foram tão eficientemente removidas quanto as células, e a remoção dependeu do tipo de solo. A biodegradação foi relatada como sendo responsável por 50 a 70% da remoção total de hepatotoxinas (LAHTI *et al.*, 1998; VAITOMAA, 1998). Entretanto, é reconhecido que a filtração em margem é resultado dos processos de adsorção e biodegradação, sendo que a efetividade de cada processo dependente das características naturais do solo e da atividade microbiana. Portanto, é preciso cautela, pois, uma vez exaurida a capacidade adsorptiva do solo, o excedente de toxinas pode chegar ao poço coletor.

Para melhor entender a remoção de microcistinas dissolvidas, Lahti *et al.* (1998) realizaram outros experimentos em coluna e em campo. Colunas foram separadamente empacotadas com 25 cm de sedimentos húmicos da superfície de um "esker", de areia e de cascalho, e foram alimentadas com água contendo 30 a 60 µg/L de microcistinas por 9 a 14 dias, com tempo de detenção de 5 a 6 horas. A remoção de microcistinas foi maior (98 a 99,9%) na coluna com sedimento do "esker" e menor no subsolo grosseiro (30 a 90% de remoção). Essa diferença foi atribuída à presença no sedimento "esker" de organismos capazes de degradar as microcistinas, uma vez que esse material já havia sido naturalmente exposto à toxina no lago Uihnujärvi, Finlândia. Os estudos mostraram que as bactérias isoladas capazes de degradar as microcistinas eram majoritariamente aeróbias e, portanto, ambientes anaeróbios tendem a inibir a atividade degradadora.

Miller *et al.* (2001) também avaliaram, em ensaios de bancada, a adsorção de microcistina LR e nodularina em cinco diferentes tipos de solos, visando a aplicação da filtração em margem para remoção dessas toxinas. De modo geral, os solos com maior proporção de argila apresentaram maior capacidade de adsorção das hepatotoxinas. Com relação ao valor do pH, os autores observaram que condições mais ácidas e maior salinidade favoreceram a adsorção das toxinas (entre outros fatores, pelo aumento da hidrofobicidade da microcistina, e provavelmente da nodularina, com aumento do pH). Portanto, elevados valores de pH e baixa salinidade favoreceriam a mobilidade das toxinas, resultando em menor eficiência da filtração em margem e na necessidade de maiores percursos.

A habilidade da argila (partículas $< 2 \mu\text{m}$) em adsorver microcistinas foi também constatada por Moris *et al.* (2000). Para esses autores, isso é fator de preocupação, pois as frações finas da argila, que permanecem em suspensão no corpo de água, viabilizam o transporte dessas toxinas e dificultam o acesso de bactérias degradadoras aos compostos, reduzindo a velocidade de degradação das toxinas no ambiente aquático.

Estudo pioneiro no Brasil sobre a remoção de cianobactérias e cianotoxinas por filtração em margem foi desenvolvido pela Universidade Federal de Santa Catarina como parte das pesquisas financiadas pelo Edital 4 do Prosab (SENS *et al.*, 2006). Para esse estudo, foi construído um sistema piloto de filtração em margem (Figura 5.1) que constava de um poço para extração da água filtrada, poços de proteção lateral e piezômetros de controle. Antes da perfuração do poço, uma série de informações sobre o local (particularmente do solo) orientou o posicionamento e a profundidade do poço principal e dos demais elementos. Sondagens do solo local serviram de base para estimar o tempo de contato da água com o solo durante a filtração em margem, obtendo-se um valor entre 63 e 74 d.



FONTE: SENS ET AL. (2006).

Figura 5.1

Esquema da estrutura utilizada na realização de pesquisa pela Universidade Federal de Santa Catarina (a) e detalhes da instalação piloto de filtração em margem (b)

Segundo Sens *et al.* (2006), a filtração em margem, monitorada por cinco meses em 2005, mostrou-se altamente efetiva na remoção de turbidez e cor aparente (93 a 95% e 83 a praticamente 100%, respectivamente) e foi capaz de produzir água filtrada em que não foi detectada presença de células de fitoplâncton e saxitoxinas. Importante mencionar que, no período em questão, a lagoa do Peri-SC (água bruta para o sistema de filtração em margem) apresentava densidade de células de cianobactérias da ordem de 10^6 cel/mL, com predominância de *Cylindrospermopsis raciborkii* produtora de saxitoxinas. Por outro lado, os dados obtidos mostraram que as concentrações de dureza, alcalinidade, sólidos dissolvidos, ortofosfato, amônia e nitrato foram consideravelmente mais elevadas no efluente da filtração em margem do que na água bruta, sendo que o oposto ocorreu em relação à concentração de oxigênio dissolvido. Em que pese o curto espaço de tempo em que a filtração em margem foi monitorada (não sendo possível analisar a capacidade adsorptiva do solo), os resultados revelam o potencial dessa técnica como tratamento único ou como pré-tratamento para a filtração direta. Exemplo dessa última aplicação está disponível em Sens *et al.* (2006)

5.2 Experiência do Prosab, edital 5, tema 1

Quatro grupos de pesquisa (UFSC, UFV, UnB e Unesp – Ilha Solteira) se dedicaram a estudos de avaliação da remoção de células de cianobactérias e/ou cianotoxinas por diferentes técnicas de tratamento de água. Duas espécies de cianobactérias foram foco dos estudos, a *Microcystis aeruginosa* (C1), produtora de microcistinas, e a *Cylindrospermopsis raciborski*, sendo uma cepa (C2) produtora de saxitoxinas e uma cepa (C3) produtora de cilindrospermopsina. Em todos os projetos, os inóculos de cianobactérias foram preparados a partir de cepas cedidas pelo Laboratório de Ecofisiologia e Toxicologia de Cianobactérias (LETC) da Universidade do Rio de Janeiro (UFRJ), que também desenvolveu atividades juntamente com a UnB. Na Tabela 5.1, encontra-se uma síntese do escopo desses trabalhos, discutidos nos itens que se seguem.

5.2.1 Universidade Federal de Viçosa (UFV)

5.2.1.1 Delineamento experimental

Foram realizados 11 ensaios com água inoculada com cianobactérias na instalação piloto da UFV, os quais foram precedidos de criterioso trabalho em escala de bancada para construção de 12 diagramas de coagulação com diferentes densidades e espécies de cianobactérias. A Tabela 5.2 apresenta um resumo do trabalho realizado. Adicionalmente, durante o período de novembro de 2007 a outubro de 2008, foi realizado mensalmente o monitoramento do fitoplâncton no manancial e na ETA UFV (Universidade Federal de Viçosa).

Tabela 5.1 > Informações descritivas dos experimentos sobre remoção de cianobactérias e cianotoxinas conduzidos no Edital 5, Tema 1, do ProSab

INSTITUIÇÃO	ESTUDOS E TÉCNICAS DE TRATAMENTO AVALIADAS	ÁGUA DE ESTUDO	TÉCNICA ANALÍTICA DE QUANTIFICAÇÃO DE CIANOBACTÉRIAS E CIANOTOXINAS
UFV	<ul style="list-style-type: none"> - Diagramas de coagulação - Decantação e filtração rápida em tratamento convencional, em ETA piloto, usando sulfato de alumínio como coagulante - Monitoramento de ETA convencional em escala real 	<p>Manancial superficial inoculado com células cultivadas de:</p> <ul style="list-style-type: none"> • <i>M. aeruginosa</i> (C1); • <i>C. raciborskii</i> (C2); • <i>M. aeruginosa</i> (C1) + <i>C. raciborskii</i> (C2) 	<ul style="list-style-type: none"> - Contagem de células utilizando câmara de Neubauer - Determinação de microcistinas utilizando LC-MS-MS
UnB e UFRJ	<ul style="list-style-type: none"> - Diagramas de coagulação - Liberação e degradação de cianotoxinas com tempo de armazenamento de lodo decantado (escala de bancada) - Pré-filtração em pedregulho + filtração lenta 	<p>Manancial superficial inoculado com células cultivadas de:</p> <ul style="list-style-type: none"> • <i>M. aeruginosa</i> (C1); • <i>C. raciborskii</i> (C2); • <i>C. raciborskii</i> (C3) 	<ul style="list-style-type: none"> - Contagem de células utilizando câmara de Neubauer (UnB) e de Fuchs-Rosenthal (UFRJ) - Determinação de microcistinas por meio de imunoensaio com kit ELISA - Determinação de saxitoxinas em CLAE com derivatização pós-coluna e detector de fluorescência (OSHIMA, 1995) - Determinação de cilindrospermopsina em CLAE com detector UV de arranjo de diodo (LI <i>et al.</i>, 2001; WELKER <i>et al.</i>, 2002)
Unesp - Ilha Solteira	<ul style="list-style-type: none"> - Filtração em múltiplas etapas modificada com uso de colunas de filtração lenta + filtro lento complementar + carvão ativado granular - Carvão ativado granular biologicamente ativo (avaliação preliminar) 	<p>Manancial superficial inoculado com células cultivadas de <i>M. aeruginosa</i> (C1)</p>	<ul style="list-style-type: none"> - Contagem de células utilizando câmara de Neubauer - Determinação de microcistinas em CLAE com detector UV de arranjo de diodo (MERILLUOTO e SPOOF, 2005)
UFSC	<ul style="list-style-type: none"> - Adsorção de saxitoxinas em solo natural - Filtração em margem - Filtração em margem seguida de filtração direta 	<p>Água destilada inoculada com saxitoxinas;</p> <p>Manancial superficial com predominância de <i>C. raciborskii</i></p>	<ul style="list-style-type: none"> - Contagem de células utilizando câmara de Neubauer - Determinação de saxitoxinas em CLAE com derivatização pós-coluna e detector de fluorescência (OSHIMA, 1995)

CLAE – CROMATOGRAFIA LÍQUIDA DE ALTA EFICIÊNCIA;

LC-MS-MS – ESPECTROMETRIA DE MASSAS ACOPLADA A CROMATOGRAFIA LÍQUIDA DE ALTA EFICIÊNCIA

Tabela 5.2 > Ensaios em bancada e em instalação piloto realizados pela UFV

ESPÉCIE DE CIANOBACTÉRIA	BANCADA	ETA PILOTO
<i>Microcystis aeruginosa</i> (C1)	2 diagramas com 10 ⁵ cel/mL 2 diagramas com 10 ⁶ cel/mL	3 ensaios com 10 ⁵ cel/mL
<i>Cylindrospermopsis raciborskii</i> (C2)	1 diagramas com 10 ⁴ cel/mL 2 diagramas com 10 ⁵ cel/mL 2 diagramas com 10 ⁶ cel/mL	2 ensaios com 10 ⁴ cel/mL 3 ensaios com 10 ⁵ cel/mL
Mista (<i>M. aeruginosa</i> e <i>C. raciborskii</i>)	3 diagramas com 10 ⁶ cel/mL	3 ensaios com 10 ⁵ cel/mL

FORTE: BASTOS ET AL. (2008).

Os ensaios de bancada foram realizados sob condições que procuravam reproduzir os parâmetros de operação da ETA UFV (tratamento convencional, escala real) e da ETA piloto (EP UFV), cujo detalhamento está descrito no capítulo 4 (item 4.5.1.1). Nos ensaios em escalas de bancada e piloto, foi utilizada como água de estudo a água do mesmo manancial que alimenta a ETA UFV, inoculada com cultivos de cianobactérias para atingir as densidades indicadas na Tabela 5.2.

Os ensaios na ETA piloto duraram em média 7,5 horas, limitados pelo horário de funcionamento da ETA UFV. A cada hora, eram coletadas amostras da água bruta, do inóculo, mistura (água bruta + inóculo), da água decantada e da água filtrada para análises de turbidez e contagem de células. A cada hora também eram determinados o pH e a alcalinidade (água bruta, inóculo, mistura e filtrada), e a cada 5 minutos eram computados os valores de contagem de partículas (contador de partículas on-line, marca Hach) na água filtrada. Amostras do efluente das unidades de decantação e filtração foram coletadas para determinação de cianotoxinas (amostras compostas ao longo dos ensaios de inoculação).

5.2.1.2 Síntese dos resultados

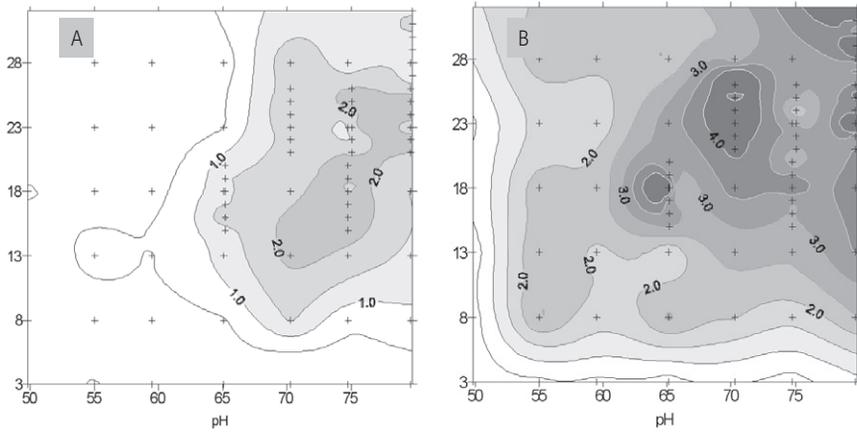
A análise taxonômica das amostras referentes ao período de novembro de 2007 a julho de 2008 resultou na identificação de 23 táxons, distribuídos entre 11 classes. O maior número de gêneros encontrados pertence à classe *Chlorophyceae*. Foram também encontrados organismos reconhecidamente responsáveis por problemas de gosto e odor na água e por colmatação de filtros. No período monitorado, as cianobactérias contribuíram com maiores densidades do que as microalgas. Foram encontradas três espécies filamentosas dos gêneros *Phormidium*, *Pseudanabaena* e *Geitlerinema*. Os dois primeiros apresentam registros de espécies tóxicas e o terceiro pode provocar problemas de colmatação de filtros. Entretanto, todos os organismos foram detectados em baixas densidades, o que, se por um lado não indica problemas em termos operacionais e de qualidade da água, por outro, há que se registrar que a remoção de células nas etapas de tratamento não se mostrou efetiva.

Os 12 diagramas de coagulação descritos na Tabela 5.2 foram construídos para as etapas de decantação e de filtração, tomando como parâmetros de avaliação tanto a remoção de turbidez como de células de cianobactérias. Como resultado, foram produzidos 44 variantes dos diagramas. As Figuras 5.2 a 5.4 mostram os digramas obtidos com base na contagem de células na água de estudo contendo, respectivamente, 10^6 cel/mL de *M. aeruginosa*, 10^6 cel/mL de *C. raciborskii*, e mistura de 10^6 cel/mL de *C. raciborskii* e 10^5 cel/mL de *M. aeruginosa*. Importante mencionar que, de acordo com Chorus e Bartram (1999), se o manancial apresenta valores superiores a 1×10^5 cel/mL, já se considera que o risco à saúde humana é elevado. Em países tropicais, como Brasil, uma densidade de 10^6 cel/mL já configura floração plena de cianobactérias.

A remoção de células de *M. aeruginosa* na decantação, Figura 5.2 (a), mostrou-se limitada em valores de pH inferiores a 6,5. Em valores de pH superiores a este e doses do coagulante acima de 8 mg/L, a remoção de células foi superior a 1 log (90%). A combinação das etapas de decantação e filtração, Figura 5.2 (b), promoveu remoções de células superiores a 1 log em ampla faixa de valores de pH e de dose, e foi superior a 4 log em regiões de pH acima de 6,3 e doses do coagulante maiores que 16 mg/L. A remoção de turbidez apresentou comportamento similar à remoção de células, sendo comprovada forte correlação entre esses parâmetros ($n = 78$, $r = 0,87$, $p < 0,0001$). No entanto, isso deve ser interpretado de forma cautelosa, pois a turbidez das amostras era devida, essencialmente, às próprias células de *Microcystis*.

A Figura 5.3 (a) mostra que nos ensaios de decantação com água inoculada com células de *C. raciborskii* foi possível atingir eficiência de 1 log de remoção de células com valores de pH de coagulação entre 6 e 7,5 e doses de sulfato de alumínio na faixa de 10 a 20 mg/L. Com uso de doses de coagulante superiores a 20 mg/L e valores de pH entre 7 e 7,5, observa-se uma pequena região com remoção de células superior a 2 log. A remoção total (decantação + filtração – Figura 5.3 (b)) de células foi muito elevada, alcançando consistentemente valores superiores a 4 log (99,99%) com doses acima de 18 mg/L e pH acima de 6. Os diagramas mostrados na Figura 5.3 foram construídos com água do período de chuvas (turbidez acima de 30 UT). Nos diagramas construídos com água do período de seca (turbidez <13 UT), foram obtidas eficiências mais elevadas de remoção de *C. raciborskii*, particularmente na decantação.

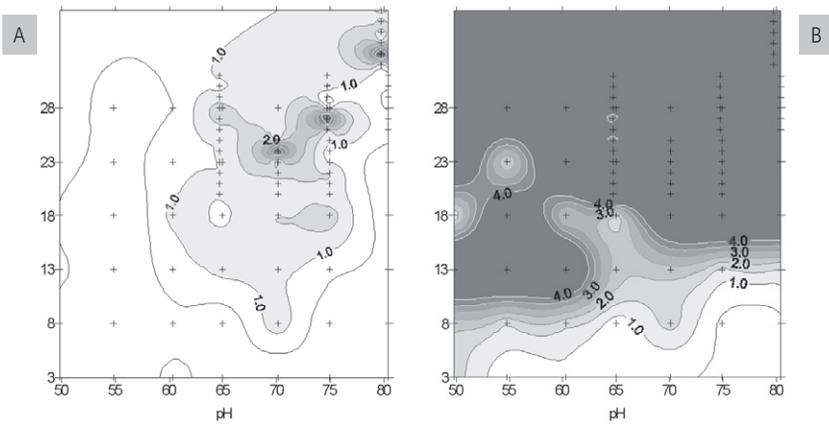
Nos diagramas relativos à cultura mista, Figura 5.4, a remoção de *C. raciborskii* e de *M. aeruginosa* na decantação foi superior a 1 log em valores de pH acima de 6,5 e doses do coagulante acima de 8 mg/L. Remoções superiores a 2 log só foram alcançadas em doses de coagulante maiores que 18 mg/L e em faixa de pH entre 7 e 7,5, sugerindo que, nas condições estudadas, o mecanismo de coagulação predominante de varredura tende a ser mais efetivo. Esse comportamento foi observado tanto para as duas espécies



FONTE: MORAIS ET AL. (2009A).

Figura 5.2

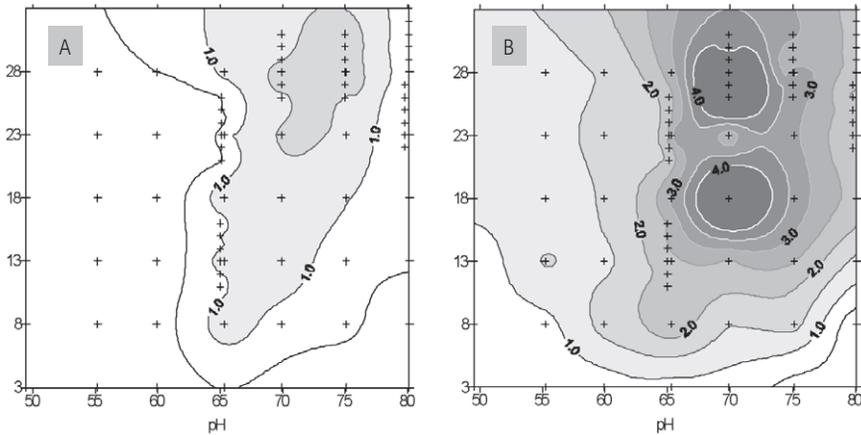
Eficiência de remoção de células (log) de *M. aeruginosa* após decantação (a) e após decantação e filtração (b), ensaio com 10^6 células/mL



FONTE: MORAIS ET AL. (2009A).

Figura 5.3

Eficiência de remoção de células (log) de *C. raciborskii* após decantação (a) e após decantação e filtração (b), ensaio com 10^6 células/mL



FONTE: BASTOS ET AL. (2008).

Figura 5.4

Eficiência de remoção de células (log) de *M. aeruginosa* + *C. raciborskii* após decantação (a) e após decantação e filtração (b), ensaio com 10^5 células *M. aeruginosa* por mL e 10^6 células *C. raciborskii* por mL

individualmente, quanto em relação à contagem total de células (soma das contagens de ambas). A remoção total (decantação + filtração) de células foi superior a 4 log em faixas de pH entre 6,7 e 7,3 e de doses do coagulante de 16 a 21 mg/L e de 25 a 30 mg/L. Nesse caso, verificou-se tendência de maior remoção de células do que turbidez.

Os ensaios em escala piloto com inoculação de *C. raciborskii* demonstraram potencial de remoção de células na decantação da ordem de 2 log; a filtração foi capaz de remover os filamentos de *C. raciborskii* até valores não detectáveis (exemplo na Tabela 5.3). Levando em consideração o limite de detecção da técnica de contagem utilizada (10^2 cel/mL) e a densidade de células no início dos testes, a remoção total (decantação + filtração) foi superior a 2 e 3 log, quando inoculadas, respectivamente, 10^4 e 10^5 cel/mL.

Diferentemente do que foi observado nos ensaios com inoculação de *C. raciborskii*, nos ensaios com *M. aeruginosa* (exemplo na Tabela 5.4) foram detectadas células no efluente dos filtros, entre 10^2 - 10^3 cel/mL, em praticamente todos os ensaios. Como a densidade inicial era em torno de 10^5 cel/mL, a eficiência de remoção total (decantação + filtração) foi da ordem de 2-3 log. A dificuldade de remoção das células parece ter-se refletido na turbidez da água filtrada, que na maior parte do tempo apresentou valores acima de 1 UT.

Tabela 5.3 > Contagem de células de *C. raciborskii* em ensaio de inoculação na ETA piloto da UFV, 10⁵ cel/mL

AMOSTRA	HORA DA COLETA							
	09h20	10h20	11h20	12h20	13h20	14h20	15h20	16h20
Bruta	ND							
Inóculo	3,0x10 ⁶	2,3x10 ⁶	3,1x10 ⁶	2,7x10 ⁶	2,5x10 ⁶	4,2x10 ⁶	3,8x10 ⁶	3,2x10 ⁶
Mistura	1,4x10 ⁵	1,2x10 ⁵	7,8x10 ⁴	1,3x10 ⁵	1,3x10 ⁵	1,5x10 ⁵	9,1x10 ⁴	1,3x10 ⁵
Decantada	ND	ND	2,0x10 ³	3,0x10 ³	5,3x10 ³	ND	ND	2,0x10 ³
Filtrada	ND							

ND: NÃO DETECTADO.

FONTE: MORAIS ET AL. (2009A).

Tabela 5.4 > Contagem de células de *M. aeruginosa* em ensaio de inoculação na ETA piloto da UFV, 10⁵ cel/mL

AMOSTRA	HORA DA COLETA							
	10h00	11h00	12h00	13h00	14h00	15h00	16h00	17h00
Bruta	8,7x10 ²	1,0x10 ⁴	5,7x10 ²	1,3x10 ³	7,6x10 ²	8,8x10 ²	9,8x10 ³	8,6x10 ⁴
Inóculo	3,7x10 ⁶	8,6x10 ⁶	2,5x10 ⁶	2,8x10 ⁶	1,8x10 ⁶	3,5x10 ⁶	3,1x10 ⁶	-
Mistura	2,3x10 ⁴	1,2x10 ⁵	1,4x10 ⁵	2,9x10 ⁵	1,7x10 ⁵	1,0x10 ⁵	2,5x10 ⁵	1,3x10 ⁶
Decantada	2,4x10 ²	1,6x10 ⁴	4,3x10 ⁴	2,9x10 ⁴	1,5x10 ⁴	2,2x10 ⁴	3,5x10 ⁴	1,1x10 ⁴
Filtrada	ND	2,8x10 ²	7,0x10 ³	3,6x10 ³	4,2x10 ³	1,3x10 ³	1,3x10 ³	3,7x10 ³

ND: NÃO DETECTADO.

FONTE: MORAIS ET AL. (2009B).

Nos ensaios com cultura mista (Tabela 5.5), observou-se comportamento similar aos dos ensaios com as culturas separadas (Tabelas 5.3 e 5.4): resultados não detectáveis para células de *C. raciborskii* e ocorrência de células de *M. aeruginosa* após a filtração, ou seja, remoção de *C. raciborskii* acima de 3 log e de *M. aeruginosa* em torno de 2 log. Mais uma vez, talvez refletindo a baixa remoção de células de *M. aeruginosa*, a turbidez da água filtrada só atingiu valores inferiores a 1 UT nas últimas horas de operação do filtro.

Em resumo, os testes realizados em bancada (teste de jarros) indicaram que, em eventos de floração de *M. aeruginosa* ou *C. raciborskii* (10⁵-10⁶ cel/mL), os processos sedimentação e filtração podem promover elevadas remoções de células de ambos organismos. Destaca-se que a remoção de *C. raciborskii* foi mais efetiva, provavelmente devido às diferenças de morfologia entre as células de *M. aeruginosa* (unicelulares, esféricas e de menor dimensão) e de *C. raciborskii* (filamentos, de maiores dimensões). Resultados similares foram obtidos nos ensaios na ETA piloto, produzindo-se efluente do filtro com níveis não detectáveis de células de *C. raciborskii* e densidades da ordem de 10³ cel/mL de *M. aeruginosa*.

Tabela 5.5 > Contagem de células em ensaio de inoculação na ETA piloto da UFV com cultura mista (*C. raciborskii* e *M. aeruginosa*), 10^5 cel/mL

AMOS- TRA	ESPÉCIE	HORA DA COLETA							
		09h15	10h15	11h15	12h15	13h15	14h15	15h15	16h15
B	C	ND							
	M	ND							
I	C	$1,6 \times 10^6$	$2,3 \times 10^6$	$1,3 \times 10^6$	$1,7 \times 10^6$	$2,1 \times 10^6$	$2,0 \times 10^6$	$2,3 \times 10^6$	$2,0 \times 10^6$
	M	$1,0 \times 10^6$	$7,9 \times 10^5$	$8,8 \times 10^5$	$8,4 \times 10^5$	$1,1 \times 10^6$	$8,6 \times 10^5$	$9,6 \times 10^5$	$1,1 \times 10^6$
M	C	$1,4 \times 10^5$	$1,1 \times 10^5$	$1,2 \times 10^5$	$1,3 \times 10^5$	$2,1 \times 10^5$	$1,5 \times 10^5$	$1,2 \times 10^5$	$1,3 \times 10^5$
	M	$3,5 \times 10^4$	$9,2 \times 10^4$	$6,0 \times 10^4$	$2,9 \times 10^4$	$2,7 \times 10^4$	$7,9 \times 10^4$	$2,4 \times 10^3$	$4,9 \times 10^3$
D	C	ND	ND	$8,6 \times 10^2$	$3,6 \times 10^3$	ND	$1,2 \times 10^3$	ND	$6,8 \times 10^3$
	M	$6,9 \times 10^2$	$1,1 \times 10^2$	$1,2 \times 10^3$	$2,4 \times 10^3$	$1,9 \times 10^3$	$2,6 \times 10^4$	$2,1 \times 10^3$	$3,6 \times 10^3$
F	C	ND							
	M	$5,7 \times 10^1$	$5,7 \times 10^1$	$7,1 \times 10^1$	$9,3 \times 10^1$	$1,3 \times 10^2$	$1,1 \times 10^2$	$6,6 \times 10^1$	$2,5 \times 10^1$

B: ÁGUA BRUTA; I: INÓCULO; M: MISTURA AB+I; D: ÁGUA DECANATADA; F: ÁGUA FILTRADA; C: *C. RACIBORSKII* M: *M. AERUGINOSA* ND: NÃO DETECTADO.

FONTE: MORAIS ET AL., (2009B).

Embora durante os experimentos em escala piloto realizados com água contendo *M. aeruginosa* não tenha sido detectada a presença de microcistinas no efluente do decantador e do filtro, é preciso enfatizar que nas condições dos experimentos realizados, com elevadas densidades de cianobactérias na água afluenta, mesmo com remoções elevadas (em alguns casos de mais de 99%), podem ser obtidas altas densidades de células no efluente filtrado, devendo ser avaliada o potencial de lise e liberação de cianotoxinas na etapa de tratamento posterior – a desinfecção.

5.2.2 Universidade de Brasília (UnB) e Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ)

5.2.2.1 Delineamento experimental

A UnB, em colaboração com a UFRJ, desenvolveu três ensaios em escala de bancada para avaliação da influência do tempo de armazenamento do lodo na lise celular, liberação e degradação de cianotoxinas. Antecedendo estes ensaios, e como base para a definição dos valores de pH e doses de coagulante, foram construídos dez diagramas de coagulação utilizando dois coagulantes e três tipos de água de estudo, conforme detalhado na Tabela 5.6. Para cada dose e valor de pH, séries de jarros de 2 L foram submetidos às etapas de coagulação, floculação e sedimentação e, posteriormente, armazenados por até 50 dias sob condições próximas às existentes nos poços de lodos dos decantadores - pouca luz e baixa troca de oxigênio com ar.

Tabela 5.6 > Ensaios em bancada realizados na UnB e UFRJ

ESPÉCIE DE CIANOBACTÉRIA (DENSIDADE)	DIAGRAMA DE COAGULAÇÃO	ENSAIO DO LODO
<i>M. aeruginosa</i> (C1) (10 ⁶ cel/mL)	2 diagramas, sulfato de alumínio 2 diagramas, cloreto férrico	1 ensaio, sulfato de alumínio, pH 5,5 e 7 1 ensaio, cloreto férrico, pH 5,5 e 7
<i>C. raciborskii</i> (C2) (10 ⁶ cel/mL)	2 diagramas, sulfato de alumínio 2 diagramas, cloreto férrico	1 ensaio, sulfato de alumínio, pH 5,5 e 7 1 ensaio, cloreto férrico, pH 5; 6,5 e 7,5
<i>C. raciborskii</i> (C3) (10 ⁶ cel/mL)	1 diagrama, sulfato de alumínio 1 diagrama, cloreto férrico	1 ensaio, sulfato de alumínio, pH 5,5 a 8 1 ensaio, cloreto férrico, pH 5,5 a 8 (intervalos de 0,5)

A UnB também avaliou, em escala piloto, a remoção de *M. aeruginosa* e *C. raciborskii* por meio da filtração lenta precedida de pré-filtração em pedregulho com escoamento ascendente em subcamadas. A instalação piloto utilizada é similar à descrita no capítulo 4, item 4.5.3.1, com o pré-filtro operando com taxa de filtração de 10 m³/m².d e o filtro lento com taxa de 3 m³/m².d. Foram realizadas duas carreiras de filtração, com duração de cerca de 60 dias e com a seguinte sequência: período de amadurecimento do filtro lento, seguido intercaladamente de períodos de alimentação da instalação com água contendo 10⁶ cel/mL de cianobactérias (três dias) e períodos de monitoramento com alimentação de água sem cianobactérias. Os períodos de monitoramento permitiam avaliar a ocorrência da lise das células retidas, a liberação e degradação das toxinas.

5.2.2.2 Síntese dos resultados

As Figuras 5.5 e 5.6 apresentam, respectivamente, as densidades de *M. aeruginosa* e *C. raciborskii* ao longo do tempo de armazenamento do lodo sedimentado, em dois valores de pH de coagulação com sulfato de alumínio.

Observa-se, nas Figuras 5.5(a) e 5.5(b), que o uso do sulfato de alumínio tendeu a acelerar o decaimento da densidade das células de *M. aeruginosa*. De modo geral, com adição de coagulante, após dez dias de armazenamento do lodo, as células encontravam-se em torno de números praticamente não detectáveis, enquanto que nos frascos controle (sem coagulante) isso só foi observado no 15º dia de armazenamento.

O pico de liberação de microcistinas do lodo para água clarificada, para todas as doses de coagulante, se deu em torno do quinto dia de armazenamento, Figura 5.5(c) e 5.5(d), e, em geral, após 15 dias os valores encontrados eram inferiores a 1 µg/L. Refletindo o comportamento das células nos frascos controle, a redução nas concentrações de microcistinas na ausência de coagulante ocorreu de forma mais lenta. Além

disso, como pode ser visto na Figura 5.5, o pH não parece ter afetado marcadamente a densidade de células de *M. aeruginosa* no lodo, assim como a liberação e a degradação de microcistinas ao longo do tempo de armazenamento. Os resultados obtidos são coerentes com os relatados por Drikas *et al.* (2001).

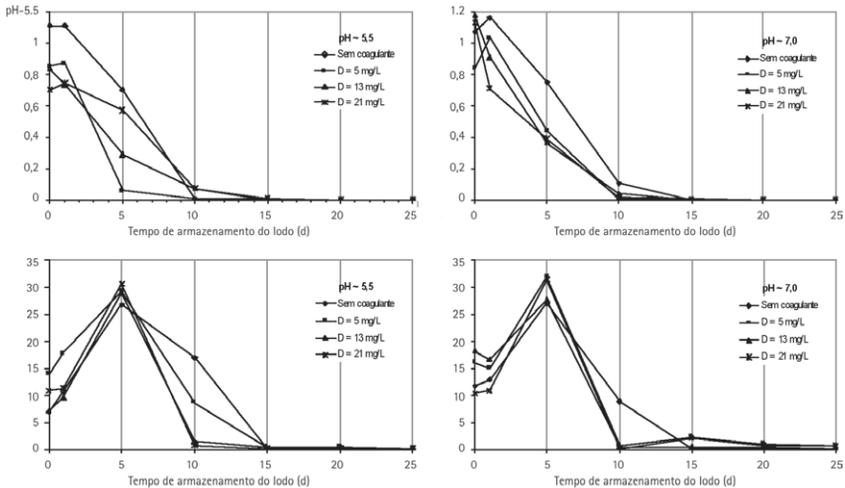
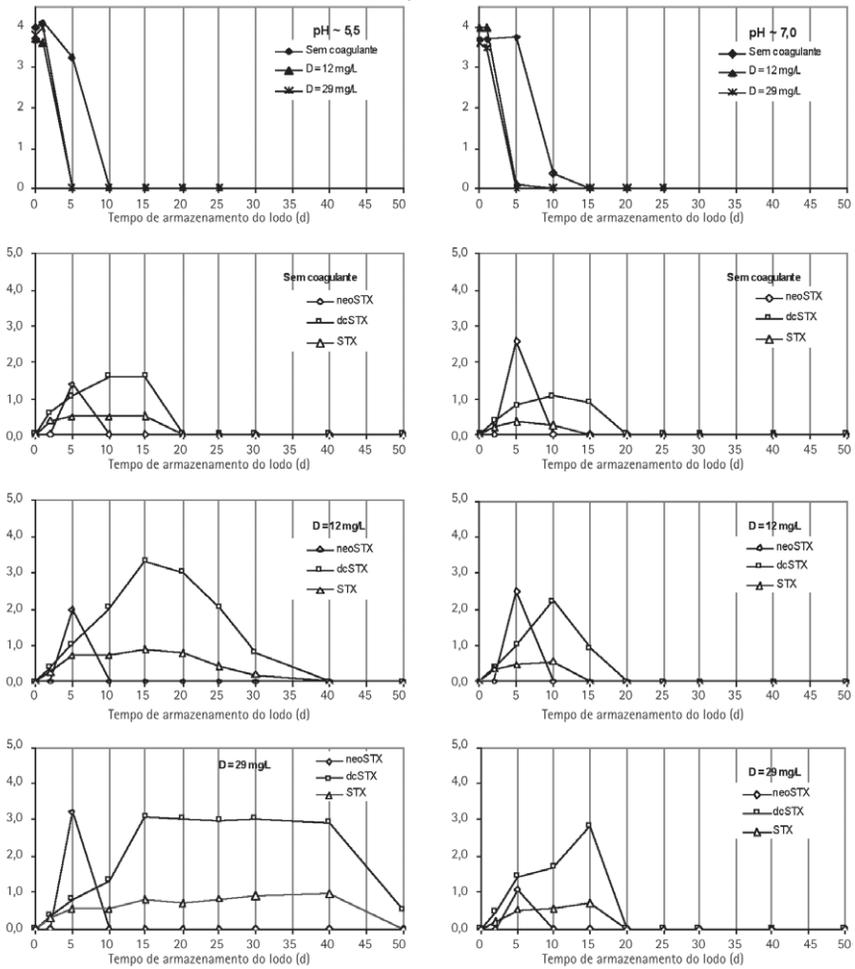


Figura 5.5

Densidade de células de *M. aeruginosa* (a) e (b) e liberação de microcistinas (c) e (d) ao longo do tempo de armazenamento do lodo sedimentado, em valores de pH de, respectivamente, 5,5 e 7 – coagulação com sulfato de alumínio

As Figuras 5.6(a) e 5.6(b) mostram que, de modo geral, a densidade de células de *C. raciborskii* tendeu a se aproximar de valores não detectáveis após cinco dias de armazenamento do lodo, sugerindo, numa primeira avaliação, que essa espécie de cianobactéria é mais suscetível às condições adversas de armazenamento do lodo. Entretanto, ao se comparar os valores de densidade de células de *C. raciborskii* (Figuras 5.6(a) e 5.6(b)) e de *M. aeruginosa* (Figuras 5.5(a) e 5.5(b)), verifica-se que os valores iniciais de *C. raciborskii* eram próximos aos valores observados para as células de *M. aeruginosa* no quinto dia de armazenamento, sugerindo que a taxa de redução foi similar para as duas espécies. Adicionalmente, de forma análoga ao observado para as células de *M. aeruginosa*, a redução no número de células de *C. raciborskii* no lodo parece ter sido acelerada pela adição do sulfato de alumínio.

Diferentemente do observado em relação à degradação de microcistinas, verifica-se, comparando as Figuras 5.6(c), 5.6(e) e 5.6(g) com as Figuras 5.6(d), 5.6(f) e 5.6(h), que



FONTE: ERMEL (2009).

Figura 5.6

Densidade de células de *C. raciborskii* (a) e (b) e liberação de saxitoxinas (c), (d), (e), (f), (g) e (h) ao longo do tempo de armazenamento do lodo sedimentado, valores de pH de, respectivamente, 5,5 e 7 - coagulação com sulfato de alumínio

o pH de coagulação parece ter influência marcante na dinâmica de liberação/degradação das saxitoxinas. Ao passo que no pH de coagulação próximo de 7, no 20º dia de armazenamento, já não se detectava a presença das variantes neo-STX, dc-STX e STX no clarificado, no valor de pH de 5,5 foram necessários 40 dias para o desaparecimento das toxinas quando a dose de sulfato de alumínio foi 12 mg/L, e mais que 50 dias com dose de 29 mg/L. Importante mencionar que a não detecção dessas variantes depois de um certo período não significa ausência de saxitoxinas, uma vez que outras variantes não foram avaliadas nesse trabalho e pode haver transformações entre variantes.

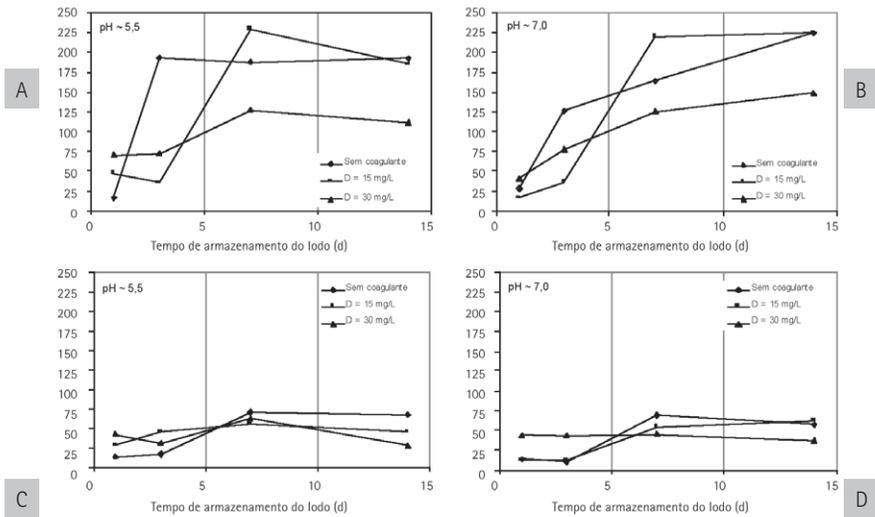
A influência do pH na persistência das saxitoxinas já havia sido relatada por Oliveira (2005); entretanto, essa autora relata que a STX é uma das variantes mais persistentes, enquanto no presente trabalho observou-se que a dc-STX também apresenta elevada persistência. Essa diferença pode ser atribuída ao fato de que no trabalho de Oliveira (2005) não se dispunha de padrão que permitisse a detecção da variante dc-STX e o pico relativo a essa toxina pode ter sido confundido com o da STX no cromatograma em face da proximidade dos mesmos.

Os lodos de sedimentação gerados com a adição de cloreto férrico como coagulante, tanto para água contendo *M. aeruginosa* como contendo *C. raciborskii*, apresentaram comportamento com o tempo de armazenamento similar ao observado com o sulfato de alumínio e ilustrado nas Figuras 5.5 e 5.6. Esses resultados sugerem que o comportamento observado na liberação e degradação de saxitoxinas está provavelmente mais associado ao pH de coagulação do que ao coagulante utilizado.

É importante destacar que os diagramas de coagulação que precederam os ensaios de armazenamento do lodo revelaram que as maiores eficiências de remoção de células por sedimentação, tanto para *M. aeruginosa* como para *C. raciborskii*, ocorreram em valores de pH de coagulação inferiores a 6,5, portanto, de forma contrária ao observado no estudo desenvolvido na UFV (Figuras 5.2(a) e 5.3(a)). Tais diferenças podem estar associadas às características da água utilizada em cada caso para preparação da água de estudo e revelam a importância de outros parâmetros de qualidade da água (alcalinidade, matéria orgânica dissolvida, turbidez mineral etc.) na definição da região ótima para remoção de cianobactérias.

O comportamento do lodo gerado resultante da utilização do sulfato de alumínio e do cloreto férrico para coagulação-floculação-sedimentação de células da cepa de *C. raciborskii* produtora de cilindrospermopsina é mostrado na Figura 5.7. Esses ensaios, pioneiros, foram realizados no LETC/UFRJ.

Apesar da variabilidade dos dados, observa-se na Figura 5.7 que a cilindrospermopsina mostrou-se persistente após 14 dias de armazenamento. De modo geral, indepen-



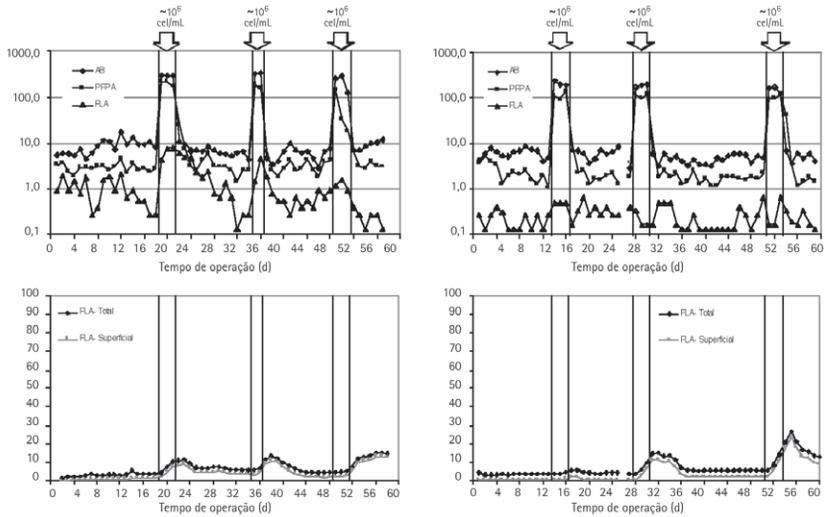
FONTE: AZEVEDO; MAGALHÃES (2009).

Figura 5.7

Liberação de cilindrospermopsina com uso do sulfato de alumínio (a) e (b) e do cloreto férrico (c) e (d) ao longo do tempo de armazenamento do lodo sedimentado, valores de pH 5,5 e 7

dentemente do valor do pH e do coagulante utilizado, entre o sétimo e o 14º dia de armazenamento a concentração de cilindrospermopsina permaneceu relativamente estável, exceto no caso do pH 7 e coagulação com sulfato de alumínio. Esse comportamento da cilindrospermopsina, que não se assemelha nem ao das microcistinas nem ao das saxitoxinas, merece, portanto, investigações adicionais, incluindo tempos de armazenamento mais longos.

Como descrito no item 5.2.2.1, a UnB também avaliou a remoção de células de *M. aeruginosa* e *C. raciborskii* por meio da filtração lenta precedida de pré-filtração em pedregulho. Os principais resultados obtidos estão resumidos na Figura 5.8. Essa avaliação foi motivada pelos resultados relatados por Sá (2006) e Melo (2006). De acordo com Sá (2006), quando o filtro lento foi alimentado com água contendo células de *M. aeruginosa* da ordem 10^6 cel/mL, houve arraste de células previamente retidas, comprometendo a qualidade da água produzida. Por outro lado, segundo Melo (2006), quando a cianobactéria presente na água de alimentação dos filtros lentos foi a *C. raciborskii* (10^6 cel/mL) não foi observado o transpasse de células, mas ocorreu crescimento acelerado da perda de carga, obrigando a interrupção da carreira de filtração.



FONTE: AMANCIO (2007).

Figura 5.8

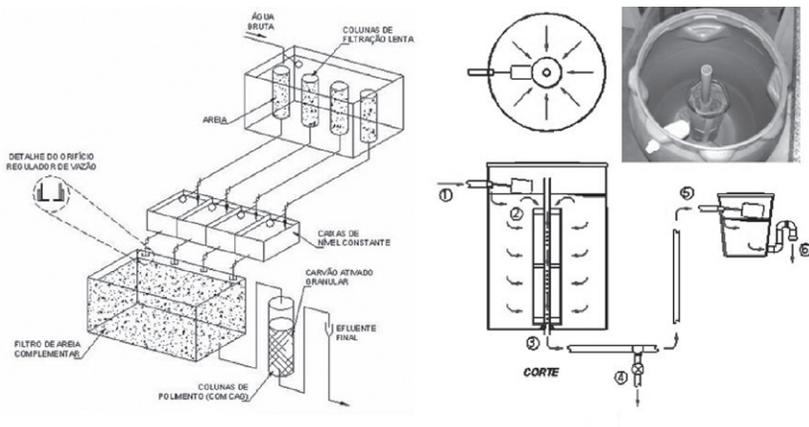
Remoção de células (expressa como clorofila-*a*) de *M. aeruginosa* (a) e *C. raciborskii* (b) na filtração lenta precedida de pré-filtração em pedregulho e respectiva perda de carga nos filtros lentos (c) e (d)

O conjunto pré-filtro de pedregulho de escoamento ascendente e filtro lento, Figuras 5.8(a) e 5.8(b), garantiu, nas condições estudadas (10^6 cel/mL, clorofila-*a* na faixa de 200 a 300 $\mu\text{g/L}$), elevada remoção de biomassa das cianobactérias (até 99% de *M. aeruginosa* e até 99,9% de *C. raciborskii*) e baixo crescimento da perda de carga, Figuras 5.8(c) e 5.8(d). Como já relatado na literatura, foi observada ocorrência de lise celular e liberação de cianotoxinas na pré-filtração e na filtração lenta, porém, a remoção de microcistinas (considerando massa total afluente e efluente do sistema) variou de 2 a 3 log (99 a 99,9%); entretanto, na primeira inoculação, em função da elevada concentração de microcistinas na água bruta e do grau de amadurecimento biológico do filtro, valores superiores a 1 $\mu\text{g/L}$ foram pontualmente registrados. Já em relação à remoção de saxitoxinas, apesar da elevada remoção de células de *C. raciborskii*, os resultados foram pouco consistentes e sugerem que o sistema apresenta dificuldade para oxidar/degradar esse tipo de toxina e, nesse caso, os indícios aqui reunidos merecem confirmação em estudos complementares.

5.2.3 Unesp – Ilha Solteira

5.2.3.1 Delineamento experimental

Na filtração em múltiplas etapas (FIME), a produção de água é limitada pela baixa taxa de filtração dos filtros lentos, particularmente no caso da remoção de cianobactérias e cianotoxinas, em que a taxa influencia marcadamente a eficiência dessa unidade. Nesse sentido, o trabalho da Unesp objetivou introduzir modificações nos filtros lentos visando o aumento da vazão final tratada, mas com diminuição da taxa superficial de aplicação, por meio do emprego de colunas verticais de filtração, onde se obtém aumento da área filtração. No arranjo proposto pela Unesp, Figura 5.9(a), a etapa de filtração lenta é realizada por duas unidades: coluna vertical de filtração lenta (CF), onde o escoamento da água se dá no sentido radial, Figura 5.9(b), e filtro lento complementar (FDC), que pode ser operado com taxas de filtração mais elevadas. Para garantir a remoção de cianotoxinas, o sistema foi complementado com unidade de carvão ativado granular.

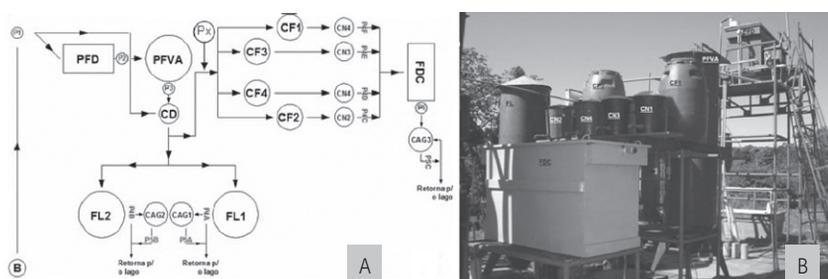


FONTE: TANGERINO (2008).

Figura 5.9

Arranjo esquemático da etapa de filtração lenta e carvão ativado granular na FIME modificada (a) e detalhe da coluna de filtração lenta (b), instalação piloto da Unesp - Ilha Solteira

A instalação piloto de FIME utilizada nos experimentos é apresentada na Figura 5.10. Nessa instalação, o sistema de pré-tratamento (pré-filtro dinâmico - PFD e pré-filtro ascendente - PFVA) pode alimentar tanto as quatro colunas de filtração lenta, com taxas de filtração distintas (CF1 - $0,38 \text{ m}^3/\text{m}^2.\text{d}$; CF2 - $3 \text{ m}^3/\text{m}^2.\text{d}$, CF3 - $0,75 \text{ m}^3/\text{m}^2.\text{d}$ e CF4 - $1,5 \text{ m}^3/\text{m}^2.\text{d}$), como os filtros lentos convencionais (FL1 e FL2 - $3 \text{ m}^3/\text{m}^2.\text{d}$). Para a avaliação da remoção de cianobactérias e cianotoxinas com as modificações propostas, a água efluente das etapas de pré-filtração em pedregulho foi inoculada (ponto Px na Figura 5.10), em quatro ensaios distintos, com células de *M. aeruginosa* nas densidades de 10^5 , 10^4 e 10^3 cel/mL , e com microcistina extracelular (dissolvida) com concentração de 5, 15 e $30 \mu\text{g/L}$ por três dias consecutivos.



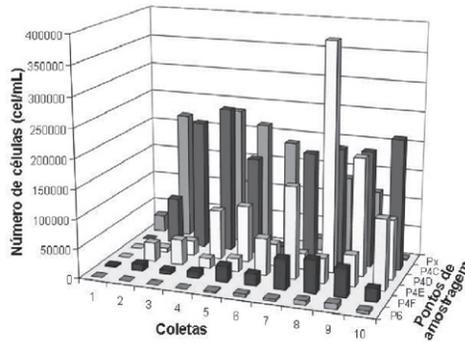
FONTE: TANGERINO (2008).

Figura 5.10 Arranjo (a) e fotografia (b) da instalação piloto da Unesp - Ilha Solteira

A equipe da Unesp avaliou também, em caráter preliminar, a remoção de microcistinas em colunas de carvão biologicamente ativo. Para o desenvolvimento do trabalho, realizado em escala piloto, foram utilizadas duas colunas verticais de carvão ativado granular, operadas com a mesma taxa de filtração, sendo que uma delas foi alimentada com água inoculada com microcistinas (coluna A) e a outra com água, com microcistinas e com azida sódica, que tem a função de inibir a atividade biológica no carvão (coluna B). A água bruta, que recebia aplicação de cianotoxinas extracelulares, era bombeada de um lago.

5.2.3.2 Síntese dos resultados

Nos ensaios com aplicação do cultivo de células de cianobactérias, a turbidez no efluente das colunas de filtração lenta manteve-se abaixo de 1 UT, sendo que a coluna com maior taxa de aplicação (CF2) apresentou valores remanescentes de turbidez mais elevados, valor médio de 0,51 UT, enquanto, como esperado, a coluna com menor taxa de aplicação (CF1) apresentou melhor eficiência, com valor médio de turbidez efluente



FONTE: TANGERINO (2008).

Figura 5.11

Remoção de células de *Microcystis aeruginosa* nas colunas de filtração lenta (CF1 - 0,38 m³/m².d; CF2 - 3 m³/m².d, CF3 - 0,75 m³/m².d e CF4 - 1,5 m³/m².d) e no filtro lento complementar (FDC - 5,7 m³/m².d)

de 0,36 UT. Importante mencionar que a água afluenta a essas unidades apresentou turbidez variando na faixa de 0,5 a 3,2 UT. A remoção de células de cianobactérias na instalação atingiu valores superiores a 95%, como ilustra a Figura 5.11.

A remoção de microcistinas, quando da aplicação do cultivo de cianobactérias, foi inferior a 20%, com concentração no efluente final acima de 1µg/L, indicando a ocorrência de lise em diferentes etapas do tratamento. Entretanto, no ensaio com inoculação de microcistinas dissolvida, os resultados apresentados foram melhores, sendo que o filtro complementar de areia foi a unidade que apresentou as maiores eficiências de remoção de toxinas.

No experimento com carvão biologicamente ativo, observou-se na coluna A, sem azida, que o processo apresentou remoção média de microcistinas de 90%. Já na coluna B, com azida, o processo não apresentou a mesma eficiência, sugerindo que a atividade biológica favorece a maior eficiência das unidades de carvão ativado granular.

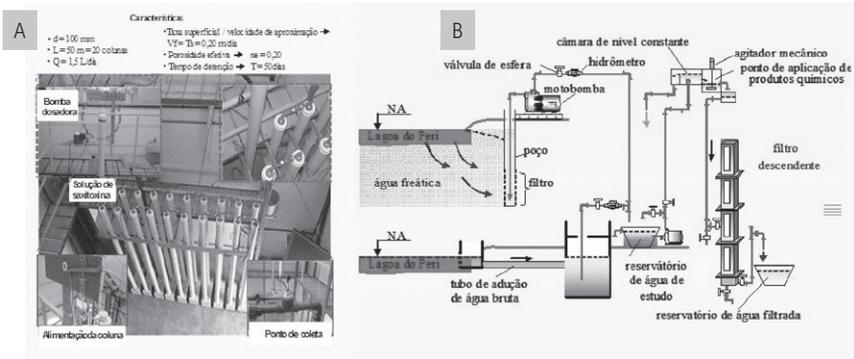
5.2.4 Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC)

5.2.4.1 Delineamento experimental

As investigações foram conduzidas por meio de ensaios em bancada e em instalações piloto localizadas junto à ETA da Companhia Catarinense de Águas e Saneamento (Casan), às margens da Lagoa do Peri, sul de Florianópolis. Foram utilizados dois sistemas de filtração em margem - sendo um que compreende poços de captação de água filtrada e de proteção perfurados na margem da lagoa do Peri (ver Figura 5.1) e outro

em escala piloto que consiste de colunas em série que perfazem um tempo de contato de 50 dias (Figura 5.12(a)) – e um sistema de filtração direta (Figura 5.12(b)).

Os experimentos foram desenvolvidos em três etapas, a saber: (i) caracterização do manancial lagoa do Peri e da água filtrada em margem (poço), com particular atenção à quantificação da cianobactéria *C. raciborskii* e suas saxitoxinas; (ii) (a) ensaios de bancada para avaliação da capacidade adsortiva do material sedimentar da lagoa do Peri em relação às saxitoxinas (solução diluída em água destilada); (b) ensaios para



FONTE: SENS ET AL. (2008).

Figura 5.12

Detalhes das instalações piloto da UFSC, sistema de filtração em margem em colunas (a) e esquema do sistema de filtração direta descendente (b)

simulação da filtração em margem em coluna filtrante, preenchida com material sedimentar e alimentada com água de estudo preparada pela diluição de cultivo de *C. raciborskii* em água destilada; (iii) ensaio de filtração direta com escoamento descendente, com o filtro de camada dupla (antracito e areia, taxa de filtração de $200 \text{ m}^3/\text{m}^2.\text{d}$). Os ensaios foram realizados com dois tipos de água: (1) água da lagoa do Peri (bruta); e, (2) água de estudo composta de 85% da água filtrada em margem + 15% da água da lagoa.

5.2.4.2 Síntese dos resultados

Os valores médios de alguns parâmetros de qualidade da água da lagoa do Peri (bruta) e da água filtrada em margem (poço) estão apresentados na Tabela 5.7. A turbidez e a cor aparente remanescente da água filtrada em margem foram, em média, de 0,39 UT e 13 uC, respectivamente, que equivale a uma eficiência média de remoção de 79% da cor aparente e de 91% da turbidez. A lagoa apresentou elevada densidade de

fitoplâncton, de 10^5 a 10^6 cel/mL, enquanto que na água filtrada em margem nenhuma célula foi detectada. A avaliação qualitativa e quantitativa do fitoplâncton na Lagoa do Peri nos meses de janeiro de 2007 a maio de 2008 indicou predominância de cianobactérias, aproximadamente 99% do total de células, majoritariamente da espécie *Cylindrospermopsis raciborskii*, apresentando valores de 10^5 a 10^6 células/mL. A Figura 5.13 mostra de forma simplificada os quantitativos desse período.

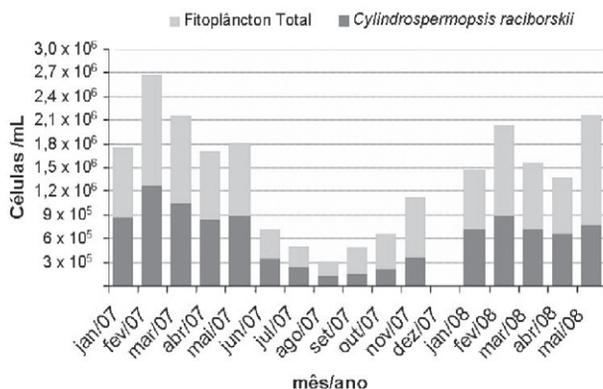
Tabela 5.7 > Características da água da lagoa do Peri e da água filtrada em margem

PARÂMETROS	ÁGUA DA LAGOA DO PERI (BRUTA) VALOR MÉDIO/FAIXA DE VARIAÇÃO	ÁGUA FILTRADA EM MARGEM VALOR MÉDIO/FAIXA DE VARIAÇÃO
Cor aparente (uC)	62 / 45 - 90	13 / 2 - 14
Turbidez (UT)	4,31 / 2,86 - 7,09	0,39 / 0,31 - 0,64
pH	7,05 / 6,79 - 7,66	7,81 / 7,52 - 8,07
Alcalinidade (mgCaCO ₃ /L)	7,64 / 6,4 - 8,9	89 / 79,6-96
Dureza (mgCaCO ₃ /L)	10,5/ 9 - 11,1	85 / 78,8 - 92
Cloreto (mgCl ⁻ /L)	17,1 / 15,9 - 18,6	17,7 / 16 - 21
STD (mg/L)	36 / 28 - 50	118 / 102 - 151
OD (mg/L)	7,62 / 6,8 - 8,9	2,62 / 2,1 - 2,9
Fitoplâncton total (cel/mL)	$1,79 \times 10^5$ - $1,81 \times 10^6$	Ausente

FONTE: SENS ET AL. (2008).

Os ensaios de adsorção em bancada (isotermas de adsorção de saxitoxinas, determinadas em triplicata, ajustadas segundo o modelo de Freundlich) revelaram que a capacidade do sedimento da lagoa do Peri em adsorver saxitoxinas é baixa ($K = 0,5$ e $n = 2$), o que sugere que o bom desempenho da filtração em margem (Tabela 5.7) pode ser atribuído à biodegradação. Em relação à degradação de saxitoxinas nas colunas filtrantes, os resultados preliminares obtidos se mostram muito promissores. Em amostras coletadas após tempo de contato equivalente a 15 dias, não foi detectada a presença de nenhuma das variantes de saxitoxinas presentes na água de alimentação da coluna (cerca de 82 µg/L de neo-STX e 1 µg/L de GTX2), embora no quinto dia praticamente toda toxina alimentada ainda estivesse presente na água. Esse dado revela a importância do posicionamento do poço de captação na filtração em margem para garantir o tempo de contato necessário para remoção dos contaminantes.

Muito embora a filtração em margem como única etapa de tratamento tenha revelado excelente desempenho, nas pesquisas da UFSC foi também avaliada a filtração em margem como pré-tratamento para filtração direta descendente (FDD). Carreiras de filtração direta foram realizadas com água da lagoa do Peri (bruta) e água de estudo (85% da água filtrada em margem + 15% da água da lagoa). Da Tabela 5.8, que resume os resultados obtidos, observa-se que nos ensaios em que foi utilizada a filtração em



FONTE: TSENS ET AL. (2008).

Figura 5.13

Densidade de fitoplâncton na água bruta da Lagoa do Peri, Florianópolis-SC, janeiro de 2007 a maio de 2008

Tabela 5.8 > Carreiras de filtração direta descendente usando água bruta e água de estudo

PARÂMETRO	COMPOSIÇÃO DO TRATAMENTO	
	Água bruta	Água de estudo
Cor aparente (uH)	64	17
Turbidez (UT)	3,88	1,19
Absorbância ($\lambda = 254$ nm)	0,105	0,084
Dosagem de Sulfato de Alumínio (mg/L)	18	10
Fitoplâncton total (cel/mL)	$7,4 \times 10^5$	$1,5 \times 10^5$
<i>Cylindrospermopsis raciborskii</i> (cel/mL)	$7,2 \times 10^5$	$1,2 \times 10^5$
Parâmetro	Filtração direta descendente	Filtração direta descendente
Duração das carreiras (h), para atingir 2 m de perda de carga	10	38
Turbidez média remanescente (UT)	0,67	0,29
Cor aparente média (uC)	6	3
Absorbância média ($\lambda = 254$ nm)	0,052	0,046
Fitoplâncton total (cel/mL)	$7,2 \times 10^4$	$2,4 \times 10^3$
<i>Cylindrospermopsis raciborskii</i> (cel/mL)	$7,1 \times 10^4$	$2,2 \times 10^3$

FONTE: SENS ET AL. (2008).

margem (85% FM + 15% lagoa) a dose de sulfato de alumínio necessária para a filtração direta foi inferior (10 mg/L) e as carreiras de filtração resultaram três a quatro vezes mais

longas do que com água bruta da lagoa do Peri. Além disso, a qualidade da água produzida foi superior em todos os parâmetros avaliados, incluindo matéria orgânica (avaliada por meio da leitura da absorvância a 254 nm) e contagem de fitoplâncton.

Consideração importante diz respeito ao número de células de *Cylindrospermopsis raciborskii* no efluente da filtração direta em cada situação estudada. Verifica-se na Tabela 5.8 que com a adoção da filtração em margem a água produzida apresenta uma ordem de grandeza a menos de células dessa espécie produtora de saxitoxinas, reduzindo tanto os riscos de liberação de toxinas na etapa de desinfecção como de formação de subprodutos clorados.

5.2.5 Considerações finais

Os projetos descritos neste capítulo agregam informações relevantes à literatura nacional e internacional sobre o potencial de remoção de cianobactérias por meio de técnicas convencionais de tratamento (tratamento em ciclo completo), da filtração lenta e da filtração em margem.

Os experimentos realizados na UFV fornecem importantes subsídios sobre o potencial de remoção e sobre o controle de coagulação em eventos de floração, tanto de *Microcystis aeruginosa* como *Cylindrospermopsis raciborskii*, por meio de técnicas convencionais de tratamento, mais especificamente a decantação e a filtração (empregadas na maioria das ETAs no Brasil).

É preciso, entretanto, destacar duas especificidades desses experimentos: (i) a remoção de *C. raciborskii* se deu de forma mais efetiva do que a de *M. aeruginosa*; (ii) os experimentos foram conduzidos com inóculos de cultivos de cada um desses organismos isoladamente, ou mistos, com os dois. Os resultados confirmam, assim, o entendimento consolidado de que os mecanismos e o desempenho dos processos de tratamento são função do(s) e devem ser adequados ao(s) tipo(s) de organismo(s) presente(s) ou preponderante(s) na água. Portanto, por relevantes que sejam, esses resultados não podem ser genericamente extrapolados, pois, na prática, florações de cianobactérias podem conter populações complexas desses organismos.

A questão da necessidade de se tratar adequadamente casos específicos, e a importância de outros parâmetros de qualidade da água, foi ainda revelada pelos distintos resultados obtidos nos experimentos da UFV e da UnB em termos de otimização da coagulação para a remoção de células por sedimentação, tanto para *M. aeruginosa* como para *C. raciborskii*.

Também é preciso reafirmar a ressalva já feita de que, mesmo com as elevadas remoções de células que podem ser obtidas no conjunto sedimentação-filtração, densida-

des relativamente altas de células no efluente filtrado ainda podem ocorrer a depender da densidade na água bruta. Nesses casos, a desinfecção/oxidação, se não adequadamente realizada, pode provocar a liberação de cianotoxinas.

O problema de liberação de cianotoxinas durante o processo de tratamento foi constatado nos experimentos da UnB com armazenamento de lodo sedimentado. Entretanto, se por um lado isso revela potencial de introdução de perigo, por outro, os experimentos e os resultados delineiam que medidas adequadas de controle podem ser empregadas, mais especificamente a adequada frequência de descarte de lodo. Encontra-se aqui, claramente, indicativo para a continuidade de pesquisas, tendo em vista subsídios prático-operacionais.

A agenda para pesquisas futuras também foi alinhavada pelos resultados obtidos pela UnB com o conjunto pré-filtro de pedregulho de escoamento ascendente e filtro lento, alternativa de tratamento promissora, mas ainda pouco estudada em termos de remoção de cianobactérias e protozoários (ver capítulo 4). Resultados preliminares revelam elevado potencial de remoção de cianobactérias (aqui também a remoção de *C. raciborskii* foi mais efetiva do que a de *M. aeruginosa*), mas também chamam atenção para o problema de liberação de toxinas, porém, eventualmente seguida de biodegradação.

Com enfoque análogo, podem ser interpretados os experimentos da Unesp - Ilha Solteira - resultados preliminares sobre uma técnica de tratamento inovadora e promissora (como variante da filtração lenta), os quais revelam a capacidade potencial de remoção de células (*Microcystis aeruginosa*), mas que também chamam atenção para a necessidade de melhor apropriação do problema de liberação/remoção de cianotoxinas (microcistinas).

Por fim, os experimentos da UFSC confirmam o excelente desempenho alcançável pela filtração em margem na remoção de cianobactérias (*Cylindrospermopsis raciborskii*) e agregam importantes informações sobre a remoção de toxinas (saxitoxinas), presumivelmente com mecanismos de degradação prevalecendo sobre os de adsorção no meio filtrante. Registre-se que informações dessa natureza constituem importantes subsídios de concepção e projeto de sistemas de filtração em margem, por exemplo, em relação ao adequado posicionamento dos poços de captação.

Referências bibliográficas

AMANCIO, R.A.J. *Avaliação da eficiência da filtração lenta precedida de pré-filtração em pedregulho na remoção de cianobactérias e cianotoxinas*. 2007. 77 p. Monografia (Trabalho de Conclusão de Curso) - Departamento de Engenharia Civil e Ambiental, Universidade de Brasília, 2007.

ARANTES, C. *Uso da filtração lenta para a remoção de *Cylindrospermopsis raciborskii* e saxitoxi-*

nas. 2004. 109 p. Dissertação (Mestrado em Biologia Animal) – Departamento de Ciências Fisiológicas, Universidade de Brasília, 2004.

AZEVEDO, S.M.F.; MAGALHÃES, V. *Comunicação pessoal*. 2008.

BASTOS, R.K.X.; BEVILACQUA, P.D.; MOUNTEER, A.H. Tratamento de água para remoção de organismos emergentes – cianobactérias e protozoários. *Relatório de Atividades – Edital 5 do Prosab – Tema 1*. Finep, Rio de Janeiro: Finep, 2008.

BERNHARDT, H.; CLASEN, J. Investigations into the flocculation mechanisms of small algal cells. *Journal Water SRT-Aqua*, v. 43, n. 5, p. 222-232, 1994.

_____. Flocculation of micro-organisms. *Journal Water SRT-Aqua*, v. 40, n. 2, p. 76-81, 1991.

BOURNE, D.G. *et al.* Biodegradation of the cyanobacterial toxin microcystin LR in natural water and biologically active slow sand filters. *Water Research*, v. 40, p. 1294-1302, 2006.

BRASIL. Ministério da Saúde. Portaria nº 518: Procedimentos e responsabilidades relativos ao controle e vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão potabilidade. *Diário Oficial da União*. 25 mar. 2004.

CHORUS, I.; BARTRAM, J. (eds.) *Toxic Cyanobacteria in Water*. Londres: E&FN Spon, 1999.

CHOW, C.W.K. *et al.* The impact of conventional water treatment processes on cells of the Cyanobacterium *Microcystis aeruginosa*. *Water Research*, v. 33, n. 15, p. 3253-3262, 1999.

CHOW, C.W.K. *et al.* The effect of ferric chloride flocculation on cyanobacterial cells. *Water Research*, v. 32, n. 3, p. 808-814, 1998.

Di BERNARDO, L. *et al.* Filtração direta. In: PÁDUA, V.L. (ed.). *Contribuição ao estudo da remoção de cianobactérias e microcontaminantes orgânicos por meio de técnicas de tratamento de água para consumo humano*. Rio de Janeiro: ABES-Projeto Prosab, 2006. p. 275-334.

DRIKAS, M. Control and removal of algal toxins. In: STEFFENSEN, D.A.; NICHOLSON, B.C. (eds.) *Toxic cyanobacteria current status of research and management: proceedings of an international workshop*. Australia, 1994. p. 93-102.

DRIKAS, M. *et al.* Using coagulation, flocculation e settling to remove toxic cyanobacteria. *Journal of American Water Works Association*, v. 93, n. 2, p. 100-111, 2001.

EDZWALD, J.K.; WINGLER, B.J. Chemical and physical aspects of dissolved air flotation for the removal of algae. *Journal Water SRT-Aqua*, v. 39, n. 1, p. 24-35, 1990.

ERMEL, A.V.B. *Influência do pH de coagulação na lise celular, produção e degradação de cianotoxinas em lodos de sedimentadores*. 2009. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Ambiental e Recursos Hídricos) – Departamento de Engenharia Civil e Ambiental, Universidade de Brasília. Em elaboração.

FALCONER, I.R. *et al.* Using activated carbon to remove toxicity from drinking water containing cyanobacterial blooms. *Journal of American Water Works Association*, v. 81, n. 2, p. 102-105, 1989.

GRÜTZMACHER, G. *et al.* Removal of *Microcystis* by slow sand filtration. *Environmental Toxicology*, v. 17, n. 4, p. 386-394, 2002.

HART, J.; FAWELL, J.K.; CROLL, F.B. The fate of both intra- and extracellular toxins during water treatment. *Water Supply*, v. 16, n. 1/2, p. 611-616, 1998.

HIMBERG, K. *et al.* The effect of water treatment processes on *Microcystis* e *Oscillatoria* Cyanobacteria: a laboratory study. *Water Research*, v. 23, n. 8, p. 979-984, 1989.

HO, L. *et al.* Isolation and identification of a novel microcystin-degrading bacterium from biological sand filter. *Water Research*, v. 41, p. 4685-4695, 2007A.

_____. Degrading of microcystin-LR through biological sand filter. *Practice Periodical of Hazardous, Toxic, and Radioactive Wastemangement-ASCE*, v. 11, n. 3, p. 191- 195, 2007B.

HO, L. *et al.* Bacterial degradation of microcystis toxins within a biologically active sand filter. *Water Research*, v. 40, n. 4, p. 768-774, 2006.

HOEGER, S.J. *et al.* Occurrence and elimination of cyanobacterial toxins in two Australian drinking water treatment plants. *Toxicon*, v. 43, n. 6, p. 639-649, 2004.

HRUDEY, S., *et al.* Remedial measures. In: CHORUS, I.; BARTRAM, J. (eds.) *Toxic cyanobacteria in water*. Londres: E&FN Spon, 1999. p. 275-312.

JAMES, H.; FAWEL, J. Detection and removal of cyanobacterial toxins from fresh waters. *Final Report 0211*. Foudation for *Water Research*. Marlow, UK: 1991. (citado em *apud*)

JURCZAK, T. *et al.* Elimination of microcystins by water treatment processes – examples from Sulejow reservoir, Poland. *Water Research*, v. 39, p. 2394-2406, 2005.

KAUR, K. *et al.* Treatment of algal-laden water: pilot-plant experiences. *Journal IWEM*, v. 8, p. 22-32, 1994.

KEIJOLA, A.M. *et al.* The removal of cyanobacterial toxins in water treatment processes: laboratory and pilot-scale experiments. *Toxic Assessment: An International Journal*, v. 3, n. 5, p. 643-656, 1988.

KURODA, E.K. *Remoção de células e subprodutos de Mixrocystis spp. por dupla filtração, oxidação e adsorção*. 2006. 267 p. Tese (Doutorado em Hidráulica e Saneamento) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2006.

KURODA, E.K.; Di BERNARDO, L. Determinação das condições de coagulação química para filtração direta com águas contendo células e subprodutos de cianobactérias. In: 23º CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL, 2005. Campo Grande. *Anais...* Rio de Janeiro: Associação Brasileira de Engenharia Sanitária e Ambiental, 2005. (CD)

LAHTI, K. *et al.* Fate of cyanobacterial hepatotoxins in artificial recharge of groundwater and in bank filtration. In: PETERS, J. (ed.) *Artificial recharge of groundwater*. Roterdã: 1998. p. 211-216.

LAM, A.K.Y. *et al.* Chemical control of hepatotoxic phytoplankton blooms: implications for human health. *Water Research*, v. 29, n. 8, p. 1845-1854, 1995.

LI, R.*et al.* First report of the cyanotoxins cylindrospermopsin and deoxycylindrospermopsin from *Raphidiopsis curvata* (cyanobacteria). *J. Phycol.*, v. 37, n. 6, p. 1121-1126, 2001.

MELO, A.E.S. *Avaliação da filtração lenta na remoção de células de *Cylindrospermopsis raciborskii* e saxitoxinas*. 2006. 197 p. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Ambiental e Recursos Hídricos) - Departamento de Engenharia Civil e Ambiental, Universidade de Brasília, 2006.

MELLO, O.M.T. *Avaliação do desempenho da filtração em múltiplas etapas no tratamento de águas com elevadas concentrações de algas*. 1998. 136 p. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Ambiental e Recursos Hídricos) - Departamento de Engenharia Civil e Ambiental, Universidade de Brasília, 1998.

MILLER, M.J. *et al.* The adsorption of cyanobacterial hepatotoxins from water onto soil during batch experiments. *Water Research*, v. 35, n. 6, p. 1461-1468, 2001.

MORAIS, A.A. *et al.* Diagramas de coagulação e avaliação do potencial de remoção de células de *Microcystis aeruginosa* e *Cylindrospermopsis raciborskii* por processos convencionais de tratamento de água. In: 25º CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL, 2009, Recife. *Anais...* Recife: 2009A.

MORAIS, A.A. *et al.* Avaliação da remoção de células da cianobactéria *Microcystis aeruginosa* em instalação piloto de processos convencionais de tratamento de água. In: 25º CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL, 2009, Recife. *Anais...* Recife: 2009B.

MORIS, R.J. *et al.* The adsorption of microcystin-LR bay natural clay particles. *Toxicon*, v. 38, n. 2, p. 303-308, 2000.

MOUCHET, P.; BONNÉLYE, V. Solving algae problems: French expertise and world-wide applications. *Journal Water Supply: Research and Technology – AQUA*, v. 47, n. 3, p. 125-141, 1998.

OLIVEIRA, J.M.B. *Remoção de *Cylindrospermopsis raciborskii* por meio de sedimentação e de flotação: avaliação em escala de bancada*. 2005. 122 p. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Ambiental e Recursos Hídricos) - Departamento de Engenharia Civil e Ambiental, Universidade de Brasília, 2005.

OLIVEIRA, J.M.B. ; BRANDÃO, C.C.S. ; PIRES JR, O.R. *Remoção de *Cylindrospermopsis raciborskii* por meio de sedimentação e de flotação: Avaliação em escala de bancada*. *Anais do 24º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental*. Belo Horizonte. 2007. 8 p.

OSHIMA, Y. Post-column derivatization HPLC methods for paralytic shellfish poisons. In: HALLEGRAEF, G.M.; ANDERSON, D.M.; CEMBELLA, A.D. (eds.) *Manual on harmful marine microalgae, IOC manuals and guides N° 30*. Paris: United Nations Educational, Scientific and Cultural Organization, 1995. p. 81-94.

PÁDUA, V.L. (coord.) *Contribuição ao estudo da remoção de cianobactérias e microcontaminantes orgânicos por meio de técnicas de tratamento de água para consumo humano*. Rio de Janeiro: ABES-Projeto Prosab, 2006. 504 p.

SÁ, J.C. *Influência das características da camada da filtrante e da taxa de filtração na eficiência de remoção de *Microcystis aeruginosa* e microcistina na filtração lenta em areia*. 2006. 186 p. Tese (Doutorado em Tecnologia Ambiental e Recursos Hídricos) - Departamento de Engenharia Civil e Ambiental, Universidade de Brasília, 2006.

_____. *Remoção de Microcystis aeruginosa e microcistina pelo processo de filtração lenta*. 2002. 115 p. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Ambiental e Recursos Hídricos) - Departamento de Engenharia Civil e Ambiental, Universidade de Brasília, 2002.

SAIDAM, M.Y.; BUTLER, D. Algae removal by horizontal flow rock filters. In: GARHAM, N.; COLLINS, R. (eds.) *Advances in slow sand and alternative biological filtration*. Londres: John Wiley & Sons, 1996. p. 327-340.

SANTIAGO, L.M. *Remoção de células de cianobactérias por processos de sedimentação e flotação por ar dissolvido: avaliação em escala de bancada*. 2008. 147 p. Dissertação (Mestrado em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos) - Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2008.

SCHMIDT, C.K.; LANGE, F.T.; BRAUCH, H.J. Assessing the impact of local boundary conditions on the fate of organic micropollutants during underground passage. In: GIMBEL, R.; GRAHAM, N.J.D.; COLLINS, M.R. (eds). *Recent progress in the slow sand and alternative biofiltration processes*. International Water Association Publishing, 2006. p. 561-569.

SCHMIDT, W. *et al.* Production of drinking water from raw water containing *Cyanobacteria* - pilot plant studies for assessing the risk of microcystin breakthrough. *Environmental Toxicology*, v. 17, p. 375-385, 2002.

SENS, M.L. *et al.* Filtração em margem. In: PÁDUA, V.L. (coord.). *Contribuição ao estudo da remoção de cianobactérias e microcontaminantes orgânicos por meio de técnicas de tratamento de água para consumo humano*. Rio de Janeiro: ABES-Projeto Prosab, 2006. p. 173-236.

SENS, M.L. *et al.* Filtração direta descendente com pré-floculação em meio granular expandido: aspectos hidráulicos e produtivos. *Relatório de Atividades, Edital 3 do Prosab, Tema 1 - Continuidade*. Rio de Janeiro: Finep, 2003.

_____. (2002). Filtração direta descendente com pré-floculação em meio granular expandido: aspectos hidráulicos e produtivos. *Relatório de Atividades, Edital 3 do Prosab, Tema 1*. Rio de Janeiro: Finep, 2002.

SENS, M.L. *et al.* (2008) Filtração em margem como pré-tratamento de águas poluídas por toxinas, microrganismos e microcontaminantes: subprojeto avaliação da filtração em margem como pré-tratamento à filtração direta descendente na remoção de cianobactérias e cianotoxinas. *Relatório de Atividades, Edital 5 do Prosab, Tema 1*. Rio de Janeiro: Finep, 2008.

SOUZA JR., W.A. *Filtração em múltiplas etapas aplicada ao tratamento de água com presença de algas: avaliação de variáveis operacionais*. 1999. 131 p. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Ambiental e Recursos Hídricos) - Departamento de Engenharia Civil e Ambiental, Universidade de Brasília, 1999.

STEFFENSEN, D.A.; NICHOLSON, B.C. Summary of discussion – Session IV: Control and removal of toxins. In: STEFFENSEN, D.A.; NICHOLSON, B.C. (eds.) *Toxic cyanobacteria current status of research and management: proceedings of an international workshop*. Adelaide, Austrália: 1994. p. 125-126.

TANGERINO, E.P. Utilização de sistemas alternativos de tratamento de água na remoção de algas e cianobactérias. *Relatório de Atividades, Edital 5 do Prosab, Tema 1*. Rio de Janeiro: Finep, 2008.

TANGERINO, E.P.; CAMPOS, L.C.; BRANDÃO, C.C.S. Filtração lenta. In: PÁDUA, V.L. (co-ord.). *Contribuição ao estudo da remoção de cianobactérias e microcontaminantes orgânicos por meio de técnicas de tratamento de água para consumo humano*. Rio de Janeiro: ABES-Projeto Prosab, 2006. p. 237-273.

TEIXEIRA, M.R.; ROSA, M.J. Comparing dissolved air flotation and conventional sedimentation to remove cyanobacterial cells of *Microcystis aeruginosa*. Part II: The effect of water background organics. *Separation and Purification Technology*, v. 53, p. 126-134, 2007.

_____. Comparing dissolved air flotation and conventional sedimentation to remove cyanobacterial cells of *Microcystis aeruginosa*. Part I: The key operating conditions. *Separation and Purification Technology*, v. 52, p. 84-94, 2006.

VAITOMAA, J. Fate of blue-green algae and their hepatotoxins during infiltration: experiments with soil and sediment columns. *The Finnish Environment*, 174, Helsinki, Filândia: The Finnish Environment Institute, 1998.

VLAŠKI, A.; VAN BREEMEN, A.N.; ALAERTS, G.J. The role of particle size and density in dissolved air flotation e sedimentation. *Water Science & Technology*, v. 36, n. 4, p. 177-189, 1997.

_____. (1996). Optimisation of coagulation conditions for the removal of cyanobacteria by dissolved air flotation or sedimentation. *Jour. Water SRT-Aqua*, v. 45, n. 5, p. 253-261, 1996.

WELKER, M.; BICKEL, H.; FASTER, J. HPLC-PDA detection of cylindrospermopsin: opportunities and limits. *Water Research*, v. 36, p. 4659-4663, 2002.

ZABEL, T.F. The advantages of dissolved air flotation for water treatment. *Journal of American Water Works Association*, v. 77, n. 5, p. 42-46, 1985.

6

Remoção e Transformação de Agrotóxicos

M. L. Sens, C. F. P. R. Paschoalato, E. R. C. Coelho, R. L. Dalsasso, D. C. Góis Santos, A. Di Bernardo Dantas, M. S. Martinez, J. Casagrande, L. Di Bernardo

6.1 Introdução

A exposição do homem aos agrotóxicos ocorre por três tipos de vias: oral, respiratória e cutânea. Segundo a Organização Mundial de Saúde (OMS), a contaminação dos alimentos pelos agrotóxicos é a via de exposição mais importante. As avaliações dos riscos atribuem 90% da exposição à alimentação, 9,5% à água e uma parte menor ao ar (CPP, 2002). Faltam estudos dos efeitos através da via cutânea em populações expostas. Uma vez no organismo, os agrotóxicos se acumulam no tecido adiposo e a toxicidade difere segundo a substância ativa que o compõe. A acumulação dos organoclorados é importante, no homem, no tecido adiposo, no fígado e nos músculos. Os organofosforados apresentam toxicidade aguda mais importante, mas são menos persistentes. Eles se acumulam principalmente nas gorduras e no fígado, mas não são cancerígenos. Os carbamatos têm toxicidade similar à dos organofosforados e são extremamente tóxicos na forma aguda. Os herbicidas perturbam essencialmente o metabolismo dos vegetais, sendo pouco tóxicos para os mamíferos. Quanto aos fungicidas, sua toxicidade sobre os mamíferos é variável, situando-se normalmente entre os inseticidas e os herbicidas (GERIN; GOSSELIN; CORDIER, 2003). As intoxicações agudas são geralmente pequenas, de caráter acidental e normalmente ligadas a erros de manipulação, à fraudes ou à utilização de agrotóxicos não indicados para certas culturas (GERIN; GOSSELIN; CORDIER, 2003). As intoxicações crônicas constituem um grande fator de risco sanitário, um risco a longo termo, difícil de estimar,

pois está ligada ao consumo praticado em pequenas doses e a diferentes agrotóxicos. De forma geral, a exposição crônica de inúmeros agrotóxicos é apontada como a causadora de certos cânceres, como leucemia e tumor no cérebro. Podem provocar abortos, esterilidade, infertilidade masculina, má formação congênita do aparelho genital masculino, entre outros, além de perturbação do sistema nervoso e do comportamento, como mal de Alzheimer, Parkinson e Esclerose Lateral Amiotrófica. Certos agrotóxicos provocam também a diminuição do humor e representam um fator de risco de suicídios. Esse capítulo aborda, de maneira mais detalhada, os compostos carbofurano, diuron, hexazinona, 2,4-D e glifosato, sobre os quais foram conduzidos estudos no âmbito do Prosab, relativos à sua remoção em sistemas de tratamento de água para abastecimento.

6.2 Poluição das águas por agrotóxicos

Depois de serem aplicados sobre o solo e/ou plantas, os agrotóxicos são submetidos a uma série de complexos processos biológicos e não biológicos que podem implicar na degradação ou transporte através da atmosfera, dos solos, dos organismos e particularmente da água. O caminho e a extensão deste transporte são diferentes em função do composto (GICQUEL, 1998). As áreas agrícolas são fontes potenciais de contaminação de águas subterrâneas e superficiais por fontes difusas, decorrente do uso de grande quantidade de fertilizantes e agrotóxicos, tais como ametrina, diuron, tebutiuron, hexazinona, metribuzin, halosulfuron, clomazone, ametrina, 2,4-D, imazapic, fluzifop-p-butil, que por serem facilmente lixiviadas no solo, oferecem riscos de contaminação das águas (JACOMINI, 2006; SILVA, 2004). Segundo Armas *et al.* (2007), a grande variedade de moléculas com distintas propriedades confere aos agrotóxicos diferentes graus de persistência ambiental, mobilidade e potencial tóxico carcinogênico, mutagênico, teratogênico ou algum efeito endócrino aos diversos organismos não-alvos, como o homem. De acordo com Somasundaran e Coats (1991), as transformações na estrutura molecular dos agrotóxicos podem ocorrer imediatamente após sua aplicação ou até mesmo durante seu armazenamento. Muitos agrotóxicos aplicados no meio ambiente são degradados até transformarem-se em substâncias simples como dióxido de carbono, amônia, água e sais minerais. A evolução dos agrotóxicos no meio ambiente se desenvolve por três vertentes: adsorção pelo solo, migração e degradação. Quando o agrotóxico entra em contato com o solo, uma parcela liga-se por adsorção às partículas do solo (matéria orgânica) e outra dissolve-se e mistura-se à água presente entre as partículas do solo (GICQUEL, 1998; DALASSO, 1999). Segundo os autores, a migração de agrotóxicos até as águas dependerá de mecanismos que influenciam na persistência e na mobilidade dos compostos. Esses mecanismos podem ser: degradação, dispersão atmosférica, escoamento superfi-

cial, infiltração e absorção pelas plantas e por organismos. Esses mecanismos dependem também de condições ambientais (clima, solo, relevo, entre outros) e das propriedades químicas do composto.

6.3 Riscos sanitários e impactos nos sistemas de tratamento de água

Para o controle de agrotóxicos em água de abastecimento, faz-se necessário conhecer quais os princípios ativos utilizados, além de suas propriedades físicas e químicas, tais como: solubilidade, grau de adsorção no solo (K_{oc}), meia-vida no solo (DT_{50}) e taxa de volatilização. Estas propriedades, associadas a diferentes fatores ambientais, caracterizam os agrotóxicos do ponto de vista de persistência que os relaciona aos riscos ambientais, toxicidade associada aos efeitos na saúde humana e bioacumulação. Em trabalho realizado por Pessoa *et al.* (2007), foram avaliados 145 princípios ativos mais utilizados no país com relação à sua presença em mananciais, levando em conta o seu potencial de transporte, avaliando-se solubilidade, K_{oc} , DT_{50} , dados estes obtidos em literatura nacional e internacional. Entre os princípios ativos estudados, encontram-se o glifosato, que apresentou alto potencial de transporte em água, associado ao sedimento e dissolvido em água; o 2,4-D, que apresentou baixo potencial de transporte em água, associado ao sedimento e médio potencial de transporte dissolvido em água; o diuron e a hexazinona, que apresentaram médio potencial de transporte em água associados ao sedimento e alto potencial de transporte dissolvidos em água; e o carbofurano (inseticida e nematicida), que apresentou médio potencial de transporte em água associado ao sedimento e alto potencial de transporte dissolvido em água. O carbofurano apresentou provável potencial de lixiviação para água subterrânea, enquanto o 2,4-D e diuron ficaram na faixa chamada de transição com relação à lixiviação para água subterrânea.

Segundo Chen e Young (2008), o diuron é um dos herbicidas mais usados na Califórnia (EUA) e tem sido frequentemente detectado nas águas de abastecimento. O estudo sugere que o diuron pode ser um precursor da formação da nitrosodimetilamina (NDMA), composto da família das N-nitrosaminas, com elevado potencial carcinogênico. De acordo com Mitch *et al.* (2003), até recentemente havia a preocupação com a presença de NDMA somente em alimentos e ar poluído. Entretanto, tem aumentado a preocupação com a ocorrência do NDMA em água potável. De acordo com Silva (2004), nas culturas de cana de açúcar no Estado de São Paulo, o diuron é bastante utilizado, sendo um dos principais herbicidas recomendados nos vários estágios dessa cultura. Chen e Young (2008) quantificaram o potencial de formação de NDMA de soluções aquosas de diuron em diferentes condições de aplicação de cloro e de cloraminas. A formação de NDMA foi consistentemente observada mesmo na ausência de amônia.

Na Tabela 6.1 são apresentadas informações técnicas dos compostos comerciais diuron, hexazinona, carbofurano, 2,4-D e glifosato.

Tabela 6.1 > Informações técnicas, ambientais e toxicológicas do hexazinona, diuron, carbofurano, 2,4-D e glifosato

	HEXAZINONA	DIURON	CARBOFURANO	2,4-D	GLIFOSATO
Ingrediente ativo	Hexazinona	Diuron	Carbofurano	2,4-diclorofenoxy-acético	Glifosato
Sinonímia	DPX 3674	DMU, DCMU	IUPAC, CA	2,4-D LV6; DMA; DMA 4; BH 2,4-D; U-46; U-5043	CP 67573
N° chemical abstract service CAS	51235 - 04 - 2	330-54-1	1563-66-2	94-75-7	1071-83-6
Nome químico	3-cyclohexyl-6-Dimethylamino-1-methyl-1,3,5-triazine-2,4(1H,3H)-dione	3-(3,4-dichlorophenyl)-1,1-dimethylurea	2,3-dihidro-2,2-dimetil-benzofuranN-7-YL-metilcarbamato e 2,3-dihidro-2,2-dimetil-benzofuranil metilcarbamato	3(2,4-dichlorophenoxy) acetic acid	N-(phosphonomethyl) glycine
Fórmula molecular	C12H20N4O2	C9H10Cl2N2O	C12H15NO3	C12H20N4O2	C3H8NO5P
Grupo químico	Triazinona	Ureia	Carbamatos	Ácido ariloxialcanóico	Glicina substituída
Classe	Herbicida	Herbicida	Inseticida	Herbicida	Herbicida
Classificação tóxica	Classe III – medianamente tóxico	Classe IV pouco tóxico	Classe III – medianamente tóxico	Classe I-extremamente tóxico	IV - Pouco tóxico
Uso agrícola	Aplicação em pré e pós-emergência das plantas infestantes na cultura de cana-de-açúcar.	Aplicação em pré e pós-emergência das plantas infestantes na cultura de cana-de-açúcar.	Aplicação com pré e pós-incidência de pragas e ervas daninhas de plantas infestadas em culturas de café, algodão, arroz irrigado, repolho, amendoim, trigo, milho, fumo, cebola, cana-de-açúcar, batata, banana e cenoura.	Aplicação em pré e pós-emergência das plantas infestantes nas culturas de arroz, aveia, café, cana-de-açúcar, centeio, cevada, milho, pastagens, soja, sorgo e trigo.	Aplicação em pós-emergência das plantas infestantes nas culturas de algodão, ameixa, arroz, banana, cacau, café, cana-de-açúcar, citros, coco, feijão, fumo, maçã, mamão, uva, trigo, milho, soja, nectarina, pastagens, seringueira, pêra e pêssego
LMR (mg/kg)*	0,1	0,1	0,1	variável	variável
Classificação ambiental	Não especificado	II muito perigoso	II muito perigoso	III e II (perigoso a muito perigoso)	III e II (perigoso a muito perigoso)
Solubilidade em água ***	29,8 g/L	42 mg/L	351 mg/L	900/620 (20°C)	120.000
Intervalo de segurança	150 dias	150 dias	90 dias	30 dias para café	1 a 30 dias

* LMR: LIMITE MÁXIMO DO RESÍDUO DO PRODUTO COMERCIAL EM MG/KG. ** PORTARIA NORMATIVA IBAMA Nº 84, DE 15 DE OUTUBRO DE 1996; CAS: NÚMERO ÚNICO DE REGISTRO DO COMPOSTO, DA LITERATURA CIENTÍFICA, INDEXADO, FORNECIDO PELA SOCIEDADE AMERICANA DE QUÍMICA. *** FONTE: [HTTP://EXTRANET.AGRICULTURA.GOV.BR/AGROFIT_CONS/PRINCIPAL_AGROFIT_CONS](http://extranet.agricultura.gov.br/agrofit_cons/principal_agrofit_cons).

Altas concentrações podem acarretar em hemólise e redução na capacidade de carrear oxigênio, pela formação de metahemoglobina, com o aparecimento de sintomas como cianose, fraqueza e respiração curta. Os estudos crônicos em animais com hexazinona mostraram que pode ocorrer perda de peso, aumento no peso do fígado, alterações nas medidas químicas do sangue, aumento na atividade enzimática e danos patológicos hepáticos. Dentre os herbicidas comercializados no país, o glifosato e o 2,4-D também se encontram entre os mais utilizados.

6.4 Normas de qualidade de água e potabilidade

O Ministério da Saúde, por meio da Agência Nacional de Vigilância Sanitária (Anvisa), Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (Mapa) e Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis (Ibama), mantem um banco de dados dinâmico e atualizado de informações de interesse público relativo ao uso e registro de produtos agrotóxicos, denominado Sistema de Informações sobre Agrotóxicos (SIA), que foi instituído pelo Decreto nº 4074, de janeiro de 2002 (MENEZES; HELLER, 2005).

A determinação das concentrações de agrotóxicos presentes nos mananciais utilizados nos sistemas de abastecimento público e nas etapas dos processos de tratamento é de fundamental importância para controle operacional, avaliação de risco e proposição de práticas de controle e de monitoramento para assegurar a saúde dos consumidores.

Os agrotóxicos se enquadram no grupo das substâncias químicas orgânicas e, quando presentes na água de consumo humano, devem obedecer a Portaria MS nº 518/2004 (BRASIL, 2004), que estabelece o padrão de potabilidade. A portaria inclui uma relação de 22 agrotóxicos, dentre as substâncias químicas consideradas como de maior potencial de risco à saúde, conforme Tabela 6.2.

Tabela 6.2 > Valores máximos permissíveis dos agrotóxicos da Portaria MS nº 518/2004

PRINCÍPIO ATIVO	LIMITE MAX. (g/L)	PRINCÍPIO ATIVO	LIMITE MAX.(g/L)
Alaclor	20	Hexaclorobenzeno	1
Aldrin e Dieldrin	0,03	Lindano (-BHC)	2
Atrazina	2	Metolacloro	10
Bentazona	300	Metoxicloro	20
Clordano (isômeros)	0,2	Molinato	6
2,4-D	30	Pendimetalina	20
DDT (isômeros)	2	Pentaclorofenol	9
Endossulfan	20	Permetrina	20
Endrin	0,6	Propanil	20
Glifosato	500	Simazina	2
Heptacloro e Heptacloro epóxido	0,03	Trifluralina	20

Na Portaria MS nº 518, não são apresentados valores máximos permitidos para os agrotóxicos carbofurano, diuron e hexazinona. A Comunidade Européia recomenda a concentração máxima de pesticidas na água tratada de 0,5 µg/L e de qualquer pesticida de 0,1 µg/L (COUNCIL OF THE EUROPEAN UNION, 1998). Em relação à presença de agrotóxicos em recursos hídricos, a regulamentação no Brasil é estabelecida pela Resolução Conama nº 357/2005, para águas superficiais doces, salobras e salinas, e pela Resolução nº 396/2008, para águas subterrâneas. Na Tabela 6.3 estão listados estes limites para os agrotóxicos estudados no ProSab.

6.5 Tecnologias de remoção e transformação dos agrotóxicos

A seleção da tecnologia de tratamento de água depende de fatores como a natureza dos poluentes, sua concentração, volume a tratar e toxicidade. Existem diferentes métodos físicos, químicos e biológicos que são usados para a remoção de pesticidas, sejam independentes ou associados, tais como: oxidação química, fotodegradação, combinação de ozônio com radiação UV, degradação pelo reagente de Fenton, degradação biológica, coagulação e adsorção em carvão ativado. Nas Figuras 6.1, 6.2, 6.3 e 6.4 são apresentados os fluxogramas das tecnologias de tratamento de água para remoção e transformação de agrotóxicos.

Tabela 6.3 > Comparação de normas para qualidade da água potável para níveis máximos dos herbicidas estudados no âmbito do ProSab

COMPOSTOS ESTUDADOS PELO PROSAB	LEGISLAÇÕES						
	Canadá *	EUA**	Austrália	NZ	OMS	BRASIL / CONAMA	
						357/2005 ²	396/2008 ¹
Diuron (µg/L)	150 L	-	30	20	-	-	-
Hexazinona (µg/L)	-	-	300	400	-	-	-
2,4-D (µg/L)	100	70	30	40	30	4 / 30	30
Glifosato (µg/L)	280	700	-	-	-	65 / 280	500 ³
Carbofurano (µg/L)	90	40	-	8	7	-	7

*CANADIAN DRINKING-WATER QUALITY, CONCENTRAÇÃO MÁXIMA ACEITÁVEL (CMA) 2008. **EPA DRINKING WATER STANDARDS AND ADVISORIES - HEALTH ADVISORY, LIFETIME USEPA 2006. *DRINKING WATER GUIDELINES FOR PESTICIDES, AUSTRÁLIA, HV: HEALTH VALUE (HV). **DRINKING WATER STANDARDS FOR NEW ZELAND, MAXIMUM ACCEPTABLE VALUE MAV. ¹MANANCIAIS SUBTERRÂNEOS - USO PREPONDERANTE PARA CONSUMO HUMANO. ²MANANCIAIS DE SUPERFÍCIE COM VALORES PARA: CLASSE 1 E 2 E 3. ³GLIFOSATO + AMPA (ÁCIDO AMINOMETILFOSFÔNICO) METABÓLITO; OMS GUIDELINES FOR DRINKING WATER QUALITY (2004). FONTE: HAMILTON *ET AL.* (2003).

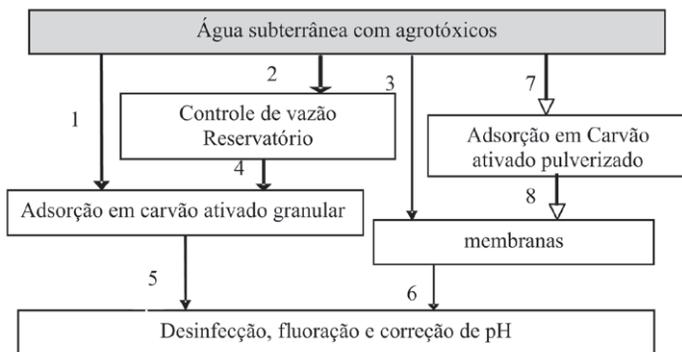


Figura 6.1 Fluxograma das tecnologias de oxidação, adsorção e separação em membranas para tratamento de águas subterrâneas contaminadas por agrotóxicos

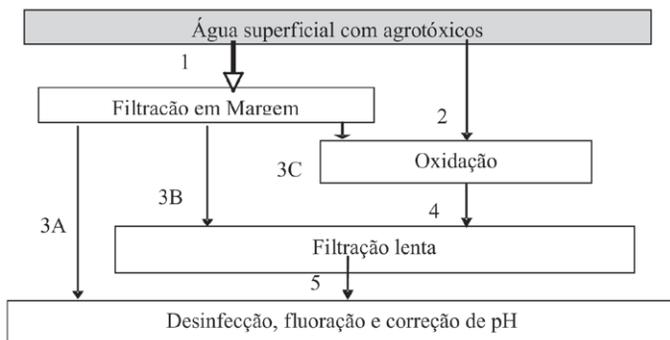


Figura 6.2 Fluxograma das tecnologias com filtração em margem e filtração lenta para tratamento de água superficial contaminada com agrotóxico

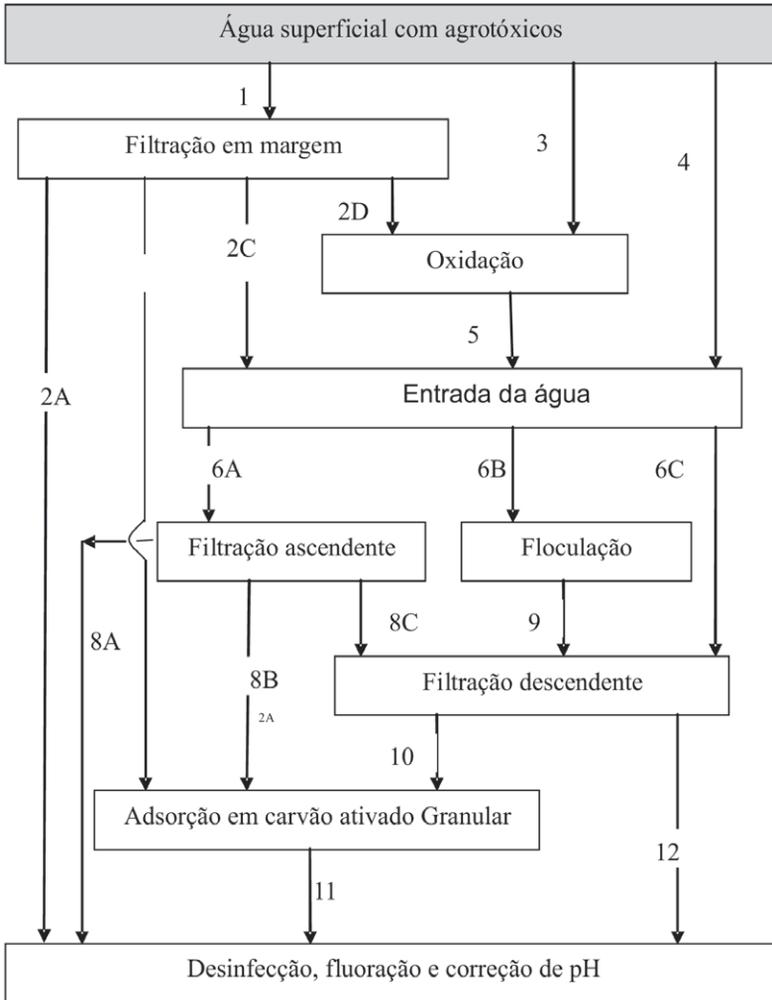


Figura 6.3

Fluxograma da tecnologia de filtração direta para água superficial contaminada com agrotóxico

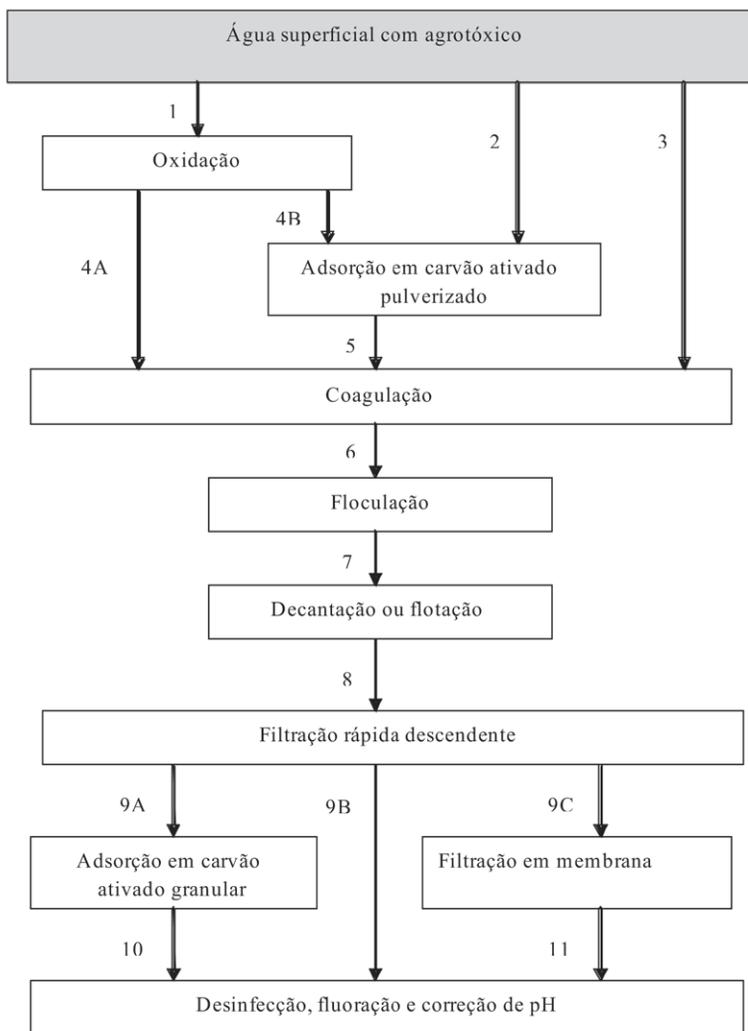


Figura 6.4

Fluxograma da tecnologia convencional para tratamento de água contaminada com agrotóxico

Na Tabela 6.4 são apresentadas características da água bruta e possíveis tecnologias ou seqüências do tratamento, indicando quais têm contribuição do Prosab-5 no estudo da remoção de agrotóxicos.

Tabela 6.4 > Características da água bruta, possíveis tecnologias, seqüências do tratamento e contribuição do Prosab-5 para remoção de agrotóxicos

CARACTERÍSTICA DA ÁGUA BRUTA	TECNOLOGIA DE TRATAMENTO	SEQUÊNCIA DO TRATAMENTO	CONTRIBUIÇÕES PROSAB-5
Água subterrânea com agrotóxicos	Oxidação, adsorção e separação em membranas	1, 5	UNAERP/UFES
		2, 4 e 5	UNAERP
	Filtração em margem, oxidação e filtração lenta	1 e 3A	UFSC
		1, 3B e 5	UFSC
Filtração em margem, oxidação e filtração direta	1 e 2A	UFSC	
Água superficial com agrotóxicos	Tratamento convencional	1, 4A, 6, 7, 8, 9A e 10	UNAERP/UFES
		1, 4', 6, 7, 8 e 9B	UNAERP/UFES
		1, 4B, 5, 6, 7, 8 e 9B	UNAERP
		2, 5, 6, 7, 8 e 9B	UNAERP
		3, 6, 7, 8, 9A e 10	UNAERP/UFES
		3, 6, 7, 8 e 9B	UNAERP/UFES

6.5.1 Tratamento convencional

No país, em torno de 50% das estações de tratamento de água empregam a tecnologia de tratamento convencional, que consiste em uma seqüência de processos que incluem a coagulação, floculação, sedimentação (ou flotação), filtração, fluoreação, cloração e correção de pH. Por apresentar algumas limitações na remoção de determinados agrotóxicos (LAMBERT; GRAHAM, 1995), são propostas algumas associações, tais como: adição de polímeros, pré-oxidação, inter-oxidação, adsorção em carvão ativado pulverizado e carvão ativado granular ou associação destes. Alguns trabalhos têm sido realizados para avaliar a tecnologia na remoção de alguns agrotóxicos. Miltner *et al.* (1989) estudaram a remoção dos agrotóxicos alaclor, metalaclor, linuron, carbofurano, atrazina e simazina metribuzin nos ensaios utilizando

equipamento de Jarteste com água do rio Ohio, e observaram que eles não foram removidos. Lambert e Graham (1995) apresentaram uma revisão referente à remoção de agrotóxicos em sistemas de tratamento convencional (atrazina, simazina, cianina, linuron 2,4-D e lindano). Dentre estes, a remoção ficou entre 0 a 40%, sendo que para o 2,4-D a eficiência de remoção foi nula.

6.5.2 Filtração direta

A filtração direta por si só não remove agrotóxicos. Sens, Dalsasso e Hassemer (2004) estudaram a remoção de carbofurano na filtração direta (FD) e na FD com pré-oxidação com ozônio. A água bruta continha em torno de 70 µg/L de carbofurano, e no primeiro tratamento a remoção foi de apenas 2,5% e no segundo tratamento, acrescentado-se a pré-ozonização, a remoção foi de 95% para uma aplicação de 4 mg/L de O₃. Evidentemente que a remoção se deu principalmente pela oxidação e não pela filtração, mas os autores queriam observar se não haveria desprendimento do agrotóxico acumulado no lodo no meio filtrante durante a carreira de filtração. O desprendimento não aconteceu nem mesmo sem a pré-ozonização. O item a seguir trata da oxidação de forma geral para remoção de agrotóxicos.

6.5.3 Oxidação

A oxidação química tem sido utilizada em tratamento de água e tratamento de efluentes industriais e domésticos. A tecnologia encontra-se estabelecida no Brasil e tem sido empregada para oxidar contaminantes refratários como substâncias húmicas, fenóis, agrotóxicos, solventes clorados, hidrocarbonetos aromáticos, benzeno, tolueno, entre outros. Os produtos químicos normalmente utilizados como oxidantes são cloro, dióxido de cloro, peróxido de hidrogênio, permanganato de potássio, oxigênio, ozônio e produtos de decomposição do ozônio, como o radical hidroxila.

A oxidação do glifosato por diferentes oxidantes em instalação piloto foi estudada por Speth (1993, citado por USEPA, 2001). Para a concentração inicial de glifosato igual a 796 µg/L e dosagem de cloro de 2,1 mg/L com tempo de contato igual a 7,5 minutos, não foi detectado glifosato para valores acima do limite de detecção de 25 µg/L.

6.5.4 Adsorção em carvão ativado

A adsorção com carvão ativado é a tecnologia mais utilizada no tratamento de águas contaminadas por pesticidas e outros compostos químicos que oferecem risco a saúde. O carvão ativado pode ser empregado em pó ou granular. Existe na literatura referência a estes dois tipos de aplicação, sendo recomendado pela OMS como tecnologia para remoção da maioria dos compostos orgânicos, entre eles os agrotóxicos. O uso de carvão ativado em pó em estações de tratamento de água é comum em situações

de acidente ou quando um contaminante é detectado na água bruta e possui características de sazonalidade. Em algumas estações de tratamento de água o uso é feito de forma contínua. Este é o método mais comum, porque seu uso pode ser adequado em instalações já existentes sem investimentos significativos (USEPA, 2001).

Segundo Di Bernardo e Dantas (2005), a maior parte das substâncias que causam sabor e odor, cor, mutagenicidade e toxicidade, incluindo agrotóxicos, geosmina, MIB e cianotoxinas em geral, podem ser adsorvidas em carvão ativado (CA).

Najm *et al.* (1991) apresentaram uma revisão sobre a aplicação do carvão ativado em pó na remoção de compostos orgânicos sintéticos de águas naturais e de abastecimento. Nesse trabalho, os autores apresentaram os parâmetros de adsorção de Freundlich em carvão ativado de 44 contaminantes potenciais, os quais podem ser encontrados em águas de abastecimento.

Petrie *et al.* (1993) estudaram a remoção de pesticidas carbamatos e oxiclorofenoxi-ácidos em leitos filtrantes de areia, de carvão ativado, argila e de turfa e concluíram que dos quatros leitos filtrantes estudados, o carvão ativado foi o mais eficiente na remoção dos agrotóxicos.

Existem referências a respeito da remoção de 2,4-D em leitos de carvão ativado granular precedidos de filtração rápida em sistemas convencionais de tratamento de água. Verificou-se que esse tipo de sistema pode reduzir 2,4-D com concentração inicial de 2 µg/L a valores inferiores a 0,1 µg/L (FRICK; DALTON, 2005; HART, 1989; HART; CHAMBERS, 1991, citados por CANADA, 2007). O emprego de carvão ativado granular tem sido proposto em sistemas de tratamento de água na Inglaterra, precedido ou não por pré-oxidação, como estratégia de tratamento para remoção de agrotóxicos (LAMBERT *et al.*, 1996).

6.5.5 Filtração lenta

Coelho e Di Bernardo (2003) estudaram a filtração lenta com camada de areia (FLA) e camada intermediária de carvão ativado granular (CAG), precedida ou não de pré-oxidação com ozônio associado ao peróxido de hidrogênio, para avaliação da remoção de atrazina presente em mananciais abastecedores da cidade de São Carlos (SP).

No filtro lento com camada única de areia, a remoção de atrazina variou entre 35 e 89% para valores no afluente entre 53 e 101 µg/L; no filtro lento de areia com camada intermediária de carvão ativado granular (FLA-CAG), no entanto, foram observados valores da concentração desse agrotóxico, inferiores a 2 µg/L. Por outro lado, no FLA-CAG foram observados valores da concentração de atrazina inferiores a 2 µg/L para relação O_3/H_2O_2 superior a 0,5.

O efluente do FLA-CAG apresentou, para a condição sem pré-oxidação, concentração de atrazina inferior a 2 µg/L para concentração no afluente entre 52,8 e 101,1 µg/L, após 499 dias de operação contínua.

Na pré-oxidação, a concentração de atrazina no efluente do FLA-CAG foi inferior a 0,1 µg/L para relação O_3/H_2O_2 entre 0,5 e 1 e valores no afluente entre 26 e 68 µg/L, atendendo aos padrões mais restritivos, como os europeus, que apresentam como limite máximo para pesticidas o valor de 0,1 µg/L.

6.5.6 Filtração em margem

A tecnologia de filtração em margem (FM) pode ser uma alternativa de remoção de contaminantes das águas, podendo mesmo, em muitos casos, torná-las potável. A FM pode remover vários contaminantes, como agrotóxicos, microalgas, toxinas, metais pesados, fármacos, patógenos, entre outros. A remoção dos contaminantes orgânicos, na FM, ocorre em torno da interface manancial – aquífero por processos físicos e bioquímicos. Entretanto, os processos biológicos, responsáveis pela sua eliminação, ocorrem predominantemente nos primeiros metros de leito filtrante. Por sua vez, a fração biodegradável da matéria orgânica pode ser degradada por bactérias, enquanto a fração refratária pode ser removida por adsorção na fase sólida (MARMONIER *et al.*, 1995).

Diversos estudos realizados na Alemanha mostraram a eficiência da FM e infiltração artificial em relação à remoção de muitos compostos orgânicos. Em relação aos resíduos de pesticidas, as eficiências de remoção através da infiltração artificial podem variar entre 10% para atrazina e 100% para lindano, dependendo das propriedades do composto, conforme pode-se constatar na Tabela 6.5.

Tabela 6.5 > Eficiências de remoção de resíduos de pesticidas através da recarga artificial de águas subterrâneas

PESTICIDAS	REMOÇÃO (%)	PESTICIDAS	REMOÇÃO (%)
Atrazina	12	Clortoluran	100
Simazina	13	Dicloroprop	100
Isoproturan	20	Lindano	100
Diuron	90	MCPA*	100
Terbutilazina	90	Metabenziazura	100

* MCPA: 2-METIL-4-ÁCIDO CLOROFENOXIACÉTICO.

FONTE: SCHMIDT *ET AL.* (2003).

De acordo com os estudos feitos no rio Reno, foi comprovado a remoção de diferentes micropoluentes polares através de FM. Entretanto, alguns micropoluentes orgânicos móveis e persistentes mostraram tendência de remoção menor. Estudos mais deta-

lhados mostram que as concentrações de muitos micropoluentes orgânicos presentes nos rios alemães podem ser reduzidas ou até eliminadas durante a passagem subterrânea em meio aeróbio ou anaeróbio. Contudo, a eliminação de certos compostos mostrou-se claramente dependente dos potenciais redox nas águas subterrâneas. Devido às suas propriedades físicas e químicas, os compostos industriais lipofílicos e os pesticidas, como o DDT e o heptacloro, são suficientemente reduzidos através de processos de adsorção em solos inorgânicos e orgânicos.

6.5.7 Separação por membranas

As técnicas que utilizam membranas para tratar água de abastecimento são notadamente eficazes para reduzir a turbidez, microorganismos, microcontaminantes, subprodutos da oxidação e desinfecção e para melhorar a qualidade gustativa da água potável.

A natureza do material da membrana (poliamida, amida, acetato de celulose) influencia o mecanismo de retenção.

A presença de matéria orgânica (MO) favorece a remoção de certos agrotóxicos, como a atrazina e a simazina. O fenômeno de adsorção dos agrotóxicos sobre a MO se faz por fisiosorção e por quimiosorção (BOUSSAHEL; BAUDU; MONTIEL, 2000).

Os sistemas de nanofiltração não removem completamente todos os agrotóxicos. A eficiência de remoção depende de vários fatores e necessita-se de estudos de todas as famílias de agrotóxicos sobre os diferentes tipos de membranas. Para garantir, durante todo o tempo de tratamento, que a água atenda os padrões de qualidade em relação aos agrotóxicos, um tratamento suplementar (adsorção em CAG) pode ser necessário.

A prática da nanofiltração necessita de pré-tratamentos físicos e químicos perfeitamente adaptados para assegurar a perenidade das membranas e reduzir os riscos de perda de desempenho. Como para as aplicações a base de CAP, faz-se necessário uma reflexão com relação aos rejeitos (o concentrado pode representar até 15% da vazão de alimentação).

6.6 Contribuição do Prosab aos estudos de remoção de agrotóxicos

Entre o período de 2006 a 2008, foram realizadas pesquisas através do Programa de Pesquisa em Saneamento Básico Prosab, objetivando o estudo da remoção dos agrotóxicos carbofurano, diuron, 2,4-D e hexazinona. Foram avaliadas as tecnologias de filtração em margem e tratamento convencional com a presença de pré-oxidação e adsorção em carvão ativado em pó e granular. Os resultados obtidos são apresentados a seguir.

6.6.1 Remoção de carbofurano por filtração em margem

Conforme visto no item 6.5.6 deste capítulo, os agrotóxicos também podem ser removidos da água através da técnica da filtração em margem (FM). Para conhecimentos mais aprofundados acerca da tecnologia da FM, ver o capítulo 5 do livro "Contribuição ao estudo da remoção de cianobactérias e microcontaminantes orgânicos por meio de técnicas de tratamento de água para consumo humano", dos estudos do ProSab 4 (SENS *et al.*, 2006). Nesse tópico será abordada a remoção do agrotóxico carbofurano pela FM, por meio de estudos em um sistema piloto, localizado em uma região rural com alta produtividade agrícola e uso acentuado desse agrotóxico. O estudo também avalia a FM seguida de filtração lenta com retrolavagem (FLR), ambas consideradas tecnologias simples, que requerem frequentemente pouca manutenção e utilização de produtos químicos.

O estudo foi desenvolvido às margens de rio Itajaí do Sul, na cidade de Ituporanga (SC), (Figuras 6.5 e 6.6). As características do local de estudo são: coordenadas geográficas 27°24'48,1" sul, longitude 49°36'19,5" oeste, com elevação de 375 metros e precipitação pluviométrica média mensal de 131,47 mm. Ituporanga tem como principal fonte econômica a agricultura, predominando os plantios de cebola, milho, fumo e feijão (IBGE, 2008).

As informações sobre o uso de carbofurano na região foram obtidas em lojas de produtos agropecuários e da Empresa de Pesquisa Agropecuária e Extensão Rural de Santa Catarina (Epagri). As terras apresentam acentuadas ondulações e inclinações, o que dificulta o uso de grandes máquinas agrícolas e facilita a chegada dos agrotóxicos até os rios. Na Tabela 6.6 é apresentado a classificação do relevo e o solo da região de Ituporanga.



FONTE: ADAPTADO DE RIO DAS LONTRAS (2009).

Figura 6.5 Localização do rio Itajaí do Sul



FONTE: IBGE (1980).

Figura 6.6 Localização do trecho do rio, objeto de estudo

Tabela 6.6 > Classificação do solo e relevo da região de Ituporanga

RELEVO E SOLO	ÁREA (ha)
0,6% solos planos hidromórficos Gleissolos (Gleis)	1.710
51% solos suaves ondulados e ondulados – Cambissolos (113.450 ha) e Argissolos (Podzólicos – 24.800 ha)	138.250
34% solos declivosos – Cambissolos (75.630 ha) e Argissolos (Podzólicos – 16.540 ha)	92.170
13,5% solos rasos – Neossolos (Litosolos e solos Litólicos)	36.675
0,9% outros solos, corpos de água e áreas urbanas	2.515
Região	271.320*

*A DIFERENÇA ENTRE A ÁREA TOTAL E ESTA CITADA É OCUPADA POR ESTRADAS.

FONTE: EMBRAPA (2000).

Sistemas pilotos de tratamento de água: O sistema piloto de FM foi executado com base em investigações geológicas e hidrogeológicas do local. Foram executados quatro furos de sondagem. Os furos SP 1, SP 2 e SP 4 receberam revestimento interno como tubo de PVC 40 mm, ranhurado e envolto com manta de Bidim Rt7, transformando-se em piezômetros. No local de execução do furo SP 3 foi construído o poço 2, destinado aos estudos sobre FM. Este poço teve profundidade máxima de 4,70 m; a Figura 6.7 ilustra o arranjo descrito. A permeabilidade foi determinada apenas para amostras coletadas entre os horizontes 3,90 m e 4,70 m, e o valor encontrado foi 266 m/d, considerado de boa permeabilidade.

Sistema piloto in loco: O sistema piloto in loco foi construído no local indicado da Figura 6.6, e detalhado nas Figuras 6.7 e 6.8. Este sistema é formado por três piezômetros, dois poços e um filtro lento. Do poço 2 é coletada a água filtrada em margem, encaminhada ao filtro lento. O poço 1 permite manter o nível do lençol freático rebaixado, induzindo a infiltração da água do rio através da margem até o poço 2.

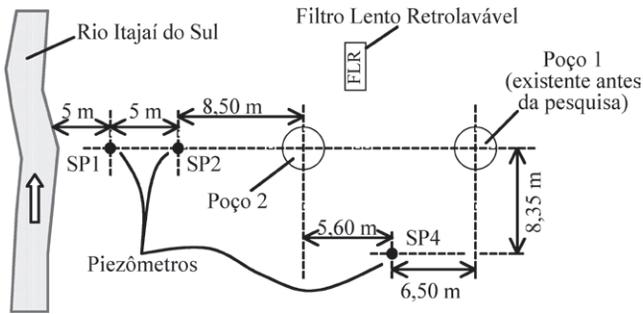


Figura 6.7

Esquema em planta de alocação do sistema piloto *in loco*. SP1, SP2 e SP4 = poços piezométricos; poço 2 = poço principal (FM); poço 1 = poço de proteção

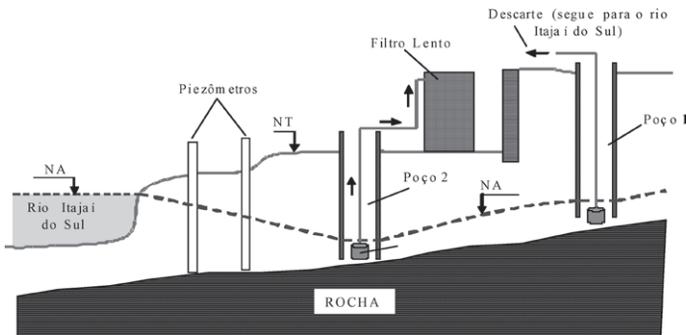


Figura 6.8

Esquema do sistema piloto *in loco*: vista lateral

O filtro lento serve como tratamento complementar, em função de características incorporadas à água devido sua passagem pelo solo da margem do rio. A limpeza do filtro lento é feita por retrolavagem.

O FLR foi construído de alvenaria armada com tijolos maciços e laje de fundo de concreto armado. O meio filtrante é composto por uma camada de areia de 40 cm, com diâmetro efetivo de 0,3 mm e coeficiente de desuniformidade < 1,5. A camada suporte

tem 15 cm de espessura com grãos variando de 1,4 a 4,5 mm. A área filtrante é de 0,64 m², trabalhando com taxa de 3 m³/m².d. O filtro opera com vazão controlada por câmara de nível constante e carga hidráulica variável. A retrolavagem, por gravidade, utiliza água filtrada produzida pelo próprio filtro. As carreiras de filtração eram encerradas quando a perda de carga total no meio filtrante atingia 1 m.

Sistema piloto em colunas filtrantes com material sedimentar (solo/subsolo): Esse sistema piloto foi proposto com o intuito de simular a FM que ocorre *in loco*, de forma a proporcionar aplicações de maiores contaminações da água bruta. O sistema (Figura 6.9) foi montado no Laboratório de Potabilização de Águas (Lapoa), da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC). É formado por dez colunas de PVC ligadas em série, com diâmetro de 100 mm e altura de 1,50 m, preenchidas com solo/subsolo das margens do rio em estudo. O número de colunas foi definido para representar o percurso da água (período de retenção) com a taxa de filtração no solo de 0,1 m³/m².d. A cada 3 m de percurso de coluna, existe um ponto de coleta de água. Utilizou-se uma bomba micro-dosadora para alimentar o sistema. Ao longo deste estudo foram feitas coletas da água que alimenta o sistema em colunas (água preparada), após 3; 6; 9; 12 e 15 m de percurso. A água que alimenta este sistema piloto vem do rio Itajaí do Sul e recebe fortificação do agrotóxico carbofurano em torno de 1 µg/L.

Os parâmetros analíticos estudados quinzenalmente estão listados na Tabela 6.7, assim como o equipamento e a metodologia utilizada. Para o sistema piloto *in loco*, foi feita a caracterização da água bruta do rio Itajaí do Sul, da água após passar pela fil-

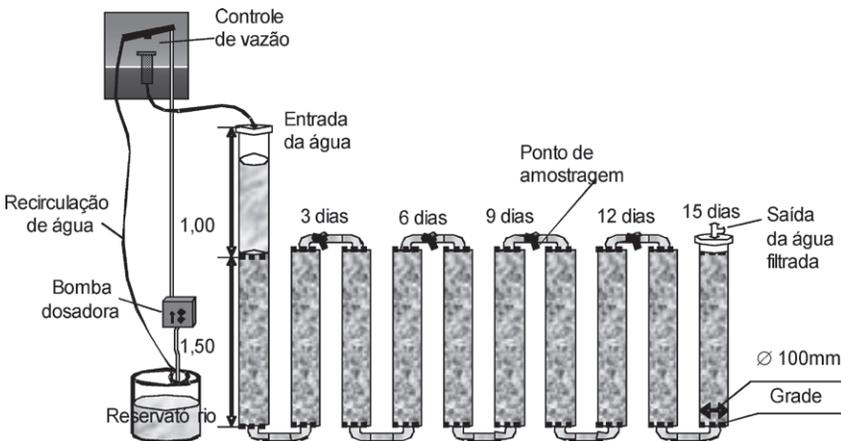


Figura 6.9 Desenho esquemático do sistema piloto em colunas filtrantes de solo sedimentar

tração em margem e após passar pelo FLR. Para o sistema em colunas, foram coletadas amostras duas vezes por semana, sendo realizadas análises de turbidez, cor aparente e verdadeira, pH e ferro total.

No Brasil, não existe padrão que defina o limite máximo de concentração de carbofurano na água potável, desta forma, foi necessário comparar os resultados com as legislações internacionais. A União Européia apresenta o limite de 0,1 µg/L para qualquer grupamento químico de agrotóxico. As amostras de água bruta do sistema de campo apresentam valores abaixo de todos os limites apresentados na Tabela 6.3.

Resultados do sistema piloto *in loco*: Conforme mostra a Tabela 6.8, constata-se que a água bruta apresenta concentração de carbofurano acima do limite da legislação internacional. Ao final de todo o sistema, a concentração de carbofurano ficou abaixo do limite estabelecido de 0,1 µg/L. Observa-se que a FM foi eficiente na remoção do carbofurano, resultando valores em torno de 0,1 µg/L. Vale observar que a sequência de dados de estudo foi interrompida no mês de novembro de 2008, por causa das intempéries ocorridas na região de Santa Catarina, o que inviabilizou o acesso ao sistema piloto *in loco*.

Tabela 6.7 > Parâmetros analisados neste estudo

PARÂMETROS (UNIDADE)	EQUIPAMENTO	REFERÊNCIA METODOLÓGICA *
Cor aparente (uH)	Espectrofotômetro HACH DR/2010, $\lambda=455$ nm	2120
Cor verdadeira (uH)	Filtração em membrana 0,45 µm, Espectrofotômetro HACH DR/2010 $\lambda=455$ nm	2120
Ferro total (mg/L)	Espectrofotômetro HACH DR/2010	3.500-Fe
Turbidez (uT)	Turbidímetro HACH 2100P	-
Condutividade (µS/cm a 25°C)	Condutivímetro portátil HACH	-
Nitrito (mg/L)	Espectrofotômetro HACH DR/2010, $\lambda=550$ nm	4.500-NO2-
Nitrato (mg/L)	Espectrofotômetro HACH DR/2010, $\lambda=420$ nm	4.500-NO3-
Agrotóxicos carbofurano (µg/L)	Cromatografia Líquida de Alta Performance	6610
Coliformes totais (NMP/100mL)	Colimétrico	9.222.B
Coliformes termotolerantes (NMP/100mL)	Colimétrico	9.260.F
pH	pHmetro HACH	4.500-H+
Temperatura (°C)	Termômetro	-

*A REFERÊNCIA METODOLÓGICA ESTÁ DETALHADA NO *STANDARD METHODS*.

FONTE: APHA; AWWA; WPCF (1998).

Em relação à turbidez e cor, as Figuras 6.10 e 6.11 mostram a obtenção de eficiente remoção, resultando, após passar pelo FLR, valores finais abaixo de 1 uT e 15 uH, para turbidez e cor aparente, respectivamente.

Em relação à série nitrogenada, analisou-se nitrito e nitrato. Segundo a Portaria MS nº 518/2004, os limites máximos em água para consumo humano para o nitrito é 1 mg/L e 10 mg/L para nitrato. Em todas as amostras analisadas, as respectivas concentrações ficaram abaixo do limite máximo. A FM removeu as concentrações de nitrito e nitrato em 90% e 63%, respectivamente.

Observa-se na Figura 6.12 o comportamento do ferro total no sistema de campo. Os valores de ferro na água bruta são inferiores aos da água filtrada em margem. A região onde foi instalado este sistema piloto é formada em seu subsolo de rocha basáltica. Além disso, as camadas do subsolo e da margem do rio contêm formas reduzidas de ferro. Assim, o ferro é assimilado e quando a água que contém ferro fica exposta ao ar atmosférico, o ferro volta a se oxidar em formas insolúveis, causando cor e cheiro na água. A portaria limita em 0,30 mg/L de ferro presente em água para o consumo humano. Após o tratamento por FM + FLR, a água apresentou valores abaixo de 0,35 mg/L. Vale lembrar que nos meses de monitoramento do FLR, a camada microbiana ainda não havia se formado por completo. Apesar da filtração lenta remover ferro, não é a mais indicada para resolver este problema. Deste modo, seria mais interessante a substituição da FLR por um sistema de aeração/filtração rápida para o caso de Ituporanga.

Tabela 6.8 > Concentração de carbofurano nas águas do sistema piloto *in loco*

ÁGUA DE ESTUDO (mg/L)	ÁGUA BRUTA	ÁGUA FM	ÁGUA FM + FLR	
Fevereiro	0,530	0,008	---	
Março	0,336	0,132	---	
Abril	0,255	0,083	---	
Maio	0,211	0,112	---	
Junho	0,317	0,254	0,111	
Meses de estudo em 2008	Julho	0,326	0,112	0,061
	Agosto	0,481	0,118	0,058
	Setembro	0,395	0,102	0,052
	Outubro	0,289	0,112	0,042
	Novembro	---	---	---
	Dezembro	0,442	0,142	0,072
	Média	0,331	0,112 (66%)	0,060 (82%)

--- SEM VALORES NOS MESES CORRESPONDENTES

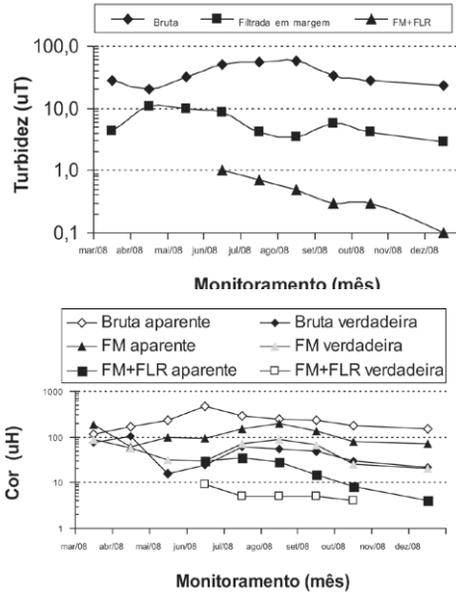


Figura 6.10 e 6.11 Turbidez do sistema em campo e Cor aparente e verdadeira

Massmann *et al.* (2008) apresentam uma seção transversal de região de poços de FM com consumo de ions ânion e liberação de ions cátion. Quando fala da zona de potencial redox para o referido caso, ocorre o desaparecimento de O_2 , NO_3^- , SO_4^{2-} e/ou o aparecimento de Mn^{2+} e Fe^{2+} . Para o caso do estudo atual, pode-se observar que a concentração de nitrato é muito pequena e a concentração de ferro é muito acima dos padrões recomendados. O comportamento comentado pelo autor citado também ocorre com o sistema em questão. Além disso, no início dos estudos, foram feitas análises O_2 e SO_4^{2-} e obtidos valores muito abaixo do limite estabelecido pelos padrões de potabilização de água. Hiscock e Grischek (2002) também comentam que a FM não traz apenas as vantagens de eliminação de sólidos suspensos, partículas, compostos biodegradáveis, bactérias, vírus e parasitas; eliminação de parte de compostos absorvíveis, como também provoca efeitos indesejáveis, podendo causar aumento da concentração de amônia, do ferro dissolvido e do manganês e a formação de sulfureto, consequências das mudanças de condições redox.

O monitoramento da dureza (Figura 6.13) mostrou que as amostras apresentaram valores bem abaixo do limite máximo definido pela Portaria MS nº 518/2004, que é 500 mg/L, além do que, com a utilização da FM e do FLR houve diminuição na concentração deste parâmetro. Em relação aos coliformes totais, foram superiores a 5×10^4

NMP/100 mL, e em relação aos termotolerantes, acima de 10^3 NMP/100 mL. A filtração em margem removeu 99% de coliformes totais e mais de 60% dos termotolerantes. Entretanto, a remoção que ocorreu entre a água FM e a água proveniente do sistema de FLR não apresentaram valores que atendem à referida portaria, que exige ausência de coliformes em 100 mL, mas esta exigência obtém-se após a desinfecção.

Resultados do sistema de colunas: No sistema de colunas, foram feitas coletas a cada cinco dias, para cada 3 m percorridos. A Figura 6.14 mostra os resultados obtidos. O carbofurano leva de 25-30 dias para ser removido com água em pH neutro. Percebe-se que no tempo zero (dia zero), das carreiras avaliadas, o pH encontra-se em torno do neutro e que no, 25º dia, o pH da água filtrada estava ácido (entre 2 e 3,5). Esta acidez pode ser provocada pelo acúmulo de intermediários do processo de degradação, atuando como inibidores do processo de degradação do carbofurano. A remoção da concentração de carbofurano entre a entrada (bruta) e a saída (filtrada) durante o período de estudo ficou acima de 77%, o que mostra que mesmo com o pH ácido houve remoção significativa de carbofurano. A redução do valor do pH pode ser provocada pela não existência de todos os microorganismos necessários para a degradação completa do carbofurano e seus intermediários.

A Figura 6.15 mostra o comportamento da perda de carga nas colunas, avaliada através de piezômetros. Observa-se que nos 30 primeiros dias a leitura nos piezômetros apresentou superposição (acomodação do sistema). Acredita-se que a partir do 75º dia iniciou-se a formação da camada microbiana nas colunas ao mesmo tempo da formação da película de ferro oxidado, pois o nível tendeu a permanecer constante até atingir 266 dias de funcionamento.

A Figura 6.16 mostra que não houve remoção da turbidez, ocorrendo até mesmo turbidez da água filtrada superior a da bruta. Em relação à cor aparente e verdadeira, os resultados não foram coerentes, ou seja, as amostras filtradas apresentaram valores superiores às da bruta. Acredita-se que a presença do ferro seja responsável pelo aumento da turbidez (Figura 6.17).

A Figura 6.18 mostra que os valores de ferro da água filtrada são superiores à da bruta fortificada. Mesmo com a formação de lodo, a remoção do carbofurano no sistema em colunas filtrantes ficou limitada pelo pH ácido. Na Figura 6.19, observa-se que o pH das amostras de água bruta encontra-se, no geral, próximo ao pH neutro, uma vez que a água é proveniente do rio.

O pH das amostras de água filtrada é ácido, comportamento também semelhante com o sistema em campo. Acredita-se que com a passagem da água pela meio filtrante, o ferro, que estava no solo na forma insolúvel, fica solúvel e esta modificação da forma

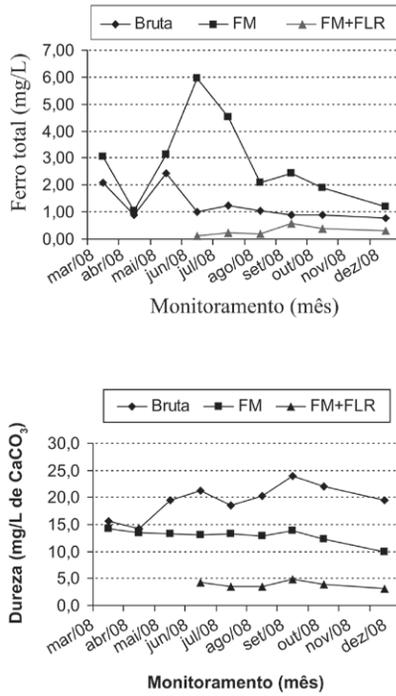


Figura 6.12 e 6.13 Dados de ferro total no sistema *in loco* e dados de dureza no sistema em campo

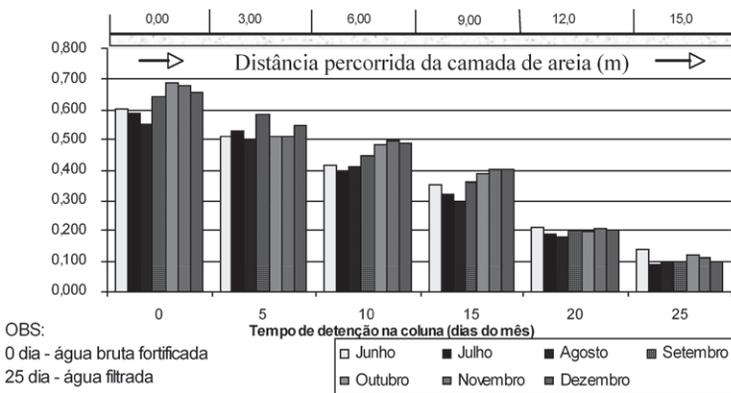


Figura 6.14 Monitoramento da remoção de carbofurano no sistema em colunas filtrantes

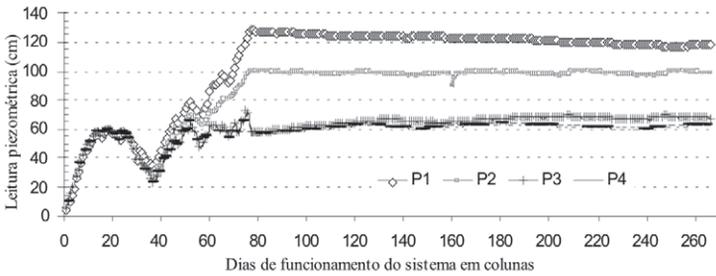


Figura 6.15 Leitura piezométrica da coluna de alimentação do sistema em colunas

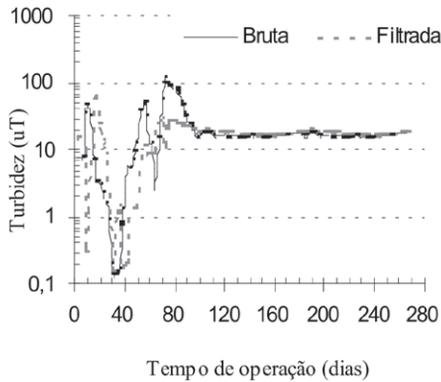


Figura 6.16 Monitoramento da turbidez do sistema em colunas

do ferro faz com que o pH do meio fique ácido. Além disso, o carbofurano presente na água se decompõe em substâncias simples ou em subprodutos, que normalmente são ácidos orgânicos ocorrendo a redução do pH do meio.

Considerações finais: A proposta principal desta pesquisa foi estudar a FM como pré-tratamento à FLR, na remoção de carbofurano e da turbidez. A FM, seguida de FLR, mostra-se como tecnologia promissora no tratamento de águas contendo microcontaminantes orgânicos sintéticos, como é o caso do carbofurano. Os resultados obtidos nesses experimentos foram positivos em relação principalmente ao carbofurano e turbidez. Em relação ao carbofurano, o sistema proposto remove com eficiência o mesmo; melhor eficiência pode-se conseguir em solo sem a presença de ferro. Ainda em relação ao sistema em campo, este apresentou boa eficiência na adequação dos parâmetros físico-químicos. Contudo, a água filtrada em margem não apresentou bons resultados

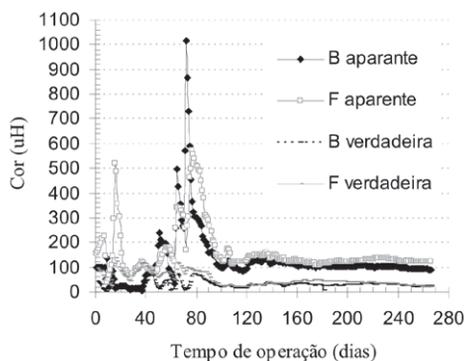


Figura 6.17

Comportamento da cor no sistema em colunas

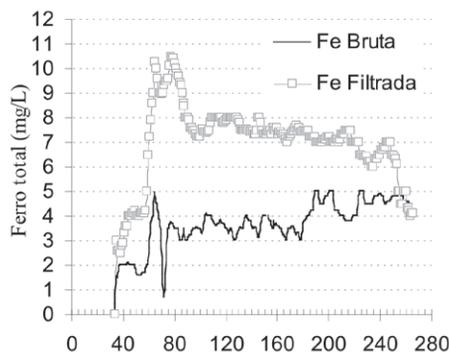


Figura 6.18

Comportamento do ferro total no sistema em colunas

em relação ao parâmetro ferro. Isso porque o solo por onde a água percolou tem características basálticas; além disso, o solo contém formas insolúveis de ferro, sendo assimilado pela água. Apesar do retardo na formação do filme microbiano schmutzdecke, a FLR apresentou boa eficiência na remoção dos parâmetros físico-químicos analisados, principalmente turbidez e ferro total. Em relação à simulação da filtração em margem, que acontece nas colunas filtrantes, ocorre a reprodução do que acontece em campo (poço), principalmente em relação à remoção do carbofurano. Os outros parâmetros físico-químicos analisados nesse sistema não apresentaram bons resultados. Acredita-se que a presença do ferro interfira na adequação dos outros parâmetros, não enquadrando-os abaixo dos limites estabelecidos pela Portaria MS nº 518/2004.

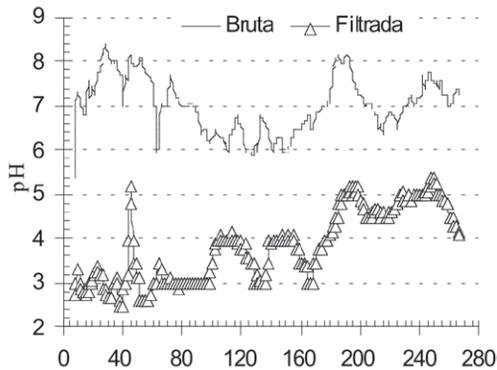


Figura 6.19 Dados de pH do sistema de colunas

6.6.2 Remoção de diuron e de hexazinona de águas superficial e subterrânea

O produto herbicida comercial constituído pelos ativos diuron (46,8% p/p) e hexazinona (13,2% p/p), e o restante de inertes, foi o herbicida usado nesta pesquisa para a contaminação das águas de estudo. A escolha foi motivada pela característica da região de Ribeirão Preto (SP), com extensa cultura de cana de açúcar e exploração do aquífero Guarani para atendimento de 100% do abastecimento público. A pesquisa foi desenvolvida na Universidade de Ribeirão Preto (Unaerp) e foi subdivida em quatro subprojetos. Na primeira fase do subprojeto 1, o objetivo foi a seleção de carvão ativado granular (CAG) e carvão ativado em pó (CAP) (PIZA, 2008). Foram realizadas as isotermas de adsorção dos compostos diuron e hexazinona, que foram quantificados pela técnica analítica de cromatografia a gás com detector de nitrogênio e fósforo (CGDNP); o método usado foi adaptado a partir do método 507 da USEPA (1995).

Os subprodutos orgânicos halogenados (SOH) foram determinados por cromatografia a gás com detector de captura de elétrons, de acordo com a técnica recomendada pelo método 551.1 da USEPA (1995) e adaptada por Paschoalato (2005). Os seguintes subprodutos foram investigados: trihalometanos, haloacetanitrilas, cloropicrina, haloacetonas, tricloroacetaldeído ou cloro hidrato. As metodologias empregadas estão descritas no apêndice.

6.6.2.1 Estudos de adsorção em carvão ativado

Na Tabela 6.9 estão apresentados os resultados da caracterização de três CAGs (coco, madeira e babaçu) e quatro CAP(s) (coco, madeira1, madeira2 e babaçu) por meio dos

seguintes parâmetros: massa específica, número de iodo (ABNT MB-3410), índice de azul de metileno (JIS K 1474) e pH.

Em função dos resultados obtidos (PIZA, 2008) nos ensaios preliminares de adsorção, foram selecionados o CAP e o CAG de babaçu para a realização dos subprojetos 3 e 4. Foi feita a medida da área superficial BET, que resultou 134,14 m²/g para o CAP e de 118,64 m²/g para o CAG. Foram realizados estudos preliminares de adsorção com os sete carvões ativados da Tabela 6.9, para escolha dos carvões mais eficientes. Com base nos resultados obtidos, foram selecionados o CAP e o CAG de babaçu para uso nos outros subprojetos desta pesquisa.

Analisando-se os parâmetros de adsorção da Tabela 6.10, verificou-se que tanto o CAG quanto o CAP de babaçu foram mais eficientes na remoção do herbicida diuron, pois apresentaram valores superiores de k_f e valores de $1/n$ menores que 1. A maior eficiência de adsorção do diuron pode ser decorrente do fato desse herbicida ter caráter neutro, pois a adsorção sofre grande influência do pH. A adsorção de hexazinona foi relativamente baixa para ambos os carvões estudados; uma possível explicação desse resultado é o fato do herbicida hexazinona ter caráter básico, como também o têm os carvões estudados.

Tabela 6.9 > Resultados da caracterização dos carvões ativados

TIPO CARVÃO	pH	MASSA ESPECÍFICA (g/cm ³)	NÚMERO DE IODO (mg/g)	ÍNDICE DE AZUL DE METILENO (mL/g)
CAG coco	8,72	2,7594	889,19	160
CAP coco	8,06	2,1793	821,17	110
CAG madeira	8,80	2,1443	988,14	180
CAP madeira 1	9,96	2,0499	707,12	120
CAP babaçu	9,57	2,4229	939,10	120
CAG babaçu	9,55	2,9001	1028,80	170
CAP madeira 2	9	1,9281	798,74	130

PARA O CAP E O CAG DE BABAÇU, FORAM CONSTRUÍDAS AS ISOTERMAS DE ADSORÇÃO PARA OS COMPOSTOS DIURON E HEXAZINONA (ASTM D 3922-89 E 3860-89A). NA TABELA 6.10, ENCONTRAM-SE OS VALORES DOS PARÂMETROS DE ADSORÇÃO DE HEXAZINONA E DE DIURON: CONSTANTE DE CAPACIDADE ADSORTIVA DE FREUNDLICH (K_f), CONSTANTE DE AFINIDADE ADSORTIVA DE FREUNDLICH ($1/N$) E OS COEFICIENTES DE AJUSTE DAS EQUAÇÕES AOS DADOS EXPERIMENTAIS (R^2).

Tabela 6.10 > Parâmetros das isotermas de Freundlich para os herbicidas hexazinona e diuron

TIPO DE CARVÃO	HERBICIDA	1/N (L/G)	KF (mG/G)	R ²
CAP	Hexazinona	0,1074	86,57	0,7992
CAG	Hexazinona	0,2404	124,78	0,8987
CAP	Diuron	0,1353	322,02	0,7905
CAG	Diuron	0,2012	401,24	0,8987

6.6.2.2 Bioensaios

Os ensaios biológicos foram divididos em duas etapas: Teste de Dose Letal de 50% da população (DL_{50}) e Teste de Mutagenicidade (Micronúcleos). Para determinação do DL_{50} , foram usados ratos Wistar machos, pesando $200 \pm 3g$, divididos de acordo com a substância aplicada via oral. De acordo com os resultados obtidos pelos testes de DL_{50} , ocorreram alterações no grupo que recebeu a água contaminada com 50 mg/L do herbicida comercial pré-oxidada com 5 mg/L de cloro, tais como: letargia; prostração e náuseas; além de três animais que morreram e tiveram seus órgãos retirados para exames patológicos. Com base nos exames realizados, concluiu-se que o óbito se deu por parada cardiorrespiratória causada por uma reação alérgica no organismo do animal. Na metodologia utilizada nos testes de mutagenicidade, os animais foram expostos às substâncias em teste, diuron e hexazinona, pela via intraperitoneal e sacrificados em tempos apropriados após o tratamento. As preparações celulares foram coradas com alaranjado de Giemsa (TRIMAILOVAS *et al.*, 2008).

As substâncias-teste foram dissolvidas em óleo de milho (NBR 15725). Foi utilizado como controle positivo e suas respectivas doses para camundongo: 50 mg/kg; ciclofosfamida (CPA, CAS 50-18-0). Para o controle negativo, foi utilizado o solvente óleo de milho. Os seguintes grupos foram estudados:

Tabela 6.11 > Verificação da dosagem de CAP com o uso da pré-oxidação com cloro e dióxido de cloro na água de estudo

Grupo 1: Diuron 50 mg/kg;	Grupo 5: Hexazinona 50 mg/kg;
Grupo 2: Diuron 100 mg/kg;	Grupo 6: Hexazinona 100 mg/kg;
Grupo 3: Diuron 500 mg/kg;	Grupo 7: Hexazinona 500 mg/kg;
Grupo 4: Diuron 1000 mg/kg;	Grupo 8: Hexazinona 1.000 mg/kg;
Grupo 9 - Controle Positivo: Ciclofosfamida 25 mg/kg;	Grupo 10 - Controle Negativo: Óleo de soja 3 mL/kg.

Na Figura 6.20 são apresentados os resultados dos testes de micronúcleos em reticulócitos de sangue periférico de camundongos machos (MNRETs), constatou-se que o diuron não produziu efeito mutagênico e/ou carcinogênico para as quatro doses estudadas, os resultados ficaram abaixo dos valores obtidos pela substância do grupo controle positivo tratado com ciclofosfamida.

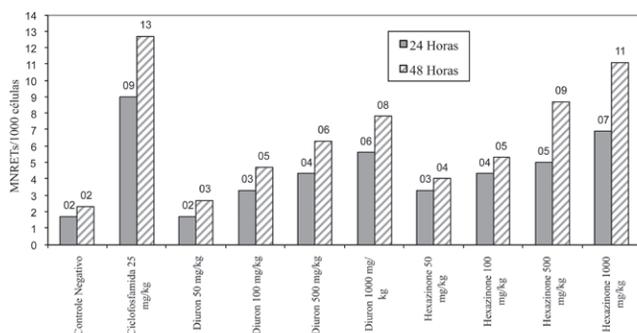
A hexazinona apresentou para o Grupo 8 ($11,1 \pm 0,61$) valor bem próximo do valor encontrado para o grupo controle positivo ($12,7 \pm 0,58$). O teste de Micronúcleo confirmou a baixa mutagenicidade do diuron, porém comprovou o potencial mutagênico e/ou carcinogênico da hexazinona, sobre a qual existem poucos relatos na literatura.

6.6.2.3 Água subterrânea

Foi construída uma instalação piloto (IP) de escoamento contínuo composta por tanque de armazenamento da água de estudo do Aquífero Guarani (60 L), bomba dosadora, câmara de pré-oxidação com agitador mecânico e coluna de carvão ativado granular. A coluna de CAG foi montada com um tubo em acrílico com diâmetro interno de 2 cm e a altura útil de CAG de 20 cm. A câmara de pré-oxidação foi construída em acrílico, com tempo médio de detenção de 45 minutos para a vazão de estudo de 2 L/h. Na Figura 6.21 é apresentada uma foto da IP (BALLEJO, 2008).

As vazões das soluções de cloro e de dióxido de cloro (oxidantes) foram fixadas em função dos resultados de ensaios de demanda. A água de estudo para uso na IP foi preparada a partir da mistura de água proveniente de poço artesiano localizado na Unaerp com o herbicida comercial para se obter uma concentração de 50 mg/L. Essa concentração do produto comercial foi fixada com base nos resultados dos bioensaios em ratos, realizados no subprojeto 2.

Ensaio para determinação das dosagens dos oxidantes: Foram feitos ensaios prévios visando à determinação das dosagens de cloro e de dióxido de cloro para uso na pré-oxidação da água de estudo. Estes foram realizados com tempo de contato de 30 minutos e dosagens de cloro entre 0,1 e 2,5 mg/L de cloro (solução de hipoclorito de cálcio) e de dióxido de cloro entre 0,25 e 1,5 mg/L (gerado a partir de clorato de sódio, peróxido de hidrogênio e ácido sulfúrico). O critério para a escolha das dosagens de cloro e de dióxido de cloro foi o residual do oxidante em torno de 0,1 mg/L, para que não houvesse sua interferência na adsorção dos herbicidas no carvão ativado. Para medição dos residuais, foi usado o método espectrofotométrico com uso de DPD (com adição de glicina para a leitura do



FONTE: TRIMAILOVAS ET AL. (2008).

Figura 6.20

Análise da frequência dos micronúcleos após 24h e 48h da administração dos compostos

residual de dióxido de cloro). A concentração de clorito na água, após a pré-oxidação com dióxido de cloro, foi medida pelo método iodométrico titrimétrico. As dosagens de cloro e de dióxido de cloro fixadas para a realização dos ensaios na IP foram de 0,3 mg/L e de 0,5 mg/L, respectivamente, sendo que em ambos os casos o residual do oxidante resultou em torno de 0,1 mg/L. A concentração de clorito após a pré-oxidação com dióxido de cloro resultou de 0,2 mg/L (valor abaixo do máximo permitido pela USEPA, de 1 mg/L e igual ao permitido pela Portaria MS nº 518/2004 (BRASIL, 2004), de 0,2 mg/L).

Foram realizados três ensaios na instalação piloto (IP), conforme características listadas a seguir: Ensaio 1: adsorção em CAG; vazão da água de estudo 2 L/h; duração do ensaio 54h; parâmetros de controle diuron e hexazinona do efluente da coluna CAG. Ensaio 2: pré-oxidação com cloro e adsorção em CAG; vazão da solução de cloro 0,3L/h; vazão da água de estudo 2 L/h; duração do ensaio: 24h; parâmetros de controle:

residual de cloro e SOH do efluente da câmara de pré-oxidação e diuron, hexazinona e SOH no efluente da coluna de CAG. Ensaio 3: pré-oxidação com dióxido de cloro e adsorção em CAG; vazão da solução de dióxido de cloro 0,3 L/h; vazão da água de estudo 2 L/h; duração do ensaio 14h; parâmetros de controle, residual de dióxido de cloro e SOH do efluente da câmara de pré-oxidação e diuron, hexazinona, clorito e SOH do efluente da coluna de CAG. Os resultados dos ensaios 1, 2 e 3 realizados na IP são mostrados nas Figuras 6.22, 6.23 e 6.24, respectivamente. Nessas figuras, foram destacados os tempos em que foram iniciados os transpasses dos herbicidas na coluna de CAG. De acordo com os resultados, o início do transpasse de hexazinona (em torno de 20h) ocorreu antes do início do transpasse do diuron (entre 24 e 30h).



FONTE: BALLEJO (2008).

Figura 6.21 Foto da instalação piloto

Estes resultados indicam maior afinidade do CAG usado na adsorção de diuron, de acordo com os resultados obtidos no subprojeto 1.

No ensaio 2, o início do transpasse tanto do diuron quanto da hexazinona ocorreu antes dos tempos verificados no ensaio 1, sendo da ordem de 14h para a hexazinona e

de 16h para o diuron. Tais resultados mostram que a pré-oxidação da água de estudo com o cloro piorou a eficiência de adsorção do CAG, indicando possível ocorrência de competição entre os subprodutos formados da oxidação do diuron e da hexazinona ou do cloro residual, pelos sítios ativos do CAG (Figura 6.23).

Os resultados do ensaio 3 mostraram que a pré-oxidação com o dióxido de cloro piorou ainda mais a eficiência de adsorção da coluna de CAG, com os inícios dos transpasses ocorrendo em torno de 6h para a hexazinona e de 2h para o diuron. Além dos subprodutos formados pela oxidação dos herbicidas com o dióxido de cloro, a eficiência do CAG pode ter piorado devido à presença do clorito na água pré-oxidada, uma vez que em torno de 50 a 70% do dióxido de cloro aplicado se converte em clorito (Figura 6.24).

No ensaio com a pré-oxidação usando o cloro (ensaio 2), houve formação de 90 µg/L de SOH na água pré-oxidada, com predominância do clorofórmio. Após a adsorção em CAG, a concentração total de SOH resultou menor que o limite de detecção (0,1 µg/L).

No ensaio 3, com a pré-oxidação usando o dióxido de cloro, não houve formação de SOH investigados (valores abaixo do limite de detecção do método, 0,1 µg/L). Outros subprodutos podem ter sido formados quando foram usados o cloro e o dióxido de cloro em águas contendo diuron e hexazinona, conforme dados de Chen e Young (2008), em estudos com o diuron, que observaram a formação do composto NDMA em água contaminada com diuron e cloradas. Nas condições em que foram realizados os ensaios na instalação piloto, a pré-oxidação tanto com o cloro como com o dióxido de cloro piorou a eficiência de adsorção de diuron e de hexazinona no CAG. Na ocorrência de contaminação de poços artesianos com os herbicidas diuron e hexazinona, a adsorção em CAG poderá ser empregada para remoção destes compostos.

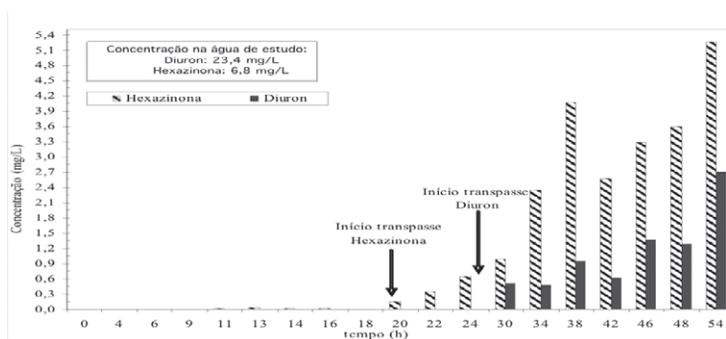
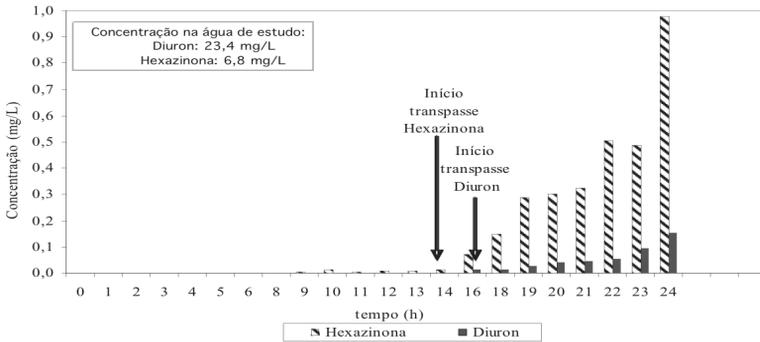


Figura 6.22

Concentração de diuron e de hexazinona no efluente da coluna de adsorção - Resultados do ensaio 1 na IP (sem a pré-oxidação)

6.6.2.4 Água superficial

Nesse subprojeto, foi preparada uma água com características similares às do Rio Pardo (manancial para possível abastecimento de Ribeirão Preto) em turbidez e cor aparente, contaminada com 50 mg/L do herbicida comercial. Na água de estudo foram observadas as seguintes características: pH = 6,53; cor aparente = 253 uH; cor verdadeira = 15 uH; turbidez = 62,2 uT; alcalinidade = 16,1 mg/L; absorvância a 254 nm = 1,34; COT = 17,23 mg/L; diuron = 16,67 mg/L; e hexazinona = 5,34 mg/L (FALEIROS, 2008; ROSA, 2008).



FONTE: TRIMAILOVAS ET AL. (2008).

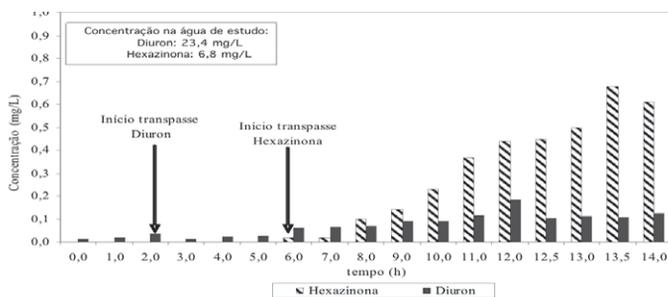
Figura 6.23

Concentração de diuron e de hexazinona no efluente da coluna de adsorção - Resultados do ensaio 2 na IP (com a pré-oxidação com cloro)

Foram feitos sete ensaios em jarreste objetivando a construção dos diagramas de coagulação com sulfato de alumínio para remoção de cor aparente e de turbidez para duas velocidades de sedimentação. Foi usado o hidróxido de sódio como alcalinizante para a variação do pH de coagulação. Nestes ensaios, foram utilizadas as seguintes condições: mistura rápida ($T_{mr} = 10s$ e $G_{mr} = 1000s^{-1}$); floculação ($T_f = 20$ min e $G_f = 25 s^{-1}$); sedimentação ($V_{s_1} = 3$ cm/min e $V_{s_2} = 1,5$ cm/min). Os parâmetros de controle foram: pH de coagulação, cor aparente e turbidez do sobrenadante.

Com base nos diagramas de coagulação, foi escolhido o ponto com dosagem de sulfato de alumínio de 40 mg/L e pH de coagulação de 6,67. Os resultados obtidos foram: turbidez = 3,54 uT e cor aparente = 9 uH para a V_{s_1} e turbidez = 3,37 uT e cor aparente = 9 uH para a V_{s_2} (FALEIROS, 2008; ROSA, 2008).

Ensaio em tratamento convencional sem pré-oxidação e sem adsorção em carvão ativado: As condições do ensaio foram: seis jarros idênticos nas condições de coagulação definidas anteriormente; mistura rápida: $T_{mr} = 10$ s e $G_{mr} = 1000 s^{-1}$; floculação: $T_f =$



FONTE: TRIMAILOVAS ET AL. (2008).

Figura 6.24

Concentração de diuron e de hexazinona no efluente da coluna de adsorção - Resultados do ensaio 3 na IP (com a pré-oxidação com dióxido de cloro)

2 min e $Gf = 25 \text{ s}^{-1}$; sedimentação: $Vs^2 = 1,5 \text{ cm/min}$; filtração em filtros de laboratório com areia com tamanho dos grãos entre 0,30 e 0,59 mm; coleta da água filtrada a partir de 20 minutos com taxa de filtração da ordem de $60 \text{ m}^3/\text{m}^2.\text{d}$. Para a realização da pós-cloração e verificação da formação dos SOH, foi feito o tamponamento da água filtrada com solução de fosfato em pH 7, conforme metodologia 5710 A (APHA; AWWA; WPCF, 1998); adição de 5 mg/L de cloro e acondicionamento à temperatura de 25°C . Os parâmetros de controle foram as concentrações de diuron e hexazinona das águas de estudo, decantada e filtrada. Após 30 minutos e 24h do término da pós-cloração foram medidos os residuais de cloro, as concentrações de diuron e hexazinona, as concentrações de SOH, turbidez, cor aparente, pH e COT (carbono orgânico total).

Os resultados deste ensaio encontram-se nas Figuras 6.28 e 6.29, nas quais foi observado que o tratamento convencional não foi suficiente para remover significativamente os herbicidas diuron e hexazinona da água em tratamento, com eficiência da ordem de 5% de remoção para diuron e de 40% para hexazinona. Na Tabela 6.12 são apresentados os resultados da água após a pós-cloração, com destaque para o valor do COT de 16 mg/L obtido no ETC sem pré-oxidação e sem adsorção.

Ensaio em tratamento convencional sem a pré-oxidação e com adsorção em carvão ativado: Foram feitos dois ensaios, nomeados da seguinte maneira: ETC sem pré-oxidação com adsorção em CAP e ETC sem pré-oxidação com adsorção em CAG. Inicialmente, foi feito um ensaio de adsorção, coagulação, floculação, sedimentação e filtração em areia no qual se variou a dosagem de CAP, com a dosagem de coagulante e pH de coagulação selecionados nos diagramas de coagulação. As características desse ensaio foram: adsorção: $T_{ad} = 30\text{min}$, $G_{ad} = 100\text{s}^{-1}$; mistura rápida: $T_{mr} = 10\text{s}$ e $G_{mr} = 1000\text{s}^{-1}$; sedimentação: $Vs^2 = 1,5 \text{ cm/min}$; filtração em filtros de laboratório

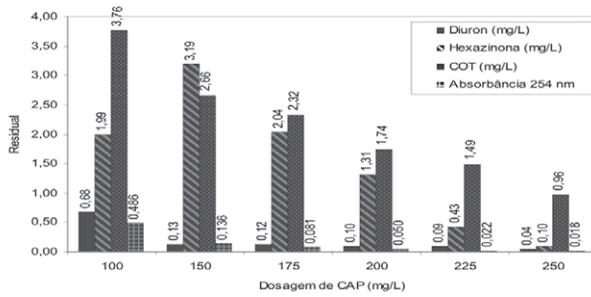


Figura 6.25

Concentração de diuron e de hexazinona na água filtrada em função da dosagem de CAP antecedendo a coagulação, sedimentação e filtração em areia

com areia com tamanho dos grãos entre 0,30 e 0,59 mm, coleta da água filtrada a partir de 20min com taxa de filtração da ordem de $60 \text{ m}^3/\text{m}^2\cdot\text{d}$. Os parâmetros de controle foram as concentrações de diuron e hexazinona, o COT e a absorvância a 254 nm da água filtrada. Foi verificado, na Figura 6.25, que o aumento da dosagem de CAP proporcionou redução nas concentrações de diuron e de hexazinona e nos valores de COT e de absorvância a 254 nm da água filtrada.

Para a dosagem de CAP de 250 mg/L, as concentrações dos herbicidas foram reduzidas para valores inferiores aos adotados como referência neste trabalho em água potável (norma canadense: concentração máxima de diuron de $150 \mu\text{g}/\text{L}$ e norma australiana: concentração máxima de hexazinona de $300 \mu\text{g}/\text{L}$). Portanto, esta dosagem foi escolhida para uso nos demais ensaios. Após a definição da dosagem de CAP, o ensaio ETC sem pré-oxidação com adsorção em CAP foi refeito nas mesmas condições de adsorção, coagulação, floculação, sedimentação, filtração e pós-cloração.

Foi utilizado um equipamento de jarreste com dois conjuntos de seis filtros de laboratório acoplados em série para filtração em areia e adsorção em CAG (Figura 6.26).

As condições deste ensaio foram: mistura rápida ($T_{mr} = 10\text{s}$ e $G_{mr} = 1000\text{s}^{-1}$); floculação ($T_f = 20\text{min}$ e $G_f = 25\text{s}^{-1}$); sedimentação ($V_{s_2} = 1,5 \text{ cm}/\text{min}$); filtração em filtros de laboratório com areia com tamanho dos grãos entre 0,30 e 0,59 mm, coleta da água filtrada a partir de 20min com taxa de filtração da ordem de $60 \text{ m}^3/\text{m}^2\cdot\text{d}$.; adsorção em filtros de laboratório com CAG; coleta da água a partir de 20min com taxa de filtração da ordem de $60 \text{ m}^3/\text{m}^2\cdot\text{d}$. Para a realização da pós-cloração e verificação da formação dos SOH, foi feito o tamponamento da água filtrada com solução de fosfato em pH 7, conforme metodologia 5710 A (APHA; AWWA; WPCF, 1998; PASCHOALATO, 2005); adição de 5 mg/L de cloro e acondicionamento à temperatura de 25°C . Este procedimento foi adotado em todas as coletas destinadas à verificação da formação de SOH.

Os parâmetros de controle dos ensaios com CAP e CAG foram: concentrações de diuron e hexazinona das águas de estudo, decantada, filtrada e após adsorção em CAP e CAG. Após 30min e 24h do término da pós-cloração, foram medidos o residual de cloro, as concentrações de diuron e hexazinona, as concentrações dos SOH, turbidez, cor aparente, pH e COT. Os resultados deste ensaio encontram-se nas Figuras 6.29 e 6.30 (com CAP) e nas Figuras 6.31 e 6.32 (com CAG). Nota-se nestas figuras que o tratamento convencional associado à adsorção em CAP ou em CAG removeu eficientemente os herbicidas. No ensaio com o CAG, foi obtida remoção ligeiramente superior tanto de diuron quanto de hexazinona em todas as etapas de tratamento estudadas.



Figura 6.26

Equipamento de jarreste e filtros de laboratório de areia e de CAG para a realização dos ensaios em tratamento convencional com CAG

Nas amostras de água tratada coletadas 24 horas após a pós-cloração, houve aumento nas eficiências de remoção dos dois herbicidas, com redução do residual de diuron de 0,066 mg/L para 0,011 mg/L e redução do residual de hexazinona de 0,065 mg/L para 0,001 mg/L.

Na Tabela 6.11, encontram-se os resultados da água após a pós-cloração nos ensaios com CAP e CAG, com destaque para os valores de COT em torno de 1 mg/L, ou seja, remoção de 94,2% do COT total presente na água de estudo. Este resultado pode ser considerado um indicativo da remoção dos herbicidas estudados.

Ensaio preliminar para determinação das dosagens dos oxidantes na pré-oxidação: Foram feitos ensaios prévios em mesa agitadora visando à determinação das dosagens de cloro e

de dióxido de cloro para uso na pré-oxidação da água de estudo. Os ensaios de pré-oxidação com o cloro e com o dióxido de cloro foram realizados com tempo de contato de 30min e dosagens variando entre 0,1 e 3 mg/L de cloro. O critério para a escolha das dosagens de cloro e de dióxido de cloro foi idêntico aos dos ensaios anteriores. As dosagens de cloro e de dióxido de cloro obtidos nos ensaios de demanda e fixadas para a realização dos ensaios em tratamento convencional com a pré-oxidação foram de 0,35

mg/L e de 0,50 mg/L, respectivamente. A concentração de clorito após a pré-oxidação com 0,50 mg/L de dióxido de cloro resultou abaixo de 0,1 mg/L.

Tabela 6.11 > Verificação da dosagem de CAP com o uso da pré-oxidação com cloro e dióxido de cloro na água de estudo

DOSAGEM DE CAP (mg/L)	CLORO (mg/L)	DIURON (mg/L)	HEXAZINONA (mg/L)	DIÓXIDO DE CLORO (mg/L)	DIURON (mg/L)	HEXAZINONA (mg/L)
200	0,5	0,072	1,092	0,5	< 0,01	0,999
225	0,5	< 0,01	0,561	0,5	< 0,01	0,654
250	0,5	< 0,01	0,364	0,5	< 0,01	0,228

Ensaio em tratamento convencional com a pré-oxidação com cloro e dióxido de cloro com e sem adsorção: Foram feitos seis ensaios em tratamento convencional (ETC), nomeados da seguinte maneira: ETC pré-cloro sem adsorção; ETC pré-cloro com CAP; ETC pré-cloro com CAG; ETC pré-dióxido de cloro sem adsorção; ETC pré-dióxido de cloro com CAP; ETC pré-dióxido de cloro com CAG. Inicialmente, foi feita uma verificação da influência da pré-oxidação na adsorção em CAP na remoção dos herbicidas. As características desse ensaio foram: pré-oxidação com dosagens de cloro e de dióxido de cloro de 0,5 mg/L, $T_{ox} = 30\text{min}$, $G_{ox} = 100\text{s}^{-1}$; adsorção: dosagem de CAP de 200 a 250 mg/L, $T_{ad} = 30\text{min}$ e $G_{ad} = 100\text{s}^{-1}$. Os parâmetros de controle foram as concentrações de diuron e hexazinona da água após a adsorção.

Pelos resultados obtidos e apresentados na Tabela 6.11, foi verificado que, com a pré-oxidação com cloro e dióxido de cloro, não foi possível reduzir a dosagem de CAP definida anteriormente, de 250 mg/L, sem que houvesse redução na eficiência de remoção dos herbicidas. Portanto, nos ensaios finais de tratamento convencional com a pré-oxidação, foi mantida a dosagem de CAP igual a 250 mg/L.

Os seis ensaios ETC foram feitos nas seguintes condições: seis jarros idênticos nas condições de pré-oxidação definidas nos ensaios de demanda: 0,5 mg/L de oxidante e $T_{ox} = 30\text{min}$; ETC com CAP: dosagem de CAP de 250 mg/L e $T_{ad} = 30\text{min}$; mistura rápida: condições de coagulação definidas nos diagramas de coagulação, $T_{mr} = 10\text{s}$ e $G_{mr} = 1000\text{s}^{-1}$; floculação: $T_f = 20\text{min}$ e $G_f = 25\text{s}^{-1}$; sedimentação: $V_{s_2} = 1,5\text{ cm/min}$; filtração em filtros de laboratório com areia com tamanho dos grãos entre 0,30 e 0,59 mm; coleta da água filtrada a partir de 20min com taxa de filtração da ordem de $60\text{ m}^3/\text{m}^2\cdot\text{d}$; ETC com CAG: filtros de laboratório com CAG e coleta da água a partir de 20min com taxa de filtração da ordem de $60\text{ m}^3/\text{m}^2\cdot\text{d}$.

Os parâmetros de controle dos seis ensaios ETC com a pré-oxidação foram: concentrações de diuron e hexazinona das águas de estudo, decantada, filtrada e após adsorção em CAP e CAG. Após 30min e 24h do término da pós-cloração, foram medidas as concentrações residuais de diuron e de hexazinona, as concentrações dos SOH, turbidez, cor aparente e COT. Os resultados estão apresentados na Tabela 6.12 e nas Figuras 6.27 a 6.32.

Na Tabela 6.12, também são mostrados os valores de clorofórmio e o somatório dos subprodutos orgânicos halogenados formados nos nove ensaios ETC. Dentre os SOH investigados, o clorofórmio foi o composto que apresentou maior formação em todas as condições estudadas, sendo que os demais foram formados com concentrações abaixo de 20 µg/L. Os valores de turbidez, cor aparente e alumínio residual apresentaram-se em conformidade com os padrões de potabilidade estabelecidos pela Portaria MS nº 518/2004. Observou-se que o uso da pré-oxidação potencializou a formação dos subprodutos investigados. Tal fato mostra que o herbicida presente nas águas é um precursor da formação de compostos orgânicos halogenados e que sua presença em água bruta deve ser preocupante quando do uso da pré-oxidação com cloro. O uso do carvão ativado em pó ou granular foi essencial para a remoção dos SOH formados na pré-oxidação.

6.6.2.5 Considerações finais

Algumas constatações com a realização das pesquisas realizadas na Unaerp evidenciaram a importância da investigação de diuron e hexazinona nas águas subterrânea e superficial em regiões onde o uso do solo é predominante para o cultivo de cana-de-açúcar. Estes compostos, além de possivelmente tóxicos ao ser humano, atuam como precursores da formação de compostos orgânicos halogenados, muitos deles reconhecidamente cancerígenos. Concluiu-se que o uso de adsorção em carvão ativado é fundamental para a remoção dos agrotóxicos estudados, como também dos subprodutos formados pelo uso de oxidantes.

6.6.3 Remoção de 2,4-D e glifosato em águas superficiais

Devido à larga utilização do 2,4-D e glifosato no Estado do Espírito Santo, existe possibilidade de presença destes contaminantes em sistemas de água de abastecimento e a conseqüente necessidade de avaliação da remoção destes compostos nos processos de tratamento e o monitoramento da sua presença em mananciais. Segundo Rodrigues (2003), no Espírito Santo, os agrotóxicos mais utilizados são o glifosato (37% e 2,4-D 10% do total).

Segundo Speth (1993), a remoção de glifosato em água para abastecimento no sistema de tratamento convencional é dependente da turbidez da água bruta; a oxidação com cloro e ozônio é efetiva na remoção do glifosato, enquanto que o dióxido de cloro, permanganato de potássio e peróxido de hidrogênio não se mostraram efetivos.

Tabela 6.12 > Parâmetros de controle da água pós-clorada nos ensaios com e sem a pré-oxidação com cloro e dióxido de cloro e com e sem adsorção em carvão ativado

ETC	ÁGUA APÓS A PÓS-CLORAÇÃO	TURBIDEZ (uT)	COR APARENTE (uH)	COT (mg/L)	ALUMÍNIO RESIDUAL (mg/L)	CLOROFÓRMIO (g/L)	SOH* (g/L)
Sem pré-oxidação	Sem adsorção	0,46	< 1	16,05		8,89	9,50
	Adsorção CAP	0,43	< 1	16,14	< 0,001	6,51	7,21
	Adsorção CAP	0,49	< 1	0,99		6,57	6,98
	Adsorção CAG	0,63	< 1	1,08	< 0,001	5,05	12,38
Pré-oxidação com cloro	Sem adsorção	0,85	< 1	0,98		5	5,47
	Adsorção CAP	0,98	< 1	0,97	< 0,001	8,01	12,14
	Adsorção CAP	0,42	3	19,48		10,87	16,47
	Adsorção CAG	0,43	4	19,45	0,020	73,42	95,94
Pré-oxidação com dióxido de cloro	Sem adsorção	0,55	< 1	1,62		6,10	7,74
	Adsorção CAP	0,58	< 1	1,64	0,066	12,56	22,01
	Adsorção CAP	0,26	< 1	1,92		0,60	6,627
	Adsorção CAG	0,24	< 1	1,95	0,012	< 0,1	< 0,1
Pré-oxidação com dióxido de cloro	Sem adsorção	0,53	1	17,47		11	17,79
	Adsorção CAP	0,46	< 1	17,42	0,026	80,59	118,82
	Adsorção CAP	0,63	< 1	1,47		5,72	8,70
	Adsorção CAG	0,55	< 1	1,48	0,136	8,46	11,11
Pré-oxidação com dióxido de cloro	Sem adsorção	0,10	< 1	0,92		4,94	6,05
	Adsorção CAG	0,10	< 1	0,96	0,034	6,39	8,04

*SOH: SOMATÓRIO DOS SUBPRODUTOS ORGÂNICOS HALOGENADOS

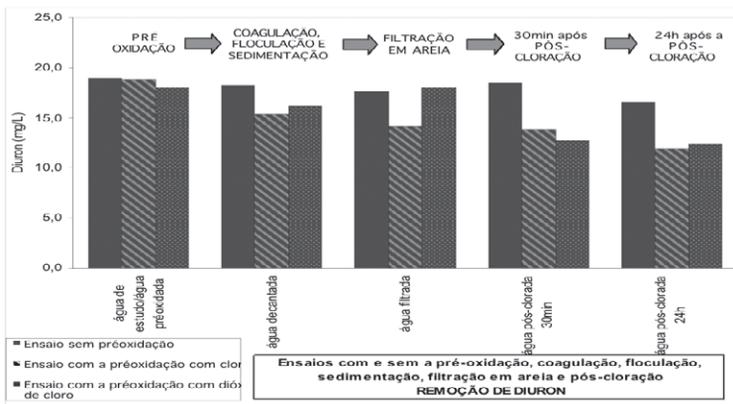


Figura 6.27

Concentração de diuron nas etapas do tratamento no ensaio em tratamento convencional sem adsorção em carvão ativado

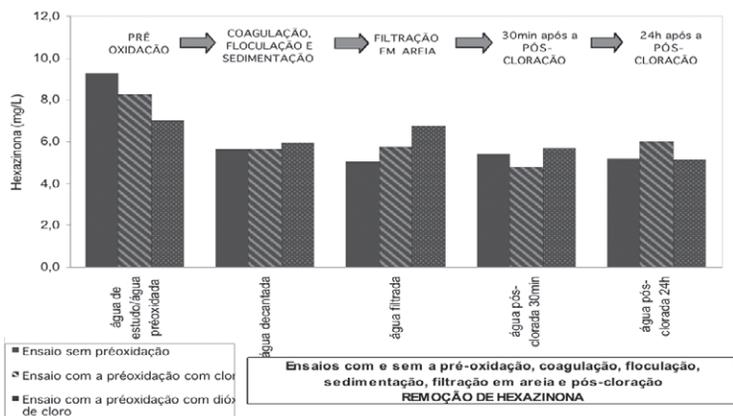


Figura 6.28

Concentração de hexazinona nas etapas do tratamento no ensaio em tratamento convencional sem adsorção em carvão ativado

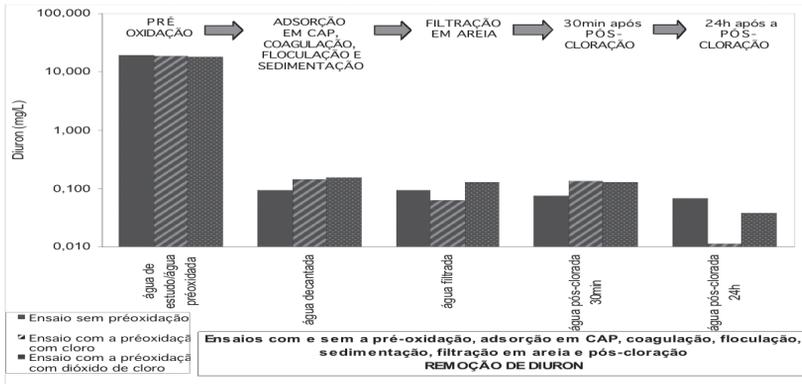


Figura 6.29

Concentração de diuron nas etapas do tratamento no ensaio em tratamento convencional com adsorção em carvão ativado em pó

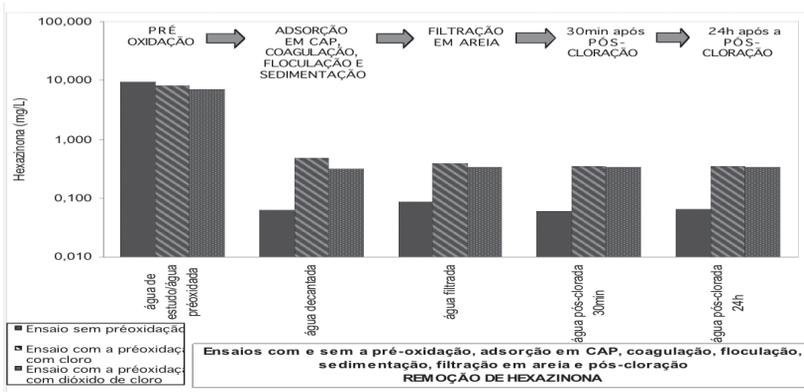


Figura 6.30

Concentração de hexazinona nas etapas do tratamento no ensaio em tratamento convencional com adsorção em carvão ativado em pó

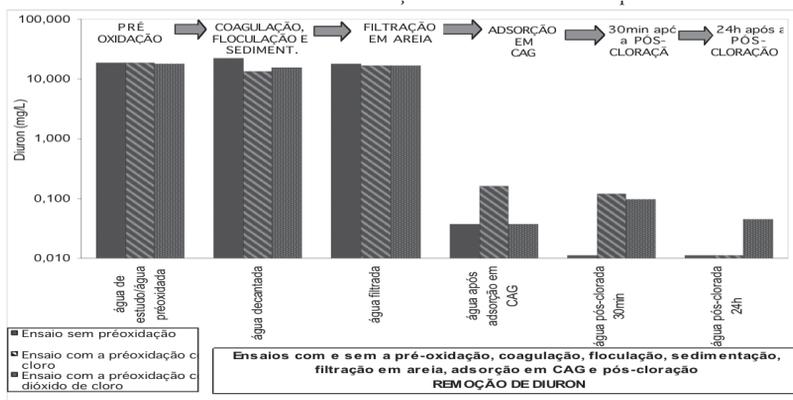


Figura 6.31

Concentração de diuron nas etapas do tratamento no ensaio em tratamento convencional com adsorção em carvão ativado granular

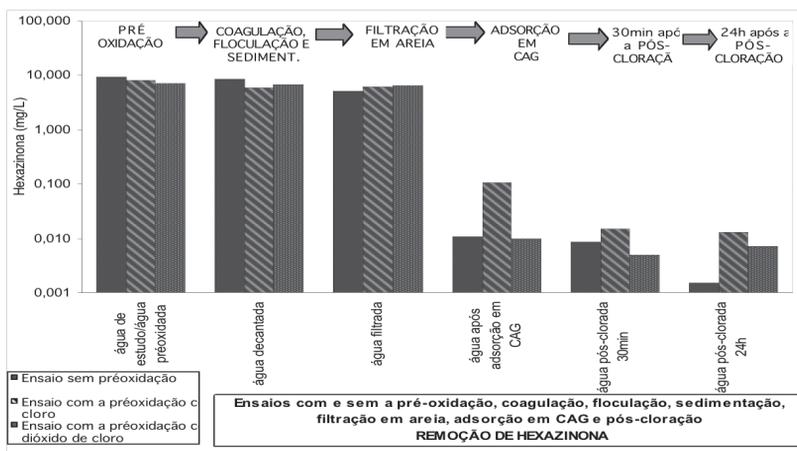


Figura 6.32

Concentração de hexazinona nas etapas do tratamento no ensaio em tratamento convencional com adsorção em carvão ativado granular

Na remoção do 2,4-D, segundo o mesmo autor, os processos de adsorção em carvão ativado em pó e a ultrafiltração em membranas de 0,45 μm também não foram efetivos. Lambert e Graham (1995), encontraram que a filtração rápida também não é efetiva na remoção do 2,4-D.

Considerando-se que o processo de tratamento denominado convencional é predominante nas principais instalações existentes no Brasil, e as limitações deste tratamento na remoção de agrotóxicos, o foco principal da pesquisa realizada no âmbito do ProSab 5, na Universidade Federal do Espírito Santo (Ufes), foi estudar em laboratório e em instalação piloto a remoção dos agrotóxicos glifosato e 2,4-D utilizando o tratamento convencional associado a pré-oxidação e adsorção em carvão ativado granular. O trabalho teve também como objetivo avaliar a presença de 2,4-D e glifosato em dois mananciais superficiais que abastecem a região metropolitana de Vitória (ES), que são os rios Santa Maria da Vitória e Jucu.

6.6.3.1 Remoção do 2,4-D em sistemas de tratamento de água

Para avaliar a remoção de 2,4-D, foram construídos diagramas de coagulação para algumas faixas de variação de turbidez da água bruta do manancial e foram estabelecidos os parâmetros físicos operacionais e dosagem de coagulante. Os parâmetros encontrados e adotados estão apresentados na Tabela 6.13.

Tabela 6.13 > Condições operacionais para os ensaios de Jarteste

	GRADIENTE DE VELOCIDADE (S^{-1})	TEMPO DE CONTATO (min)
Coagulação	500	0,16
Floculação	25	25
Sedimentação	Velocidade de sedimentação = 1 cm/min	
Filtração	Filtros da marca Qually (tamanho médio dos poros de 28 μm)	
Desinfecção (6 mg/L)	100	30

Remoção do 2,4-D no tratamento convencional em Jarteste: Foi realizado um ensaio de jartest adicionando-se o herbicida 2,4-D à água bruta para verificar a eficiência do sistema de tratamento convencional (Jarteste), considerando a desinfecção com cloro após filtração.

Na Tabela 6.14 estão representados os resultados das análises físico-químicas e as concentrações encontradas de 2,4-D e após o tratamento convencional.

Tabela 6.14 > Resultados das análises físico-químicas e de 2,4-D da água bruta do rio Santa Maria da Vitória e nas etapas do tratamento convencional em Jarreste

AMOSTRA	pH	TURBIDEZ (uT)	COR VERDADEIRA (uH)	ABS. (254 nm)	2,4-D (µg/L)
Água bruta (AB)	7,4	5,5	14,6	0,057	ALD
AB + 2,4-D	7,4	5,5	14,6	0,057	99,3
AB + 2,4-D + Coag. + Floc. + Sed.	7,2	1,2	< 1	0,018	101,3
AB + 2,4-D + Coag. + Floc. + Sed. + Filt.	7	0,2	< 1	0,024	100,3
AB + 2,4-D + Coag. + Floc. + Sed. + Filt. + Desinf.	7	0,2	< 1	0,027	100,8

Considerando os resultados apresentados na Tabela 6.14, observou-se que a tecnologia do tratamento convencional não foi eficiente na remoção do herbicida 2,4-D. Estes resultados concordam com os dados apresentados na literatura da limitação deste tratamento na remoção do 2,4-D (LAMBERT; GRAHAM, 1995).

Tabela 6.15 > Metodologias utilizadas na caracterização dos carvões ativados e resultados

PARÂMETRO	MÉTODO	CA-1 (BABAÇU)	CA-2 (COCO)
Área superficial específica (m ² /g)	Modelo de BET N2 77K	517	723
Densidade parente (g/cm ³)	MB 3413 - ABNT	0,422	0,380
Teor de umidade (%)	D 2867/04 - ASTM	7,2	8
Teor de cinza (%)	D 2866/99 - ASTM	14,4	27
Materiais voláteis (%)	D 5832/03 - ASTM	21,4	25,3
Carbono fixo (%)	D 1762/64 - ASTM	56,9	39,6
pH	D 6851/02 - ASTM	8,5	9,2

A técnica utilizada para os ensaios de adsorção em carvão ativado seguiu a norma D 3860-89a da American Society for Testing and Materials (ASTM). O experimento foi conduzido com a concentração de 2,4-D igual a 150 mg/L (pH 6,8), obtida de uma solução estoque de 500 mg/L, preparada em água destilada e deionizada. Os dois tipos de carvões ativados também foram avaliados para capacidade de adsorção do iodo e azul de metileno (Tabela 6.16).

Adsorção em carvão ativado granular: Para avaliar a remoção do 2,4-D, foram realizados ensaios para o traçado de isotermas de adsorção para dois tipos de carvão ativado granular. Um carvão foi denominado CA-1, derivado de babaçu, e o outro, denominado de CA-2, derivado de casca de coco, sendo os dois de fabricação nacional. A determinação dos parâmetros físicos e químicos seguiu normas nacionais e internacionais e os resultados estão também apresentados na Tabela 6.15.

Tabela 6.16 > Parâmetros obtidos pela isoterma de adsorção de Freundlich do 2,4-D, índice de iodo e de azul de metileno dos carvões ativados estudados

PARÂMETRO	CA ⁻¹			CA ⁻²		
	2,4-D	Índice de iodo	Índice de azul de metileno	2,4-D	Índice de iodo	Índice de azul de metileno
K_f	100,4	1616,9	187,9	107,4	1756,3	271
1/n	0,096	0,182	0,057	0,119	0,159	0,050
X/M (mg/g)	158,9	793	173,24	192,5	941	252,35
R ²	0,998			0,994		

Considerando os parâmetros: área superficial específica, coeficiente empírico K_f , índice de iodo, índice de azul de metileno e máxima capacidade de adsorção, pode-se concluir que o carvão ativado CA-2 apresenta maior capacidade adsorptiva que o carvão ativado CA-1. Os ensaios de adsorção em coluna foram realizados com o carvão CA-2.

Avaliação da remoção do 2,4-D em coluna de CAG: O ensaio de adsorção em coluna de leito fixo foi realizado em escoamento contínuo, com o auxílio de uma bomba peristáltica de vazão constante. As características físicas da coluna e as condições de ensaio estão apresentadas na Tabela 6.17. A concentração do 2,4-D utilizada no ensaio foi de 2 mg/L, feita a partir da solução padrão de 2,4-D (Sigma-Aldrich), diluída em água filtrada da instalação piloto de tratamento de água, cujo sistema é do tipo convencional. Foram preparados 200 L de solução, armazenada em uma caixa d'água de 310 L. As amostras foram coletadas em intervalos 3, 15, 30 e 60 minutos. A partir destes intervalos, as amostras foram coletadas a cada hora. Após a coleta, as amostras do efluente foram filtradas à vácuo em membrana de fibra de vidro e, em seguida, em membrana 0,45 μm , para a remoção dos sólidos em suspensão e posterior análise no cromatógrafo. Na Figura 6.33 está representado o esquema da coluna de adsorção em carvão ativado granular.

Pode-se observar que na coluna de CAG ocorreu a remoção do herbicida 2,4-D por um período de 13 horas de funcionamento, produzindo um efluente com concentração menor que 30 $\mu\text{g/L}$. Os resultados obtidos do ensaio de adsorção de 2,4-D em leito de CAG estão apresentados na Figura 6.34.

A instalação piloto (IP) de tratamento de água foi projetada e construída junto à ETA da Companhia Espírito Santense de Saneamento (Cesan), utilizando-se da mesma água bruta afluente do sistema público que é o rio Santa Maria da Vitória. A água bruta que chega à ETA-Cesan é encaminhada à IP, mostrada nas Figuras 6.35 e 6.36, após a passagem pelo medidor de vazão a água chega a um vertedor retangular para controle da vazão. A dispersão do alcalinizante e do sulfato de alumínio (SA) foi feita por difusores na tubulação de água bruta após a caixa de entrada e a montante da primeira câmara de

floculação. O sulfato de alumínio líquido utilizado possui aproximadamente a densidade de $1,33 \text{ g/cm}^3$ e concentração de sulfato de alumínio no produto comercial de 46,32%.

Os gradientes de velocidade nas câmaras de floculação foram estabelecidos através de ensaios de otimização da floculação resultando em 23s^{-1} para a primeira câmara, 15s^{-1} para a segunda câmara e de 15s^{-1} para a terceira câmara. O oxidante foi aplicado na primeira câmara de floculação. A unidade de decantação é de alta taxa e escoamento vertical.

Com a finalidade de se estudar a adsorção de 2,4-D em meio de CAG com escoamento contínuo, foi instalada, após os filtros de dupla camada (areia e antracito), uma coluna de carvão ativado com altura de leito igual a 1 metro. As características do leito filtrante e da coluna de carvão ativado constam das Tabelas 6.17 e 6.18.

Tabela 6.17 > Características físicas e as condições do ensaio em coluna de CAG

PARÂMETRO	VALOR
Altura total do leito	16 cm
Espessura do leito de CAG	3 cm
Diâmetro interno da coluna	55 mm
Massa de CAG	90 g
Granulometria do CAG	0,074-0,149 mm
Concentração do adsorvato	2037,3 $\mu\text{g/L}$
pH da solução	6,5
Taxa de escoamento	120 $\text{m}^3/\text{m}^2\cdot\text{d}$
Vazão	$3,3 \pm 0,2 \text{ cm}^3/\text{s}$
Temperatura	$22 \pm 2^\circ\text{C}$

REMOÇÃO DO 2,4-D EM INSTALAÇÃO PILOTO DO TIPO CONVENCIONAL

Tabela 6.18 > Características do material filtrante da instalação piloto

MATERIAL	ALTURA (CM)	CARACTERÍSTICAS
Antracito	55	$T_e = 0,9 \text{ mm}$; $C_u < 1,8$
Areia	25	$T_e = 0,4 \text{ mm}$; $C_u < 1,6$
Camada suporte	10	19,5–12,7 mm
	7,5	12,7–6,35 mm
	7,5	6,35–3,175 mm
Carvão ativado granular	100	0,074–0,149 mm

A taxa de filtração era de $244 \text{ m}^3/\text{m}^2\cdot\text{dia}$. A água filtrada era encaminhada a um tanque de contato projetado para tempo de detenção mínimo de 30 minutos. A qualidade físico-química da água é bastante variável ao longo do ano, com a turbidez variando

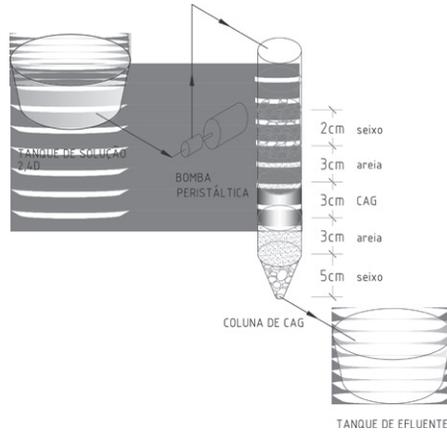


Figura 6.33

Esquema do sistema experimental da coluna de carvão ativado granular de laboratório

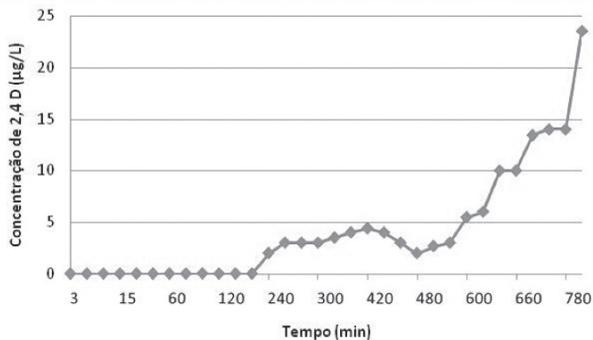


Figura 6.34

Curva de saturação do 2,4-D em leito de CAG

entre os extremos de 3,9 uT a 900 uT, cor aparente de 3,5 a 307 uH e o pH de 6,5 a 7,55 no período de fevereiro a dezembro de 2008, época do trabalho desenvolvido. Segundo dados da Cesan, por ocasião das análises de rotina de glifosato e 2,4-D na água do rio Santa Maria da Vitória, no ponto de captação, não houve detecção dos mesmos.

Para avaliar a remoção de 2,4-D, foram realizados os seguintes ensaios na IP: no primeiro ensaio, foi avaliada a remoção do 2,4-D considerando somente a influência do tratamento convencional; no segundo, foi realizado o tratamento convencional sem a etapa de pré-oxidação e com a etapa adicional de adsorção utilizando uma coluna de carvão ativado granular; no terceiro, foi realizado tratamento convencional com a etapa de pré-oxidação (cloro ativo 1,0 mg/L e 10 minutos de tempo de contato)

e coluna de CAG. A variação da turbidez na água bruta ao longo do ensaio de remoção do 2,4-D foi de 28,5 a 69 uT; a variação do pH foi de 5 a 6,3 e a adição de 2,4-D foi em torno de 100 µg/L.

Os pontos de coleta durante todos os ensaios foram: água bruta natural (sem adição de 2,4-D) e água bruta com adição de 2,4-D, após a pré-oxidação, após a filtração rápida, após a coluna de CAG e após a desinfecção.

A turbidez, após a filtração, apresentava-se igual a 0,12 uT e após a etapa de desinfecção, entre 0,10 e 0,22 uT. Esses resultados se enquadram no padrão de potabilidade (Portaria MS nº 518/2004), que limita em 1 uT ao final do processo. O tratamento convencional mostrou-se pouco eficiente na remoção do herbicida 2,4-D. A concentração média inicial de 2,4-D após adição na água bruta foi de 152,7 µg/L; após a etapa de filtração houve uma redução de aproximadamente 17% e após a etapa de desinfecção a redução foi de 4,4% em relação ao residual detectado após a filtração, permanecendo com uma concentração final de 121 µg/L.

Influência da adsorção em carvão ativado granular no tratamento convencional na remoção do herbicida 2,4-D em instalação piloto

O ensaio foi realizado em um período de 48 horas, e foram coletadas três amostras para cada ponto de amostragem definido. Os pontos de amostragem foram: entrada da 1ª câmara do floculador (após aplicação de 2,4-D na água bruta); saída da 1ª câmara do floculador (após oxidação, tempo de contato aproximado de 11 minutos); efluente do filtro; efluente da coluna de CAG; e efluente do tanque de contato (após desinfecção). A concentração inicial do herbicida foi em média 99 µg/L e o efluente do filtro foi encaminhado para a coluna de carvão ativado granular. Após a coluna de CAG, não foi detectada a presença do herbicida em concentrações superiores ao limite de detecção do método (15 µg/L), podendo a tecnologia ser indicada para remoção deste herbicida.

Influência da pré-oxidação no tratamento convencional seguido da adsorção em coluna de CAG na remoção do herbicida 2,4-D em instalação piloto

O ensaio foi realizado com tratamento convencional precedido da etapa de pré-oxidação (cloro ativo 1 mg/L e tempo de oxidação aproximado de 11 minutos), seguido da etapa de adsorção através de CAG. A concentração do herbicida no início do processo foi em torno de 100 µg/L. A contribuição na remoção do herbicida após a etapa de pré-oxidação foi de 8%. Após a etapa de filtração não ocorreu remoção de 2,4-D. Após a coluna de CAG, não foi detectada a presença do herbicida em concentrações superiores ao limite de detecção de 15 µg/L. A concentração do 2,4-D, detectada após a etapa de desinfecção (efluente proveniente do primeiro filtro sem passar pela coluna de CAG), demonstra que a oxidação/desinfecção com cloro não contribuiu na remoção

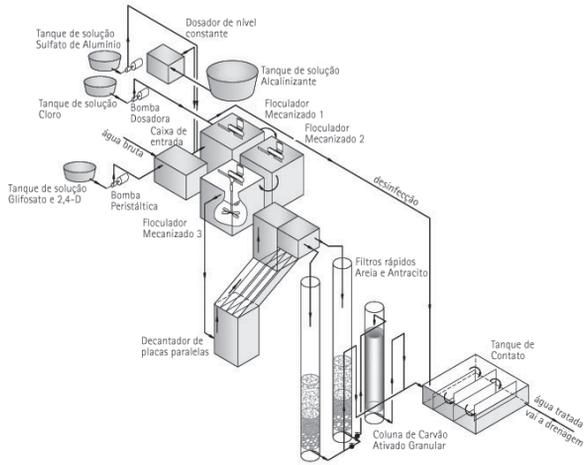


Figura 6.35 Vista geral da IP (tratamento convencional) – UFES



Figura 6.36 Esquema funcional da IP

do 2,4-D, pois houve uma diminuição de 2% da concentração do 2,4-D em relação à concentração detectada na amostra de água filtrada. Na Figura 6.37, pode-se observar o valor residual de 2,4-D nas três alternativas de tratamento de água estudadas. Foi possível concluir que o tratamento convencional, precedido ou não da etapa de pré-oxidação, é ineficiente na remoção do 2,4-D, pois nos dois processos o residual do herbicida ficou acima do limite estabelecido na Portaria MS nº 518/2004, que é de 30 µg/L. Observou-se que na coluna de CAG, o 2,4-D foi removido para valores inferiores ao limite de detecção do método de 15 µg/L, o que demonstra que o carvão ativado pode ser utilizado para o tratamento de remoção do 2,4-D.

6.6.3.2 Remoção do glifosato em sistemas de tratamento de água

Remoção do glifosato em instalação piloto do tipo convencional seguida de carvão ativado granular

Antes dos ensaios em instalação piloto, foram realizados ensaios em Jarreste para as condições estabelecidas na Tabela 6.13 e condições de oxidação descritas em Rosalém (2007). Com base nos testes de pré-oxidação em Jarreste, foi realizado um ensaio na IP. Nesse ensaio, foi estudado o tratamento convencional precedido da etapa de pré-oxidação com cloro, uma vez que este foi mais efetivo quando comparado com o permanganato de potássio em Jarreste. Foi adicionada uma concentração de 500 µg/L de glifosato, 1 mg/L de cloro na etapa de pré-oxidação e 6 mg/L de cloro na etapa de desinfecção com tempo de contato de 30 minutos. As características da água bruta no dia do ensaio eram: turbidez igual 7 uT; pH igual a 7,1; cor aparente igual 50 uH; cor verdadeira igual 23 uH; e absorvância no comprimento de onda de 254 nm igual a 0,084. Estas condições foram as mesmas estudadas em ensaio anterior de Jarreste.

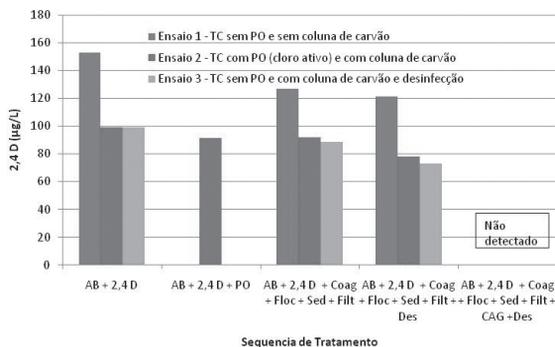


Figura 6.37

Residual do 2,4-D nas sequências de tratamento na instalação piloto

Os resultados dos ensaios na IP se diferenciaram dos resultados obtidos em Jarreste. A concentração residual de glifosato até a etapa de filtração foi equiparada, porém, ao ser adicionado 6 mg/L de cloro na etapa de desinfecção, observou-se que, no laboratório, a concentração residual foi abaixo do limite de detecção (5 µg/L), enquanto que na IP, a concentração residual do glifosato foi de 51 µg/L. É importante ressaltar que o ensaio em Jarreste pode, em alguns casos, superestimar a remoção de contaminantes. Na Figura 6.38 encontra-se representado a remoção de glifosato após tratamento convencional com a etapa de pré-oxidação utilizando-se o cloro (1 mg/L).

Considerações finais: A adsorção em carvão ativado granular constitui-se uma alternativa tecnológica para remoção de 2,4-D. Nas condições em que foram realizados os experimentos, o tratamento convencional e a oxidação com cloro e permanganato de potássio não mostraram-se efetivos para remoção do herbicida 2,4-D a limites inferiores ao estabelecido pela Portaria nº 518/2004, que é de 30 µg/L, para valores iniciais de 100 µg/L.

No estudo da eficiência do tratamento convencional na remoção do glifosato, pôde-se observar que a combinação das etapas de coagulação, floculação e sedimentação contribuem com 57% de remoção do herbicida. Após a etapa de filtração, a remoção foi de 79% e após a etapa de desinfecção, a remoção foi de 90% para uma concentração inicial adicionada a água bruta de 500 µg/L.

No estudo de avaliação do poder de oxidação do permanganato de potássio em relação ao glifosato, observou-se que a remoção de glifosato após a etapa de pré-oxidação

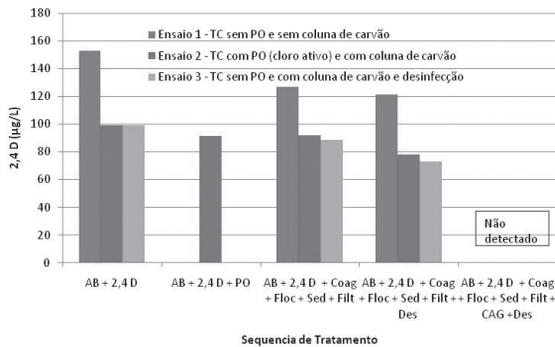


Figura 6.38

Residual do glifosato durante o tratamento convencional precedido da etapa de pré-oxidação utilizando o cloro. AB = água bruta; Gli = glifosato; PO = pré-oxidação utilizando cloro (1 mg/L)

foi de 24% para concentração inicial de 500 µg/L. Quando foi utilizada a pré-oxidação com cloro, e após a etapa de desinfecção, não foi detectada a presença de glifosato na água tratada, considerando a limite de detecção de 5 µg/L.

"As concentrações dos herbicidas 2,4-D e glifosato encontradas nos dois mananciais superficiais monitorados por seis meses estiveram abaixo do limite máximo permitido pela Portaria nº 518/2004 do Ministério da Saúde, que define a concentração de 500 µg/L para o glifosato e de 30 µg/L para o 2,4-D".

Referências bibliográficas

AMARANTE, J. *et al.* Breve revisão de métodos de determinação de resíduos do herbicida ácido 2,4-diclorofenoxiacético (2,4-D). *Quím. Nova*, v. 26, n. 2, mar. 2003. Disponível em: <<http://www.scielo.br/scielo>>. Acesso em: 29 nov. 2008.

AMARANTE, J. *et al.* Glifosato: propriedades, toxicidade, usos e legislação. *Quím. Nova*, v. 25, n. 4, p. 589-593, 2002.

Analysis of Wood Charcoal. Philadelphia, 1977. 1042p.

ANVISA - AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA. *Informações médicas de urgência nas intoxicações por produtos agrotóxicos*. 2006. Disponível em: <<http://www.anvisa.gov.br/toxicologia/informed/paginaoutros.htm>>. Acesso em: 19 maio 2006.

APHA; AWWA; WPCF. Standard methods for the examination of water and wastewater. 5710A. 19. ed. Washington: 1998.

ARMAS, E.D. *Biogeoquímica de herbicidas utilizados em cana-de-açúcar (Saccharum ssp.) na sub-bacia do rio Corumbataí*. 2006. 186 p. Tese (Doutorado) - Programa de pós-graduação em Ecologia Aplicada, Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, Piracicaba, 2006.

ARMAS, E.D. *et al.* Diagnóstico espaço-temporal da ocorrência de herbicidas nas águas superficiais e sedimentos do rio Corumbataí e principais afluentes. *Química Nova*, v. 30, n. 30, p. 1119-1127, 2007.

ASTM - AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. *International standard practice for determination of adsorptive capacity of activated carbon by aqueous phase isotherm technique* - Especificações: D 3860. West Conshohocken, 2003.

_____. *ASTM D 1762*: chemical

_____. *ASTM D 2866*: standard test method for total ash content of activated carbon. West Conshohocken, 1994.

_____. *ASTM D 2867*: standard test methods for moisture in activated carbon. West Conshohocken, 2004.

_____. *ASTM D 4607*: standard test method for determination of iodine number of activated carbon. West Conshohocken, ?

_____. *ASTM D 5832*: standard test method for volatile matter content of activated carbon samples. West Conshohocken, 1998.

_____. *ASTM D 6851*: standard test method for determination of contact pH with activated carbon. West Conshohocken, ?

BALLEJO, R.R. Pré-oxidação e adsorção em carvão ativado para remoção de diuron e hexazinona de água subterrânea. 2008. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Ambiental) - Universidade de Ribeirão Preto, 2008.

BOUSSAHEL, R.; BAUDU, M.; MONTIEL, A. Influence of water organic and inorganic matter on the pesticide removal by nanofiltration. *Rev. Sci. Eau*, v. 15, n. 4, : p. 709-720, 2002. [artigo em francês].

BRASIL. Leis, Decretos. Ministério da Saúde. Resolução n° 357 Conama. 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. Brasília: *Diário Oficial da União*, 2005.

_____. Ministério da Saúde. *Portaria n° 518*. Estabelece procedimentos e responsabilidades relativos ao controle e vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade, e das outras providências. *Diário Oficial da União*. 26 mar. 2004.

CANADA, C. *Federal-Provincial-Territorial Committee on Drinking Water of. 2-Methyl-4-chlorophenoxyacetic Acid (MCPA) in drinking water(MCPA)*. 2007.

CETESB - COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL. *Relatório de qualidade das águas interiores do estado de São Paulo*. 2006. São Paulo: CETESB, 2006, 327 p.

CHEN, W.; YOUNG, T.M. NDMA formation during chlorination and chloramination of aqueous diuron solutions. *Environ. Sci. Technol.*, v. 42, p. 1072-1077, 2008.

COELHO, E.R.C.; Di BERNARDO, L. Avaliação da filtração lenta em leito de areia e carvão ativado granular e da pré-oxidação com ozônio e peróxido de hidrogênio na remoção de matéria orgânica, microrganismos e atrazina. In: 22º CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL. 2003, Joinville. *Anais...* Joinville, 2003, CD-ROM.

COELHO, E.R.C. *Influência da pré-oxidação com ozônio e peróxido de hidrogênio na remoção de atrazina em filtros lentos de areia e carvão ativado granular*. Tese (Doutorado) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2002.

COELHO, E.R.C. *et al. Remoção de agrotóxico em água de abastecimento público*. Relatório parcial. Prosab, 2007.

CORBI, J.J. *et al.* Diagnóstico ambiental de metais e organoclorados em córregos adjacentes a áreas de cultivo de cana-de-açúcar. *Quím. Nova*, v. 29, n. 1, 2006.

COUNCIL OF THE EUROPEAN UNION. Council directive 98/83/EC of 3 November 1998 on the quality of water intended for human consumption. *Official Journal of the European Communities*, v. 330, p. 32-43, 1998.

CPP - COMITE DE LA PREVENTION ET DE LA PRECAUTION. *Risques sanitaires liés à l'utilisation des produits phytosanitaires*. Ministère de l'ecologie et du développement durable, fev. 2002, 47 p.

DALSASSO, R.L. Pré-ozonização de águas contendo agrotóxicos, seguida de filtração direta. 1999. 147 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental, Universidade de Santa Catarina, Florianópolis, 1999.

DALSASSO, R.L.; SENS, M.L.; HASSEMER, M.E. Utilização de ozônio em águas contaminadas com agrotóxico. *Saneamento Ambiental*, n. 101, p. 36-40, dez. 2003/jan. 2004.

Di BERNARDO, L.; DANTAS, A.D. *Métodos e técnicas de tratamento de água*. São Carlos: Rima, 2005. 1566 p.

EMBRAPA - EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA. *Levantamento de reconhecimento de solos de alta intensidade de Santa Catarina*. 2000.

FALEIROS, R.J.R. *Uso de carvão ativado pulverizado para remoção dos herbicidas diuron e hexazinona de água superficial*. 2008. 1023 p. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Ambiental) - Universidade de Ribeirão Preto, 2008.

GERIN, M.; GOSSSELIN, P.; CORDIER, S. *Environnement et santé publique*. Fondements et pratiques. Edisem: Editions Tec & Doc, fev. 2003, 1023p.

GICQUEL, L. *Curso agrotóxico*. Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental. Universidade Federal de Santa Catarina, 1998, 43 p.

GRÜNHEID, S.; AMY, G.; JEKEL, M. Removal of bulk dissolved organic carbon (DOC) and trace organic compounds by bank filtration and artificial recharge. *Water Research*, v. 39, p. 3219-3228, 2005.

HAMILTON, D.J. *et al*. Regulatory limits for pesticides in water (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry*, v. 75, n. 8, p. 1123-1155, 2003.

HISCOCK, K. M.; GRISCHEK, T. Attenuation of groundwater pollution by bank filtration. *Journal of Hydrology*, v. 266, . 3-4, p. 139-144, 2002.

IBGE - INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA. População do Estado de Santa Catarina. 2007. Disponível em: <http://www.ibge.gov.br/home/estatistica/populacao/contagem2007/contagem_final/tabela1_1_22.pdf>. Acesso em: ago. 2008.

_____. Produção agrícola municipal. 2007. Disponível em: <http://www.ibge.gov.br/home/estatistica/producao_agricola2007>. Acesso em: ago. 2008.

_____. Região Sul do Brasil - *Ituporanga*. Folha SG-22-Z-C-III-4, MI-2892/4, ESCALA 1:50.000. 1980.

INOUE, M.H. *et al*. Critérios para avaliação do potencial de lixiviação dos herbicidas comercializados no estado do Paraná. *Planta Daninha*, v. 21, n. 2, p. 313-323, 2003.

INSTITUTO DE ECONOMIA AGRÍCOLA. Defensivos agrícolas: preços em queda. 2006. Disponível em: <<http://www.iea.sp.gov.br/out/verTexto.php?codTexto=7597>>. Acesso em: 01 dez. 2007.

JACOMINI, A.E. Estudo da presença de herbicida ametrina em águas, sedimentos e moluscos, nas bacias hidrográficas do Estado de São Paulo. 2006. 113 p. Tese (Doutorado) - Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto, Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto, 2006.

MARMONIER, P. *et al*. Distribution of dissolved organic carbon and bacteria at the interface be-

- tween the Rhône River and its alluvial aquifer. *J. N. Am. Benthol. Soc.*, v. 14, n. 3, p. 2-392, 1995.
- MASSMANN, G. *et al.* Seasonal and spatial distribution of redox during lake bank filtration in Berlin, Germany. *Environ. Geol.*, v. 54, p. 53-65, 2008.
- MENEZES, C.T.; HELLER, H. Proposta de metodologia para priorização de sistemas de abastecimento de água para a vigilância da presença de agrotóxico. In: 23º CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL, set. 2005, Campo Grande.
- MITCH, W.A. *et al.* (2003). Nitrosodimethylamine (NDMA) as a drinking water contaminant: a review. *Environmental Engineering Science*, v. 20, n. 5, p. 389-404. 01 set. 2003.
- MOREIRA, A.S. *Avaliação da influência da agricultura na presença de metais pesados nas águas do baixo Rio Pardo*. 2001. 103 p. Dissertação (Mestrado) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2001.
- NAJM, I.N. *et al.* Using powdered activated carbon: a critical review. *J. Am. Water Works Assoc.*, v. 83, p. 65-76, 1991.
- PASCHOALATO, C.F.P.R. (2005). *Efeito da pré-oxidação, coagulação, filtração e pós-cloração na formação de subprodutos orgânicos halogenados em águas contendo substâncias húmicas*. 2005. 154 p. Tese (Doutorado) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2005.
- PESSOA, M.C.P.Y.; SCRAMIN, S.; CHAIM, A. *Avaliação do potencial de transporte de agrotóxicos usados no Brasil por modelos screening e planilha eletrônica*. Jaguariúna: Embrapa Meio Ambiente, Boletim de Pesquisa e Desenvolvimento, 41, 2007.
- PETRIE, A.J. *et al.* The effectiveness of water treatment process for removal of herbicides. *The Science of the Total Environment*, v. 117, n. 1, p. 80-100, 1993.
- PETRIE, A.J. *et al.* The effectiveness of water treatment processes for removal of herbicides, *The Science of the Total Environment*, v. 135, p. 161-169, 1993.
- PIZA, A.V.T. *Estudo da capacidade de adsorção dos herbicidas diuron e hexazinona em carvões ativados*. 2008. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Ambiental) - Universidade de Ribeirão Preto, 2008.
- RIO DAS LONTRAS. Disponível em: <http://rppnriodaslontras.blogspot.com/2007_08_01_archive.html>. Acesso em: fev. 2009.
- RODRIGUES, C. *Plantar agrotóxicos*. 2003. Disponível em: <http://www.seculodiario.com/arquivo/2003/noticiario/meio_ambiente/17_02_07b.htm>. Acesso em: ?
- ROSA, I.D.A. *Remoção dos herbicidas diuron e hexazinona de água superficial por ciclo completo e adsorção em carvão ativado granular*. 2008. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Ambiental) - Universidade de Ribeirão Preto, 2008.
- ROSALÉM, S.F. *Estudo de identificação e quantificação de trihalometanos em água de abastecimento*. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória, 2007.
- SCHMIDT, C.K. *et al.* Assessing the fate of organic micropollutants during Riverbank filtration utiliz-

ing field studies and laboratory test systems. *Geophysical Research Abstracts*, v. 5, p. 85-95, 2003.

SENS, M.L.; DALSSASSO, R.L.; HASSEMER, M.E.N. Utilização de ozônio em águas contaminadas com agrotóxicos. *Saneamento Ambiental*, n. 101, p. 36-40, 2004.

SENS, M.L. et al. *Contribuição ao estudo da remoção de cianobactérias e microcontaminantes orgânicos por meio de técnicas de tratamento de água para consumo humano*. Cap. 5 - filtração em margem. Rio de Janeiro: ABES, 2006.

SILVA, C.L. (2004). Análise da vulnerabilidade ambiental aos principais pesticidas recomendados para os sistemas de produção de algodão, arroz, café, cana-de-açúcar, citros, milho e soja. 2004, 135 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Agrícola) - Faculdade de Engenharia Agrícola, Universidade Estadual de Campinas, 2004.

SOMASUNDARAN, L.; COATS, R.J. *Pesticide transformation products in the environment*. USA: 1991. p. 2-7.

TRIMAILOVAS, M.R. et al. Avaliação da toxicidade e da mutagenicidade de águas contaminadas com os herbicidas diuron e hexazinona. In: XXXI CONGRESO INTERAMERICANO DE INGENIERIA SANITARIA Y AMBIENTAL. 2008, Santiago. *Anais...* Santiago: 2008.

USEPA - UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. *Edition of the drinking water standards and health advisories*. Washington DC, USA: US Environmental Protection Agency, 2006. EPA822-R-06-013. Disponível em: <<http://www.epa.gov/waterscience/criteria/drinking/standards/dwstandards.pdf>> Acesso em: ?

_____. Determination of nitrogen and phosphorus containing pesticides in water by gás chromatography with a nitrogen-phosphorus detector. 1995. *Method 507, Revision 2.1*. Ohio, USA.

_____. Determination of chlorination disinfection byproducts, chlorinated solvents, and halogenated pesticides/herbicides in drinking water by liquid-liquid extracion and gas chromatography with electron-capture detection. *Method 551.1, Revisão 1*. set. 1995. Ohio, USA. CD-ROM

Referências bibliográficas citadas em *apud*

SPETH, T.F. Glyphosate removal from drinking water. *J.Envir. Engrg.*, v. 119, n. 6, 1p. 139-1157, 1993.

7

Remoção de Desreguladores Endócrinos

*José Carlos Mierzwa, Sérgio Francisco de Aquino,
Luciana Rodrigues Valadares Veras*

7.1 Introdução

Conforme discutido no capítulo 2, alguns compostos orgânicos, sejam eles de origem natural ou sintética, são denominados desreguladores endócrinos (DE) devido à sua capacidade de afetar a saúde, principalmente nos aspectos relacionados ao equilíbrio hormonal de organismos superiores, contribuindo para a infertilidade e podendo ainda aumentar a taxa de câncer nos órgãos reprodutores. O termo desregulador endócrino será utilizado nesse texto como sinônimo de perturbadores endócrinos, disruptores endócrinos, interferentes endócrinos e agentes hormonalmente ativos, que na literatura internacional corresponde aos *endocrine disrupting chemicals* (EDC), cuja definição foi apresentada no capítulo 2.

Grande parte do interesse público no tema desreguladores endócrinos surgiu com a publicação do livro *Our stolen future* de Colburn, Dumanoski e Meyers (1996) e, desde então, várias pesquisas relacionadas aos efeitos de tais poluentes em organismos vivos, à sua prevalência ambiental (monitoramento de águas superficiais, subterrâneas, esgotos *in natura* e tratados e sedimentos), e às técnicas para sua detecção e quantificação, bem como para seu tratamento e remoção, têm sido feitas, principalmente nos países desenvolvidos.

Dos vários contaminantes orgânicos considerados desreguladores endócrinos, os compostos nonilfenol (4-NP), estradiol (E2) e etinilestradiol (EE2) se destacam do ponto

de vista de qualidade de água e saúde pública, seja devido à elevada estroginicidade, às concentrações e grande frequência de detecção no meio aquático, ou às múltiplas fontes de contaminação. Desta forma, este capítulo abordará especificamente tais compostos, apresentando uma sistematização de dados apresentados na literatura referentes aos aspectos de legislação e ao monitoramento ambiental de nonilfenol, estradiol e etinilestradiol, bem como as contribuições do Prosab sobre o tema.

7.2 Os desreguladores endócrinos e a legislação brasileira

Para que seja possível discutir esta nova classe de contaminantes em relação à legislação, deve-se inicialmente avaliar os tipos de normas que se aplicam ao tema água. No Brasil, devem ser consideradas, basicamente, as normas que tratam da classificação dos corpos d'água em função dos usos preponderantes e do estabelecimento de padrões de qualidade da água para consumo humano. Estas normas estão mais diretamente relacionadas à questão da relevância da presença de desreguladores endócrinos no ambiente e, conseqüentemente, na água.

Em relação à classificação dos corpos d'água em função dos usos preponderantes, deve-se destacar a Resolução Conama nº 357, de 17 de março de 2005 (CONAMA, 2005). Por esta resolução, os corpos d'água devem apresentar padrões de qualidade compatíveis com os usos previstos, tendo sido definidos limites de concentração para diversas substâncias químicas, levando-se em consideração o uso mais restritivo.

Na relação de variáveis de qualidade contempladas na Resolução Conama nº 357/2005, é encontrada uma grande variedade de substâncias e compostos químicos, orgânicos e inorgânicos, algas e microrganismos, além de propriedades físicas da água. No grupo de variáveis químicas são contempladas 54 substâncias e compostos, principalmente agroquímicos e solventes orgânicos, alguns dos quais com potencial de interferência no sistema endócrino, embora não sejam contempladas substâncias e compostos químicos que, na atualidade, encontram-se na categoria de desreguladores endócrinos, como por exemplo, hormônios naturais e sintéticos, plastificantes e tensoativos.

Cabe ressaltar, no entanto, que a Resolução Conama nº 357/2005 abre precedentes para incluir na relação de variáveis de qualidade da água qualquer substância que possa comprometer o uso da água para os fins previstos, dependendo de condições específicas locais ou, então, mediante fundamentação técnica.

No caso da norma que estabelece os padrões de qualidade da água para abastecimento público, Portaria do Ministério da Saúde nº 518, de 25 de março de 2004 (BRASIL, 2004), são definidos os padrões de qualidade para a água potável, considerando-se os riscos associados à presença de microrganismos e substâncias químicas.

Na Portaria nº 518/2004 estão contempladas substâncias inorgânicas e orgânicas, especificamente os agrotóxicos, sendo que os limites de qualidade foram baseados nas diretrizes definidas pela Organização Mundial da Saúde (OMS). De maneira similar ao que ocorre na Resolução Conama nº 357/2005, na portaria também não são definidos limites de qualidade para as substâncias atualmente enquadradas com base no seu potencial estrogênico, mas sim de toxicidade.

Em relação à inclusão de novas variáveis para a definição dos padrões de qualidade da água potável, na Portaria nº 518/2004 é prevista a sua revisão no prazo de cinco anos ou, então, mediante solicitação justificada de órgãos governamentais ou não-governamentais de reconhecida capacidade técnica, visando garantir o seu aperfeiçoamento.

Com base nas premissas existentes nas duas principais normas que tratam da qualidade da água no território nacional e a partir de estudos desenvolvidos em vários países sobre os efeitos dos desreguladores endócrinos em organismos aquáticos e efeitos potenciais na saúde humana, além do monitoramento destas substâncias nos corpos hídricos em algumas regiões específicas do país, é possível prever que, no futuro, tais substâncias poderão vir a ser contempladas nas legislações existentes ou, então, em normas específicas.

7.3 Desreguladores endócrinos de interesse para o tratamento de água de abastecimento

Do ponto de vista de saúde pública, a relevância de qualquer contaminante para o controle da qualidade da água de abastecimento deve considerar três questões básicas (WHO, 2006):

- probabilidade de exposição;
- concentração que pode resultar em efeitos adversos à saúde;
- evidências de efeitos adversos à saúde em decorrência da exposição pelo consumo de água potável.

Das três questões apresentadas, a mais relevante diz respeito às evidências de efeitos adversos à saúde através do consumo de água potável.

Como ocorre para a maioria dos contaminantes químicos contemplados nas diretrizes da OMS para água potável, as evidências sobre os efeitos potenciais adversos à saúde humana, decorrente da exposição aos contaminantes químicos, são obtidas por meio da extrapolação dos resultados obtidos em estudos epidemiológicos, que são realizados com animais ou outros organismos vivos. Assim, para que seja possível identificar os desreguladores endócrinos de interesse para o tratamento de água de abastecimento, é necessário, em um primeiro momento, lançar mão da ferramenta de

avaliação de risco ambiental, levando-se em consideração os efeitos potenciais em organismos aquáticos. A partir destes resultados, estudos mais detalhados com relação aos efeitos potenciais nos seres humanos e sobre a presença de desreguladores endócrinos em mananciais de abastecimento devem ser conduzidos.

7.3.1 Efeito dos desreguladores endócrinos nos organismos vivos

Originalmente, concebeu-se que o sistema hormonal consistia apenas de glândulas que excretavam hormônios na corrente sanguínea para produzir ações específicas em órgãos ou tecidos. Atualmente, este conceito foi ampliado com a descoberta de reguladores químicos excretados pelos neurônios, algumas vezes denominados de neuro-hormônios, que também atuam no sistema endócrino (WHO, 2002).

O sistema endócrino é muito complexo e seria muito difícil descrevê-lo completamente, destacando-se três eixos endócrinos principais, os quais funcionam de maneira muito similar (WHO, 2002):

- hipotálamo-pituitário-adrenal, ligado ao metabolismo de carboidratos, proteínas e gorduras, efeito antiinflamatório e modulação de respostas ao estresse;
- hipotálamo-pituitário-gonadal, ligado ao sistema reprodutivo;
- hipotálamo-pituitário-tiroidal, ligado à atividade metabólica como um todo.

A função principal do sistema endócrino é manter a homeostase dos organismos vivos, de maneira a evitar variações bruscas nos níveis de hormônios/respostas em decorrência de sinais, internos ou externos ao organismo, com base no princípio da gangorra, conforme demonstrado na Figura 7.1.

Quando se analisa os impactos potenciais dos desreguladores endócrinos nas funções corporais, devem ser considerados os seguintes pontos críticos (WHO, 2002):

- a exposição na fase adulta pode ser compensada pelos mecanismos de homeostase, de maneira a não resultar em efeitos significativos ou detectáveis;
- a exposição durante a fase de programação do sistema endócrino pode resultar em uma mudança permanente da função ou sensibilidade para os sinais de estímulo ou inibição;
- a exposição a um mesmo nível de sinal endócrino em diferentes estágios do desenvolvimento, ou estações do ano no caso de animais, pode produzir efeitos variados;
- em decorrência da comunicação entre os diferentes sistemas endócrinos, os efeitos da exposição podem ocorrer de maneira imprevisível e em um sistema diferente daquele que recebeu o sinal;

- em decorrência da imprevisibilidade dos efeitos associados aos desreguladores endócrinos, é necessário ter cuidado na extrapolação de resultados de avaliações *in vitro* da atividade hormonal das substâncias para a condição *in vivo*.

A grande maioria das disfunções hormonais ou endócrinas é atribuída ao funcionamento das gônadas, responsáveis pelas características sexuais secundárias e pelo desenvolvimento e funcionamento dos órgãos sexuais, em especial na fase de desenvolvimento (WHO, 2002). Isto pode ser constatado pela avaliação dos resultados de diversos estudos que relacionam a poluição ambiental das águas naturais com anomalias no sistema reprodutivo e no desenvolvimento sexual de diferentes espécies de animais. Como exemplo, a exposição aos desreguladores endócrinos pode ser responsável pela feminilização de certas espécies de peixes, indução do nascimento de fêmeas em certas espécies de répteis, indução ao hermafroditismo, inibição no desenvolvimento das gônadas e declínio na reprodução. Essas e outras anomalias relatadas em várias espécies de animais são apresentadas na Tabela 7.1.

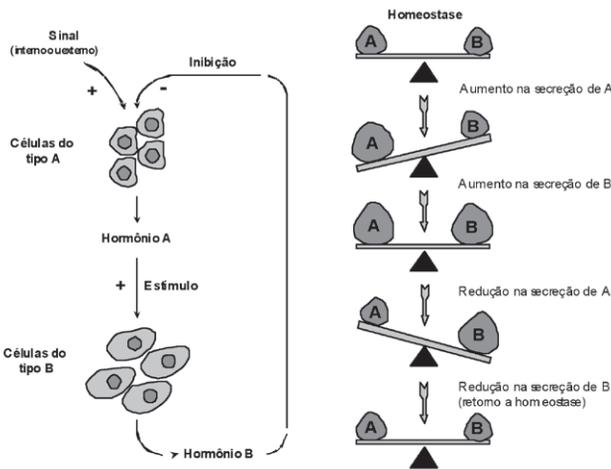


Figura 7.1

Representação do funcionamento do sistema endócrino com base no princípio da gangorra

Vários grupos de pesquisas acreditam que grande parte da população masculina sofre com o decréscimo na qualidade do sêmen nas últimas décadas e que isso parece estar relacionado à presença de estradióis nas águas (WHO, 2002). Além disso, devido à capacidade dos desreguladores endócrinos modular ou alterar a intensidade dos hormônios circulantes, tais substâncias têm o potencial de afetar as funções do sistema reprodutivo feminino. Como o desenvolvimento e as funções do sistema reprodutivo feminino

dependem do balanço e das concentrações dos hormônios circulantes (estrogênios, andrógenos e tireoidianos), uma disfunção no sistema endócrino pode resultar em algumas anomalias, tais como: irregularidades no ciclo menstrual, prejuízos na fertilidade ou formação de ovários policísticos. O uso de dietilestilbestrol (DES) em mulheres grávidas na década de 1970 parece ser um exemplo de que isso pode de fato ocorrer. Uma das consequências do DES foram anomalias do sistema reprodutivo feminino (câncer vaginal, gravidez anormal e redução na fertilidade) de crianças nascidas a partir de mães que fizeram uso desse medicamento (WHO, 2002). Este fato é, sem dúvida, uma evidência dos efeitos à exposição crônica aos desreguladores endócrinos.

O relatório *Global assessment of the state of the science of endocrine disrupters*, elaborado sob a coordenação do Programa Internacional sobre Segurança Química (IPCS) (WHO, 2002), adverte que os poucos dados disponíveis de exposição humana a desreguladores endócrinos não permitem concluir, de forma categórica, que a saúde reprodutiva humana tenha sido adversamente afetada pelos desreguladores endócrinos. Contudo, o relatório salienta que a plausibilidade biológica de dano à reprodução humana resultante da exposição aos desreguladores endócrinos parece forte, considerando: (i) o histórico conhecido de influências de hormônios endógenos e exógenos sobre muitos processos; (ii) a evidência de efeitos adversos no sistema reprodutivo da fauna silvestre e em animais de laboratório expostos aos desreguladores endócrinos. Tais aspectos são, de acordo com o relatório da IPCS, suficientes para gerar preocupação e fazer desta área uma prioridade de pesquisa.

Com base em evidências sobre os problemas associados aos DE e a preocupação do público com este tema, a Comissão Européia desenvolveu uma estratégia normativa para desreguladores endócrinos. O documento de trabalho dos membros da comissão sobre a implantação da estratégia para desreguladores endócrinos (CEC, 2007) menciona que entre 2000 e 2006 foram contratados três estudos para identificação e avaliação de substâncias capazes de interferir no sistema endócrino, com uma lista inicial de 553 substâncias. Destas, 428 foram listadas, considerando-se a classificação a seguir (CEC, 2007):

- Categoria 1 – substâncias com clara evidência de serem desreguladores endócrinos (194 substâncias);
- Categoria 2 – substâncias que mostraram evidências potenciais de serem desreguladores endócrinos (125 substâncias);
- Categoria 3 (a ou b) – substâncias sem base científica ou com dados insuficientes para serem consideradas desreguladores endócrinos (109 substâncias).

Entre as substâncias enquadradas na categoria 1, e que já apresentam regulamentação específica, encontram-se o 4-nonilfenol e o 4-nonilfenoldietoxilado, ambos sub-

produtos da degradação dos alquilfenóis polietoxilados. Além dessas substâncias, um estudo anterior concluiu que a estrona, o estradiol e o etinilestradiol evidentemente causavam interferência na reprodução e desenvolvimento de peixes (CEC, 2004).

Tabela 7.1 > Exemplos de efeitos atribuídos aos desreguladores endócrinos em animais

ESPÉCIE	CONTAMINANTE	EFEITOS	REFERÊNCIA
Peixe	Efluente de ETE	Feminização de peixes; declínio da reprodução; aumento na síntese de vitelogenina (VTG)	Robinson <i>et al.</i> (2003); Solé <i>et al.</i> (2000, 2003)
	Estradiol	Feminização de peixes; declínio da reprodução; aumento na síntese de VTG; alteração nas gônadas; hermafroditismo; incidência de testículo-óvulos nas gônadas; mortalidade elevada da prole	Knorr e Braunbeck (2002); Panter, Thompson e Sumpter (2000); Routledge <i>et al.</i> (1998); Shioda e Wakabayashi (2000)
	Etinilestradiol	Declínio da reprodução; indução da síntese de VTG; mortalidade da espécie	Robinson <i>et al.</i> (2003); Schmid <i>et al.</i> (2002)
	Estrona	Indução da síntese de VTG	Routledge <i>et al.</i> (1998)
	Alquilfenóis (octilfenol, nonilfenol, butilfenol) e bisfenol A	Feminização de peixes; declínio da reprodução; indução da síntese de VTG; mortalidade elevada da prole	Knorr e Braunbeck (2002); Routledge <i>et al.</i> (1998); Shioda e Wakabayashi (2000)
Mamífero	Bisfenol A	Anomalia no sistema reprodutivo de ratos	Markey <i>et al.</i> (2002)
	PCB	Alta mortalidade de golfinhos	Aguilar e Borrell (1994)
Réptil	DDT e DDE	Concentrações anormais de hormônios sexuais no plasma e anomalias morfológicas nas gônadas	Guillette <i>et al.</i> (1999); Milnes <i>et al.</i> (2002)
	Estradiol	Indução da síntese de VTG; alterações na produção de ovos	Irwin, Gray e Oberdorster (2001)
Ave	DDT e DDE	Feminização de gaivotas machos; redução na espessura da casca de ovos; anomalia no sistema reprodutivo	Fry e Toone (1981)
Anfíbio	Efluente de ETE	Indução à síntese de VTG; hermafroditismo	Bogi <i>et al.</i> (2003)

7.3.2 Ocorrência de desreguladores endócrinos em sistemas aquáticos

A principal fonte de contaminação de águas superficiais por desreguladores endócrinos é o lançamento de esgotos domésticos tratados ou *in natura*. Vários estudos mostram que as águas receptoras de efluentes de estações de tratamento de esgoto doméstico (ETE) foram estrogênicas para peixes e que a proporção da intersexualidade nos peixes estava correlacionada com a quantidade dos efluentes lançados nas águas dos rios estudados (SOLÉ *et al.*, 2003; VAN DEN BELT *et al.*, 2004). Isso ocorre porque os desreguladores endócrinos são apenas parcialmente removidos nas ETE (WANG *et al.*, 2005; ALUM *et al.*, 2004; RUDDER *et al.*, 2004; JEANNOT *et al.*, 2002). Além das emissões pontuais de efluentes domésticos e industriais, emissões difusas, associadas à chuva e ao escoamento que dela resulta, chegam aos corpos de água e podem contribuir para o aporte de desreguladores endócrinos, a exemplo dos agrotóxicos clorados.

Dentre os desreguladores endócrinos presentes no esgoto *in natura* e tratado, destacam-se o nonilfenol (4-NP), o estradiol (E2) e o etinilestradiol (EE2), devido à elevada estrogenicidade e/ou grande ocorrência (KOH *et al.*, 2008; BARONTI *et al.*, 2000). O 4-NP é um subproduto da degradação dos alquilfenóis polietoxilados (APEO_n), que são utilizados na formulação de alguns produtos de limpeza e produtos de higiene pessoal comumente utilizados em domicílios, ao passo que o E2 é um hormônio sintetizado e excretado naturalmente por mulheres, enquanto o EE2 é um constituinte das pílulas anticoncepcionais (JEANNOT *et al.*, 2002; BARONTI *et al.*, 2000).

A revisão da literatura (Tabela 7.2) sobre a ocorrência de 4-NP, E2 e EE2 em águas superficiais mostra que a concentração de tais desreguladores endócrinos é altamente variável. A Tabela 7.2 mostra que, para amostras de rios e mananciais, o estradiol (E2) e o nonilfenol (NP) são mais frequentemente detectados, sendo o etinilestradiol (EE2) sempre presente em menor quantidade. De acordo com a Tabela 7.2, também pode ser observado que as maiores concentrações de desreguladores endócrinos foram reportadas em trabalhos feitos no continente americano e asiático, valores médios acima de 100 ng/L para o NP e E2, enquanto nos estudos realizados na Europa, as concentrações médias de estradiol e de etinilestradiol em água superficial são de 13,9 ng/L e 17,9 ng/L, respectivamente. Dos trabalhos feitos na Europa, destaca-se o de Azevedo *et al.* (2001), em Portugal, onde se verificou a presença de nonilfenol em concentrações de até 1 mg/L.

Os poucos trabalhos realizados no Brasil (GHISELLI, 2006; RAIMUNDO, 2007) mostram uma quantidade de estradiol e etinilestradiol muito superior àquela relatada em estudos desenvolvidos em outros países. Cabe destacar que, além dos estrogênios E2 e EE2, os trabalhos de Ghiselli (2006) e Raimundo (2007) também detectaram em águas brasileiras o estrogênio natural progesterona, o estrogênio sintético levonorgestrel e os xenoestrogênios dietilftalato, dibutilftalato e octilfenol. Isto implica

na necessidade de maior investigação sobre a presença e quantificação desta nova classe de contaminantes.

Mesmo com as dificuldades analíticas e de infra-estrutura necessárias para a determinação de desreguladores endócrinos, salienta-se que o monitoramento de tais substâncias em mananciais brasileiros é importante tendo em vista a escassez de dados publicados e ao grave quadro sanitário do nosso país. A identificação dos principais desreguladores presentes nas águas que recebem despejos industriais e domésticos, bem como a determinação de sua concentração contribuiria para análise de risco e identificação de pontos críticos associados à utilização de mananciais contaminados para produção de água para abastecimento público.

7.4 Áreas potencialmente críticas no Brasil

Os meios de exposição aos desreguladores endócrinos podem ser as águas superficiais e subterrâneas, os esgotos domésticos, efluentes de ETE, sedimentos marinhos, solo e lodo biológico (BILA; DEZOTII, 2007). Esta exposição pode ocorrer sob diferentes formas e as mais comuns são por meio da ingestão de água ou de alimentos contaminados e através do contato com o solo. Nas águas superficiais, muito utilizadas para o abastecimento público no Brasil, a presença desses contaminantes pode estar relacionada ao lançamento de esgotos domésticos, à drenagem de áreas agrícolas e ao despejo de efluentes industriais nos corpos receptores. Segundo pesquisa realizada pelo IBGE (2005), o lançamento de esgotos domésticos constitui o principal problema de poluição nos mananciais do país. Além disso, a criação de animais, o uso de agrotóxicos e fertilizantes e a disposição inadequada de resíduos sólidos no ambiente também são fontes expressivas de contaminação das águas. A Figura 7.2 ilustra a ocorrência dos diferentes tipos de poluição dos corpos d'água, de acordo com cada região do país.

Uma análise geral sobre a qualidade da água nas bacias hidrográficas brasileiras apontou algumas áreas críticas, que se localizam nas proximidades das principais regiões metropolitanas. Merecem destaque as seguintes bacias e suas respectivas cidades principais (PNRH, 2006):

- Região Hidrográfica do Paraná: bacias do Alto Iguaçu (Curitiba), alto Tietê (São Paulo), Piracicaba (Campinas), Meia Ponte (Goiânia), Rio Preto (São José do Rio Preto);
- Região Hidrográfica do São Francisco: bacia do rio das Velhas, Pará e Parapoeba (Belo Horizonte);
- Região Hidrográfica Atlântico Leste: bacia dos rios Joanes e Ipitanga (Salvador);

- Região Hidrográfica Atlântico Sul: bacia dos rios dos Sinos e Gravataí (Porto Alegre);
- Região Hidrográfica Atlântico Sudeste: bacia do rio Paraíba do Sul (Juiz de Fora), bacia do rio Jucu (Vitória);
- Região Hidrográfica do Paraguai: bacia do rio Miranda (Aquidauama).

Em termos gerais, a deterioração da qualidade das águas dos mananciais próximos aos grandes centros urbanos é um processo que ocorre ao longo dos anos e que acompanha uma ocupação urbana desordenada, principalmente em se tratando de áreas nas proximidades de represas e reservatórios. Em geral, apenas parte das moradias nesses locais é regularizada e conta com os serviços de saneamento básico.

Além dos problemas associados às áreas urbanas, o uso de defensivos nas distintas regiões de produção agrícola vem causando preocupação, sendo a segunda principal causa de poluição dos mananciais.

Apesar do risco potencial associado à presença dos desreguladores endócrinos na água, seu monitoramento ainda é uma prática pouco aplicada no Brasil, o que não permite uma avaliação mais precisa das condições dos mananciais para abastecimento. Contudo, os dados relativos à produção de fármacos, fertilizantes, produtos veterinários, produtos de higiene pessoal e defensivos agrícolas, associados à expansão das áreas urbanas, com a criação de megalópoles, resultando na ocupação de áreas próximas aos mananciais utilizados para abastecimento público e aos baixos índices de tratamento de esgotos no país, demonstram a relevância deste tema para as grandes regiões metropolitanas. Além disso, deve-se considerar que a intensificação das atividades industriais e agropecuárias faz com que as regiões onde estas atividades são desenvolvidas também sejam consideradas críticas com relação aos desreguladores endócrinos. Países desenvolvidos geralmente têm programas de monitoramento de tais contaminantes em águas superficiais e efluentes de estações de tratamento de esgoto (STAVRAKAKIS *et al.*, 2008; PICKERING; STUMPTER, 2003; CEC, 2004), reconhecendo assim a importância do tema sob o ponto de vista de contaminação do meio ambiente ou risco à saúde pública. Países em desenvolvimento, como o Brasil, também devem colocar os contaminantes orgânicos presentes em microquantidades, em especial os desreguladores endócrinos, na agenda de discussão da qualidade de água de mananciais. A relevância destas questões para o país pode ser constatada pelo trabalho desenvolvido no Tema Água, do Edital n° 5 do ProSab, cujos principais resultados são apresentados nos itens a seguir.

Tabela 7.2 > Compilação de dados de monitoramento de 4-nonilfenol, estradiol e etinilestradiol em sistemas aquáticos

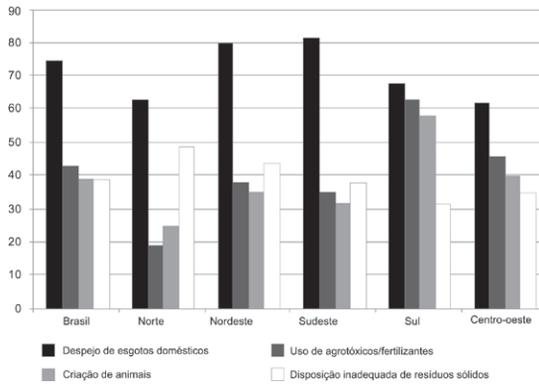
REFERÊNCIA	LOCAL	FONTE DE ÁGUA	MÉTODO DE EXTRAÇÃO	MÉTODO DE DETECÇÃO	REAGENTE DE DERIVATIZAÇÃO	CONCENTRAÇÃO (ng/L) Nonilfenol (4-NP)	Estradiol (E2)	Etinilestradiol (EE2)
Azevedo <i>et al.</i> (2001)	Portugal	Rio	SPE (Oasis HLB)	CG-MS	-	(0,01 a 10) × 10 ⁶	NA	NA
Beck <i>et al.</i> (2005)	Alemanha (Mar Báltico)	Estuário	SPE (Oasis HLB)	LC-MS/MS	-	3,1 a 6,3	< 4	2,1 a 17,9
Farré <i>et al.</i> (2007)	Espanha	Rio	SPE (C18 e NH ₂)	LC-MS/MS e ELISA	-	NA	0,5 a 1,1	< 1
Ghiselli (2006)	Brasil (Campinas)	Rio	SPE (Oásis HLB)	CG-MS	MTBSTFA	(1,1 a 1,8) × 10 ³	(1,8 a 6) × 10 ³	(1,3 a 3,5) × 10 ³
Gibson <i>et al.</i> (2007)	México	Rio	SPE (C18 ou Oasis HLB)	CG-MS/MS	BSTFA + Piridina	1,8 a 8	0,01 a 0,02	0,04 a 0,08
Hu, Zhang e Chang (2005)	China (Pequirim)	Rio	SPE (C18)	LC-MS/MS	-	NA	< 0,1	< 0,1
Kuch e Ballschmiter (2001)	Alemanha	Rio	SPE (LiChrolut EN)	CG-MS	Cloreto de penta-fluor benzoila	6,7 a 134	0,15 a 3,6	0,10 a 5,1
Lagana <i>et al.</i> (2004)	Itália (Roma)	Rio	SPE (Oásis HLB)	LC-MS/MS	-	(1,3 a 1,5) × 10 ³	2 a 6	< LD
Liu <i>et al.</i> (2004a)	Reino Unido (East Sussex)	Sedimento de rio	Microondas e sílica gel	CG-MS	BSTFA	2,9 a 7,5	1,3 a 5,5	2 a 7,6
Liu, Zhou e Wilding (2004B)	Reino Unido (East e West Sussex)	Rio	SPE (Oasis HLB)	CG-MS	BSTFA	< 0,8	14 a 17	< 0,8
Matsumoto <i>et al.</i> (2002)	Japão	Rio	SPE (C18)	LC-Fluorescência	CDPP	NA	< 0,65	< 0,65

NA - NÃO ANALISADO OU NÃO DISPONÍVEL; LD - LIMITE DE DETECÇÃO

Tabela 7.2 > Compilação de dados de monitoramento de 4-nonilfenol, estradiol e etinilestradiol em sistemas aquáticos (continuação)

REFERÊNCIA	LOCAL	FONTE DE ÁGUA	MÉTODO DE EXTRAÇÃO	MÉTODO DE DETEÇÃO	REAGENTE DE DERIVATIZAÇÃO	CONCENTRAÇÃO (ng.L ⁻¹)	Nonilfenol (4-NP)	Estradiol (E2)	Etinilestradiol (EE2)
Mibu <i>et al.</i> (2004)	Japão	Rio	SPE (Oasis HLB)	LC-MS/MS	-	(0,10 a 0,25) × 10 ³	NA	NA	NA
Mol, Sunarto e Strejger (2000)	Holanda	Rio	SPE (C18)	CG-MS	MTBSTFA	< 4	< 300	< 50	< 50
Quintana <i>et al.</i> (2004)	Espanha	Rio	SPE (Oasis HLB)	CG-MS/MS	MSTFA	NA	3-13,9	< 5	< 5
Raimundo (2007)	Brasil (Campinas)	Rio	SPE (Oasis HLB)	LC-DADe LC-Fluorescência	-	(0,017 a 0,22) × 10 ³	(0,045 a 1,31) × 10 ³	(0,016 a 0,73) × 10 ³	(0,016 a 0,73) × 10 ³
Snyder <i>et al.</i> (1999)	Estados Unidos da América	Rio	SPE (PFA)	LC-Fluorescência e ELISA	-	0,16 a 1,17	0,27 a 2,82	0,25 a 0,55	0,25 a 0,55
Solé <i>et al.</i> (2000)	Espanha	Rio	SPE (C18)	LC-DAD-MS	-	(0,02 a 0,64) × 10 ³	NA	NA	NA
Wang <i>et al.</i> (2005)	China (Tianjin)	Rio	SPE (filtro cigarro e C18)	LC-UV	-	NA	(1,3 a 1,5) × 10 ³	NA	NA
Yang, Luan e Lan (2006)	China (Guangdong)	Rio	SPME	CG-MS	MSTFA	(4,0 a 5,3) × 10 ³	98 a 102	NA	NA
Zhang, Hibberd e Zhou (2008)	Reino Unido	Rio	SPE (Oasis HLB)	CG-MS	Não informado	NA	11,8	NA	NA

NA - NÃO ANALISADO OU NÃO DISPONÍVEL



FONTES: IBGE (2005).

Figura 7.2

Proporção de municípios com ocorrência de poluição do recurso água, por tipo de causas mais apontadas, segundo as regiões, em 2002

7.5 Contribuição do Prosab no estudo da identificação e remoção

Devido à escassez de dados relativos à ocorrência de desreguladores endócrinos em mananciais de abastecimento brasileiros, um dos objetivos desse item é apresentar resultados de monitoramento de 4-NP, E2 e EE2 em três mananciais de água para abastecimento da Região Metropolitana de Belo Horizonte (RMBH) e em três mananciais da Região Metropolitana de São Paulo (RMSP). Outro objetivo é apresentar resultados sobre a eficiência de algumas técnicas de tratamento (convencional, filtração direta, oxidação com cloro e ultrafiltração) na remoção de desreguladores endócrinos e do desempenho de uma unidade piloto de ultrafiltração para tratamento de água do Reservatório Guarapiranga.

O estudo apresentado foi desenvolvido por pesquisadores e alunos das Universidades Federais de Minas Gerais e Ouro Preto, para a avaliação dos mananciais da RMBH, e da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, para a avaliação dos mananciais da RMSP.

7.5.1 – Monitoramento de desreguladores endócrinos em mananciais superficiais

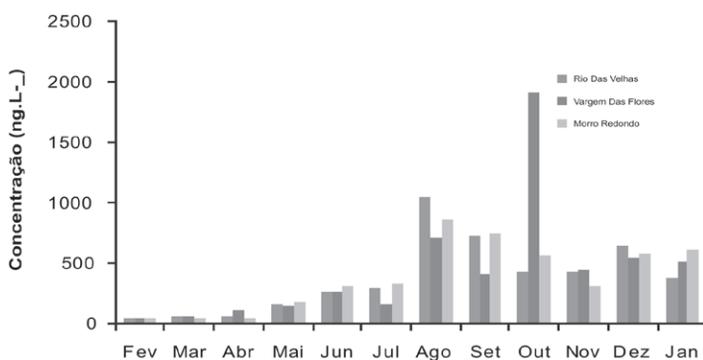
O monitoramento de desreguladores endócrinos em águas superficiais da RMBH foi feito por meio da análise de amostras coletadas mensalmente, de fevereiro de 2007 a janeiro de 2008. Os mananciais avaliados foram Vargem das Flores (VF), Morro Redondo (MR) e Rio das Velhas (RV). As amostras foram coletadas no canal de entrada ou torneira de água bruta das respectivas estações de tratamento de água (ETA), que

empregavam tratamento convencional, exceto a ETE-Vargem das Flores, que empregava a tecnologia de filtração direta descendente.

Para avaliar a eficiência dos processos de pré-desinfecção, coagulação, sedimentação e filtração na remoção dos desreguladores endócrinos investigados, amostras de água parcialmente tratada (efluente do filtro de areia) foram coletadas a partir de junho de 2007. O protocolo detalhado das etapas de coleta, extração, concentração e análise dos desreguladores endócrinos por espectrometria de massas pode ser obtido de outras publicações (MOREIRA, 2008).

No caso dos mananciais da RMSP, foram feitas coletas pontuais de amostras de água do Reservatório Guarapiranga, Reservatório Billings e Rio Cotia, a montante da Estação de Tratamento Baixo Cotia, pertencente à companhia estadual de abastecimento de água. As análises dos desreguladores endócrinos foram realizadas pelo método de imunossorbente e enzima conjugada (ELISA), utilizando-se kits da Abraxis, PN 590071 para estrogênios (Estrona, Estradiol e Estriol), PN 590051 para etinilestradiol e PN 590012 para nonilfenol. Para concentração de amostras, foram seguidos os procedimentos indicados nos kits, sendo as análises feitas em leitora Quick Elisa da empresa Drake.

Nos mananciais da RMBH foi detectada a presença dos três desreguladores endócrinos monitorados, em concentrações que variaram de 40 a 1.918 ng/L para o nonilfenol, 1,5 a 36,8 ng/L⁻¹ para o estradiol e de 3 a 54 ng/L para o etinilestradiol. As Figuras 7.3 a 7.5 apresentam os resultados do monitoramento realizado.



FONTE: MOREIRA (2008).

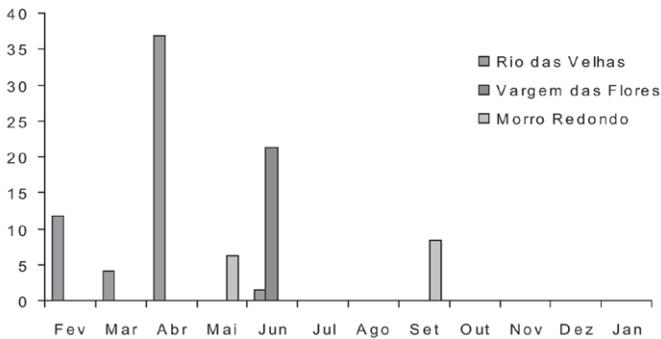
Figura 7.3

Varição da concentração de nonilfenol (4-NP) nos três mananciais da RMBH monitorados de fevereiro de 2007 a janeiro de 2008

Em relação aos mananciais da RMSP, foi detectada a presença de estrogênios naturais e do nonilfenol, com maior frequência no Rio Cotia e Reservatório Billings, enquanto no Reservatório Guarapiranga em apenas uma das amostras foi possível detectar a presença de estrogênios. A concentração de nonilfenol variou de 51 ng/L a 2.185 ng/L, enquanto a concentração de estrogênios variou de 0,72 a 17,1 ng/L. A concentração de etinilestradiol, nos três mananciais, sempre esteve abaixo do limite de detecção do método, que com o processo de extração em fase sólida chega a 0,5 ng/L. Os resultados obtidos nas análises estão apresentados nas Tabelas 7.3 e 7.4.

Comparando-se os resultados do monitoramento do nonilfenol nos mananciais da RMBH e da RMSP, verifica-se uma coerência entre os mesmos, com as concentrações mínimas e máximas na mesma faixa de valores. No caso específico da RMBH, verifica-se que houve pouca variação nos valores de concentração de nonilfenol entre os diferentes mananciais, sugerindo que a taxa de acúmulo (aporte menos degradação) de tal desregulador endócrino seja semelhante nos três sistemas investigados. A faixa de concentração de 4-NP determinada neste estudo é similar aos valores reportados por Raimundo (2007), Mibu *et al.* (2004) e Solé *et al.* (2000), mas é menor que a faixa de concentração reportada por Laggana *et al.* (2004); Ghiselli (2006) e Yang *et al.* (2006), conforme detalhado na Tabela 7.2.

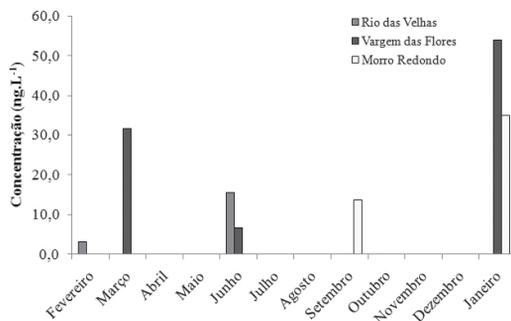
Em relação a análise do estradiol (RMBH) e estrogênios (RMSP), observa-se uma menor frequência de detecção, principalmente nos mananciais da RMBH. Já em relação ao etinilestradiol, sua detecção ocorreu apenas nos mananciais da RMBH, também com uma frequência muito menor em comparação à do nonilfenol.



FONTE: MOREIRA (2008).

Figura 7.4

Varição da concentração de estradiol (E2) nos três mananciais da RMBH monitorados de fevereiro de 2007 a janeiro de 2008



FONTE: MOREIRA (2008).

Figura 7.5

Variação da concentração de etinilestradiol (EE2) nos três mananciais da RMBH monitorados de fevereiro de 2007 a janeiro de 2008

Os valores de concentração obtidos para o estradiol e estrogênios estão de acordo com os valores relatados na maioria dos trabalhos apresentados na Tabela 7.2, mas diferem-se, de maneira significativa, dos valores apresentados por Wang *et al.* (2005) e Ghiselle (2006), que relatam concentrações na faixa de 1.300 a 6.000 ng/L. A mesma consideração pode ser feita para o etinilestradiol que é normalmente de difícil detecção e está presente sempre em menor concentração quando comparado com o estradiol e estrogênios.

Tabela 7.3 > Resultados do monitoramento de nonilfenol nos mananciais da RMSP

DATA	UNIDADE	BILLINGS	BAIXO COTIA
10/1/2008	ng/L	< 50	< 50
15/1/2008	ng/L	115	51
22/2/2008	ng/L	96	< 50
29/2/2008	ng/L	114	841
9/5/2008	ng/L	1057	NA
26/5/2008	ng/L	295	982
10/6/2008	ng/L	1168	1719
1/7/2008	ng/L	1767	2185
Mínimo		< 50	< 50
Média	ng/L	659	1156
Máximo		1767	2185
Desvio Padrão		669	826

NA - NÃO ANALISADO

Tabela 7.4 > Resultados do monitoramento de estrogênios nos mananciais da RMSP

DATA	UNIDADE	BILLINGS	BAIXO COTIA
12/11/2007	ng/L	0,83	2,28
14/1/2008	ng/L	< 0,5	< 0,5
22/1/2008	ng/L	1,47	1,71
29/1/2008	ng/L	1,11	1,17
9/5/2008	ng/L	< 0,5	< 0,5
26/5/2008	ng/L	0,80	< 0,5
10/6/2008	ng/L	< 0,5	< 0,6
1/7/2008	ng/L	17,1	6,6
Mínimo		< 0,5	< 0,5
Média	ng/L	6,56	3,16
Máximo		17,1	6,6
Desvio Padrão		9,1	3

NA - NÃO ANALISADO

7.5.2. Avaliação da eficiência de remoção de desreguladores endócrinos em estações de tratamento de água, por oxidação com cloro e em unidade piloto de ultrafiltração

Em complementação ao estudo de monitoramento da presença de desreguladores endócrinos em mananciais, também foi feita a avaliação da eficiência de remoção do nonilfenol pelo tratamento parcial de água (exceto etapa de desinfecção) nas ETA, que tratam a água dos três mananciais da RMBH. Além disso, foi avaliada a remoção dos três desreguladores endócrinos contemplados no estudo, pelo processo de ultrafiltração, em uma unidade piloto instalada junto ao Reservatório Guarapiranga.

As ETAs da RMBH, Morro Redondo e Rio das Velhas, utilizam tratamento convencional (pré-cloração, coagulação/floculação, decantação, filtração em areia, desinfecção com cloro e fluoretação), e a ETA Vargem das Flores emprega o processo de filtração direta descendente (pré-cloração, coagulação, filtração em areia, desinfecção com cloro e fluoretação). As eficiências de remoção foram calculadas a partir dos valores de concentração de 4-NP medidos na água bruta e no efluente do filtro de areia, ou seja, as eficiências de remoção reportadas não consideram a etapa de desinfecção.

Com o propósito de obter melhor compreensão do desempenho dos processos de coagulação e floculação e da oxidação com cloro em relação aos desreguladores endócrinos, foram feitos na Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG), em escala de

bancada, ensaios para avaliar a remoção do EE2, utilizando-se uma solução sintética, preparada a partir da adição do composto puro e de um anticoncepcional comercial (Neovlar, Shering). Todos os ensaios foram desenvolvidos utilizando-se aparelho de jarteste, com base no procedimento descrito por Bianchetti (2008). Nos ensaios de oxidação, foi utilizada uma solução de hipoclorito de sódio em dosagens variadas, e nos ensaios de coagulação e floculação foram utilizados o sulfato de alumínio e o cloreto férrico padrão analítico, além de caulim em pó para atribuir turbidez à água. As análises das amostras para determinação da concentração de EE2 foram realizadas por cromatografia líquida/espectrometria de massa.

No ensaio de oxidação, foi preparada uma solução com concentração de EE2 próxima de 7,1 µg/L e as dosagens de cloro, para amostras em duplicata, foram de 1 e 3 mg/L, e tempo de oxidação de 60 minutos, 6, 12 e 24 horas. No ensaio, foi utilizado um controle, sem a dosagem de hipoclorito de sódio. Também foram realizados ensaios para amostras de água com adição de caulim, simulando valores de turbidez de 10 e 100 uT, mantendo-se a dosagem de hipoclorito de sódio, porém com o uso do padrão de EE2 puro, resultando em uma concentração de 1 µg/L, e tempos de oxidação de 5, 30 e 60 minutos e 4, 6 e 12 horas.

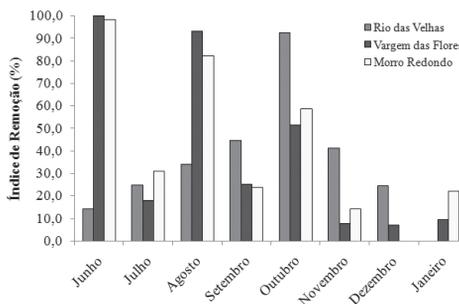
Nos ensaios de coagulação e floculação, foram utilizadas soluções com turbidez de 10 e 100 uT, concentração de EE2 de 1 µg/L, utilizando-se sulfato de alumínio e cloreto férrico como agentes de coagulação, com amostras em triplicata, a partir das dosagens pré-definidas (BIANCHETTI, 2008).

Para a avaliação da remoção dos desreguladores endócrinos pelo processo de ultrafiltração, foram realizados três ensaios com a adição de concentrações conhecidas dos desreguladores endócrinos a partir de soluções preparadas com padrões de 4-Nonilfenol (Riedel-de Haën – 99,9%) e 17-beta-Estradiol (Sigma-Aldrich – 97%), cedidos pela Universidade Federal de Ouro Preto (UFOP) e com um anticoncepcional comercial, contendo 21 drágeas com 35 µg de etinilestradiol por drágea (Diane 35 - Schering), adquirido em farmácia.

Em todos os ensaios, procurou-se produzir soluções que resultassem nas concentrações de 150 µg/L de 4-nonilfenol, e 1,5 µg/L de 17-beta-estradiol e de etinilestradiol. Para a realização dos ensaios, foi preparada uma solução com a mistura dos três desreguladores em um balão volumétrico de 1 litro com água purificada, para posterior adição ao tanque de alimentação da unidade piloto, de 500 litros, previamente preenchido com a água bruta do Reservatório Guarapiranga. Cada teste teve a duração aproximada de duas horas, tendo sido coletadas uma amostra da água bruta e cinco amostras de permeado e de concentrado em cada teste. A membrana de ultrafiltração utilizada foi a PW-4040F, da GE-Osmonics, que apresenta peso molecular de corte de

10.000 g.mol⁻¹ e o sistema foi operado com uma pressão de 150 kPa, vazão média de permeado próxima de 150 L/h a 25°C e taxa global de recuperação de água de 90%. As análises das amostras foram feitas pelo método ELISA, sem concentração, sendo que algumas amostras foram analisadas por cromatografia líquida de alto desempenho na UFOP, sem que fosse feita a extração em fase sólida.

A Figura 7.6 mostra a eficiência de remoção de 4-NP nas ETA dos três mananciais da RMBH monitorados. A eficiência média de remoção de 4-NP foi baixa nas três ETAs, sendo de 39% e 41% para as ETAs Morro Redondo e Vargem das Flores, que empregam tratamento convencional, e ligeiramente menor (33%) para a ETA Vargem das Flores, que emprega a tecnologia de filtração direta. Para as ETAs Morro Redondo e Vargem das Flores, as maiores eficiências de remoção foram observadas em junho e agosto, quando a concentração de 4-NP na água bruta era de aproximadamente 300 ng/L e 1.000 ng/L, respectivamente. Para a ETA Rio das Velhas, a maior eficiência de 4-NP foi observada em outubro, quando a concentração de 4-NP na água bruta era de aproximadamente 400 ng/L, sendo a menor eficiência de remoção observada durante a estação de chuvas, quando a concentração de 4-NP na água bruta era relativamente alta. Esses resultados indicam que as eficiências de remoção de 4-NP não se correlacionaram com a sua concentração na água bruta.



FONTE: MOREIRA (2008).

Figura 7.6

Eficiência de remoção de 4-NP da água bruta após as etapas de pré-cloração, floculação/sedimentação e filtração, nas três ETAs monitoradas da RMBH

Os resultados de eficiência de remoção de 4-NP devem ser analisados com cautela, tendo em vista que a coleta das amostras foi feita de forma pontual e não respeitou o tempo de detenção hidráulica (TDH) nas unidades consideradas (da pré-cloração ao filtro de areia) que, segundo informações dos operadores das ETAs, variava de 2 a 4 horas. Dessa forma, eventuais mudanças na concentração dos desreguladores endócrinos na água bruta nesse intervalo de tempo não foram capturadas.

Os resultados, ainda que preliminares, mostram que a etapa de pré-cloração (concentração de cloro residual entre 1,5 a 2 mg/L e tempo de contato entre 2 e 4 horas), empregada em todas as três ETAs, não foi capaz de remover completamente o 4-NP presente. Isso pode ter acontecido devido à competição, pelo cloro, com outros contaminantes orgânicos (substâncias húmicas e fúlvicas) e/ou inorgânicas (ferro e manganês). O uso de cloro na etapa de desinfecção (não avaliada nesse estudo) provavelmente leva à formação de nonilfenol clorado, devido à reação do cloro com a parte aromática da molécula de 4-NP, o que resultaria na redução da concentração de 4-NP quando analisado por espectrometria de massas. A cloração do nonilfenol não significa, *stricto sensu*, em sua remoção, uma vez que a molécula de 4-NP não é mineralizada a CO_2 e H_2O pelo cloro. Como há estudos controversos na literatura, uns constatando que a cloração resulta na redução da estrogenicidade da água (LEE *et al.*, 2004), e outros afirmando que o uso de cloro leva à formação de subprodutos de maior estrogenicidade (TABATA *et al.* 2003), é preciso cautela na interpretação desses resultados.

A baixa prevalência de E2 e EE2 na água bruta dificultou a avaliação da eficiência de remoção de tais compostos nas ETAs, mas a análise dos dados também indicou que a eficiência de remoção foi bastante variável e, aparentemente, independente da concentração de desreguladores endócrinos na água bruta. É necessário destacar que foi detectada a presença de E2 e EE2 em algumas amostras do efluente do filtro de areia, mesmo não tendo sido detectada presença de tais desreguladores endócrinos na água bruta coletada no mesmo dia e horário. Tais resultados indicam que a composição da amostra muda em um intervalo de tempo relativamente pequeno (TDH de 1 a 4 horas, entre a entrada na pré-cloração e saída do filtro de areia), apontando a necessidade de se compor amostras de água bruta e tratada para que resultados mais representativos possam ser obtidos.

Na Tabela 7.5 são apresentados os resultados obtidos pela UFMG nos ensaios de oxidação do EE2 comercial.

Tabela 7.5 > Resultados das análises de EE2 nos ensaios de oxidação com cloro para o produto comercial

AMOSTRA	BRANCO 1	BRANCO 2	AMOSTRA 1A	AMOSTRA 1B	AMOSTRA 2A	AMOSTRA 2B
Cloro (mg/L)	0	0	1	1	3	3
Coletas	EE2 remanescente (µg/L)					
1 (5min)	4,751	4,029	3,441	2,313	0,203	0,218
2 (30min)	4,365	5,941	0,454	0,432	0,152	0,167
3 (60min)	4,028	3,785	0,134	0,164	0,768	< LD
4 (6h)	5,253	5,163	0,195	0,228	0,943	0,450
5 (12h)	4,806	4,900	0,209	0,279	2,543	0,169
6 (24h)	4,607	4,668	0,396	0,604	0,694	1,382

FORNTE: BIANCHETTI (2008).

Pelos resultados da Tabela 7.5, observa-se uma redução na concentração de EE2 em função da dosagem de cloro e do tempo de contato. Verifica-se uma variabilidade nos resultados, inclusive com o aumento da concentração de EE2 nas amostras a partir da sexta hora de contato. Ressalta-se que o valor obtido na amostra sintética foi inferior ao inicialmente previsto, mas que se manteve praticamente constante ao longo de todo o ensaio.

Nas Tabelas 7.6 e 7.7 são apresentados os resultados obtidos para os ensaios de oxidação das amostras com o padrão puro de EE2 e adição de caulim para simular a turbidez.

Tabela 7.6 > Resultados das análises de EE2 para a amostra com turbidez de 10 uT, utilizando o padrão puro de EE2

AMOSTRA	BRANCO 1	BRANCO 2	BRANCO 3	AMOSTRA 1	AMOSTRA 2	AMOSTRA 3
Dosagem de Cloro (mg/L)	0	0	0	3	3	3
Coletas	EE2 remanescente (µg/L)					
1 (5min)	0,073	0,723	0,411	< 0,050	0,073	0,923
2 (30min)	0,657	0,666	0,569	< 0,050	0,068	< 0,050
3 (60min)	0,526	0,711	0,677	< 0,050	- (1)	< 0,050
4 (4h)	0,605	0,623	0,569	< 0,050	< 0,050	< 0,050
5 (8h)	0,719	0,666	0,698	0,091	< 0,050	0,097
6 (12h)	0,744	0,607	0,736	< 0,050	< 0,050	< 0,050

- PROBLEMAS NA PREPARAÇÃO DA AMOSTRA PARA ANÁLISE

FORNTE: BIANCHETTI (2008).

Tabela 7.7 > Resultados das análises de EE2 para a amostra com turbidez de 100 uT, utilizando o padrão puro de EE2

AMOSTRA	BRANCO 1A	BRANCO 2A	BRANCO 3A	AMOSTRA 1A	AMOSTRA 2A	AMOSTRA 3A
Dosagem de Cloro (mg/L)	0	0	0	3	3	3
Coletas	EE2 remanescente (µg/L)					
1 (5min)	0,903	0,394	0,755	< 0,050(1)	0,099	0,137
2 (30min)	0,825	0,920	0,972	< 0,050	0,090(1)	< 0,050
3 (60min)	0,677	0,975	0,915	< 0,050	< 0,050	< 0,050
4 (4h)	0,830	0,870	0,796	0,128	< 0,050	0,264
5 (8h)	0,693	0,830	0,723	< 0,050	< 0,050	< 0,050
6 (12h)	0,804	0,795	0,709	< 0,050	< 0,050	< 0,050

– PROBLEMAS NA PREPARAÇÃO DA AMOSTRA PARA ANÁLISE
 FONTE: BIANCHETTI (2008).

Os resultados obtidos nos ensaios de oxidação mostram que, a partir de 30 minutos de contato, obtém-se redução significativa na concentração do EE2, não sendo observado o aumento da sua concentração a partir da quarta hora, como observado no ensaio com o EE2 comercial.

Com os resultados dos ensaios de oxidação, é possível concluir que o cloro altera a estrutura do EE2, embora não seja possível afirmar que esta substância seja eficiente para remoção de desreguladores endócrinos, tendo em vista que não foi feita análise dos subprodutos gerados no processo, uma vez que o EE2 pode ter sido apenas convertido em outra forma, mantendo o seu potencial estrogênico.

Em relação aos processos de coagulação, floculação e decantação, na Tabela 7.8 são apresentados os resultados de remoção de EE2 de amostras com turbidez de 10 e 100 uT, obtidas a partir da adição de caulim.

Analisando-se os dados da Tabela 7.8, observa-se que o EE2 não foi afetado pelo processo de coagulação e floculação, o que confirma os resultados observados no monitoramento das ETAs da RMBH, indicando a necessidade de estudos para a avaliação de outras tecnologias de tratamento para a remoção de tais compostos.

Os resultados obtidos nos ensaios de remoção de desreguladores endócrinos pelo processo de ultrafiltração no Reservatório Guarapiranga estão apresentados nas Tabelas 7.9 a 7.11. Analisando-se os dados apresentados, pode ser observada uma discrepância entre os resultados obtidos tanto pelo método ELISA como por cromatografia líquida/espectrometria de massas. No caso específico do 4-NP, em função do padrão utilizado, os resultados pelo método ELISA já eram esperados, pois nas ocasiões em que se tentou uma intercalibração com o método de cromatografia, utilizando-se o mesmo padrão,

foi verificado que o kit utilizado não era sensível a este composto, ao contrário do que ocorreu quando da análise de amostras naturais. Contudo, mesmo para os resultados por cromatografia líquida/espectrometria de massas, observa-se uma discrepância nos resultados, que pode estar associado ao fato da adição do contaminante em água natural e não ter sido realizado o procedimento de limpeza da amostra e extração. O valor esperado para a concentração de 4-NP na água bruta era de 150 µg/L.

Tabela 7.8 > Resultados dos ensaios para remoção de EE2 utilizando os processos de coagulação e floculação

COAGU-LANTE	ÁGUA	CONCENTRAÇÃO DE EE2 (µg/L)								
		B1	B2	B3	A-1A	A-1B	A-1C	A-2A	A-2B	A-2C
Sulfato de alumínio	10 uT	0,669	1,006	1,190	0,970	0,895	0,898	0,898	0,974	0,862
	100 uT	0,804	0,875	0,215	0,944	0,810	0,751	0,648	0,452	0,852
Cloreto férrico	10 uT	0,316	0,199	0,299	0,550	0,209	0,311	0,320	0,392	0,420
	100 uT	0,707	0,643 (1)	0,728	0,076	0,390	0,620	0,736	0,886	0,652

OBSERVAÇÃO: OS VALORES DESTACADOS REFEREM-SE AOS RESULTADOS ONDE OCORRERAM PROBLEMAS NO PROCESSO DE PREPARAÇÃO DA AMOSTRA PARA ANÁLISE.
 FONTE: BIANCHETTI (2008).

Tabela 7.9 > Resultados das análises de 4-nonilfenol

DATA	TEMPO APÓS O INÍCIO DO ENSAIO (MINUTOS)	CONCENTRAÇÕES (µg/L)					
		Permeado		Concentrado		Bruta	
		EPUSP	UFOP	EPUSP	UFOP	EPUSP	UFOP
24/7/2008	20	< 5	63,7	< 5	64,5		
	40	< 5	NA	< 5	NA		
	60	< 5	56,2	< 5	51	< 5	67
	80	< 5	NA	< 5	NA		
	100	< 5	36,4	< 5	65,3		
28/7/2008	20	< 5	54,2	< 5	53,5		
	40	< 5	NA	< 5	NA		
	60	< 5	48,3	< 5	51,5	< 5	0,38
	80	< 5	NA	< 5	NA		
	100	< 5	44,8	< 5	41,4		
30/7/2008	20	< 5	43,1	< 5	43,2		
	40	< 5	NA	< 5	NA		
	60	< 5	25,2	< 5	44,7	< 5	31,4
	80	< 5	NA	< 5	NA		
	100	< 5	59,7	< 5	44,7		

NA - NÃO ANALISADO

Tabela 7.10 > Resultados das análises de estrogênio (17-beta-estradiol)

DATA	TEMPO APÓS O INÍCIO DO ENSAIO (MINUTOS)	CONCENTRAÇÕES (µg/L)					
		Permeado		Concentrado		Bruta	
		EPUSP	UFOP	EPUSP	UFOP	EPUSP	UFOP
24/7/2008	20	< 0,05	< LD	< 0,05	< LD		
	40	< 0,05	NA	< 0,05	NA		
	60	< 0,05	53,8	< 0,05	48,9	< 0,05	64,5
	80	< 0,05	NA	< 0,05	NA		
	100	< 0,05	< LD	< 0,05	< LD		
28/7/2008	20	< 0,05	< LD	0,42	< LD		
	40	< 0,05	NA	0,27	NA		
	60	< 0,05	46,5	0,68	49,5	1,14	< LD
	80	< 0,05	NA	0,27	NA		
	100	< 0,05	42,9	0,31	< LD		
30/7/2008	20	< 0,05	41,2	< 0,05	41,5		
	40	< 0,05	NA	< 0,05	NA		
	60	< 0,05	23,9	< 0,05	42,9	0,2	< LD
	80	< 0,05	NA	< 0,05	NA		
	100	< 0,05	57,3	< 0,05	42,9		

LD - LIMITE DE DETECÇÃO (1,5 µg/L)

NA - NÃO ANALISADO

Em relação aos resultados para estrogênios, neste caso estradiol, observa-se que a discrepância entre os resultados da Epusp e Ufop foi muito maior. A concentração esperada deste contaminante na água bruta era de 1,5 µg/L. Por fim, verifica-se que os resultados das análises de etinilestradiol foram os que apresentaram menor divergência, porém ela ainda foi significativa. Da mesma forma que para o estradiol, a concentração esperada de etinilestradiol na água bruta era de 1,5 µg/L.

Apenas para efeito de uma avaliação preliminar, tomando-se como base os resultados da Epusp, para as análises de estradiol e etinilestradiol do dia 28 de julho, uma vez que os valores de concentração na água bruta estiveram próximos ao valor esperado, verificou-se que a unidade de ultrafiltração foi capaz de remover tais desreguladores endócrinos, mesmo com o concentrado apresentando valores de concentração, na maioria das amostras, inferiores à alimentação. Tomando-se como base os valores encontrados no permeado e a concentração na água bruta, obtêm-se eficiências médias de remoção de 95,6% e 94,2% para o 17-beta-estradiol e para o etinilestradiol, respectivamente. Um aspecto a ser observado é que os valores utilizados nos ensaios são significativamente superiores aos encontrados naturalmente nos mananciais, exigindo cautela na sua interpretação dos resultados.

Tabela 7.11 > Resultados das análises de etinilestradiol

DATA	TEMPO APÓS O INÍCIO DO ENSAIO (MINUTOS)	CONCENTRAÇÕES (µg/L)					
		Permeado		Concentrado		Bruta	
		EPUSP	UFOP	EPUSP	UFOP	EPUSP	UFOP
24/7/2008	20	0,11	0,77	0,07	1,38		
	40	0,17	NA	0,14	NA		
	60	< 0,05	0,59	0,18	0,8	< 0,05	0,77
	80	< 0,05	NA	0,15	NA		
	100	< 0,05	1,13	0,29	0,54		
28/7/2008	20	0,24	0,45	0,98	2,99		
	40	< 0,05	NA	1,76	NA		
	60	0,07	< LQ	2,82	0,93	1,80	< LQ
	80	0,11	NA	1,18	NA		
	100	< 0,05	0,41	1,36	0,49		
30/7/2008	20	< 0,05	0,82	0,24	0,89		
	40	< 0,05	NA	1,15	NA		
	60	< 0,05	1,15	0,18	0,37	0,31	0,69
	80	0,32	NA	< 0,05	NA		
	100	< 0,05	3,67	< 0,05	1,19		

LQ - LIMITE DE QUANTIFICAÇÃO (5 µg/L)

NA - NÃO ANALISADO

É importante destacar que as eficiências de remoção obtidas, com base em apenas um dos testes realizados, dão indícios do potencial do processo de ultrafiltração para a remoção de desreguladores endócrinos, indicando a necessidade da continuidade dos estudos.

Outra questão importante a ser observada é o fato do peso molecular tanto do 17-beta-estradiol ($272,2 \text{ g/mol}^{-1}$) quanto do etinilestradiol ($296,2 \text{ g/mol}^{-1}$) serem muito inferiores ao peso molecular de corte da membrana utilizada, indicando que um processo indireto de remoção pode ter ocorrido, ou seja, a adsorção, possivelmente no material em suspensão e na matéria orgânica natural presentes na água, sendo retidos indiretamente pela membrana. Esta hipótese pode ser reforçada quando se avaliam as propriedades físico-químicas destes compostos, principalmente o coeficiente de partição octanol e água (K_{OW}) e o coeficiente de partição água e carbono orgânico (K_{OC}). A Tabela 7.12 apresenta algumas propriedades do 17-beta-estradiol e do etinilestradiol.

Analisando-se os dados da Tabela 7.12 e considerando-se os valores mais elevados para K_{OW} e K_{OC} , verifica-se que a hipótese de remoção do 17-beta-estradiol e do etinilestradiol, de maneira indireta, é reforçada, já que valores do $\log K_{OW}$ próximos de qua-

tro indicam que a substância apresenta caráter hidrofóbico, o que é confirmado pelos valores do $\log K_{oc}$, o que poderia justificar os elevados valores de remoção obtidos.

Tabela 7.12 > Propriedades físico-químicas do 17-beta-estradiol e do etinilestradiol

PROPRIEDADE 17-beta-estradiol Etinilestradiol		
Pressão de vapor (Pa)	3x10-08	6x10-09
log KOW	2,69 a 4	3,67 a 4,2
log KOC	2,78 a 3,8	3,8
Solubilidade na água (mg/L)	13	19
t 1/2 (biodegradação na água (dias))	< 3 a 4	17 a 42
t 1/2 (degradação por fotólise na água (dias))	10 a 12	10 a 12

FONTE: YOUNG ET AL. (2004).

7.5.3 Desempenho do sistema de ultrafiltração para tratamento de água para abastecimento

Com o objetivo de avaliar a eficiência de um sistema de ultrafiltração para a remoção de desreguladores endócrinos eventualmente presentes no Reservatório Guarapiranga, na RMS, foi instalada uma unidade piloto junto à estação elevatória de água do Sistema Alto Boa Vista, operado pela Companhia de Saneamento Básico do Estado de São Paulo (Sabesp). Este estudo teve como objetivo consolidar os dados sobre o desempenho do processo de ultrafiltração relativos ao projeto desenvolvido no âmbito do Edital-4 do ProSab.

A Figura 7.7 apresenta o fluxograma de processo da unidade, contemplando os principais componentes.

As linhas grossas na Figura 7.7 indicam o fluxo de água na operação normal do sistema; as linhas finas, o fluxo na limpeza química; e as tracejadas, o fluxo para a contralavagem do filtro de areia.

Neste estudo, o sistema de ultrafiltração operou continuamente de agosto de 2007 a dezembro de 2008, totalizando mais de 10.500 horas de operação. A coleta de dados de desempenho, pressão, perda de carga no filtro de areia e na membrana, vazão de permeado e de recirculação, temperatura e turbidez do permeado foi feita por um sistema de aquisição de dados Field Logger, da Novus Produtos Eletrônicos Ltda., programado para fazer aquisições dos dados a cada minuto no início dos testes e depois a cada três minutos. A membrana utilizada foi a PW-4040F, da GE-Osmonics, e o sistema operou com descarga periódica de concentrado, através de controle por temporizador e válvula solenóide, com uma descarga de 10 segundos a cada 10 minutos. A medida da vazão de concentrado foi feita com base na medida do volume descartado e o nú-

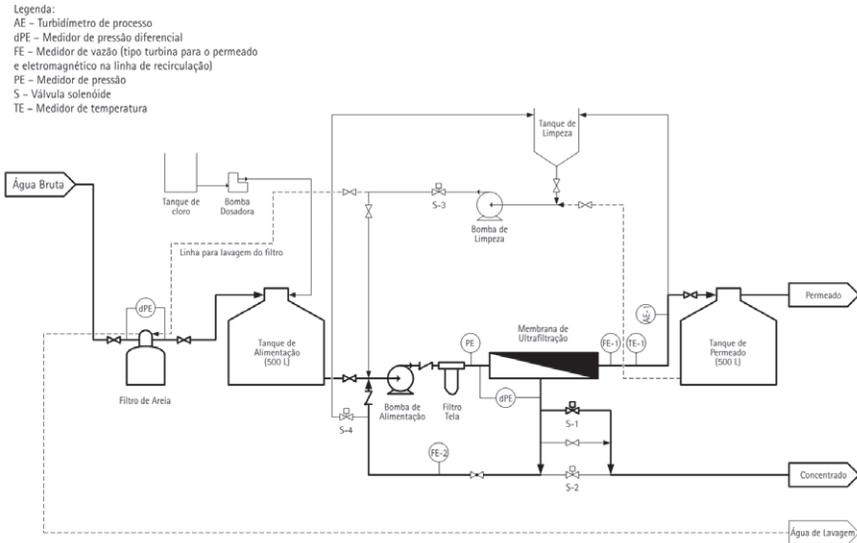


Figura 7.7 Fluxograma simplificado da unidade piloto de ultrafiltração

mero de descartes em uma hora. Além desta operação, o sistema foi programado para realizar interrupções em seu funcionamento a cada 24 horas, e, em seguida, descargas com duração de 2 minutos, com o auxílio de um temporizador (paradas periódicas). A utilização deste procedimento se mostrou eficiente, conforme será constatado pela análise dos resultados de desempenho. Sempre que necessário, a operação do sistema era interrompida para o processo de limpeza química, utilizando-se uma solução de hidróxido de sódio e detergente para limpeza e ácido peracético para a sanitização.

A avaliação da eficiência de remoção de contaminantes foi feita por meio da análise em laboratório de amostras periódicas da água bruta, permeado e concentrado, as quais foram realizadas no Laboratório de Saneamento da Escola Politécnica. As variáveis avaliadas foram:

- absorção de Radiação UV em 254 nm;
- alcalinidade;
- carbono orgânico dissolvido;
- coliformes totais;
- condutividade elétrica;
- cor aparente;

- dureza;
- *Escherichia Coli*;
- pH;
- turbidez.

Além das variáveis relacionadas, também foram realizadas análises dos desreguladores endócrinos estrogênicos, etinilestradiol e nonilfenol. As análises foram realizadas utilizando-se kits ELISA, baseado no método de imunosorbente, conforme descrito no item 7.5.2.

Os resultados iniciais dos ensaios, considerando-se condições de operação distintas, permitiram constatar que o desempenho do sistema pode ser significativamente melhorado com a dosagem de hipoclorito de sódio na alimentação, que minimiza a formação de biofilme, e também pelas paradas periódicas, que elimina da superfície da membrana os sólidos eventualmente depositados, conforme constatado pela análise das Figuras 7.8 a 7.10.

Na Tabela 7.13, são apresentados os dados relativos às operações de parada para limpeza química e outras informações sobre o modo de operação do sistema.

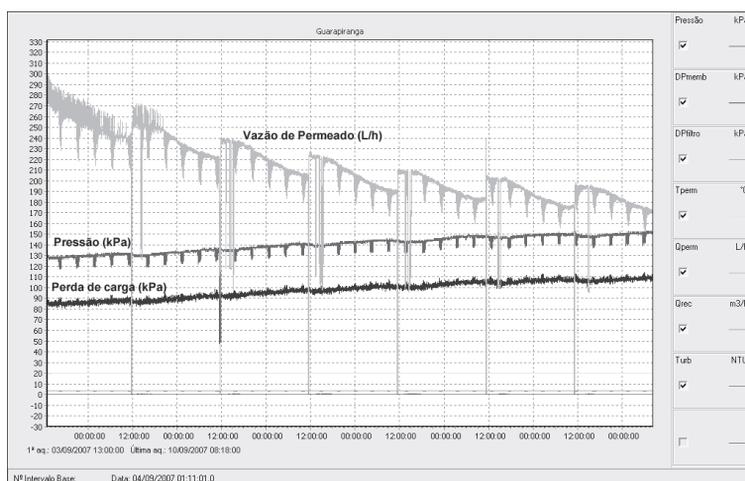


Figura 7.8

Desempenho da unidade piloto no período de 3 a 10 de setembro de 2007, sem a dosagem de hipoclorito de sódio, mas com o procedimento de paradas periódicas

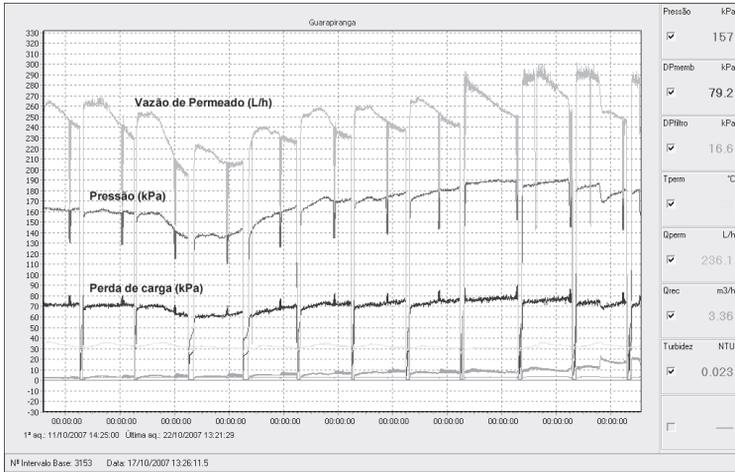


Figura 7.9

Desempenho da unidade piloto no período de 11 a 22 de outubro de 2007, com a dosagem de hipoclorito de sódio e paradas periódicas

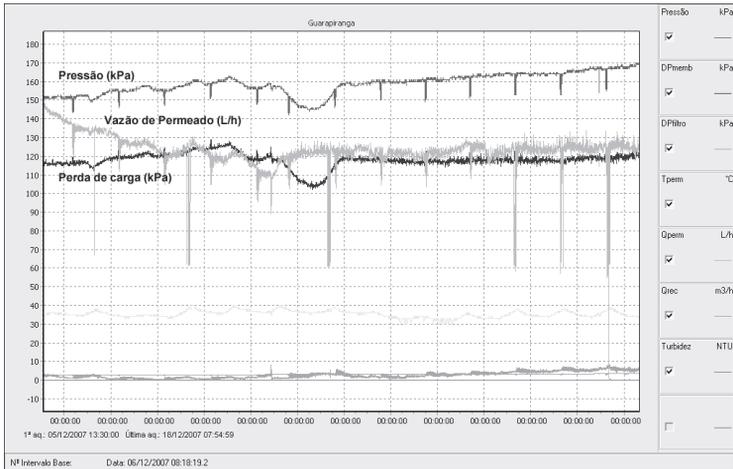


Figura 7.10

Desempenho da unidade piloto no período de 05 a 18 de dezembro de 2007, sem a realização das paradas periódicas

Tabela 7.13 > Dados relativos às operações de limpeza química da membrana na unidade piloto e procedimentos operacionais adotados

PERÍODO DE OPERAÇÃO	DATA DA LIMPEZA	TEMPO DE OPERAÇÃO ENTRE LIMPEZAS (HORAS)	OBSERVAÇÕES
29/8 a 03/9/2007	3/set	114,6	Medidor de temperatura e turbidímetro inoperantes.
03/9 a 10/9/2007	10/set	163,3	
11/9 a 14/9/2007	14/set	67,3	Medidor de temperatura inoperante.
14/9 a 20/9/2007	20/set	142	
21/9 a 28/9/2007	28/set	167	Sanitização do sistema com ácido peracético após limpeza química
28/9 a 31/10/2007	31/out	768,4	Início da dosagem de hipoclorito de sódio na alimentação em 28/09/2007.
31/10 a 16/11/2007	16/nov	401,6	Os dados relativos ao período de 07 a 16/11/2007 foram perdidos, mas o sistema operou continuamente.
16/11 a 05/12/2007	5/dez	454,1	Interrupção das paradas periódicas em 16/11/2007, para avaliar a influência desta operação sobre o desempenho do sistema. Em 30/11 foi realizada uma operação de limpeza química emergencial.
05/12 a 18/12/2007	18/dez	306,4	A operação do sistema foi mantida sem as paradas periódicas no período.
18/12/2007 a 14/01/2008	14/jan	650,5	Retorno das paradas periódicas do sistema em 18/12/2007. Problemas com a dosagem de hipoclorito na alimentação.
14/1 a 16/1/2008	16/out	43,9	
16/1 a 28/1/2008	28/jan	279,3	Devido ao baixo desempenho do sistema foi feita uma limpeza química mais enérgica.
29/1 a 18/3/2008	18/mar	592,6	Neste período ocorreram diversas falhas elétricas no sistema, que ocasionaram a interrupção da operação da unidade.
18/3 a 27/3/2008	27/mar	215,2	Limpeza química mais enérgica, devido à problemas na dosagem de cloro no período anterior.
28/3 a 24/4/2008	24/abr	640,3	
25/4 a 07/5/2008	7/mai	312	Houve problemas na coleta dos dados da unidade.
08/5 a 10/7/2008	10/jul	1510,9	Limpeza química enérgica.
11/7 a 02/9/2008	2/set	1254,4	
03/9 a 07/10/2008	7/out	815,1	
08/10 a 19/11/2008	19/nov	1007,7	
21/11 a 22/12/2008	22/dez	717,4	Problemas na dosagem de cloro após a limpeza química realizada em 19/11, com perda de desempenho do sistema.

Observa-se pelos dados da Tabela 7.13 que, após o restabelecimento da dosagem de hipoclorito de sódio na alimentação e retorno das paradas periódicas, o período entre as operações de limpeza química aumentou significativamente. Contudo, em decorrência dos problemas ocorridos e condições severas utilizadas nos testes realizados, a produção de permeado foi reduzida em relação ao início de operação da unidade, observando-se que a mesma foi sendo recuperada gradativamente.

Após 184 dias de operação, encerrados os testes para a avaliação dos procedimentos operacionais sobre o desempenho do sistema, foi possível manter a operação do sistema em condições mais estáveis, aumentando significativamente o período de operação entre paradas para limpezas químicas. Verifica-se que, entre 28 de março a 22 de dezembro de 2008 (259 dias de operação contínua), foram realizadas sete operações de limpeza química, resultando em um intervalo médio entre limpezas de 1,23 meses.

A Tabela 7.14 mostra, de maneira mais completa, os dados operacionais da unidade piloto de ultrafiltração, inclusive com os valores de turbidez do permeado ao longo do teste. Ressalta-se que os dados apresentados na tabela foram obtidos a partir dos valores médios dos parâmetros monitorados, com medidas sendo realizadas em intervalos de um a três minutos.

Um dado relevante sobre a operação de sistemas de separação por membranas, obtido durante o desenvolvimento do projeto, foi que o procedimento de limpeza química tem efeito significativo sobre o seu desempenho. Ressalta-se que durante o período de operação do sistema não foi feita uma avaliação mais detalhada do procedimento de limpeza química para a obtenção dos melhores resultados em relação à recuperação de produção de permeado. Enfatiza-se que este é um item fundamental a ser considerado no desenvolvimento de projetos e implantação de sistemas com base nesta tecnologia.

A avaliação da eficiência de remoção de contaminantes pela unidade de ultrafiltração foi feita com base na coleta e análise de amostras de água bruta, permeado e concentrado. Nas Tabelas 7.15 a 7.17, são apresentados os resultados obtidos na análise das variáveis controladas, no período de 21/09/2007 a 16/10/2008. As análises foram realizadas com base no *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (APHA; AWWA; WEF, 1998).

Analisando-se os dados apresentados nas tabelas, verifica-se que o sistema de ultrafiltração apresentou bom desempenho em relação à remoção das variáveis monitoradas, obtendo-se valores de 100% para indicadores de organismos patogênicos e superiores a 90% para a remoção de cor e turbidez. Um ponto que merece destaque é a remoção de carbono orgânico dissolvido (COD), que atingiu valor médio de 60,7%, indicando a capacidade para separação de moléculas orgânicas dissolvidas.

14/1 a 16/1/2008	43,9	3035,5	83,3	111,2	159,6	15,9	17,3	18,2	1,3	1,8	1,9	83,2	86,5	89,8	2,3	3,1	4,5	0,022	0,030	0,838
16/1 a 28/1/2008	279,3	3314,8	71,2	102,7	140,5	15,9	18	21,1	1,2	2	2,3	80,3	85	89,8	2,3	3	4,4	0,022	0,036	1
29/1 a 07/2/2008	207,9	3522,7	90,8	142	178,5	16,5	18	20,7	1,6	2,3	2,5	83,3	88,7	90,6	2,7	3,2	5,2			
07/2 a 08/2/2008	23,5	3546,2	131,6	139,5	151	17,2	18	18,6	1,9	2,4	2,4	87,8	88,6	89,4	3,1	3,3	3,7			
12/2 a 19/2/2008	166,3	3712,5	85,4	133,9	152	15,9	17,3	18,6	1,7	2,3	2,6	83,7	88,6	89,7	2,2	3,4	4			
19/2 a 21/2/2008	53,6	3766,1	91,9	129,1	144,8	16,5	17,4	18,2	1,7	2,4	2,6	84	88,1	89,4	2,4	3,3	4,1			
26/2 a 06/3/2008	141,3	3907,4	63,6	97,3	141,7	15,9	17,3	19	1,2	1,9	2,5	78,9	84,9	88,6	2,3	3,3	4			
06/3 a 18/3/2008	285,8	4193,2	65,7	87,4	121,4	15,9	17,6	19,4	1,3	1,9	2,3	79	83,2	87,2	1,8	2,3	3,5	0,027	0,058	1
18/3 a 27/3/2008	215,2	4408,4	90	105,3	128	16,2	17,4	18,6	1,3	2	2,3	83,9	85,8	88,0	2,5	3,5	4,1	0,022	0,031	1
28/3 a 03/4/2008	142,1	4550,5	100,1	125	242	15,9	17,4	19	1,7	2,5	2,7	85,5	87,7	93,1	2,5	3,7	5,8	0,023	0,030	1
03/4 a 08/4/2008	119	4689,5	95,8	112,2	143,4	15	15,9	20,1	1,4	2,6	3,1	84,8	87,5	89,1	2,8	3,4	4,2	0,023	0,032	1
08/4 a 24/4/2008	379,2	5048,6	86,5	111,6	178,9	14,1	15,6	18,4	1,6	2,4	2,9	84	87,7	92,1	2,4	3,2	3,6	0,025	0,027	0,055
25/4 a 07/5/2008	312	5360,6																		
08/5 a 21/5/2008	312,3	5672,9	93,3	121,5	317	15,2	16,8	18,8	0,1	2,7	3,2	85,2	87,7	95,1	2	3,6	6,4	0,024	0,026	0,073
21/5 a 07/6/2008	404,6	6077,5	100,6	126	353,6	15,2	16,9	20,6	0,1	2,8	3,4	86	88,1	95,5	1,9	3,7	8,2	0,024	0,027	0,072
07/6 a 16/6/2008	222	6299,4	102,5	124	319,8	15,5	16,7	19,6	0,3	2,9	3,5	86,4	88,1	95,1	2,4	3,6	6,3	0,024	0,028	0,202
16/6 a 10/7/2008	575,1	6874,5	82,6	119,8	317,3	15,9	17,4	20,1	0,3	3	3,6	82,9	87,2	95	1,8	3,4	6,7	0,024	0,028	0,089
11/7 a 24/7/2008	307,9	7182,4	99,3	124,7	335	11,3	12,5	14,7	0,2	2,8	3,2	89,6	90,8	96,2	2,4	4,1	7,1	0,024	0,038	1
24/7 a 07/8/2008	333,3	7515,7	101,4	131,1	304,6	11,3	12,4	14,7	0,2	2,7	3,2	89,6	91,3	96	2,3	3,7	6,4	0,024	0,034	0,713
07/8 a 19/8/2008	291,2	7806,9	107,1	137,5	318,4	11,1	12,4	14,3	0,3	2,9	3,3	90	91,7	96,4	2,2	3,7	7	0,025	0,031	0,121

19/8 a 02/9/2008	322	8128,9	84,9	138,2	316,5	11,1	12,2	13,7	0,3	2,8	3,2	88	91,8	96,4	1,7	3,6	5	0,025	0,031	0,118
05/9 a 16/9/2008	263,8	8392,7	107,1	166,8	365,1	11,1	12,1	15	0,1	2,7	3,3	90,1	93,2	96,8	2,1	4,4	7,5	0,001	0,029	0,229
16/9 a 22/9/2008	145,5	8538,1	128,9	160,5	373	11,6	12,8	14,3	0,1	2,8	3,2	91,4	92,6	96,7	2	4,3	6,7	0,024	0,027	0,166
22/9 a 02/10/2008	236,7	8774,8	127,6	152,6	326,1	11,1	12,6	14	0,1	2,7	3,1	91,2	92,4	96,4	2,5	4,1	5,7	0,024	0,031	0,309
02/10 a 07/10/2008	121,2	8896	110,7	127,0	262,3	11,1	12,2	13,7	0,1	2,3	2,6	90	91,2	95,6	2,1	3,5	4	0,025	0,029	0,062
08/10 a 14/10/2008	145,7	9041,7	124,7	144,8	322,4	11,7	13,2	14,7	0,1	2,5	2,7	90,6	91,6	95,9	2,6	4,6	7,5	0,025	0,048	1
14/10 a 22/10/2008	188	9229,7	108,6	155,1	346,2	13,7	15,2	17,2	0,1	2,7	3,1	87,5	91	96	2,4	4,1	6,2	0,026	0,027	0,092
23/10 a 29/10/2008	170,1	9399,8	118,5	144,2	297	13,7	14,7	16,5	0,2	2,5	2,8	89	90,7	95,4	2,6	3,8	6,8	0,026	0,030	0,119
29/10 a 03/11/2008	119,5	9519,3	102,9	133,0	289,5	13,7	15,1	16,5	0,2	2,5	2,7	87,6	89,8	94,9	2,1	3,6	4,3	0,026	0,032	0,383
03/11 a 19/11/2008	384,4	9903,7	80,9	116,6	257,2	13,2	14,8	16,8	0,1	2,4	2,8	85,2	88,7	94,6	1,7	3,2	6,4	0,026	0,031	0,127
21/11 a 04/12/2008	309,5	10213,2	85,7	126,2	385	13,2	14,8	16,8	0,1	2,4	3,1	84,7	89,4	96,4	1,8	3,5	9,5	0,028	0,033	1
05/12 a 22/12/2008	407,9	10621,1	73,6	114,2	262,3	13	14,6	16,8	0,1	1,9	2,4	84,3	88,6	94,8	2,1	3,3	6,8	0,025	0,033	0,483
Médias			98,9	145,3	259,9	13,2	14,7	16,6	1,0	2,5	2,9	86,3	89,7	93,5	2,6	4,1	6,4	0,021	0,032	0,518

Tabela 7.15 > Resultados das análises de amostras de água bruta

VARIÁVEL	NÚMERO DE AMOSTRAS ^a	UNIDADE	MÍNIMO	MÉDIA	MÁXIMO	DESVIO PADRÃO
Absorção de Radiação UV ₂₅₄	20	cm ⁻¹	0,063	0,108	0,307	0,065
Alcalinidade	11	mg CaCO ₃ .L ⁻¹	37,74	40,89	48,96	3,46
Carbono Orgânico Total (COT)	19	mg C.L ⁻¹	3,3	5,37	14,63	3,07
Coliformes Totais	14	NMP/100 mL	63	824	2420	974
Condutividade Elétrica	20	μS.cm ⁻¹	136	188	687	119
Cor Aparente	17	uC	25	65	190	41
Dureza	11	mg CaCO ₃ .L ⁻¹	39	47	52	3,7
<i>Escherichia Coli</i>	16	NMP/100 mL	0	49	306	81
pH	21	Unidade de pH	7	7,8	11,5	0,9
Turbidez	20	uT	1	3,6	11,2	3,1

a - AMOSTRAS COLETAS SEMANALMENTE OU QUINZENALMENTE.

Tabela 7.16 > Resultados das análises do permeado e respectivas eficiências de remoção

VARIÁVEL	NÚMERO DE AMOSTRAS ^a	UNIDADE	MÍNIMO	MÉDIA	MÁXIMO	DESVIO PADRÃO	EFICIÊNCIA DE REMOÇÃO MÉDIA (%)
Absorção de Radiação UV ₂₅₄	20	cm ⁻¹	0,020	0,054	0,115	0,019	50
Alcalinidade	11	mg CaCO ₃ .L ⁻¹	33,66	40,80	53,04	5,64	0,2
Carbono Orgânico Total (COT)	19	mg C.L ⁻¹	1,9	3,3	5,3	0,81	38,5
Coliformes Totais	14	NMP/100 mL	0	0	2	0,6	100
Condutividade Elétrica	20	μS.cm ⁻¹	140	186	479	71	1,1
Cor Verdadeira	17	uC	2	5	13	3	92,3
Dureza	11	mg CaCO ₃ .L ⁻¹	42	49	65	6,4	0
<i>Escherichia Coli</i>	16	NMP/100 mL	0	0	0	0	100
pH	21	Unidade de pH	7	7,4	8	0,2	x
Turbidez	20	uT	0,1	0,2	0,8	0,2	94,4

a - AMOSTRAS COLETAS SEMANALMENTE OU QUINZENALMENTE.

O monitoramento dos desreguladores endócrinos mostrou que as concentrações destes, na água bruta, estiveram sempre abaixo dos limites de detecção dos métodos utilizados, com exceção da amostra do dia 1º de julho de 2008, onde foi detectada a presença de estrogênios. Por se tratar de uma amostra isolada, não é possível fa-

zer qualquer comentário sobre este resultado. Em relação ao nonilfenol, embora não tenha sido detectada a sua presença na água bruta da Represa Guarapiranga, três amostras de concentrado, uma coletada em janeiro e duas em fevereiro, apresentaram concentrações entre 100 e 200 ng/L (Tabela 7.18), podendo indicar que a membrana de ultrafiltração foi capaz de reter e concentrar este contaminante.

Tabela 7.17 > Resultados das análises das amostras de concentrado

VARIÁVEL	NÚMERO DE AMOSTRAS ^a	UNIDADE	MÍNIMO	MÉDIA	MÁXIMO	DESVIO PADRÃO
Absorção de Radiação UV ₂₅₄	20	cm ⁻¹	0,085	0,218	0,479	0,093
Alcalinidade	11	mg CaCO ₃ .L ⁻¹	42,84	49,52	62,22	5,35
Carbono Orgânico Total (COT)	19	mg C.L ⁻¹	4,10	12,23	24,60	4,82
Coliformes Totais	14	NMP/100 mL	0	327	2420	659
Condutividade Elétrica	20	µS.cm ⁻¹	103	212	501	73
Cor Aparente	17	uC	103	175	358	71
Dureza	11	mg CaCO ₃ .L ⁻¹	56	59	64	2,9
<i>Escherichia Coli</i>	16	NMP/100 mL	0	5	20	7
pH	21	Unidade de pH	7,2	7,5	7,9	0,2
Turbidez	20	uT	2	14,9	45,8	13,8

a - AMOSTRAS COLETAS SEMANALMENTE OU QUINZENALMENTE.

Tabela 7.18 > Resultados do monitoramento do nonilfenol na unidade piloto de ultrafiltração

DATA	UNIDADE	PILOTO GUARAPIRANGA		
		Bruta	Permeado	Concentrado
10/1/2008	ng/L	< 50	< 50	< 50
15/1/2008	ng/L	< 50	< 50	136
22/2/2008	ng/L	< 50	< 50	113
29/2/2008	ng/L	< 50	< 50	175
9/5/2008	ng/L	< 50	< 50	< 50
26/5/2008	ng/L	< 50	< 50	< 50
10/6/2008	ng/L	< 50	< 50	< 50
1/7/2008	ng/L	< 50	< 50	< 50
Mínimo		< 50	< 50	< 50
Média	ng/L	< 50	< 50	141
Máximo		< 50	< 50	175
Desvio Padrão		ND	ND	31

ND - NÃO DETERMINADO

LIMITE DE DETECÇÃO DO MÉTODO COM EXTRAÇÃO EM FASE SÓLIDA IGUAL A 50 ng/L

7.6 Conclusões

Como resultado do monitoramento dos desreguladores endócrinos nos mananciais avaliados, foi constatada a presença, com maior frequência, do 4-nonilfenol, com concentrações variando de 40 a 2.185 ng/L; do estrogênio natural, 17-beta-estradiol, com concentrações variando de 1,5 a 36,8 ng/L, tanto nos mananciais da RMBH como da RMS. A presença de estinilestradiol foi detectada, com menor frequência, em concentrações variando de 3 a 54 ng/L somente nos mananciais da RMBH. Tais resultados encontram-se nas faixas de valores reportados nos estudos desenvolvidos em outros países.

O monitoramento do comportamento dos desreguladores endócrinos identificados em estações de tratamento convencional, realizado nas estações da RMBH, mostrou que a eficiência de remoção é baixa e variável, podendo resultar na potencial exposição dos consumidores finais da água tratada a estes contaminantes. Ressalta-se que os resultados são preliminares, o que exige a continuidade do estudo sobre este tema.

Os ensaios de bancada desenvolvidos na UFMG mostraram que a oxidação com cloro afeta o EE2, obtendo reduções elevadas de sua concentração. Contudo, não foi possível assegurar a eliminação do potencial estrogênico da água pelo fato de não ter sido avaliada a formação de subprodutos.

Também foi constatado pelos ensaios de bancada que os processos de coagulação, floculação e sedimentação não afetam o EE2, confirmando os resultados obtidos no monitoramento das ETAs da RMBH.

Testes em uma unidade de ultrafiltração, utilizando membrana com peso molecular de corte de 10.000 g/mol⁻¹, resultaram em eficiência de remoção de 94,2% para o etinilestradiol, ressaltando-se que este foi o resultado de um teste isolado e que uma avaliação mais aprofundada deve ser realizada. Em relação ao desempenho do sistema piloto de ultrafiltração para tratamento de água para abastecimento, foi verificado que a utilização de condições adequadas permite a obtenção de água com elevado grau de qualidade, removendo, inclusive, compostos orgânicos dissolvidos com eficiência de até 60%, mantendo a produção de permeado dentro limites aceitáveis por um período de tempo prolongado.

Condições de operação, como a realização de paradas periódicas e a adição de cloro à água de alimentação, permitem aumentar a produtividade do sistema, principalmente pela redução da frequência das operações de limpeza química.

Referências bibliográficas

- AGUILAR, A.; BORRELL, A. Abnormally high polychlorinated biphenyl levels in striped dolphins (*Stenella coeruleoalba*) affected by the 1990-1992 Mediterranean epizootic. *The Science of The Total Environment*, v. 154, n. 2-3, p. 237-247, 1994.
- ALUM, A. *et al.* Oxidation of bisphenol A, 17 beta-estradiol, and 17 alpha-ethynyl estradiol and byproduct estrogenicity. *Environmental Toxicology*, v. 19, n. 3, p. 257-264, 2004.
- APHA; AWWA; WEF. *Standard methods for the examination of water and wastewater*. 20. ed. Washington: APHA/AWWA/WEF, 1998.
- AZEVEDO D.A. *et al.* Occurrence of nonylphenol and bisphenol-A in surface waters from Portugal. *Journal Brazilian Chemistry Society*, v. 12, n. 4, p. 532-537, 2001.
- BARONTI, C. *et al.* Monitoring natural and synthetic estrogens at activated sludge sewage treatment plants and in a receiving river water. *Environmental Science & Technology*, v. 34, n. 24, p. 5059-5066, 2000.
- BECK, I.C. *et al.* Liquid chromatography-tandem mass spectrometry analysis of estrogenic compounds in coastal surface water of the Baltic Sea. *Journal of Chromatography A*, v. 1090, n. 1-2, p. 98-106, 2005.
- BIANCHETTI, F.J. *Remoção do agente hormonalmente ativo etinilestradiol por pré-oxidação e coagulação: estudo em escala de bancada*. 2008. 82 p. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2008.
- BILA, D.M.; DEZOTTI, M. Desreguladores endócrinos no meio ambiente: efeitos e consequências. *Química Nova*, v. 30, n. 3, p. 651-666, 2007.
- BOGI, C. *et al.* Endocrine effects of environmental pollution on *Xenopus laevis* and *Rana temporaria*. *Environmental Research*, v. 93, n. 2, p. 195-201, 2003.
- BRASIL (Leis). Ministério da Saúde. Portaria n° 518. Brasília: *Diário Oficial da União*, 25 mar. 2004.
- CEC - COMMISSION OF THE EUROPEAN COMMUNITIES. *Commission Staff Working Document on implementation of the Community Strategy for Endocrine Disrupters: a range of substances suspected of interfering with the hormone systems of humans and wildlife* (COM (1999) 706), (COM (2001) 262) and (SEC (2004) 1372). SEC (2007) 1635. Bruxelas: 30 nov. 2007.
- _____. *Commission Staff Working Document on implementation of the Community Strategy for Endocrine Disrupters: a range of substances suspected of interfering with the hormone systems of humans and wildlife* (COM (1999) 706). SEC (2004) 1372. Bruxelas: 28 out. 2004.
- COLBUM, T.; DUMANOSKI, D.; MEYERS, J.P. *Our stolen future: are we threatening our fertility, intelligence and survival - a scientific detective story*. Nova Iorque: Dutton Publishing, 1996.
- CONAMA - CONSELHO NACIONAL DE MEIO AMBIENTE. Ministério do Meio Ambiente. *Resolução n° 357*, de 17 mar. 2005.

FRY, D.M.; TOONE, C.K. DDT-induced feminization of gull embryos. *Science*, v. 213, n. 4510, p. 922-924, 1981.

GHISELLI, G. *Avaliação da qualidade das águas destinadas ao abastecimento público na região de Campinas: ocorrência da determinação dos interferentes endócrinos (IE) e produtos farmacêuticos e de higiene pessoal (PFHP)*. 2006. 190 p. Tese (Doutorado) - Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2006.

GIBSON, R. *et al.* Determination of acidic pharmaceuticals and potential endocrine disrupting compounds in wastewaters and spring waters by selective elution and analysis by gas chromatography-mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, v. 1169, n. 1-2, p. 31-39, 2007.

GUILLETTE, L.J. *et al.* Plasma steroid concentrations and male phallus size in juvenile alligators from Seven Florida Lakes. *General and Comparative Endocrinology*, v. 116, n. 3, p. 356-372, 1999.

HU, J.; ZHANG, H.; CHANG, H. Improved method for analyzing estrogens in water by liquid chromatography-electrospray mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, v. 1070, n. 1-2, p. 221-224, 2005.

IBGE - INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA. *Pesquisa de informações básicas municipais*. Perfil dos municípios brasileiros: meio ambiente. Rio de Janeiro: IBGE, 2005. Disponível em: <http://www.ibge.gov.br/home/estatistica/economia/perfilmunic/meio_ambiente_2002/default.shtm> . Acesso em: 9 jan. 2008.

IRWIN, L.K.; GRAY, S.; OBERDORSTER, E. Vitellogenin induction in painted turtle, *Chrysemys picta*, as a biomarker of exposure to environmental levels of estradiol. *Aquatic Toxicology*, v. 55, n. 1-2, p. 49-60, 2001.

JEANNOT, R. *et al.* Determination of endocrine-disrupting compounds in environmental samples using gas and liquid chromatography with mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, v. 974, n. 1, p. 143-159, 2002.

KNORR, S.; BRAUNBECK, T. Decline in reproductive success, sex reversal, and developmental alterations in Japanese medaka (*Oryzias latipes*) after continuous exposure to octylphenol. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, v. 51, n. 3, p. 187-196, 2002.

KOH, Y.K.K. *et al.* Treatment and removal strategies for estrogens from wastewater. *Environmental Technology*, v. 29, n. 3, p. 245-267, 2008.

KUCH, H.M.; BALLSCMITER, K. Determination of endocrine-disrupting phenolic compounds and estrogens in surface and drinking water by HRGC-(NCI)-MS in the picogram per liter range. *Environmental Science & Technology*, v. 35, n. 15, p. 3201-3206, 2001.

LAGANA, A. *et al.* Analytical methodologies for determining the occurrence of endocrine disrupting chemicals in sewage treatment plants and natural waters. *Analytica Chimica Acta*, v. 501, n. 1, p. 79-88, 2004.

LEE, B.C. *et al.* Effects of chlorine on the decrease of estrogenic chemicals. *Water Research*, v. 38, p. 733-739, 2004.

LIU, R.; ZHOU, J.L.; WILDING, A. Microwave-assisted extraction followed by gas chromatography-

mass spectrometry for the determination of endocrine disrupting chemicals in river sediments. *Journal of Chromatography A*, v. 1038, n. 1-2, p. 19-26, 2004A.

_____. Simultaneous determination of endocrine disrupting phenolic compounds and steroids in water by solid-phase extraction-gas chromatography-mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, v. 1022, p. 179-189, 2004B.

MARKEY, C.M. *et al.* Endocrine disruptors: from wingspread to environmental developmental biology. *The Journal of Steroid Biochemistry and Molecular Biology*, v. 83, n. 1-5, p. 235-244, 2002.

MATSUMOTO, K. *et al.* Highly sensitive time-resolved fluorometric determination of estrogens by high-performance liquid chromatography using a beta-diketonate europium chelate. *Journal of Chromatography B-Analytical Technologies in the Biomedical and Life Sciences*, v. 773, n. 2, p. 135-142, 2002.

MIBU, K. *et al.* Distribution of estrogen, nonylphenol and its derivatives in the sediments of a shallow lake. *Water Science and Technology*, v. 50, n. 5, p. 173-179, 2004.

MILNES, M.R. *et al.* Plasma steroid concentrations in relation to size and age in juvenile alligators from two Florida lakes. *Comparative Biochemistry and Physiology - Part A. Molecular & Integrative Physiology*, v. 131, n. 4, p. 923-930, 2002.

MOL, H.G.J.; SUNARTO, S.; STEIJGER, O.M. Determination of endocrine disruptors in water after derivatization with N-methyl-N-(tert.-butyldimethyltrifluoroacetamide) using gas chromatography with mass spectrometric detection. *Journal of Chromatography A*, v. 879, n. 1, p. 97-112, 2000.

MOREIRA, D.S. *Desenvolvimento de metodologia analítica por cromatografia/espectrometria de massas para avaliação da ocorrência de perturbadores endócrinos em mananciais de abastecimento da Região Metropolitana de Belo Horizonte*. 2008. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental, Universidade Federal de Ouro Preto, 2008.

PANTER, G.H.; THOMPSON, R.S.; SUMPTER, J.P. Intermittent exposure of fish to estradiol. *Environmental Science & Technology*, v. 34, p. 2756-2760, 2000.

PICKERING, A.D.; STUMPTER, J.P. Comprehending endocrine disruptors in aquatic environments. *Environ. Sci. Tech.*, v. 37, p. 331-336, 2003.

PNRH - PLANO NACIONAL DE RECURSOS HÍDRICOS. *Panorama e estado dos recursos hídricos do Brasil*. Volume I. Ministério do Meio Ambiente, Secretaria de Recursos Hídricos. Brasília: MMA, 2006.

QUINTANA, J.B. *et al.* Determination of natural and synthetic estrogens in water by gas chromatography with mass spectrometric detection. *Journal of Chromatography A*, v. 1024, n. 1-2, p. 177-185, 2004.

RAIMUNDO, C.C.M. *Ocorrência de interferentes endócrinos e produtos farmacêuticos nas águas superficiais da bacia do rio Atibaia*. 138 p. Dissertação (Mestrado) - Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, 2007.

ROBINSON, C.D. *et al.* Effects of sewage effluent and ethynyl oestradiol upon molecular markers of oestrogenic exposure, maturation and reproductive success in the sand goby (*Pomatoschistus*

minutus, Pallas). *Aquatic Toxicology*, v. 62, p. 119-134, 2003.

ROUTLEDGE, E.J. *et al.* Identification of estrogenic chemicals in STW effluent. 2. In: Vivo Responses in Trout and Roach. *Environmental Science & Technology*, v. 32, n. 11, p. 1559-1565, 1998.

RUDDER, J.D. *et al.* Advanced water treatment with manganese oxide for the removal of 17[alpha]-ethynylestradiol (EE2). *Water Research*, v. 38, n. 1, p. 184-192, 2004.

SHIODA, T.; WAKABAYASHI, M. Effect of certain chemicals on the reproduction of medaka (*Oryzias latipes*). *Chemosphere*, v. 40, n. 3, p. 239-243, 2000.

SNYDER, S.A. *et al.* Analytical methods for detection of selected estrogenic compounds in aqueous mixtures. *Environmental Science & Technology*, v. 33, n. 16, p. 2814-2820, 1999.

SOLÉ, M. *et al.* Estrogenicity determination in sewage treatment plants and surface waters from the Catalanian area (NE Spain). *Environmental Science & Technology*, v. 34, p. 5076-5083, 2000.

SOLÉ, M. *et al.* Long-term exposure effects in vitellogenin, sex hormones, and biotransformation enzymes in female carp in relation to a sewage treatment works. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, v. 56, p. 373-380, 2003.

STAVRAKAKIS, C. *et al.* Analysis of endocrine disrupting compounds in wastewater and drinking water treatment plants at the nanogram per litre level. *Environ. Tech.*, v. 29, n. 3, p. 279-286, 2008.

TABATA, A. *et al.* The effect of chlorination of estrogenic chemicals on the level of serum vitellogenin of Japanese medaka (*Oryzias latipes*). *Water Science and Technology*, v. 47, n. 9, p. 51-57, 2003.

VAN DEN BELT, K. *et al.* Comparative study on the *in vitro/in vivo* estrogenic potencies of 17-beta-estradiol, estrone, 17-alpha-ethynylestradiol and nonylphenol. *Aquatic Toxicology*, v. 66, p. 183-195, 2004.

WANG, Y. *et al.* Occurrence of endocrine-disrupting compounds in reclaimed water from Tianjin, China. *Anal. Bioanal. Chem.*, v. 383, p.857-863, 2005.

WHO - WORLD HEALTH ORGANIZATION. *Guidelines for drinking-water quality: first addendum to third edition*. Volume 1. Recommendations. WHO, 2006. 595 p.

_____. *Global assessment of the state-of-the-science of endocrine disruptors*. Edited by Terri Damstra, Sue Barlow, Aake Bergman, Robert Kavlock, Glen Van Der Kraak. International Programme on Chemical Safety, 2002.

YANG, L.; LUAN, T.; LAN, C. Solid-phase microextraction with on-fiber silylation for simultaneous determinations of endocrine disrupting chemicals and steroid hormones by gas chromatography-mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, v. 1104, p. 23-32, 2006.

YOUNG, W.F. *et al.* Proposed predicted-no-effect-concentrations (PNECs) for natural and synthetic steroid oestrogens in surface waters. R&D Technical Report P2-T04/1. *Environment Agency*, Bristol, 2004.

ZHANG, Z.; HIBBERD, A.; ZHOU, J.L. Analysis of emerging contaminants in sewage effluent and river water: comparison between spot and passive sampling. *Anal. Chim. Acta*, v. 607, n. 1, p. 37-44, 2008.

8

Remoção de Gosto e Odor em Processos de Tratamento de Água

Antônio D. Benetti, Sérgio J. De Luca, Luiz Fernando Cybis

8.1 Introdução

Consumidores avaliam a qualidade da água potável distribuída por concessionárias de saneamento por meio das percepções sensoriais de gosto, odor e cor. Uma água que apresenta características químicas e biológicas seguras em relação à saúde será reprovada pelos consumidores se sua aparência for insatisfatória (McGUIRE, 1995).

Nos últimos anos tem havido um aumento no consumo de água engarrafada para uso como bebida, em detrimento da água distribuída pela rede pública. Este fenômeno está ocorrendo mesmo que o custo da água da rede de distribuição seja várias vezes inferior ao custo da água envasada. Isto decorre principalmente da desconfiança dos consumidores com a qualidade da água potável distribuída. Este sentimento não ocorre apenas no Brasil, mas também em outros países. Por exemplo, Jardine, Gibson e Hrudey (1999) relatam que na região de Toronto, Canadá, 40% das residências usam fontes alternativas à água distribuída pela rede pública.

A preocupação com a presença de substâncias que causam gosto, odor e cor à água potável não é nova (PERSSON, 1995). Este tema é abordado por livros da área sanitária que remontam a várias décadas, podendo-se citar, por exemplo, Thresh, Beale e Suckling (1933), Ehlers e Steel (1943), Hardenbergh (1945), McKinney (1962) e Fair, Geyer e Okun (1971). Porém, a intensidade dos episódios de gosto e odor têm se acentuado nos últimos anos devido ao crescimento das cidades, do número de indústrias, da área

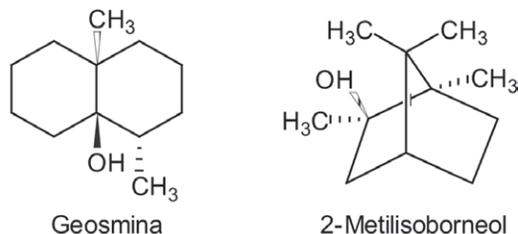
de cultivo agrícola e da criação intensiva de animais. A falta de tratamento e de uma disposição adequada para os rejeitos originados destas atividades resulta no descarte, nos mananciais de água, de substâncias que favorecem, direta ou indiretamente, a produção de compostos odoríferos. A construção de reservatórios de água também contribui para o aumento da incidência de episódios de gosto e odor devido às condições ambientais favoráveis que se desenvolvem ao crescimento de organismos planc-tônicos na superfície e produção de gases no fundo do lago formado.

Assim, o tema continua atual, sendo objeto de atenção por parte de publicações voltadas tanto para operadores de estações de tratamento de água (SARAI, 2006) como para projetistas (MWH, 2005) e profissionais em geral (LETTERMAN, 1999). Avanços no conhecimento relativos à medição, controle e tratamento de gosto e odor têm sido reportados em simpósios especializados (WATSON *et al.*, 2007) e publicação conjunta da American Water Works Association e Lyonnaise des Eaux (SUFFET; MALLEVIALLE; KAWCZYNSKI, 1995). Segundo Young *et al.* (1996), gosto e odor na água tratada é uma das principais causas de reclamações, por partes de consumidores, às companhias de saneamento. No Brasil, relatos de gosto e odor na água potável e mananciais de abastecimento têm sido reportados, por exemplo, por Ferreira Filho e Alves (2006) e Bendati *et al.* (2005).

8.2 Origem e tipos de gosto e odor

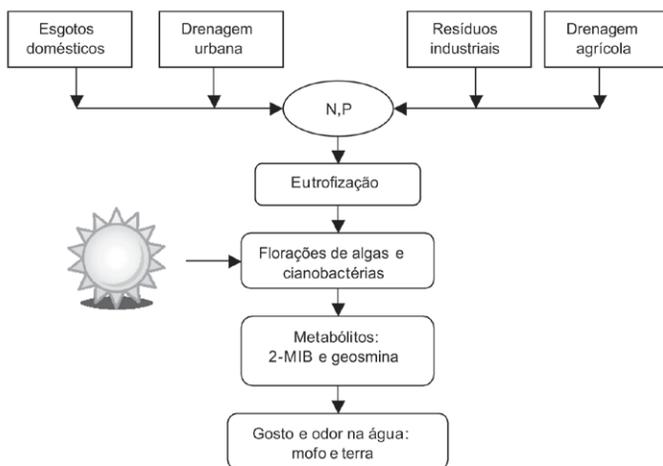
Gosto e odor na água potável podem ter origem no manancial de abastecimento, no tratamento e no sistema de distribuição da água potável (THOMPSON *et al.*, 2007). No manancial, a origem pode ser natural ou antropogênica. No tratamento e na distribuição, compostos que conferem gosto e odor à água podem ser introduzidos ou formados.

Muitos compostos químicos de origem industrial podem contribuir diretamente para gosto e odor na água. Por outro lado, esgotos domésticos, efluentes industriais e águas de drenagem urbana e agrícola contêm nutrientes que estimulam o crescimento de organismos planc-tônicos e outras formas de matéria orgânica. Produtos metabólitos de microrganismos e decomposição de matéria orgânica presentes em mananciais de abastecimento são fontes comuns de compostos causadores de gosto e odor na água potável. Cianobactérias, microalgas e actinomicetos produzem substâncias químicas como *trans*-1,10-dimetil-*trans*-9-decalol (geosmina) e 2-metilisoborneol (2-MIB) que apresentam limiares de detecção da ordem de ng/L. Geosmina e 2-MIB estão entre os principais responsáveis pela presença de odores de terra e mofo em água potável. Na Figura 8.1 são apresentadas as estruturas moleculares destes compostos. A Figura 8.2 mostra uma representação conceitual do processo de geração de 2-MIB e geosmina em águas naturais em decorrência da poluição ambiental.



FONTE: MWH (2005).

Figura 8.1 Estrutura molecular da geosmina e 2-metilisborneol



FONTE: ADAPTADO DE FREITAS; SIRTORI; PERALTA-ZAMORA (2008).

Figura 8.2 Representação conceitual de um processo de geração de gosto e odor em águas de abastecimento

No hipolimnio de reservatórios e em águas subterrâneas onde prevalecem condições anaeróbias, bactérias obtêm energia em reações de redução de sulfatos (SO_4^{2-}) a sulfeto de hidrogênio (H_2S), composto que confere gosto de ovo podre à água. O ambiente redutor também favorece a ocorrência das formas reduzidas (solúveis) de ferro, manganês e nitrogênio (amônia), as quais também contribuem para a ocorrência de gosto e odor na água.

Compostos químicos adicionados ou formados no tratamento e na rede de distribuição de água também podem originar alterações nas características organolépticas da água. Os compostos classificam-se em três categorias (THOMPSON *et al.*, 2007):

- substâncias que resultam da adição de compostos químicos usados para coagulação e desinfecção da água, conferindo gosto e odor diretamente ou através de formação de subprodutos;
- desinfetantes adicionados para garantir um residual até os pontos de consumo, podendo haver, também, formação de subprodutos;
- substâncias lixiviadas de materiais usados na rede de distribuição ou que resultam da corrosão de metais.

Duguet *et al.* (1995) relatam como os desinfetantes cloro, ozônio, dióxido de cloro e cloroaminas e seus subprodutos podem contribuir para gosto e odor na água potável. Burlingame e Anselme (1995) visualizam a rede de distribuição de água como um reator no qual processos físicos, químicos e biológicos ocorrem, com reflexos na qualidade da água. Corrosão, formação de biofilmes, deterioração de revestimentos internos, reservação da água e permeabilidade das canalizações à difusão de contaminantes externos são processos pelos quais a qualidade da água pode ser alterada.

Suffet, Khiari e Bruchet (1999) enquadraram os compostos químicos em função dos tipos de gosto e odor produzidos. Estes autores classificaram oito tipos de gosto e odor, descritos como: (1) terra, mofo e bolor; (2) fragrância: vegetais, frutas e flores; (3) grama, feno, palha e madeira; (4) peixe; (5) pântano, sulfuroso, vegetação em decomposição e séptico; (6) medicinal; (7) químico, hidrocarboneto e miscelâneo; (8) cloro, ozônio.

8.3 Efeitos na saúde

Em geral, a presença de gosto e odor na água potável é considerada um problema estético, não trazendo, necessariamente, riscos à saúde da população. Este enfoque se reflete nos padrões de potabilidade para gosto e odor estabelecidos por vários países e pela Organização Mundial da Saúde (OMS) (ver seção 8.4). Contudo, alguns contaminantes podem ser, ao mesmo tempo, tóxicos e causarem gosto e odor.

8.3.1 Efeitos diretos na saúde

A OMS considera que a aceitabilidade de uma água potável é geralmente comprometida por aspectos organolépticos antes que ela apresente concentrações tóxicas que possam colocar em risco a saúde dos consumidores (WHO, 2004).

Alguns autores contestam a ideia de que a presença de gosto e odor na água seja considerada somente um problema estético. Young *et al.* (1996) avaliaram os limiares de detecção de gosto e de odor de 59 compostos orgânicos em testes sensoriais. Os limiares foram comparados com os padrões recomendados para água potável pela Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (USEPA) e OMS. Entre os 59 compostos testados,

21 eram pesticidas; destes, 11 tinham recomendações de concentrações máximas, pela EPA, pela OMS ou por ambas. Os limiares de odor de 10 dos 11 pesticidas apresentaram concentrações superiores àquelas recomendadas baseadas em proteção a saúde. Além destes pesticidas, os compostos pentaclorofenol, 2,4,6-triclorofenol, benzeno, clorofórmio, 2-clorotolueno, tolueno e 1,1,1-tricloroetano também apresentaram limiares de detecção de gosto ou odor acima das concentrações de proteção à saúde.

Observa-se que os compostos cujos limiares de detecção resultaram acima do recomendado baseado na saúde são compostos industrializados. Segundo Izaguirre e Devall (1995), é nesta área que as preocupações com efeitos tóxicos e gosto e odor mais se interpodem. De acordo com estes autores, há muitos compostos tóxicos e cancerígenos que também tornam a água inaceitável do ponto de vista organoléptico.

De acordo com Jardine, Gibson e Hruvey (1999), há evidências de que a presença de odores anormais na água potável seja um indicador também da presença de substâncias que podem trazer riscos à saúde dos consumidores. Estes autores acreditam que não há uma base confiável para se assumir que a detecção de odores ocorrerá sempre a níveis inferiores aos de proteção à saúde. Desta forma, a detecção de odores na água potável deve ser considerada como evidência da presença de compostos indesejáveis. A conclusão de que não há riscos à saúde somente poderá ser feita após a identificação dos compostos responsáveis.

A orientação da OMS (WHO, 2004) é que ocorrências de gosto e odor na água potável sejam investigadas, porque elas podem indicar a presença de alguma forma de poluição ou mal-funcionamento das operações de tratamento e distribuição da água, podendo ser indicativo da presença potencial de compostos prejudiciais à saúde.

8.3.2 Efeitos indiretos na saúde

Uma água que apresente cor, gosto e odor é rejeitada pelos consumidores mesmo que as concentrações das substâncias que originam estes problemas estejam abaixo das concentrações com riscos à saúde. Em situações críticas, a população recorrerá a fontes que podem não ser seguras do ponto de vista sanitário (THOMPSON *et al.*, 2007; WHO, 2004). No período de janeiro a abril de 2004, o lago Guaíba, manancial de abastecimento de água da cidade de Porto Alegre, experimentou um episódio de floração da cianobactéria *Planktothrix mougeotii*. (BENDATI *et al.*, 2005). A contagem de cianobactérias atingiu valores próximos a $2,5 \times 10^6$ células/mL, tendo sido medidas concentrações de 2-MIB de até 1.985 ng/L na água bruta e 838 ng/L na água tratada. Considerando que o limiar de detecção de 2-MIB é da ordem de 10 ng/L (FALCONER *et al.*, 1999), a água distribuída apresentava gosto e odor fortes. O descontentamento com a qualidade da água distribuída na cidade foi abordado pela mídia, que canalizou

a insatisfação da população (p. ex., MAGALHÃES, 2004). Durante o episódio, houve aumento no uso de fontes alternativas de água, embora não houvesse comprovação de sua qualidade sanitária através de monitoramento (FONTES DE ÁGUA, 2004).

A rejeição à água potável apresenta um efeito indireto sobre a saúde, pois os indivíduos podem reduzir a quantidade ingerida a um valor menor do que o necessário para a satisfação das suas necessidades fisiológicas. Para elaboração das guias de qualidade da água, a OMS considera um consumo médio de dois litros de água por dia, por adulto (WHO, 2004). Também, uma água que contenha odores e gosto ofensivos origina efeitos psicossomáticos, como dores de cabeça, estresse e distúrbios estomacais (JARDINE; GIBSON; HRUDEY, 1999). Estes efeitos afetam de maneira especial certos grupos de pessoas dentro do conjunto da população, não devendo ser minimizados pelas autoridades responsáveis pela saúde pública.

8.4 Padrões de potabilidade

Os padrões nacionais e internacionais de potabilidade da água refletem o fato de gosto e odor, assim como cor e aparência, serem associados à aceitabilidade da água, não a possíveis efeitos tóxicos à saúde dos consumidores.

8.4.1 Brasil

A qualidade da água potável no Brasil é regulada pela Portaria MS nº 518/2004 (BRASIL, 2004). Esta portaria estabelece padrões microbiológicos, de turbidez, de potabilidade para substâncias químicas que apresentam risco à saúde, de radioatividade e de aceitação para consumo humano. Gosto e odor estão enquadrados na categoria de padrões de aceitação, sendo seus valores máximos permitidos (VMP) representados pela expressão "não objetável", de acordo com o "critério de referência". Todavia, este critério de referência não é estabelecido pela portaria. A expressão não objetável pode ter diferentes interpretações, uma vez que os limiares de detecção de gosto e odor variam entre as pessoas (APHA; AWWA; WEF, 2005).

8.4.2 Padrões internacionais

A OMS não apresenta recomendações quantitativas para constituintes que causem gosto e odor na água sem que haja comprovação de efeitos diretos adversos sobre a saúde. Nos Estados Unidos, indicadores que apresentam efeitos classificados como estéticos (gosto e odor, cor e formação de espumas), cosméticos (descoloração de pele e dentes) e técnicos (corrosão, deposição e incrustação) são recomendados como padrões secundários de qualidade da água (USEPA, 1992). Isto significa que os contaminantes relacionados a estes efeitos têm seus padrões atendidos de maneira voluntária.

Uma variável frequentemente usada nas legislações é o Número Limiar de Odor, representado pela sigla NLO (a nomenclatura original do inglês é TON - *Threshold Odor Number*). O valor de NLO é calculado de acordo com a Equação 8.1.

$$\text{NLO} = \frac{A+B}{A} \quad \text{Equação 8.1}$$

Sendo: A: volume de amostra (mL) B: volume de água livre de odores (ml)

O NLO expressa a maior taxa de diluição na qual o odor é inicialmente perceptível. O teste se baseia na diluição da amostra com água sem nenhum odor. O menor NLO que pode ocorrer é 1, para o caso de uma amostra sem diluição. Neste caso, o resultado é reportado como nenhum odor observado. De acordo com Hoehn e Mallevalle (1995), um NLO igual ou menor que 3 é muito difícil de ser alcançado em locais com problemas crônicos de gosto e odor na água potável. Todavia, este é o valor recomendado por Suffet *et al.* (1995) para garantir aceitabilidade pública da água distribuída. Um valor de NLO menor ou igual a 3 é o padrão secundário recomendado pela agência americana de proteção ambiental assim como Nova Zelândia (NEW ZELAND, 2005). A Comunidade Européia sugere valores máximos de 2 e 3, para temperaturas de 12°C e 25°C, respectivamente (SUFFET *et al.*, 1995). A legislação japonesa não fixa valores para o NLO, mas estabelece concentrações máximas de 10 ng/L de 2-MIB e geosmina na água potável.

8.5 Controle na fonte através da proteção de mananciais

Problemas de gosto e odor podem ter origem no manancial de abastecimento de água. Fontes comuns são os compostos metabólitos emitidos por microrganismos como cianobactérias, gases formados pela decomposição anaeróbia de matéria orgânica e contaminantes industriais descartados na bacia hidrográfica. Para a definição da linha de atuação de um programa de prevenção e atenuação da intensidade de ocorrência de episódios de gosto e odor, é importante que se conheça as principais fontes na bacia que possam contribuir para o problema.

8.5.1 Requisitos para programas de controle

Izaguirre e Devall (1995) sugerem quatro componentes para o controle na fonte de problemas de gosto e odor.

- Definição do problema: nesta etapa investiga-se se o problema tem origem na fonte de abastecimento, na estação de tratamento ou no sistema de distribuição. Também, se o gosto e odor são de origem biológica ou podem estar relacionados a despejos industriais. Procura-se identificar o composto envolvido.

- Inspeção sanitária: a inspeção sanitária na área de drenagem do manancial de abastecimento de água tem a finalidade de identificar fontes de emissão de contaminantes que possam contribuir, direta ou indiretamente, para a ocorrência de episódios de gosto e odor.
- Estratégias de controle: este componente do programa envolve a definição de medidas a serem tomadas para o controle das causas de gosto e odor.
- Monitoramento: um programa de monitoramento regular é essencial para acompanhamento da qualidade da água, para avaliação das medidas de controle e para alertar com antecedência sobre o surgimento de condições propícias para o desenvolvimento de episódios de gosto e odor.

8.5.2 Estratégias de controle de nutrientes

Em geral, programas de controle de fontes de poluição também terão efeitos positivos em relação a gosto e odor. Em uma bacia hidrográfica, os principais nutrientes, nitrogênio e fósforo, estão presentes em fontes pontuais e difusas. Muitas cianobactérias possuem a capacidade de fixar nitrogênio; desta forma, podem crescer em ambientes aquáticos com deficiência deste nutriente. Fósforo tem propensão a se adsorver a sedimentos e se depositar com eles no fundo de reservatórios. Sob condições anaeróbicas que se desenvolvem no hipolimnion, este fósforo é solubilizado e poderá chegar à superfície do lago ou reservatório quando ocorrer a desestratificação da coluna de água.

Técnicas de manejo para controle de ambientes eutrofizados são apresentados em detalhe, em capítulo específico da publicação do Prosab 4 (GOMES; AZEVEDO, 2006).

8.6 Remoção de gosto e odor em processos de tratamento de água

Os processos de tratamento usados para remoção de gosto e odor se classificam em duas categorias: (1) os que destroem ou modificam os compostos responsáveis pelo problema, e (2) os que removem os compostos da água (HOEHN; MALLEVILLE, 1995). Processos de oxidação enquadram-se no primeiro grupo, enquanto aeração e adsorção em carvão ativado pertencem ao segundo. Processos biológicos incluem mecanismos que envolvem transformação e remoção, desta forma classificam-se em ambas as categorias.

A escolha dos processos mais adequados, assim como os pontos de adição de produtos químicos, é otimizada por meio de ensaios em planta piloto e jarrestes, uma vez que as características da água de abastecimento tem grande influência na efetividade dos processos de tratamento (Di BERNARDO; DANTAS, 2005).

A Tabela 8.1 apresenta processos de tratamento que são considerados geralmente eficientes na remoção de compostos que causam problemas estéticos, entre os quais, gosto e odor.

8.6.1 Coagulação, floculação, decantação, flotação

Os processos de tratamento constituídos por coagulação, floculação, decantação, filtração e pós-cloração são pouco eficientes na remoção de muitos compostos que causam gosto e odor na água (HOEHN; MALLEAVIALLE, 1995; DUGUET *et al.*, 1995; WESTERHOFF *et al.*, 2005; MOORE; WATSON, 2007).

Em relação à flotação por ar dissolvido (FAD), Hargesheimer e Watson (1996) observaram que a eficiência de remoção de carbono orgânico total (COT) deste processo foi equivalente a da sedimentação gravitacional convencional durante períodos regulares de qualidade de água. Contudo, durante episódios de floração de fitoplâncton, a FAD atingiu remoções significativamente maiores que a sedimentação convencional. Nestes períodos, a maior parte do COT esteve associada à fração particulada, a qual teve maior remoção por flotação que sedimentação convencional.

8.6.2 Filtração granular

A filtração em meio granular objetiva remover material particulado da água, tais como precipitados de alumínio ou ferro usados na coagulação, partículas de argila, silte e microrganismos (CLEASBY; LOGSDON, 1999). Desta forma, compostos dissolvidos odoríferos têm remoção apenas residual na filtração granular. No caso particular de filtros lentos de areia, desenvolve-se, junto à superfície, uma camada biológica que pode contribuir para a oxidação de compostos odoríferos. Rittmann, Gantzer e Montiel (1995) observaram que os NLOs da água do rio Seine, em Paris, eram reduzidos de 8 a 10 para 2 a 4 após passar, em sequência, por filtros rápido e lento de areia.

8.6.3 Oxidação química e biológica

Os processos de oxidação química e biológica objetivam a conversão de compostos indesejáveis presentes na água, em outros de características mais aceitáveis.

8.6.3.1 Oxidação química

Os agentes oxidantes usados no tratamento de água incluem, dentre outros, cloro e cloroaminas, dióxido de cloro, permanganato de potássio e ozônio. Nos últimos anos, a potencial utilização de Processos Oxidativos Avançados (POA) no tratamento de água tem sido objeto de pesquisa.

1) Cloro e cloroaminas: cloro e cloroaminas possuem a capacidade de remover certos compostos que causam gosto e odor, mas, ao mesmo tempo, são capazes de produzir

Tabela 8.1 > Efetividade de processos de tratamento para remoção de compostos solúveis que afetam a aceitabilidade da água para consumo humano

CONTAMINANTE	PROCESSOS DE MEMBRANA						TROCA IÔNICA		ADSORÇÃO				
	Aeração e decantação	Coagulação, sedimentação ou flotação, filtração	Filtro de terra diatomácea	Abrandamento com cal	Oxidação química e desinfecção	Nanofiltração	Osmose reversa	Eletrodialise	Anion	Cátion	Carvão ativado granular	Carvão ativado em pó	Alumina ativada
Dureza				X		X			X				
Ferro	XO	XO	XO	X		X			X				
Manganês	XO	XO	XO	X					X				
Sólidos dissolvidos totais							X	X					
Cloretos							X	X					
Sulfato						X	X	X					
Zinco				X			X	X		X			
Cor		X			X	X	X	X		X	X		
Gosto e odor					X					X	X		

XO – PROCESSO APROPRIADO QUANDO USADO EM CONJUNTO COM OXIDAÇÃO

FONTE: LOGSDON; HESS; HORSLEY (1999).

compostos por reações com a matéria orgânica de águas de abastecimento. Estudos realizados por Bartels, Brady e Suffet (1989) *apud* MWH (2005) demonstraram que o cloro é eficiente na remoção de odores característicos de ambientes anaeróbios (séptico, vegetação em decomposição, pantanoso e similares a peixes). Porém, é ineficiente na remoção de compostos causadores de odores de terra e mofo, característicos das substâncias 2-MIB e geosmina. O cloro pode também formar subprodutos como aldeídos, clorofenóis e trihalometanos. Muitos destes subprodutos são odorantes, como o iodofórmio e o bromofórmio, ambos com odores característicos medicinais.

2) Dióxido de cloro: dióxido de cloro é um gás volátil que escapa da água quando esta é agitada. No ar, ClO_2 é prontamente detectado. Na água potável, concentrações abaixo de 0,2 ppm não são percebidas. Hoehn *et al.* (1990) descobriram que o dióxido de cloro pode formar, em ambientes fechados, compostos com cheiro de querosene e de urina de gato. Este problema pode ocorrer, por exemplo, quando o dióxido de cloro, ao ser liberado da água pela abertura de uma torneira, encontra compostos orgânicos voláteis no ar ambiente, como os emitidos por carpetes e solventes de limpeza.

Em geral, o dióxido de cloro é considerado pouco eficiente na remoção de álcoois e aldeídos causadores de gosto e odor no tratamento de água. O uso de dióxido de cloro tem aumentado devido às restrições relativas à formação de trihalometanos na desinfecção com cloro. Todavia, formam-se, como subprodutos, os íons clorito (ClO_2^-) e clorato (ClO_3^-). Na rede de distribuição de água, o íon clorito reage com cloro residual livre para formar novamente dióxido de cloro (HOEHN *et al.*, 1990; SARAI, 2006).

3) Permanganato de potássio: as principais aplicações de permanganato de potássio no tratamento de água são: (1) oxidação de ferro e manganês, (2) oxidação de compostos que causam gosto e odor, (3) controle do crescimento de microalgas e biofilmes nas estruturas de captação de água, e (4) controle da formação de trihalometanos e outros subprodutos da desinfecção (MWH, 2005). Em relação à oxidação de 2-MIB e geosmina, o permanganato de potássio é pouco eficiente, porém é capaz de remover compostos que conferem odores de peixe e grama à água, tais como sulfetos de metila. O grande uso de permanganato no tratamento de água é na oxidação de manganês solúvel, característico de ambientes redutores como hipolímnio de reservatórios e águas subterrâneas.

4) Ozônio: as principais aplicações de ozônio no tratamento de água são: (1) desinfecção, (2) oxidação de ferro e manganês, (3) oxidação de sulfetos, (4) oxidação de compostos causadores de gosto e odor, (5) oxidação de microcontaminantes orgânicos, (6) remoção de cor, (7) controle de precursores de subprodutos da desinfecção, e (8) redução da demanda de cloro através da oxidação (MWH, 2005).

A oxidação com ozônio forma subprodutos como aldeídos, cetonas e ácidos carboxílicos. Em especial, aldeídos conferem gosto e odor à água potável, com características descritas como frutoso (GRAMITH, 1995).

5) Processos oxidativos avançados: os radicais hidroxila formados nas reações de processos oxidativos avançados (POA) permitem, em muitos casos, a completa degradação de compostos causadores de gosto e odor, orgânicos voláteis e pesticidas. Freitas, Sitori e Peralta-Zamora (2008) realizaram experimentos de degradação de 2-MIB e geosmina utilizando processos oxidativos avançados, obtendo remoções de até 80%.

8.6.3.2 Oxidação biológica

A utilização de microrganismos para oxidação de matéria orgânica biodegradável em processos de tratamento de água geralmente ocorre em reatores de biomassa aderida, em leito fixo ou fluidizado. Exemplos incluem os filtros lentos de areia, carvão ativado granular e reatores de manta de lodo.

A oxidação da matéria orgânica biodegradável e dos compostos inorgânicos produz uma água que é biologicamente estável. Esta condição é muito favorável, pois elimina os substratos que propiciam o crescimento de biofilmes nas redes de distribuição de água. Estes biofilmes estão associados ao surgimento de problemas de qualidade da água que podem chegar à torneira dos consumidores, como aumento de turbidez, corrosão, gosto, odor e presença de coliformes.

8.6.4 Adsorção em carvão ativado

Adsorção em carvão ativado em pó (CAP) ou granular (CAG) é consistentemente citada como um dos processos indicados para a remoção de compostos causadores de gosto e odor na água (HOEHN; MALLEVIALLE, 1995; SNOEYINK; SUMMERS, 1999; WHO, 2004; MWH, 2005). Adsorção envolve a acumulação de uma substância que se encontra dissolvida na água na interface com o sólido.

MWH (2005) cita as vantagens e desvantagens da adição de carvão ativado em pó em quatro pontos do sistema de tratamento de água: (1) junto à tomada de água, (2) no tanque de mistura rápida, (3) na entrada do filtro, e (4) em reator de contato entre a suspensão de carvão em pó e água bruta, precedendo a mistura rápida. Destes, o menos indicado é a entrada do filtro, pois há a possibilidade de passagem do carvão pelo meio granular, comprometendo a qualidade do efluente. Baseados em estudos realizados, Graham *et al.* (2000) *apud* MWH (2005) recomendam que a aplicação de CAP seja feita antes da coagulação.

A performance da filtração em carvão ativado granular é influenciada pela distribuição do tamanho de partículas, pela lavagem em contra-corrente e pela carga hidráulica. O

tamanho de partículas influencia a taxa de adsorção e a perda de carga no filtro. A lavagem de filtros de carvão diminui sua eficiência e desintegra a zona de transferência de massa do filtro (ZTM é a extensão do leito granular necessária para a transferência do contaminante do líquido para o carvão). A carga hidráulica afeta a perda de carga no filtro. O CAG deve ser usado após a filtração granular convencional, devendo receber somente águas de baixa turbidez.

8.6.5 Aeração e dessorção gasosa

Aeração e dessorção gasosa são processos físicos aplicados com as finalidades de absorção ou remoção de gases para/ou da água. Estes processos têm várias aplicações no tratamento de água, tais como a absorção de O_3 e Cl_2 e a dessorção de CO_2 e H_2S .

Os processos de aeração e dessorção baseiam-se na repartição de equilíbrio do contaminante entre as fases gasosa e aquosa (Equação 8.2). A repartição de equilíbrio de um gás ou contaminante orgânico volátil entre o ar e a água é descrito pela Lei de Henry (Equação 8.3).

$$A_{aq} \leftrightarrow A_{gas} \quad \text{Equação 8.2}$$

$$K_{eq} = \frac{\{A\}_{gas}}{\{A\}_{aq}} \quad \text{Equação 8.3}$$

Sendo:

k_{eq} : constante de Henry $\{A\}_{ar}$: atividade do composto A na fase gasosa (ar)

$\{A\}_{aq}$: atividade do componente A na fase aquosa

A atividade de um gás no ar pode ser aproximada pela pressão parcial do gás. Na água, a concentração ativa é dada pelo produto entre o coeficiente de atividade e a concentração molar do composto. Em soluções diluídas, o coeficiente de atividade é aproximado para 1.

$$K_{eq} = \frac{P_A}{\gamma_A \times [A]} \quad \text{Equação 8.4}$$

Sendo:

P_A : pressão parcial do gás [atm]

[atm]: coeficiente de atividade de A [-]

[A]: concentração molar de A na fase aquosa [mol/L]

A constante de equilíbrio k_{eq} é denominada constante de Henry. Na forma da Equação 8.4, as unidades da constante de Henry são atm/M, ou atm×L/mol. Valores da constante de Henry para compostos orgânicos voláteis e gases são encontrados, por exemplo, em Hand, Hokanson e Crittenden (1999) e Nazaroff e Alvarez-Cohen (2001).

Aeração é um processo simples que pode ser usado para remoção de compostos como sulfeto de hidrogênio. O sistema de aeração pode ser instalado antes da coagulação química, com as finalidades de remoção de H_2S e compostos orgânicos voláteis e, ao mesmo tempo, saturar a água com oxigênio.

8.6.6 Filtração em membranas

A tecnologia de separação por membranas e suas aplicações no tratamento de água é apresentada por Mierzwa (2006). Dependendo da capacidade e da forma de separação dos contaminantes, e do tipo e intensidade da força motriz utilizada, os processos são classificados em microfiltração, ultrafiltração, nanofiltração, osmose reversa e eletrodialise. Nos quatro primeiros, a pressão hidráulica força a passagem do líquido pelas membranas, ficando retidas partículas com tamanhos que excedam o diâmetro dos poros. Na eletrodialise, a força motriz de separação é a corrente elétrica.

A aplicação de sistemas de membranas ao tratamento de água teve início no começo da década de 1960, com o uso de osmose reversa para dessalinização de água do mar. Nas décadas seguintes, iniciaram-se aplicações da nanofiltração para remoção de dureza de águas subterrâneas no Estado da Flórida, EUA, e remoção de cor de águas de abastecimento originadas de regiões de turfas, na Noruega.

Os processos de membrana que utilizam pressão hidráulica podem ser classificados em função do tamanho de seus poros e tipos de compostos removidos (Tabela 8.2).

Tabela 8.2 > Tipos de filtração por membranas usadas no tratamento de água ⁽¹⁾

TIPO DE FILTRAÇÃO	TAMANHO DE POROS (M)	EXEMPLOS DE COMPOSTOS RETIDOS
Microfiltração	0,1–5	Partículas, sedimentos, bactérias, protozoários, algas
Ultrafiltração	0,001–0,1	Pequenos colóides, vírus
Nanofiltração	< 0,001	Matéria orgânica dissolvida, íons divalentes (Ca^{+2} , Mg^{+2})
Osmose reversa	< 0,001	Íons monovalentes (Na^+ , Cl^-)

(1) MEMBRANAS QUE UTILIZAM PRESSÃO HIDRÁULICA COMO FORÇA MOTRIZ.
 FONTE: MIERZWA (2006); MWH (2005).

8.6.7 Recomendações

Em relação à remoção de compostos orgânicos responsáveis pela presença de gosto e odor na água potável, os processos de aeração, adsorção em carvão ativado (pó ou granular) e oxidação com ozônio são geralmente efetivos (WHO, 2004).

Hoehn e Mallevalle (1995) avaliam que, para os casos mais problemáticos de gosto e odor, as melhores técnicas para remoção são a oxidação com ozônio e a adsorção em colunas de carvão ativado granular. Estas técnicas podem ser precedidas pelo armazenamento da água em aquíferos. Todavia, estes processos estão fora da rotina da maioria de estações de tratamento de água. Para estes casos, os autores apresentam algumas generalizações para servirem de guias para a solução de problemas de gosto e odor. Algumas destas recomendações são:

- propiciar o maior tempo de contato possível do oxidante (p. ex.: cloro, dióxido de cloro, permanganato) e de carvão ativado em pó com a água;
- a matéria orgânica natural, mesmo que não contribua diretamente para gosto e odor, interfere com o tratamento, pelo aumento na demanda de cloro, pela redução da capacidade do carvão em remover compostos odoríferos e pela possível formação de odores que não estavam originalmente presentes na água;
- os oxidantes não devem ser adicionados à água ao mesmo tempo em que o carvão ativado em pó, pois haverá oxidação da superfície do CAP, reduzindo sua capacidade adsorptiva. Por sua vez, o oxidante terá sua concentração reduzida ou eliminada devido à reação com o carvão;
- carvão ativado em pó deve ser adicionado o mais cedo possível ao tratamento, mesmo havendo redução em sua capacidade adsorptiva pela matéria orgânica original presente na água;
- decantadores de manta de lodo permitem o acúmulo de carvão ativado em pó a concentrações que são várias vezes aquela adicionada a água, possibilitando um tempo de contato muito maior que aquele proporcionado por decantadores convencionais.

8.7 Procedimentos em situações de crise

Em algumas ocasiões a fonte de abastecimento poderá experimentar alterações intensas na qualidade da água. A intensidade e a frequência destes episódios devem ser cuidadosamente estudadas, reportadas e armazenadas pela concessionária dos serviços de saneamento, pois ajudarão nas decisões futuras quando estes eventos se repetirem.

A variação na qualidade da água do manancial poderá se estender ou não à água potável, dependendo da capacidade dos processos de tratamento existentes em remover os contaminantes ao nível considerado seguro para consumo. No caso de episódios de gosto e odor causados por compostos como 2-MIB e geosmina, o mais usual é que a água seja rejeitada mais por razões estéticas do que pela presença de compostos que

tragam risco imediato à saúde. Desta forma, é muito importante que os serviços de saneamento estabeleçam planos de emergência para os períodos críticos de qualidade da água do manancial. Estes planos devem conter protocolos para avaliação e diagnóstico da qualidade da água para subsidiarem tomadas de decisão com o objetivo de controlar o problema. Estas medidas devem se inserir no contexto do Plano de Segurança da Água do sistema de abastecimento.

A variação de qualidade da água do manancial poderá ser devida a compostos originados do metabolismo dos microrganismos ou por compostos químicos específicos descartados de maneira irregular por indústrias. Também é possível que haja acidentes que causem derramamentos de substâncias indesejáveis na água. Estes acidentes podem ocorrer em plantas industriais, em estações de tratamento de águas residuárias ou em vias de transporte rodoviário, ferroviário e hidroviário. Boleda *et al.* (2007) relatam episódios de contaminação de fontes de água superficial e subterrânea da cidade de Barcelona, na Espanha, por despejos de creosoto, 2-EDD, diacetil e dicitlopentadienos. Estudos cromatográficos permitiram identificar a origem dos despejos como sendo de indústrias de preservação de madeira, de resinas químicas, de papel e descarte de gasolina no solo, respectivamente.

A determinação da causa do evento de gosto e odor é importante, pois muitas substâncias, além de conferirem estas características à água, também são tóxicas. No caso de substâncias tóxicas estarem presentes em concentrações que colocam em risco à saúde da população, deverá ser tomada uma decisão de interromper o suprimento de água potável de modo temporário até que o corpo d'água volte a apresentar qualidade segura. Para o caso de compostos que causem rejeição à água, mas que não sejam tóxicos aos níveis presentes no manancial, as concessionárias deverão encontrar alternativas para minimizar os transtornos trazidos pela situação, sem que haja a descontinuidade do serviço de abastecimento de água potável.

8.7.1 Gosto e odor com origem na qualidade da água do manancial

Neste caso, podem ser usadas alternativas para evitar a captação de água que se encontra contaminada e/ou aplicar técnicas de tratamento de água que possam remover os compostos causadores de gosto e odor.

8.7.1.1 Alternativas baseadas na captação de água

Estas alternativas incluem: (1) manejo da água em lagos e reservatórios, (2) diluição da água contendo compostos odoríferos com águas sem a presença destes compostos, e (3) derivação de água de outra fonte.

O manejo da água no reservatório pode se dar de diversas maneiras. Uma é a tomada seletiva de água em níveis onde ela apresenta melhor qualidade. Outro enfoque

objetiva desfazer a desestratificação das camadas de água de modo a proporcionar a mistura de águas de melhor qualidade com outras mais críticas, onde poderá estar a tomada de água, dentro do mesmo manancial. A técnica de aeração do hipolimnio busca oxigenar a camada mais funda do reservatório, eliminando odores devidos à presença de sulfeto de hidrogênio, amônia, ferro e manganês. Libânio *et al.* (2005) relatam o caso em que a aplicação da técnica de injeção de ar junto a tomada de água de um curso d'água eutrofizado permitiu a redução em mais de 70% da dosagem de carvão ativado em pó requerida para remover gosto e odor da água potável.

A diluição de águas, na qual uma fonte contendo compostos odoríferos é misturada com outra, sem a presença destes compostos, resulta em uma água diluída que poderá ter níveis aceitáveis de substâncias que causam gosto e odor. A terceira opção igualmente pressupõe a existência de manancial alternativo, possibilitando que a fonte afetada por um episódio agudo de gosto e odor seja temporariamente posta fora de uso.

8.7.1.2 Alternativas baseadas em processos de tratamento da água

A decisão sobre qual método é mais apropriado para debelar um episódio de gosto e odor envolve ensaios de laboratório e testes em plantas piloto (MATIA, 1995). Eles são muito úteis porque podem simular episódios de gosto e odor fazendo uso da mesma água que será tratada na estação de tratamento em escala real.

Em uma publicação destinada a operadores de estações de tratamento de água, Sarai (2006) recomenda os métodos de aeração, oxidação e adsorção. Os oxidantes citados são permanganato de potássio, cloro, dióxido de cloro e ozônio. Este autor apresenta uma tabela onde, a partir do problema detectado, sugere possíveis causas e soluções. A tabela representa a experiência acumulada na operação do sistema de abastecimento de água da região do autor. Cada concessionária poderá preparar sua própria tabela baseada no histórico dos eventos de gosto e odor da região onde atua.

Um enfoque usando múltiplas barreiras foi implantado na região de Phoenix, Arizona (EUA), visando reduzir problemas crônicos de gosto e odor na área (BAKER; WESTERHOFF; SOMMERFELD, 2006). Dezoito medidas de controle foram avaliadas com relação à viabilidade técnica, limitações econômicas, legais e institucionais e potencial global. Estas alternativas incluíram: (1) controle de nutrientes na bacia hidrográfica, (2) manejo da água nos reservatórios, (3) manejo da água nos canais adutores de água, e (4) manejo na estação de tratamento de água.

Em todos os casos, é importante que se busque a experiência adquirida por outras concessionárias que tenham enfrentado problemas severos de gosto e odor na água potável, assim como auxílio junto a agências governamentais de suporte técnico e universidades. Na região de Ontário, Canadá, uma sequência de episódios graves de

gosto e odor na água potável trouxe preocupações generalizadas por parte da população sobre a qualidade da água que estava sendo distribuída. A partir destes eventos, organizou-se um consórcio entre as municipalidades afetadas, agências governamentais e universidades locais com a finalidade de facilitar a troca de experiências, suportar pesquisas e melhorar a comunicação com os consumidores. A experiência deste consórcio tem sido descrita como muito positiva (MOORE; WATSON, 2007).

8.7.2 Gosto e odor com origem no sistema de distribuição de água potável

Gosto e odor podem ter origem no sistema de abastecimento de água potável. Vários fatores podem contribuir para isto, como corrosão, desenvolvimento de biofilmes e difusão de contaminantes pelas paredes das canalizações. Burlingame e Anselme (1995) apresentam tabelas onde são descritas causas de episódios de gosto e odor nos sistemas de distribuição e sugerem possíveis soluções.

Uma ferramenta prática para uso na solução de problemas de gosto e odor na água potável foi desenvolvida por McGuire, Hund e Burlingame (2005). A ferramenta baseia-se em uma árvore de decisão que, através de um protocolo, guia o profissional no sentido de descrever o gosto e o odor, determinar sua origem, proceder a investigação e identificar possíveis soluções.

8.8 Contribuição do Prosab em estudos de remoção de gosto e odor no tratamento de água

O Instituto de Pesquisas Hidráulicas (IPH), da Universidade Federal de Rio Grande do Sul (UFRGS), realizou experimentos nos quais foram testados seis operações e processos unitários para a remoção de gosto e odor de águas de abastecimento. As operações e processos estudados foram aeração e dessorção por ar, separação por membrana de nanofiltração, adsorção em carvão ativado e oxidação química e biológica. Os estudos se concentraram nos contaminantes 2-metilisoborneol e geosmina, comuns em eventos de floração que ocorrem sazonalmente nos mananciais de água da cidade de Porto Alegre (BENDATI *et al.*, 2005; STEFENS; ZAT; BENETTI, 2008). A metodologia de análise de 2-MIB e geosmina foi a de Microextração em Fase Sólida (SPME) com identificação e quantificação em Cromatógrafo à Gás com Espectrômetro de Massa (CGEM). As condições de implementação da metodologia encontram-se descritas na seção de anexo desta publicação.

Protótipos dos sistemas de aeração, dessorção gasosa e separação por membrana de nanofiltração foram construídos na ETA Lomba do Sabão, de propriedade do Departamento Municipal de Água e Esgotos de Porto Alegre. Os experimentos com oxidação e adsorção



FONTE: ZAT (2008).

Figura 8.3 Protótipo de aerador tipo cascata

por carvão foram realizados no Laboratório de Saneamento Ambiental do IPH.

8.8.1 Aeração

Foi utilizado um sistema de aeração do tipo cascata constituído por quatro plataformas circulares de acrílico com diâmetros entre 0,20 e 1,20 m. As plataformas eram separadas pela altura de 0,25 m (Figura 8.3). Neste sistema, cria-se uma turbulência com aumento significativo da interface ar-água. Através desta interface, gases e compostos voláteis dissolvidos na água se transferem para o ar. Também é possível a oxidação de compostos na forma reduzida que se encontram dissolvidos na água.

A água afluenta ao aerador era tomada junto à captação da ETA, sendo conduzida por recalque até um reservatório de 2.500 L. No seu caminho, a água passava por um filtro de areia do tipo piscina com área de 0,19 m² e um filtro tipo Y para retenção de partículas maiores que 100 µm. A água do reservatório era contaminada individualmente com cerca de 1.200 ng/L de 2-MIB e geosmina. Por bombeamento, a água seguia ao aerador em cascata, sendo o efluente coletado em reservatório. O aerador em cascata foi operado com taxas de aplicação superficiais de 5,1, 7,7 e 10,2 m³/m²×d, à temperatura ambiente.

Nas Tabelas 8.3 e 8.4, são apresentadas as concentrações de 2-MIB e geosmina medidas no afluente e efluente ao sistema de cascata em dez experimentos realizados ao longo de 35 dias. As remoções médias de 2-MIB e geosmina variaram entre 25% e 28% e 29% e 34%, respectivamente.

8.8.2 Dessorção por ar

O protótipo é constituído por uma torre construída em acrílico, com diâmetro e altura de 0,20 e 2 m, respectivamente. A torre foi preenchida com anéis de plástico *Pall Rings* com diâmetro de 16 mm (5/8"). O sistema operava em regime de contra-corrente, com a água contaminada com 2-MIB e geosmina entrando na parte superior da torre e o ar ingressando em sua parte inferior. A água afluenta tinha a mesma origem do sistema

de cascata. As vazões de ar e água eram medidas em rotômetros, sendo o ar introduzido por meio de um compressor operando a pressão de 2 bar. A Figura 8.4 ilustra o protótipo da torre de dessorção gasosa.



FORNTE: ZAT (2008).

Figura 8.4 Protótipo da torre de dessorção por ar

Tabela 8.3 > Concentrações de 2-MIB no afluente e efluente do sistema de aeração em cascata

CONCENTRAÇÃO (ng/L)	TAXA DE APLICAÇÃO SUPERFICIAL ($m^3/m^2 \times d$)					
	5,1		7,7		10,2	
	Afluente	Efluente	Afluente	Efluente	Afluente	Efluente
Média	1173	879	1160	846	1166	836
DP	28	43	57	75	37	71
Mínimo	1102	808	1125	734	1119	708
Máximo	1215	981	1297	1030	1234	984
n	10	10	10	10	10	10

DP = DESVIO PADRÃO. N = NÚMERO DE REPETIÇÕES DOS EXPERIMENTOS.
FORNTE: ADAPTADO DE ZAT (2008).

Tabela 8.4 > Concentrações de geosmina no afluente e efluente do sistema de aeração em cascata

CONCENTRAÇÃO (ng/L)	TAXA DE APLICAÇÃO SUPERFICIAL ($m^3/m^2 \times d$)					
	5,1		7,7		10,2	
	Afluente	Efluente	Afluente	Efluente	Afluente	Efluente
Média	1091	778	1106	749	1092	716
DP	33	25	65	64	42	44
Mínimo	1056	752	1040	670	1064	624
Máximo	1167	829	1237	908	1208	807
n	10	10	9	9	10	10

FONTE: ADAPTADO DE ZAT (2008).

O protótipo de dessorção foi operado com razões volume de ar: água de 5,9; 7,9 e 11,9 m^3/m^3 . Nas Tabelas 8.5 e 8.6 são mostradas as concentrações de 2-MIB e geosmina medidas no afluente e efluente do sistema de dessorção em dez experimentos realizados ao longo de 25 dias. As remoções médias de 2-MIB e geosmina variaram entre 10% e 25% e 18% a 35%, respectivamente.

Tabela 8.5 > Concentrações de 2-MIB no afluente e efluente da torre de dessorção gasosa

CONCENTRAÇÃO (NG/L)	AFLUENTE	EFLUENTE		
		Razão ar : água		
		5,9	7,9	11,9
Média	1163	878	984	1044
DP	78	42	101	60
Mínimo	1008	839	863	922
Máximo	1297	983	1222	1107
n	10	10	10	10

FONTE: ADAPTADO DE ZAT (2008).

Tabela 8.6 > Concentrações de geosmina no afluente e efluente da torre de dessorção gasosa

CONCENTRAÇÃO (ng/L)	AFLUENTE	EFLUENTE		
		Razão ar : água		
		5,9	7,9	11,9
Média	1163	756	868	958
DP	78	40	91	71
Mínimo	1008	687	732	830
Máximo	1297	825	1072	1048
n	10	10	10	10

FONTE: ADAPTADO DE ZAT (2008).

Observa-se, dos resultados obtidos em um número limitado de experimentos, que os processos de aeração e dessorção apresentaram remoções relativamente baixas de 2-MIB e geosmina. Isto pode ser compreendido considerando-se que as constantes de Henry para estes compostos são, respectivamente, $5,76 \times 10^{-5} \text{ atm}\times\text{m}^3/\text{mol}$ e $6,66 \times 10^{-5} \text{ atm}\times\text{m}^3/\text{mol}$ (WESTERHOFF *et al.*, 2005). Em geral, considera-se que os processos de aeração e dessorção são mais efetivos para compostos com constantes de Henry maiores que $10^{-4} \text{ atm}\times\text{m}^3/\text{mol}$ (NAZAROFF; ALVAREZ-COHEN, 2001) ($10^{-3} \text{ atm}\times\text{m}^3/\text{mol}$, de acordo com LALEZARY *et al.*, 1984). Mesmo apresentando remoções baixas, durante os testes observou-se forte odor característico de 2-MIB e geosmina no ar. Isto sugere que estes compostos, se presentes na água potável, poderão ser sentidos também na abertura de aparelhos sanitários como chuveiros, vasos sanitários e torneiras.

8.8.3 Separação em membrana de nanofiltração

A opção pelo uso de um sistema com membrana de nanofiltração deveu-se à sua capacidade de remover matéria orgânica dissolvida (MIERZWA, 2006; MWH, 2005; SCHNEIDER; TSUTIYA, 2001). A membrana de nanofiltração utilizada era da marca Osmonics, tipo DK4040F, enrolada em espiral e com peso molecular de corte de aproximadamente 150-300 Daltons. A membrana é armazenada no interior de um vaso de pressão. Constitui ainda o protótipo, uma bomba centrífuga multiestágio,



FONTE: ZAT (2008).

Figura 8.5 Protótipo do sistema de membrana de nanofiltração

manômetros, válvula solenóide com controlador digital para limpeza do sistema, medidores de vazões do permeado e concentrado, painel elétrico e conexões, tubulações e válvulas. A Figura 8.5 ilustra o protótipo instalado.

O protótipo de membranas operou em batelada durante um período de 30 dias, ao longo dos quais foram tomadas 11 amostras do afluente e efluente. O sistema operou com vazão de 4,0 L/min, correspondendo a uma taxa de 28 L/h×m² e pressão de 8 a 9 psi. O afluente ao sistema era o mesmo dos protótipos de aeração e dessorção. Os resultados medidos são apresentados na Tabela 8.7. Observa-se que a nanofiltração obteve consistentes remoções de 2-MIB (97%) e geosmina (96%). Também os desvios padrões foram relativamente baixos.

Tabela 8.7 > Concentrações de 2-MIB e geosmina medidos nos experimentos de nanofiltração

CONCENTRAÇÃO (ng/L)	MIB		GEOSMINA	
	Afluente	Efluente	Afluente	Efluente
Média	1184	31	1146	49
DP	19	6	27	9
Máximo	1197	43	1168	59
Mínimo	1138	23	1087	32
n	11	11	11	11

FONTE: ADAPTADO DE ZAT (2008).

8.8.4 Adsorção em carvão ativado

Os ensaios de adsorção foram realizados com carvões de osso, madeira e coco, escolhidos de acordo com a experiência do grupo no trabalho desenvolvido no Prosab 4 (BRANDÃO; SILVA, 2006). Os carvões foram caracterizados em relação a granulometria, ao número de iodo, área superficial BET e distribuição de tamanho de poros (Tabela 8.8). Nestes ensaios, os carvões de madeira e osso apresentaram as características mais favoráveis.

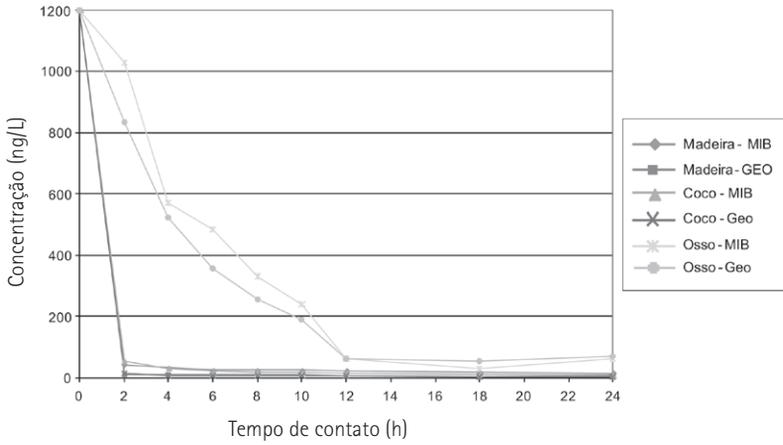
Tabela 8.8 > Caracterização dos carvões utilizados nos ensaios de adsorção

MATÉRIA-PRIMA	GRANULOMETRIA (# 325) ¹	NÚMERO DE IODO (mgI ₂ /g) ²	SUPERFÍCIE BET (m ² /g)	DISTRIBUIÇÃO DO VOLUME DE POROS (% prim.)		
				Microporos	Mesoporos	Macroporos
Madeira	98,3	902,6	718	86 (80)	12	2
Coco	98,1	947	1315	82 (77)	16	2
Osso	64	127,1	131	22 (19)	52	26

¹ PERCENTUAL QUE PASSA NA PENEIRA DE 325 MESH DE ACORDO COM PROCEDIMENTO DA MB3412 (ABNT, 1991A).

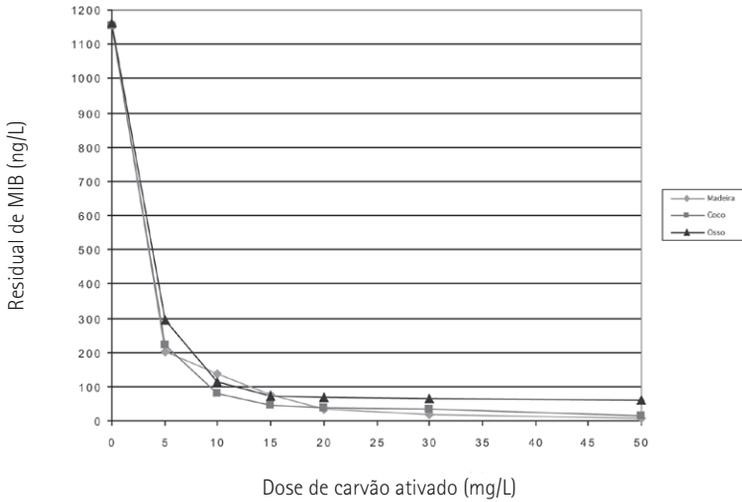
² ENSAIO REALIZADO DE ACORDO COM O PROCEDIMENTO DA MB3410 (ABNT, 1991B).

FONTE: JULIANO (2008).



FONTE: JULIANO (2008).

Figura 8.6 Tempo de equilíbrio dos carvões utilizados



FONTE: JULIANO (2008).

Figura 8.7 Concentrações residuais de 2-MIB após tempo de equilíbrio dos carvões

Seguindo-se a caracterização dos carvões, foram realizados ensaios com o objetivo de determinar os respectivos tempos de equilíbrio em relação à adsorção dos compostos 2-MIB e geosmina. Os resultados são mostrados na Figura 8.6. Observa-se que as condições de equilíbrio foram alcançadas no tempo de duas horas para os carvões de madeira e coco, e 12 horas para o de osso.

Os ensaios de adsorção foram realizados usando-se os tempos de equilíbrio medidos para cada carvão, concentrações de 2-MIB e geosmina de 1.200 ng/L e dosagens de carvão ativado de zero a 50 mg/L. As amostras foram preparadas em água destilada. A Tabela 8.9 mostra as concentrações remanescentes dos compostos nos tempos de equilíbrio dos respectivos carvões. As concentrações de 10 ng/L são alcançadas pelos carvões de madeira (2-MIB) e coco (geosmina), com doses de 50 mg/L. Dez ng/L são aproximadamente os limiares de detecção dos compostos. A Figura 8.7 ilustra o residual de 2-MIB em função da dose de carvão ativado.

Devem ser considerados dois fatores nestes resultados. O primeiro é que os testes foram realizados usando água destilada. Águas captadas em fontes de abastecimento possuem matéria orgânica dissolvida que competirão com 2-MIB e geosmina pelos sítios de adsorção, aumentando as dosagens requeridas de carvão ativado para alcançar as concentrações desejadas daqueles compostos. O segundo fator que deve ser destacado é que nem toda a remoção de 2-MIB e geosmina necessariamente tem que recair sobre o carvão ativado. Outros processos dentro da ETA podem contribuir para esta remoção, embora a níveis menores.

Tabela 8.9 > Concentrações residuais de equilíbrio de 2-MIB e geosmina após tempo de equilíbrio

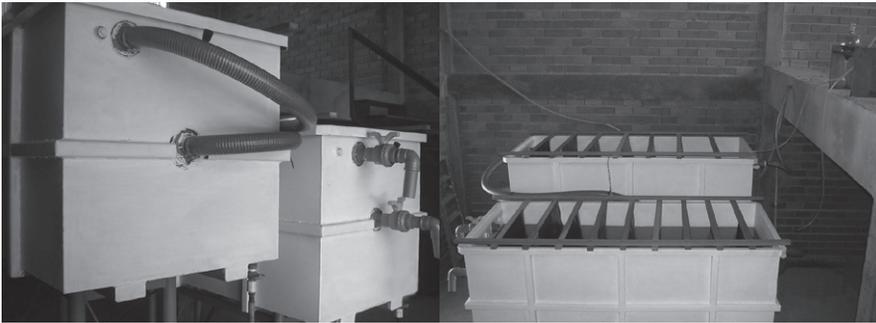
DOSE (mg/L)	MADEIRA		COCO		OSSO	
	2-MIB	Geosmina	2-MIB	Geosmina	2-MIB	Geosmina
0	1157	1105	1155	1089	1162	1084
5	203	156	220	85	295	287
10	137	101	79	51	114	101
15	78	64	47	24	72	70
20	35	56	39	18	68	66
30	18	48	36	18	65	63
50	10	32	15	10	62	67

FONTE: JULIANO (2008).

8.8.5 Oxidação química

Testes de oxidação química dos compostos 2-MIB e geosmina foram realizados com os oxidantes permanganato de potássio (KMnO_4), hipoclorito de sódio (NaOCl) e di-

cloroisocianurato de sódio (NaDCC). Os testes em reatores de fluxo contínuo foram realizados em dois reatores de chicanas, de 1.000 L cada, com vazão constante de 10 L/min. O afluente ao primeiro reator, água de torneira, era contaminada com 2-MIB e geosmina; ao entrar no segundo reator, a água contaminada recebia a adição do oxidante. Foram realizadas quatro repetições de ensaios para cada oxidante. Os testes tiveram duração de 7 horas cada, sendo coletadas amostras nos tempos 4 e 7 horas. A Figura 8.8 ilustra os reatores usados nos testes de oxidação, enquanto que a Tabela 8.10 mostra as condições de realização dos ensaios.



FONTE: STEFENS (2008).

Figura 8.8 Ilustração da estação piloto para os testes com oxidação química

Tabela 8.10 > Condições de realização dos testes de oxidação química no reator de fluxo contínuo

ENSAIO	OXIDANTE (mg/L)			CONTAMINANTE (ng/L)	
	Permanganato de potássio	Hipoclorito de sódio	Dicloroisocianurato de sódio	2-MIB	Geosmina
1	1	-	-	24	24
2	1	-	-	80	80
3	1	-	-	80	80
4	1	-	-	120	120
5	-	1	-	24	24
6	-	1	-	80	80
7	-	1	-	80	80
8	-	1	-	120	120
9	-	-	1	24	24
10	-	-	1	80	80
11	-	-	1	80	80
12	-	-	1	120	120

FONTE: STEFENS (2008).

Nas Tabelas 8.11 e 8.12 são mostradas as concentrações de 2-MIB e geosmina nos efluentes do reator de fluxo contínuo, assim como as remoções percentuais. Constatase que a oxidação destes compostos pelos oxidantes permanganato de potássio, hipoclorito de sódio e dicloroisocianurato de sódio foi reduzida, variando de 2% a 35% para 2-MIB e 6% a 52% para geosmina. Chama a atenção a grande variabilidade nos resultados obtidos. Geosmina e 2-MIB são álcoois terciários, os quais se caracterizam por serem resistentes a oxidação. Dos ensaios realizados, conclui-se que há necessidade de compostos com maior potencial de oxidação que os usados nestes experimentos para que o processo tenha maior eficiência.

Tabela 8.11 > Remoções e concentrações de 2-MIB no efluente de reator de fluxo contínuo

EXPERIMENTO	CONCENTRAÇÃO (ng/L)		REMOÇÃO (%)		
	Afluente	Efluente		4 h	7 h
		4 h	7 h		
1	24	21	16	15	35
2	80	77	68	4	15
3	80	79	73	2	9
4	120	118	112	2	7
5	24	22	18	10	25
6	80	76	71	5	12
7	80	76	70	5	13
8	120	116	112	4	7
9	24	22	18	8	25
10	80	74	69	8	14
11	80	73	69	9	14
12	120	116	110	4	9

FONTE: ADAPTADO DE STEFENS (2008).

Tabela 8.12 > Remoções e concentrações de geosmina no efluente de reator de fluxo contínuo

EXPERIMENTO	CONCENTRAÇÃO (ng/L)			REMOÇÃO (%)	
	Afluente	Efluente		4 h	7 h
		4 h	7 h		
1	24	16	12	33	52
2	80	72	62	10	23
3	80	74	68	8	15
4	120	113	107	6	11
5	24	18	15	27	40
6	80	75	67	7	16
7	80	74	67	8	16
8	120	111	106	8	12
9	24	17	13	29	46
10	80	72	66	11	18
11	80	68	65	16	19
12	120	111	105	8	13

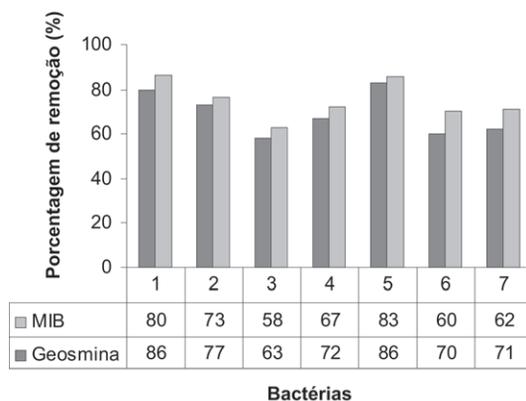
FONTE: ADAPTADO DE STEFENS (2008).

Além dos ensaios de fluxo contínuo, foram também realizados testes em reatores estáticos (jartestes). Os resultados confirmaram a reduzida oxidação de 2-MIB e geosmina com os oxidantes testados.

8.8.6 Oxidação biológica

Nesta etapa da pesquisa, foram isoladas culturas de bactérias capazes de utilizar 2-MIB e geosmina como fonte de carbono nos seus metabolismos, de acordo com o procedimento descrito por Lauderdale, Aldrich e Lindner (2004). A seguir, as culturas isoladas foram caracterizadas quanto às suas formas, coloração Gram e provas bioquímicas diversas. Na Tabela 8.13 são apresentadas as formas e coloração Gram das bactérias isoladas.

Finalmente, foram realizados ensaios de oxidação biológica, onde 2-MIB e geosmina foram utilizados como substratos únicos para as bactérias isoladas. O tempo de duração dos ensaios foi de 48 horas. A Figura 8.9 mostra os resultados dos testes de biodegradação realizados com as bactérias isoladas. Em todos os casos, as bactérias removeram entre 58% a 86% de 2-MIB e geosmina. Os isolados 1 e 5 removeram mais de 80% dos compostos em 48 horas.



FORNTE: JULIANO (2008).

Figura 8.9

Porcentagem de remoção de 2-MIB e geosmina pelas bactérias isoladas do lago Guaíba, em 48 horas

Tabela 8.13 > Caracterização das sete bactérias capazes de degradar 2-MIB e geosmina, isoladas do lago Guaíba

BACTÉRIAS	FORMA DAS CÉLULAS	COLORAÇÃO DE GRAM
M1	bacilo curto	+
M2	bacilo curto	+
M3	bacilo	+
M4	bacilo com cápsula	+
M5	bacilo curto	+
M6	bacilo com endosporo	+
M7	bacilo com endosporo	+

FORNTE: ADAPTADO DE JULIANO (2008).

Os resultados obtidos nestes experimentos sugerem que existe um potencial para o uso de bactérias na biodegradação de 2-MIB e geosmina no tratamento de água contaminada com estes compostos. Em realidade, no ambiente, estas bactérias já atuam na decomposição daqueles compostos durante os eventos sazonais de florações de cianobactérias.

8.8.7 Conclusões principais dos experimentos realizados pelo IPH-UFRGS

As principais conclusões em relação ao potencial dos processos estudados para a remoção dos compostos odoríferos 2-metilisoborneol e geosmina são apresentados a seguir.

Aeração em aerador tipo cascata e torre de dessorção gasosa

Os resultados dos experimentos não foram satisfatórios no sentido de se alcançar uma redução substancial de 2-MIB e geosmina da água. Isto se deve ao fato destes compostos serem semivoláteis, de acordo com os valores de suas constantes de Henry. No entanto, houve a percepção, por olfato, da presença destes compostos no ar ao longo dos experimentos. Isto significa que uma água contendo 2-MIB e geosmina poderá ser sentida pelos usuários, por exemplo, durante banhos de chuveiros.

Outra observação com relação aos sistemas de aeração é que eles, embora limitados na remoção de 2-MIB e geosmina, poderão ser eficientes para a redução de compostos como o sulfeto de hidrogênio. Outros compostos que poderão ser beneficiados por aeração são os cátions divalentes, principalmente o ferro, o qual pode ser oxidado a sua forma insolúvel Fe(III), vindo a ser removido da água por sedimentação e filtração.

Filtração em membrana de nanofiltração

Este sistema foi operado por um período limitado de tempo, aproximadamente um mês. Isto significa que há necessidade de ensaios mais extensivos com esta tecnologia, visando coletar mais informações referentes a frequência de lavagens, volume de rejeitos, pressão de operação e outras variáveis operacionais. Nos experimentos realizados, a filtração em membrana de nanofiltração produziu excelentes resultados no que diz respeito à remoção de 2-MIB e geosmina, com eficiências superiores a 95%. Outros compostos orgânicos dissolvidos também poderão se beneficiar da nanofiltração, considerando o baixo peso molecular de corte das membranas.

Oxidação química

Os três oxidantes testados, permanganato de potássio, hipoclorito de sódio e dicloroisocianurato de sódio apresentaram capacidade bastante limitada para oxidação de 2-MIB e geosmina. Por serem álcoois terciários, estes compostos apresentam uma relativa resistência à oxidação. Há referências relatando a oxidação de 2-MIB e geosmina por compostos com maior potencial de oxidação, como o ozônio e outros compostos usados em processos oxidativos avançados. Contudo, testes com estes oxidantes não foram realizados nesta pesquisa.

Adsorção em carvão atizado

Carvão ativado mostrou-se capaz de reduzir concentrações de 2-MIB e geosmina de 1.200 ng/L para abaixo do limiar de detecção, 10 ng/L. O tempo requerido para se alcançar tal redução foi de duas horas, que foi também o tempo de equilíbrio dos carvões testados com maior capacidade adsortiva. Ressalte-se, no entanto, alguns aspectos. O primeiro é que os testes foram realizados com água destilada contaminada com 2-MIB e geosmina, isto é, não havia competidores pelos sítios de adsorção. O segundo

aspecto é que nem todos os carvões possuem as mesmas capacidades de adsorção e tempo de equilíbrio. Assim, o tipo de carvão a ser utilizado deverá ser determinado a partir de ensaios de laboratório. Também, o tempo de contato é uma variável que afeta o grau com que as substâncias serão removidas da solução.

Carvão ativado é muito utilizado pelas companhias de saneamento em períodos em que as águas de abastecimento apresentam qualidade mais crítica. É uma técnica robusta, no sentido de que é eficiente na remoção de muitos compostos orgânicos indesejáveis da água. Contudo, seu uso deve ser precedido de testes de adsorção e tempo de contato para haver segurança de que um lote de uma determinada marca de carvão ativado irá realmente funcionar para os contaminantes presentes numa água específica.

Oxidação biológica de MIB e geosmina

Nesta pesquisa foram identificadas sete culturas de bactérias, isoladas do lago Guaíba, com capacidade para usarem 2-MIB e geosmina como únicas fontes de substrato no metabolismo. Algumas destas bactérias removeram mais de 80% da concentração inicial de 2-MIB e geosmina em um período de 48 horas. Isto sugere um potencial de utilização da oxidação biológica, por exemplo, associada à adsorção em carvão ativado.

Um aspecto importante a ser considerado com relação a esta tecnologia é a preferência das bactérias pelos substratos. Por exemplo, havendo outras fontes de carbono orgânico, preferirão as bactérias o uso de 2-MIB e geosmina ou terão preferência por estes outros compostos? Isto não foi respondido com os testes realizados nesta pesquisa, que submeteu as culturas puras a 2-MIB e geosmina como únicas fontes de carbono.

Claramente, há maior necessidade de pesquisa com esta tecnologia, mas ela guarda um potencial importante no sentido de que se possa aumentar a remoção de carbono orgânico da água dentro da estação de tratamento. Isto possibilitaria minimizar a formação de biofilmes nos sistemas de distribuição de água que, por si próprios, são fontes causadoras de problemas de gosto e odor na água potável.

Referências bibliográficas

APHA/AWWA/WEF - AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION; AMERICAN WATER WORKS ASSOCIATION; WATER ENVIRONMENT FEDERATION. *Standard methods for the examination of water and wastewater*. 21 ed. Washington, D.C., 2005. (2150 B. Threshold Odor Test; 2160 B. Flavor Threshold Test).

ABNT - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. *MB 3412: carvão ativado pulverizado - determinação granulométrica*. Método de ensaio. Rio de Janeiro, 1991A.

_____. *MB 3410: carvão ativado pulverizado - determinação do Número de lodo*. Método de ensaio. Rio de Janeiro, 1991B.

BAKER, L.A.; WESTERHOFF, P.; SOMMERFELD, M. Adaptive management using multiple barriers to control tastes and odors. *Journal American Water Works Association*, v. 98, n. 6, p. 113-126, 2006.

BENDATI, M.M. *et al.* Ocorrência de floração de cianobactéria *Planktothrix mougeotii* no lago Guaíba em 2004: atuação do DMAE no abastecimento público. In: 23º CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL. 2005, Campo Grande. *Anais...* Rio de Janeiro: ABES, 2005. CD.

BOLEDA, M.R. *et al.* A review of taste and odour events in Barcelona's drinking water area (1990 – 2004). *Water Science and Technology*, v. 55, n. 5, p. 217-221, 2007.

BRANDÃO, C.C.S.; SILVA, A.S. Remoção de cianotoxinas por adsorção em carvão ativado. In: PÁDUA, V.L. (coord.) *Contribuição ao estudo da remoção de cianobactérias e microcontaminantes orgânicos por meio de técnicas de tratamento de água para consumo humano*. Rio de Janeiro: ABES, 2006. p. 415-465.

BRASIL. MINISTÉRIO DA SAÚDE. Portaria MS nº 518. Estabelece os procedimentos e responsabilidades relativos ao controle e vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade, e dá outras providências. *Diário Oficial da União*, 26 mar. 2004.

BURLINGAME, G.A.; ANSELME, C. Distribution system tastes and odors. In: SUFFET, I.H.; MALLEVILLE, J.; KAWCZYNSKI, E. (eds.) *Advances in taste-and-odor treatment and control*. Denver: American Water Works Association Research Foundation and Lyonnaise des Eaux, 1995. p. 281-319.

CLEASBY, J.L.; LOGSDON, G.S. Granular bed and precoat filtration. In: LETTERMAN, R.D. (ed.) *Water quality and treatment: a handbook of community water supplies*. 5. ed. New York: McGraw-Hill/AWWA, 1999. p. 8.1-8.99.

DI BERNARDO, L.; DANTAS, A.D.B. *Métodos e técnicas de tratamento de água*. 2. ed. São Carlos: RiMA, 2005.

DUGUET, J.-P. *et al.* Oxidation processes: chlorine and chloramines. In: SUFFET, I.H.; MALLEVILLE, J.; KAWCZYNSKI, E. (eds.) *Advances in taste-and-odor treatment and control*. Denver: American Water Works Association Research Foundation and Lyonnaise des Eaux; 1995. p. 75-107.

EHLERS, V.M.; STEEL, E.W. *Municipal and rural sanitation*. 3. ed. Nova Iorque: McGraw-Hill, 1943.

FAIR, G.M.; GEYER, J.C.; OKUN, D.A. *Elements of water supply and wastewater disposal*. 2. ed. Nova Iorque: John Wiley, 1971.

FALCONER, I. *et al.* Safe levels and safe practices. In: CHORUS, I.; BARTRAM, J. (ed.) *Toxic cyanobacteria in water: a guide to their public health consequences, monitoring and management*. Londres: Taylor & Francis/WHO, 1999. p. 155-178.

FERREIRA FILHO, S.S.; ALVES, R. Técnicas de avaliação de gosto e odor em águas de abastecimento: método analítico, análise sensorial e percepção dos consumidores. *Engenharia Sanitária e Ambiental*, v. 11, n. 4, p. 362-370, out./dez. 2006.

FONTES DE ÁGUA atraem filas na Capital. *Jornal Zero Hora*, Porto Alegre, p. 32, 18 mar. 2004.

FREITAS, A.M.; SIRTORI, C.; PERALTA-ZAMORA, P.G. Avaliação do potencial de processos oxidativos avançados para remediação de águas contaminadas com geosmina e 2-MIB. *Química Nova*,

v. 31, n. 1, p. 75-78, 2008.

GOMES, L.N.L.; AZEVEDO, S.M.F.O. Técnicas de manejo e pré-tratamento no manancial. In: PÁDUA, V.L. (coord.). *Contribuição ao estudo da remoção de cianobactérias e microcontaminantes orgânicos por meio de técnicas de tratamento de água para consumo humano*. Rio de Janeiro: ABES, 2006. p. 141-171.

GRAMITH, J.T. Oxidation processes: ozone. In: SUFFET, I.H.; MALLEVILLE, J.; KAWCZYNSKI, E. (eds.) *Advances in taste-and-odor treatment and control*. Denver: American Water Works Association Research Foundation and Lyonnaise des Eaux, 1995. p. 123-144.

HAND, D.W.; HOKANSOM, D.R.; CRITTENDEN, J.C. Air stripping and aeration. In: LETTERMAN, R.D. (ed.). *Water quality and treatment: a handbook of community water supplies*. 5. ed. Nova Iorque: McGraw-Hill/AWWA, 1999. p. 5.1-5-68.

HARDENBERGH, W.A. *Water supply and purification*. 2. ed. Scranton: International Textbook, 1945.

HARGESHEIMER, E.E.; WATSON, S.B. Drinking water treatment options for taste and odor control. *Water Research*, v. 30, n. 6, p. 1423-1430, 1996.

HOEHN, R.C. *et al.* Household odors associated with the use of chlorine dioxide. *Journal American Water Works Association*, v. 82, n. 4, p. 166-172, 1990.

HOEHN, R.; MALLEVIALLE, J. Treatment trains. In: SUFFET, I.H.; MALLEVIALLE, J.; KAWCZYNSKI, E. (eds.) *Advances in taste-and-odor treatment and control*. Denver: American Water Works Association Research Foundation and Lyonnaise des Eaux, 1995. p. 351-385.

IZAGUIRRE, G.; DEVALL, J. Resource control for management of taste-and-odor problems. In: SUFFET, I.H.; MALLEVILLE, J.; KAWCZYNSKI, E. (eds.). *Advances in taste-and-odor treatment and control*. Denver: American Water Works Association Research Foundation and Lyonnaise des Eaux, 1995. p. 23-74.

JARDINE, C.G.; GIBSON, N.; HRUDEY, S.E. Detection of odour and health risk perception of drinking water. *Water Science and Technology*, v. 40, n. 6, p. 91-98, 1999.

JULIANO, V.B. *Relatório final de atividades do sub-projeto remoção de substâncias que causam gosto e odor (2-metilisoborneol e geosmina) em água através de carvão ativado e oxidação biológica*. Porto Alegre: IPH/UFRGS, 2008.

LALEZARY, S. *et al.* Air stripping of taste and odor compounds from water. *Journal American Water Works Association*, v. 76, n. 3, p. 83-87, 2004.

LAUDERDALE, C.V., ALDRICH, H.C., LINDNER, A.S. Isolation and characterization of a bacterium capable of removing taste and odor causing 2-methylisoborneol from water. *Water Research*, v. 38, n. 19, p. 4135-4142, 2004.

LETTERMAN, R.D. (ed.) *Water quality and treatment: a handbook of community water supplies*. 5. ed. Nova Iorque: McGraw-Hill/AWWA, 1999.

LIBÂNIO, M. *et al.* Avaliação do impacto da presença de sabor e odor no custo operacional de estação de tratamento de água. In: 23º CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL. 2005, Campo Grande. *Anais...* Rio de Janeiro: ABES, 2005. CD.

LOGSDON, G.; HESS, A.; HORSLEY, M. Guide to selection of water treatment processes. In: LETTERMAN, R.D. (Ed.). *Water quality and treatment: a handbook of community water supplies*. 5. ed. Nova Iorque: McGraw-Hill/AWWA, 1999. p. 3.1-3.26.

MAGALHÃES, C. Aumenta descontentamento com gosto da água. *Jornal Zero Hora*, Porto Alegre, p. 38, 16 mar. 2004.

MATIA, L. Treatment of tastes in drinking water: causes and control. In: SUFFET, I.H.; MALLEVILLE, J.; KAWCZYNSKI, E. (eds.). *Advances in taste-and-odor treatment and control*. Denver: American Water Works Association Research Foundation and Lyonnaise des Eaux, 1995. p. 247-279.

McGUIRE, M. Off-flavor as the consumer's measure of drinking water safety. *Water Science and Technology*, v. 31, n. 11, p.1-8, 1995.

McGUIRE, M.J.; HUND, R.; BURLINGAME, G. A practical decision tree tool that water utilities can use to solve taste and odor problems. *Journal of Water Supply, Research and Technology – AQUA*, v. 54, n. 5, p. 321-327, 2005.

McKINNEY, R.E. *Microbiology for sanitary engineers*. Nova Iorque: McGraw-Hill, 1962.

MIERZWA, J.C. Processos de separação por membranas para tratamento de água. In: PÁDUA, V.L. (coord.). *Contribuição ao estudo da remoção de cianobactérias e microcontaminantes orgânicos por meio de técnicas de tratamento de água para consumo humano*. Rio de Janeiro: ABES, 2006. p. 335-380.

MOORE, L.F. WATSON, S.B. The Ontario Water Works Consortium: a functional model of source water management and understanding. *Water Science and Technology*, v. 55, n. 5, p. 195-201, 2007.

MWH – MONTGOMERY WATSON HARZA. *Water treatment: principles and design*. 2. ed. Hoboken, NJ: Wiley, 2005.

NAZAROFF, W.W.; ALVAREZ-COHEN, L. *Environmental engineering science*. Nova Iorque: Wiley, 2001.

NEW ZEALAND. Ministry of Health. *Drinking water standards for New Zealand*. Wellington, 2005. Disponível em: <<http://www.moh.govt.nz>> Acesso em: 10 jul. 2008.

PERSSON, P.-E. 19th century and early 20th century studies on aquatic off-flavors: a historical review. *Water Science and Technology*, v. 31, n. 11, p. 9-13, 1995.

RITTMANN, B.E.; GANTZER, C.J.; MONTIEL, A. Biological treatment to control taste-and-odor compounds in drinking water treatment. In: SUFFET, I.H.; MALLEVILLE, J.; KAWCZYNSKI, E. (eds.). *Advances in taste-and-odor treatment and control*. Denver: American Water Works Association Research Foundation and Lyonnaise des Eaux, 1995. p. 209-246.

SARAI, D.S. *Water treatment made simple for operators*. Hoboken, NJ: Wiley, 2006.

SCHNEIDER, R.P.; TSUTIYA, M.T. *Membranas filtrantes para o tratamento de água, esgoto e água de reuso*. São Paulo: ABES, 2001.

SNOEYINK, V.L.; SUMMERS, R.S. Adsorption of organic compounds. In: LETTERMAN, R.D. (ed.). *Water quality and treatment: a handbook of community water supplies*. 5. ed. Nova Iorque: McGraw-Hill/AWWA, 1999. p. 13.1-13.83.

STEFENS, J.L. *Relatório de atividades: remoção de gosto e odor em processos de tratamento de água*. Porto Alegre: IPH/UFRGS, 2008.

STEFENS, J.L.; ZAT, M.; BENETTI, A.D. Aplicação de metodologia analítica empregando microextração em fase sólida e cromatografia para determinação de compostos odoríferos em mananciais de abastecimento de água. In: 31º CONGRESO INTERAMERICANO DE INGENIERÍA SANITARIA Y AMBIENTAL. 2008, Santiago, Chile. *Anais...* Santiago: AIDIS, 2008. CD.

SUFFET, I.H. *et al.* Taste-and-odor problems observed during drinking water treatment. In: SUFFET, I.H.; MALLEVIALLE, J.; KAWCZYNSKI, E. (eds.) *Advances in taste-and-odor treatment and control*. Denver: American Water Works Association Research Foundation and Lyonnaise des Eaux, 1995. p. 1-21.

SUFFET, I.H.; KHIARI, D.; BRUCHET, A. The drinking water taste and odor wheel for the millennium: beyond geosmin and 2-methylisoborneol. *Water Science and Technology*, v. 40, n. 6, p.1-13, 1999.

SUFFET, I.H.; MALLEVIALLE, J.; KAWCZYNSKI, E. *Advances in taste-and-odor treatment and control*. Denver: American Water Works Association Research Foundation and Lyonnaise des Eaux. 1995.

THOMPSON, T. *et al.* *Chemical safety of drinking water: assessing priorities for risk management*. Genebra: WHO, 2007.

THRESH, J.C.; BEALE, J.F.; SUCKLING, E.V. *The examination of waters and water supplies*. 4. ed. Filadélfia: P. Blakiston's Son, 1933.

USEPA - US ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. *Secondary drinking water regulations: guidance for nuisance chemicals*, 1992. Disponível em: <<http://www.epa.gov/safewater/mcl.html>> Acesso em: 10 jul. 2008.

WATSON, S.B. *et al.* (eds.) *Off-flavors in the aquatic environment VII*. Selected proceedings of the 7th International Symposium on Off-Flavors. Cornwall, Ontário, Canadá, 2-7 out. 2007.

WESTERHOFF, P. *et al.* Seasonal occurrence and degradation of 2-methylisoborneol in water supply reservoirs. *Water Research*, v. 39, n. 20, p. 4899-4912, 2005.

WHO - WORLD HEALTH ORGANIZATION. *Guidelines for drinking-water quality*. 3. ed. Genebra, 2004. p. 210-220.

YOUNG, W.F. *et al.* Taste and odour threshold concentrations of potential potable water contaminants. *Water Research*, v. 30, n. 2, p. 331-340, 1996.

ZAT, M. *Relatório final de pesquisa: bolsa CNPq DTI-III*. Porto Alegre: IPH/UFRGS, 2008.

Referências bibliográficas citadas em *apud*

BARTELS, J.H.M.; BRADY, B.M.; SUFFET, I.H. Study of the interaction between odorous compounds. In: *Taste and odor in drinking water supplies: Phase I & II*. Denver: AWWA Research Foundation e AWWA, 1989.

GRAHAM, M. *et al.* *Optimization of powdered activated carbon application for geosmin and MIB removal*. Denver: AWWA, 2000.

9

Análise de Risco Aplicada ao Abastecimento de Água para Consumo Humano

*Rafael Kopschitz Xavier Bastos, Paula Dias Bevilacqua,
José Carlos Mierzwa*

9.1 Aspectos introdutórios e contextualização do problema

A produção de água segura¹ para consumo humano passa atualmente por uma revisão de seus paradigmas, devido, por um lado, às chamadas questões ou contaminantes emergentes (químicos e biológicos)² e, por outro, ao reconhecimento das limitações das chamadas técnicas convencionais de tratamento e do controle laboratorial da qualidade da água.

A primeira questão é evidenciada pela descrição de diversos surtos de doenças envolvendo a água tratada, principalmente a partir da década de 1990. Dentre os microrganismos frequentemente relacionados com tais surtos destacam-se os protozoários *Giardia* spp. e *Cryptosporidium* spp., sendo um exemplo notório o surto de criptosporidiose ocorrido em 1993, na cidade de Milwaukee (EUA), onde 403.000 pessoas foram acometidas (Mac KENZIE *et al.*, 1994). Outros exemplos de questões emergentes são a ocorrência de floração de cianobactérias (consequentemente de liberação de cianotoxinas) e de desreguladores endócrinos em mananciais de abastecimento (ver capítulos 3 e 7).

Em relação ao controle laboratorial, destacam-se as limitações de ordem analítica ou financeira e a inexistência de indicadores da qualidade da água de emprego universal, as limitações inerentes ao princípio amostral e a dificuldade ou mesmo impossibilidade de monitoramento em tempo real (BASTOS; BEZERRA; BEVILACQUA, 2007).

Essas questões impuseram, principalmente a partir da última década, a necessidade de desenvolvimento de pesquisas em todo o mundo, inclusive no Brasil, direcionadas à inovação e otimização das técnicas de tratamento de água e à busca de indicadores adequados da qualidade da água para consumo humano. Como alternativa ou complementação da abordagem centrada na avaliação do produto final, a área relacionada ao abastecimento da água para consumo humano tem incorporado recentemente conceitos e ferramentas já adotados há algum tempo em outros setores produtivos. Essas transformações implicam no entendimento e na aceitação de que “o recurso das ferramentas de avaliação e gerenciamento de risco, aplicadas de modo abrangente e integrada, desde a captação até o consumo, é a forma mais efetiva de garantir a segurança da qualidade da água para consumo humano” (WHO, 2006).

A Avaliação de Risco (AR) tem se apresentado como uma ferramenta importante e possível de ser utilizada para auxiliar e orientar o processo decisório para o controle e a prevenção da exposição de populações e indivíduos a diversos agentes ou situações perigosas à saúde. Essa metodologia faz parte de uma abordagem maior, denominada Análise de Risco, a qual compreende três procedimentos desenvolvidos normalmente de forma sequencial e integrada: Avaliação de Risco, Gerenciamento de Risco e Comunicação de Risco.

A Análise de Risco se fundamenta em vários conceitos e pressupostos que a caracterizam como uma metodologia flexível e passível de ser aplicada em diferentes áreas do conhecimento e adaptada a situações diversas, considerando, inclusive, vários possíveis desfechos/eventos os quais se quer prevenir ou controlar. De forma genérica, essa metodologia permite, a partir do conhecimento e descrição de possíveis fatores, agentes ou situações que possam determinar a ocorrência de eventos indesejáveis, propor medidas e intervenções que possam evitá-los ou controlá-los, envolvendo a participação da população ou grupo que sofrerá as consequências advindas dos eventos indesejáveis, ainda que a participação signifique apenas a disponibilização de informação.

Considerando então os procedimentos que integram a Análise de Risco, o conhecimento e descrição de fatores, agentes ou situações que podem determinar a ocorrência de eventos indesejáveis correspondem à etapa de AR. O Gerenciamento de Risco envolve o estabelecimento de medidas e intervenções corretivas ou preventivas de modo a minimizar ou evitar os impactos relacionados aos eventos indesejáveis. Finalmente, a Comunicação de Risco corresponde à etapa de informação da população ou grupo exposto aos fatores, agentes ou situações, de forma a garantir não apenas o direito à informação, mas também o estabelecimento de medidas de proteção individual, dentre outras.

Essa metodologia encontra, assim, grande possibilidade de aplicação na área da saúde, uma vez que permite, conforme já assinalado, subsidiar a tomada de decisão envol-

vendo ações de proteção da saúde e prevenção e controle de agravos em grupos populacionais. No campo da Saúde Ambiental³, a Análise de Risco tem sido amplamente utilizada, uma vez que permite a abordagem dos fatores, agentes ou situações, relacionados às exposições humanas e a ambientes adversos. Nesse contexto, a metodologia tem sido aplicada aos fatores biológicos, físicos e químicos, de origem natural ou antrópica, que determinam, condicionam e influenciam a saúde humana. A aplicação dessa metodologia já é amplamente utilizada em outras áreas, a exemplo da economia, aeronáutica, militar e espacial, considerando, inclusive, outros eventos, desfechos ou resultados indesejáveis, diferentes daqueles de relevância à saúde humana ou ambiental. Sua aplicação no campo da saúde é recente, sendo inicialmente utilizada no gerenciamento dos riscos relacionados às atividades industriais, em particular nas indústrias química e petroquímica, ou seja, envolvendo os contaminantes químicos (acidentes com liberações de substâncias tóxicas); posteriormente, com aperfeiçoamentos e adaptações gradativos, a metodologia também passou a ser aplicada em situações de risco físico, como incêndios e explosões.

Em se tratando da área do abastecimento de água para consumo humano, a aplicação dessa metodologia tem encontrado terreno fértil e promissor de utilização. O evento exposição considerado nesse contexto é o consumo de água; os fatores, agentes ou situações mais tradicionalmente estudados são os contaminantes biológicos (microrganismos patogênicos) e químicos (produtos tóxicos) e os eventos adversos, objeto de controle ou prevenção, são os agravos à saúde associados ao consumo de água (doenças infecto-contagiosas e doenças crônicas não-transmissíveis).

A partir do exposto, reforçam-se dois importantes aspectos que caracterizam a metodologia de Análise de Risco, seu caráter holístico, ou seja, são considerados todos os elementos que integram as diferentes etapas que devem ser realizadas ou cumpridas para se atingir um determinado objetivo, e o seu caráter preventivo. Traduzindo essa ideia para o abastecimento de água para consumo humano, ter-se-ia que esse processo é considerado em uma perspectiva ampla e integrada, do manancial ao consumidor. Supera-se, assim, a avaliação da conformidade da qualidade da água destinada ao consumo centrada no produto final (água tratada) ou a atenção localizada em uma única etapa do processo. Do ponto de vista preventivo, na medida em que o sistema de abastecimento é descrito, analisadas as vulnerabilidades e identificados os principais perigos, é possível a tomada de decisão em relação aos riscos mais relevantes, os quais podem ser eliminados, minimizados ou simplesmente assumidos como toleráveis.

Recentemente, a Organização Mundial da Saúde (OMS) traduziu e sistematizou os fundamentos e a abordagem que caracterizam a Análise de Risco aplicada ao abas-

tecimento de água para consumo humano nos denominados Planos de Segurança da Água (PSAs). Esses planos são definidos como um instrumento que identifica e prioriza perigos e riscos em um sistema de abastecimento de água, desde o manancial até o consumidor, visando estabelecer medidas de controle para reduzi-los ou eliminá-los e estabelecer processos para verificação da eficiência da gestão dos sistemas de controle e da qualidade da água produzida. Adicionalmente, promovem um sistema estruturado e organizado visando minimizar a ocorrência de falhas e ainda permitem o desenvolvimento de planos de contingência para responder às falhas no sistema ou eventos de perigo imprevistos (WHO, 2005; 2006).

Os elementos básicos do PSA estão baseados nos princípios e conceitos de múltiplas barreiras, Análise de Perigos e Pontos Críticos de Controle (APPCC), avaliação e gerenciamento de risco e gestão de qualidade (normas de certificação ISO) (BARTRAM; FEWTRELL; STENSTRÖM, 2001; AS/NZ, 2004; WHO, 2005; WHO, 2006A).

Visando à segurança da água para consumo humano, os PSAs inserem-se em uma estrutura mais ampla, a qual inclui, de forma interativa, outros componentes importantes: a definição de metas de saúde a serem alcançadas ou resguardadas em determinado contexto socioeconômico (e, por conseguinte, perfil epidemiológico) e a necessidade de controle externo (auditoria, regulação, vigilância) (WHO, 2005).

Considerando os elementos que integram a metodologia de Análise de Risco, o que tem sido mais explorado em termos científicos e traduzido como ferramenta aplicável na prática é a AR, a qual será aprofundada nos itens seguintes desse capítulo. O conceito de risco, traduzido como a probabilidade de um evento ocorrer, pode ser utilizado considerando seu aspecto quantitativo ou apenas o qualitativo. No que tange à AR, isso significa que o risco poderá ser apenas identificado e caracterizado, referindo-se então ao seu aspecto qualitativo, ou poderá ser quantificado, significando que a associação entre uma determinada exposição e um efeito adverso à saúde poderá ser expressa em termos numéricos, podendo ser apresentada em bases populacional e temporal; por exemplo, um caso anual de doença ou agravo em cada 10.000 pessoas. No desenvolvimento desse capítulo, particular atenção é dada à Avaliação Quantitativa de Risco (AQR), Químico (AQRQ) ou Microbiológico (AQRM) e seu potencial de aplicação ao abastecimento de água para consumo humano, como subsídio à formulação de normas de qualidade da água ou como ferramenta de avaliação dos riscos associados ao funcionamento de um sistema de abastecimento e à produção de água com determinada qualidade.

9.2 Aspectos conceituais aplicados ao abastecimento de água para consumo humano

Ainda considerando uma abordagem introdutória da metodologia de Análise de Risco, dois conceitos são importantes de serem bem compreendidos: perigo e risco. O conceito de risco, em epidemiologia, pode ser traduzido como a possibilidade de um evento ocorrer, sendo traduzido estatisticamente como a possibilidade de prever determinadas situações ou eventos por meio do conhecimento, ou da possibilidade de conhecimento, dos parâmetros de uma distribuição de probabilidades de acontecimentos (FREITAS; GOMEZ, 1997), relacionando o conceito de risco a uma medida numérica. Entretanto, antes de poder ser quantificada e, assim, representar a probabilidade de ocorrer, a ideia de risco indica a existência de uma associação entre uma exposição e um determinado efeito que, em saúde, poderia ser entendido como: infecção, doença/agravo/desordem, incapacidade, óbito; ou seja, a ideia de risco traz em si um componente qualitativo.

O conceito de perigo é compreendido como as propriedades inerentes de um agente (biológico, químico ou físico) que, em uma condição de exposição, possam implicar algum efeito adverso à saúde, esse último traduzido no conceito de risco (FREITAS; PORTO; MOREIRA, 2002). Os agentes, para serem caracterizados como perigosos, devem apresentar características inerentes de toxicidade (químicos), infectividade e patogenicidade (microbiano) ou radioatividade (físico), que podem vir a causar efeitos adversos à saúde de indivíduos/populações. Ampliando o conceito de perigo, situações que possam levar a introduzir perigos também podem ser analisadas sob essa ótica, caracterizando os eventos perigosos.

Esses elementos, perigo e risco, estão associados não de uma maneira inexorável, pois para o perigo de fato se traduzir em risco é preciso que uma série de condições se cumpra, por exemplo, considerando as doenças transmissíveis: exposição (o consumo de água), dose-infectante (quantidade de organismos que são necessários para causar a infecção), estado imunológico do hospedeiro, dentre outros.

Outro aspecto conceitual importante de ser introduzido ou problematizado é o estabelecimento de metas de saúde, como componente fundamental na garantia da segurança de água para consumo humano, e pano de fundo de normas de qualidade da água e dos próprios PSAs.

Metas de saúde podem ser estabelecidas por meio de um ou mais critérios ou recursos, tais como: (i) evidências epidemiológicas; (ii) avaliação quantitativa de risco químico e microbiológico; (iii) estabelecimento de nível de risco ou carga de doença tolerável; (iv) avaliação da qualidade da água; e/ou (v) avaliação de desempenho do sistema

de tratamento. A conjugação de alguns desses critérios permite identificar, por vezes quantificar, medidas de proteção da fonte de abastecimento e o tipo de tratamento necessário para o alcance de determinado nível de risco definido como tolerável, além de permitir a avaliação do impacto de medidas de controle.

A definição de metas de saúde deve, portanto, fazer parte de políticas de saúde pública e inclui a difícil tarefa de definição do que venha constituir risco tolerável⁴, respeitando aspectos econômicos, ambientais, sociais e culturais, recursos financeiros técnicos e institucionais em determinada realidade (BARTRAM; FEWTRELL; STENSTRÖM, 2001; WHO, 2005). Essas metas devem levar em consideração, por exemplo, a situação geral de saúde pública e a contribuição do abastecimento de água para consumo humano em termos de risco químico e microbiológico em determinado contexto ou perfil epidemiológico.

Como risco nulo não existe (HUNTER; FEWTRELL, 2001), alguns autores sugerem que a definição do que seja risco tolerável pode se basear em avaliações do binômio risco/benefício, no entendimento de que a aceitação do risco aumenta com a percepção dos benefícios da atividade que o gera. Hunter e Fewtrell (2001) sugerem que determinado nível de risco pode ser considerado tolerável quando: (i) encontra-se abaixo de um limite definido arbitrariamente; (ii) encontra-se abaixo do nível já existente ou tolerado; (iii) encontra-se abaixo de uma fração arbitrária do total da carga de doença na comunidade; (iv) o custo de redução do risco excederia o valor economizado; (v) o custo de oportunidade da prevenção do risco seria mais bem gasto em outras ações de promoção da saúde pública; (vii) profissionais de saúde dizem que é aceitável; (viii) responsáveis por formulação de políticas públicas dizem que é aceitável; e/ou (ix) o público em geral diz que é aceitável (ou não diz que é inaceitável).

Para substâncias carcinogênicas na água para consumo humano, a USEPA adota níveis de risco toleráveis entre 10^{-4} e 10^{-6} (um caso de câncer por 10.000 a 1.000.000 pessoas ao longo de 70 anos); a OMS assume risco tolerável de 10^{-5} para substâncias carcinogênicas genotóxicas (USEPA, 2005; USEPA, 2006C; WHO, 2006A). Nos EUA, admite-se risco anual de infecção de 1:10.000 (10^{-4}) para os diversos organismos patogênicos transmissíveis via abastecimento de água para consumo humano (MACLER; REGLI, 1993). Assumindo, a título de exercício, razão doença: infecção de 50% para *Giardia*, o risco anual correspondente de doença (giardiose) seria de 1:20.000; assumindo ainda taxa de letalidade de 0,1%, isso resultaria em risco anual de óbito de 1:20.000.000 e de aproximadamente 5×10^{-6} em toda a vida (\approx 70 anos), o que se aproxima dos riscos assumidos como toleráveis para substâncias químicas carcinogênicas (HUNTER; FEWTRELL, 2001).

Como será visto em itens a seguir, a estimativa de risco microbiológico, e mesmo a definição de risco tolerável, tem sido estabelecida em termos de risco de infecção, e

não de doença, além de considerar a população exposta como homogênea. Em tal abordagem, assume-se que o primeiro aspecto (risco de infecção com um parâmetro conservador) serviria como margem de segurança para o segundo, já que, de fato, a população exposta tende a ser heterogênea, incorporando grupos mais susceptíveis, tais como crianças, idosos, gestantes e imunocomprometidos (MACLER; REGLI, 1993; HAAS; EISENBERG, 2001).

9.3 Avaliação Quantitativa de Risco

A Avaliação Quantitativa de Risco (AQR) consiste na estimativa numérica de potenciais efeitos adversos à saúde devido à exposição de indivíduos e populações a perigos. Essa metodologia é, há algum tempo, o paradigma central de estudos sobre danos à saúde decorrentes da exposição a substâncias químicas (Avaliação Quantitativa de Risco Químico - AQRQ) (USEPA, 1991, 1997, 2005) e tem sido adaptada, mais recentemente, à exposição a organismos patogênicos (Avaliação Quantitativa de Risco Microbiológico - AQRM), incluindo o consumo de água e servido de base à formulação de diretrizes e normas de qualidade da água para consumo humano. (HAAS; ROSE; GERBA, 1999; HAVELLAR; MELSE, 2003; USEPA, 2006B; WHO, 2006A).

Genericamente, a metodologia de AQR pressupõe quatro etapas fundamentais, resumidas a seguir:

- i) Identificação do perigo: essa etapa compreende uma avaliação do conhecimento disponível e a descrição de efeitos adversos à saúde, crônicos ou agudos, associados a um determinado agente (físico, químico, microbiano) (perigo) ou situação (evento perigoso). A compreensão da origem do perigo e de como este pode ser introduzido na cadeia produtiva também integra essa etapa. Esse conhecimento será importante para o planejamento dos procedimentos de Gerenciamento de Risco.

A presença de organismos patogênicos ou substâncias químicas na água para consumo humano seria exemplo de um perigo. O consumo da água (exposição) pode levar à ocorrência de efeitos adversos na população consumidora, significando o risco. A existência de exploração agrícola na bacia de contribuição do manancial, a descarga de esgotos sanitários ou efluentes de agroindústrias no manancial de água bruta, falhas no tratamento da água e rupturas na rede de distribuição são exemplos de eventos perigosos, os quais podem introduzir perigos que podem estar associados a efeitos adversos na população consumidora.

- ii) Avaliação da dose-reposta: avaliação do potencial que tem o agente de causar resposta em diversos níveis de exposição. Para determinados agen-

tes, a definição da dose que causa efeito adverso é estabelecida a partir de estudos experimentais (com voluntários humanos ou, principalmente, em ensaios de laboratório com cobaias). Em outros casos, são utilizadas informações de estudos epidemiológicos (desenvolvidos em situações de exposições acidentais ou não).

- iii) Avaliação da exposição: compreende a caracterização da população exposta, a quantidade ingerida do agente, a frequência, a duração e as prováveis vias de exposição. No caso em questão, envolveria o conhecimento ou estimativa da qualidade da água, de um padrão de consumo de água (L/d) e da contribuição relativa do fator consumo de água frente a outras vias de exposição como, por exemplo, ar e alimentos.
- iv) Caracterização do risco: de posse das informações obtidas nas etapas anteriores, por meio de modelos matemáticos ou relações diretas entre a dose-resposta e exposição, pode-se estimar o risco associado ao perigo identificado.

Essas etapas serão desenvolvidas a seguir, considerando particularidades inerentes à adaptação da metodologia aos riscos microbiológicos e os riscos químicos associados ao abastecimento de água para consumo humano, com maior ou menor nível de detalhamento.

9.3.1 Avaliação Quantitativa de Risco Químico (AQRQ) aplicada ao desenvolvimento de normas e critérios de qualidade da água para consumo humano

Substâncias químicas podem ser incorporadas à água por fontes naturais (dependendo de fatores geomorfológicos e climáticos), atividades agrícolas, industriais e urbanas (ex.: fertilizantes, agrotóxicos, efluentes industriais, esgotos domésticos e drenagem urbana) durante as etapas de tratamento e distribuição da água (ex.: coagulantes, produtos secundários da desinfecção, contato com material constituinte da infraestrutura física – reservatórios, rede de distribuição etc.) e/ou decorrente de metabolismo microbiano (ex. cianotoxinas).

No mundo contemporâneo, o uso de substâncias químicas é cada vez mais intenso, como, por exemplo, o de agrotóxicos, fármacos e produtos de limpeza, dando lugar à ocorrência potencial das mais diversas substâncias em mananciais de abastecimento de água, incluindo os desreguladores endócrinos (ver capítulos 2 e 7) e demais químicos emergentes. Entretanto, salvo situações de existência de fontes sistemáticas de contaminação ou de acidentes, um mesmo manancial não tende a apresentar substâncias químicas em grande variedade e/ou elevadas concentrações. Por outro lado,

é preciso considerar que os efeitos à saúde, decorrentes da ingestão de substâncias químicas via consumo de água, são crônicos, isto é, fazem-se sentir como efeito de exposição prolongada (vários anos ou décadas) à determinada dose, por vezes muito baixas. É preciso ainda ponderar que os efeitos à saúde associados a várias substâncias químicas são ainda desconhecidos ou cercados de incertezas.

Portanto, na formulação de normas de qualidade da água para consumo humano, ou em programas de monitoramento, é preciso priorizar substâncias químicas, para o que, em geral, parte-se do entendimento de que o risco associado a determinada substância é resultado do efeito conjugado da toxicidade inerente à substância (avaliada, por exemplo, por sua capacidade de provocar efeitos à saúde em doses baixas e/ou pela gravidade desses efeitos) e da intensidade da exposição (no caso, decorrente da concentração da substância na água, do padrão de consumo de água e da contribuição relativa do consumo de água vis-à-vis outras vias de exposição), conforme ilustrado na Figura 9.1.

AQRQ é a metodologia empregada no desenvolvimento do padrão de potabilidade para substâncias químicas (ou seja, a seleção das substâncias para compor o padrão e a determinação dos respectivos valores máximos permitidos – VMP) em diversos países, tais como os EUA (USEPA, 2006C) e Canadá (HEALTH CANADA, 1995A), bem como nas diretrizes da OMS (WHO, 2006A). Em geral, são adotadas abordagens distintas, uma para substâncias tóxicas não-carcinogênicas, outra para substâncias carcinogênicas; porém, em ambas, a formulação do problema segue os postulados gerais e etapas da AR descritos anteriormente: (i) identificação do perigo; (ii) avaliação da dose-resposta; (iii) avaliação da exposição; e (iv) caracterização do risco.

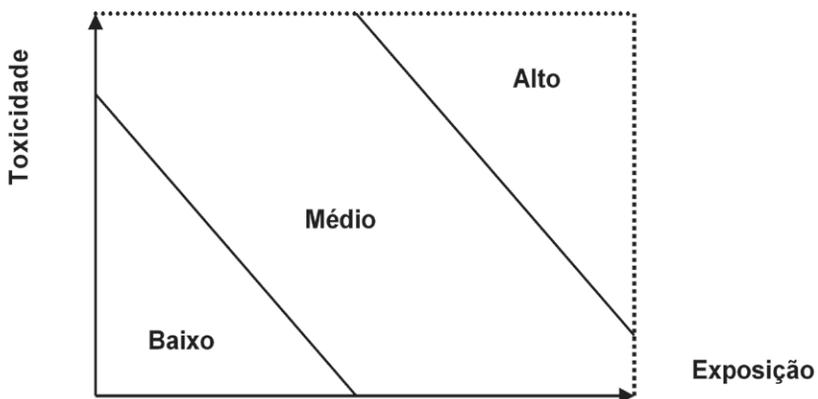


Figura 9.1

Nível de risco associado a substâncias químicas de acordo com o efeito conjunto do grau de exposição e da toxicidade

Na etapa de identificação do perigo, são selecionadas as substâncias a serem consideradas, usualmente em função de sua toxicidade (da disponibilidade e confiabilidade das informações), de seu padrão de ocorrência em mananciais e de sua dinâmica ambiental, incluindo aspectos tais como: fontes dos contaminantes, persistência e mobilidade em diferentes matrizes ambientais (ex.: solo e água) e remoção por meio do tratamento da água.

A Agência Internacional de Pesquisas sobre o Câncer (IARC) avalia a carcinogenicidade potencial das substâncias químicas baseada em estudos realizados com animais, dispondo também, ainda que menos frequentemente, de informações sobre carcinogenicidade para os seres humanos procedente de estudos epidemiológicos sobre exposição ocupacional ou acidental. A partir dos dados disponíveis, as substâncias químicas são classificadas em cinco categorias de acordo com o risco potencial: (i) Grupo 1 - o agente é carcinogênico para os seres humanos; (ii) Grupo 2A - o agente é provavelmente carcinogênico para os seres humanos; (iii) Grupo 2B - o agente é possivelmente carcinogênico para os seres humanos; (iv) Grupo 3 - o agente não é classificável com base em sua carcinogenicidade para os seres humanos; e (v) Grupo 4 - o agente provavelmente não é carcinogênico (WHO, 2006A). Classificações semelhantes são adotadas nos EUA (USEPA, 2006A) e no Canadá (HEALTH CANADA, 1995A).

Como antecipado no capítulo 1, nos EUA (USEPA, 2006C), e de forma bem similar no Canadá (HEALTH CANADA, 1994; 1995A), os contaminantes que potencialmente demandam regulação são identificados levando em consideração, além dos aspectos acima mencionados: (i) fatores de exposição e de riscos à saúde da população em geral e de grupos vulneráveis; (ii) disponibilidade de métodos analíticos de detecção; (iii) factibilidade técnica e analítica de atendimento à eventual VMP; e/ou (iv) impactos econômicos e de saúde pública da regulamentação (USEPA, 2006C). Periodicamente é atualizada uma lista de contaminantes (*National Drinking Water Contaminant Candidate List*) que ainda não constituam objeto de regulamentação, que apresentem riscos potenciais à saúde e/ou que, reconhecidamente, ocorram ou potencialmente possam ocorrer em sistemas de abastecimento de água; são estabelecidas, então, prioridades para: (i) regulamentação, (ii) pesquisa de riscos e efeitos à saúde, e/ou (iii) construção de banco de dados sobre a ocorrência em mananciais de abastecimento e água tratada (USEPA, 2008).

As informações de dose-resposta podem advir de estudos toxicológicos humanos e/ou epidemiológicos, mas são preponderantemente obtidas de ensaios de laboratório com animais.

Também como antecipado no capítulo 1, para substâncias ou compostos carcinogênicos, os dados experimentais (dose-resposta) são extrapolados de doses elevadas (como, em geral, são utilizadas nos experimentos) para doses mais baixas, por meio

de modelos matemáticos (em geral lineares), com base nos quais se estabelece a dose correspondente a risco adicional de câncer de 10^{-4} - 10^{-6} (para a maioria das substâncias, 10^{-5}) (HEALTH CANADA, 1994; HEALTH CANADA, 1995A; USEPA, 2005; USEPA, 2006C; WHO, 2006A).

Para substâncias tóxicas não-carcinogênicas, dos estudos de toxicidade crônica são extraídos os seguintes valores: NOAEL (*No Observed Adverse Effect Level*); NOEL (*No Observed Effect Level*), LOAEL (*Lowest Observed Adverse Effect Level*), ou LOEL (*Lowest Observed Effect Level*), expressos em mg/kg de massa corporal.⁵

A partir da comprovação da existência de toxicidade crônica e do estabelecimento do NOAEL (ou congêneres) para as espécies estudadas em ensaios de laboratório e a fim de definir um nível de exposição seguro para seres humanos, são aplicados fatores de incerteza (FI), considerando: variações interespecie (animal e seres humanos), variações intraespécie (visando proteger grupos ou indivíduos mais sensíveis ou suscetíveis), a confiabilidade dos estudos ou da base de dados e/ou a natureza ou severidade dos efeitos adversos. Esses aspectos são considerados conjuntamente, de forma produtória. Em geral, aos valores de NOAEL, determinados para os efeitos adversos observados em animais, é aplicado um fator de incerteza de 100, considerando as variações interespecie (10) e as variações entre indivíduos de populações humanas (10) (WHO, 2006A).

Com esses dados, é possível determinar a Dose Diária Aceitável (DDA) ou a Ingestão Diária Tolerável (IDT)⁶ (Equação 9.1), ou seja, a quantidade de um agente abaixo da qual as pessoas poderiam estar expostas sem que ocorresse efeito adverso à saúde. Em outras palavras, a DDA ou a IDT é uma estimativa da quantidade de uma substância presente nas diversas formas de exposição que se pode ingerir diariamente ao longo de toda a vida (em geral, assumindo 70 anos) sem risco considerável para a saúde (mg/kg de massa corporal).

$$\text{IDT} = \text{NOAEL} / \text{FI} \quad \text{Equação 9.1}$$

Sendo:

IDT: ingestão diária tolerável (mg/kgmc.d)

NOAEL: dose para efeito adverso não observado

FI: fator de incerteza

Note-se que na IDT está embutida larga margem de segurança e, assim, a ingestão eventual de doses mais elevadas (em exposições de curto prazo) não necessariamente implicaria risco (ou danos) à saúde (WHO, 2006A).

Na etapa de avaliação da exposição procura-se estimar a contribuição relativa ao consumo de água. Em uma abordagem integrada de avaliação de risco, devem ser

consideradas, em conjunto, a exposição via consumo de alimentos e de água, ingestão acidental de solo, a inalação e a absorção pela pele (HEALTH CANADA, 1994; USEPA, 1997; USEPA, 1999; WHO, 2006A). A caracterização da exposição via alimentos é baseada no monitoramento de resíduos e em estatísticas de aplicação de agrotóxicos e de consumo dos mais diversos produtos alimentícios, enquanto a exposição pela inalação é avaliada com base na concentração no ar e na taxa de respiração. A exposição relativa ao consumo de água considera as estatísticas de consumo *per capita* e dados de monitoramento da qualidade da água; entretanto, como a grande maioria das informações refere-se à água bruta, deve-se ainda considerar a influência do processo de tratamento da água na remoção dos contaminantes (HEALTH CANADA, 1994; USEPA, 1997; USEPA, 1999; USEPA, 2001).

A finalização do procedimento, que envolve a combinação dos perigos identificados, a avaliação da dose-resposta e a caracterização da exposição combinada, permite a quantificação do risco global, por meio do cômputo da Dose Total Diária ou da Ingestão Total Diária, dependendo das vias de exposição consideradas. Na Equação 9.2, esse procedimento mostra-se de forma simplificada (HEALTH CANADA, 1994; USEPA, 1997, USEPA, 1999).

$$\text{DTD ou ITD} = (C_{\text{con}} \times T_{\text{ia}}) / mc \quad \text{Equação 9.2}$$

Sendo:

DTD: Dose Total Diária (mg/kgmc.d)

ITD: Ingestão Total Diária (mg/kgmc.d)

Ccon: concentração do contaminante em determinada matriz (ar, solo, água, alimento) (massa/massa ou massa/volume).

Tia: Taxa de ingestão/inalação/absorção, de acordo com a via de exposição (massa/tempo ou volume/tempo e massa/área superficial de pele, no caso da absorção)

mc: massa corporal

Naturalmente, para efeito de proteção à saúde, a DTD ou a IDT devem ser iguais ou inferiores à DDA ou à IDT, dependendo das vias de exposição consideradas.

A etapa de caracterização da exposição é utilizada também para a definição de Limites Máximos de Resíduos (LMRs) ou Valores Máximos Permitidos (VMPs)⁷ para os fatores de risco alimentos e água, os quais serão ponderados para a quantificação do risco global. Claro está que a soma dos produtos dos LMRs ou VMPs pela estimativa de consumo (água e alimentos - culturas e produtos animais) não pode superar a IDT e, ainda, eventualmente, permitir margem para outras exposições, tais como inalação e absorção pela pele.

A concentração limite para uma substância (VMP) na água é calculada considerando as seguintes variáveis: massa corporal, fração da IDT atribuída ao consumo de água, consumo diário de água (Equação 9.3).

$$\text{VMP} = (\text{IDT} \times \text{mc} \times F_a) / C \quad \text{Equação 9.3}$$

Sendo:

VMP: valor máximo permitido (mg/L)

IDT: Ingestão Diária Tolerável (mg/kgmc.d)

mc: massa corporal média (kg)

Fa: Fração da IDT atribuída ao consumo de água

C: consumo diário de água (L/d)

A OMS adota os seguintes valores médios para adultos: mc = 60 kg; $F_a = 0,1$; C = 2 L (WHO, 2006A). O Canadá, por sua vez, adota os seguintes parâmetros: mc = 70 kg; $F_a = 0,2$; C = 1,5 L (HEALTH CANADA, 1995). Nos EUA, os valores de referência são: mc = 70 kg; $F_a = 0,1-0,2$; C = 2 L (USEPA, 2006A).

Os valores acima são os adotados para o estabelecimento dos VMPs da maioria das substâncias químicas. Porém, em circunstâncias específicas, o VMP pode ser estabelecido tomando como referência subgrupos populacionais mais sensíveis; por exemplo, no caso de substâncias para as quais se considera que crianças possam ser particularmente vulneráveis, a OMS adota os seguintes valores: (i) crianças: mc = 10 kg; C = 1 L; (ii) lactentes (amamentação artificial): mc = 5 kg; C = 0,75 L (WHO, 2006A). De forma análoga, a fração da IDT atribuída ao consumo de água pode variar em faixas bastante amplas (10-80%), dependendo das informações disponíveis sobre a contribuição relativa de diferentes vias de exposição; entretanto, na maioria dos casos considera-se que a fração atribuída ao consumo de água (analisada em conjunto com o consumo de alimentos), deixa margem de segurança relativamente elevada para acomodar eventuais exposições adicionais, como a inalação e a absorção pela pele (HEALTH CANADA, 1995A; WHO, 2006A).

As seguir, a título de exemplo, são apresentados dois exercícios exploratórios de aplicação de AQR na interpretação de dados sobre qualidade da água para consumo humano.

Com base em resultados de estudos de toxicidade com cobaias, as seguintes instituições ou organizações estimam a IDA⁽¹⁾ para o glifosato.

A FAO e a OMS (FAO/WHO, 2005) e, no Brasil, a Agência Nacional de Vigilância Sanitária (Anvisa) estabelecem, respectivamente, referências internacionais e nacionais para Limites Máximos de Resíduos (LMR) em alimentos. A título de comparação, são apresentados a seguir valores de LMR para o glifosato em para algumas culturas.

Exemplo 1: Considerações sobre o VMP para glifosato na Portaria MS nº 518/2004

INSTITUIÇÃO/PAÍS	DOSE PARA EFEITO NÃO OBSERVADO (mg/kg _{mc})	FI	IDA (mg/kg _{mc})	VMP (mg/L)
FAO / OMS	100 (2)	100	1 (2)	3 (6)
USEPA / EUA	10 (3)	100	0,1 (3)	0,7 (7)
Health Canada / Canadá	3 (4)	100	0,03 (4)	0,28 (8)
ANVISA / MS / Brasil			0,042 (5)	0,5 (9)

(1) AQUI SERÁ UTILIZADA A EXPRESSÃO ACEITÁVEL E NÃO TOLERÁVEL, PARA EFEITO DE FIDELIDADE A ALGUMAS DAS FONTES UTILIZADAS, COM REFERÊNCIA À UTILIZAÇÃO DE AGROTÓXICOS EM ALIMENTOS. (2) NOAEL, UM ESTUDO AO LONGO DE UM ANO E OUTRO COM DUAS GERAÇÕES, AMBOS COM RATOS (FAO/WHO, 2004; WHO, 2006B). (3) NOEL, ESTUDO DE TOXICIDADE REPRODUTIVA COM TRÊS GERAÇÕES DE RATOS (FONTE: WWW.EPA.GOV/IRIS/GLYPHOSATE). (4) NOAEL, REDUÇÃO DE GANHO DE PESO EM ESTUDOS DE DOIS ANOS COM RATOS; IDN (INGESTÃO DIÁRIA NEGLIGÍVEL), ADOTADO PARA AGROTÓXICOS PARA OS QUAIS SE JULGA QUE NÃO HÁ INFORMAÇÕES SUFICIENTES OU SUFICIENTEMENTE CONFIÁVEIS PARA O ESTABELECIMENTO DE IDA (HEALTH CANADA, 1995A; 1995B). (5) FONTE: [HTTP://WWW.ANVISA.GOV.BR/TOXICOLOGIA/MONOGRFIAS/G01.PDF](http://www.anvisa.gov.br/toxicologia/monografias/G01.PDF). (6) DE ACORDO COM OS PARÂMETROS ADOTADOS PELA FAO/OMS (IDA=1 MG/KG PC; MC=60 KG; FA=0,1; C=2 L/D), ENTRETANTO, NO ENTENDIMENTO DA OMS, UMA VEZ QUE ESTE VALOR É BEM SUPERIOR AO USUALMENTE ENCONTRADO NA ÁGUA PARA CONSUMO HUMANO, SERIA DESNECESSÁRIO EXPLICITAR UM VALOR-GUIA (VG) (WHO, 2006A). (7) NOS EUA, COMO ORIENTAÇÕES, SÃO AINDA OBSERVADAS AS SEGUINTE SITUACÕES: (I) 20 MG/L: CONCENTRAÇÃO NA ÁGUA PARA A QUAL ESTIMA-SE QUE NÃO CAUSE QUALQUER EFEITO ADVERSO NÃO-CARCINOGENICO EM ATÉ 10 DIAS DE EXPOSIÇÃO; ESTE VALOR VISA À PROTEÇÃO DE CRIANÇAS (10 KG PC) COM CONSUMO DE ÁGUA DE 1 L/D (USEPA, 2006A); (II) 4 MG/L: CONCENTRAÇÃO PARA A QUAL ESTIMA-SE QUE NÃO OCORRAM EFEITOS ADVERSOS NÃO-CANCERÍGENOS AO LONGO DE UMA VIDA DE EXPOSIÇÃO, ASSUMINDO QUE TODA A EXPOSIÇÃO SE REFIRA AO CONSUMO DE ÁGUA. (8) VALOR PROVISÓRIO (IMAC - INTERIM MAXIMUM ACCEPTABLE CONCENTRATION, SIMILAR AO MCLG DOS EUA E AO VALOR-GUIA PROVISÓRIO DA OMS, VER CAPÍTULO 1) (HEALTH CANADA, 1995A; 2008). (9) PORTARIA 518/2004 (BRASIL, 2004).

CULTURA	FAO / OMS	LMR (mg/kg)
		ANVISA (*)
Banana	0,05	0,02
Feijão	2	0,05
Milho	5	0,1
Soja	20	10
Cana de açúcar	2	1
Café	-	1

(*) FONTE: [HTTP://WWW.ANVISA.GOV.BR/TOXICOLOGIA/MONOGRFIAS/G01.PDF](http://www.anvisa.gov.br/toxicologia/monografias/G01.PDF).

O VMP para glifosato na Portaria MS nº 518/2004 foi estabelecido tomando como referência publicações mais antigas da OMS, as quais sugeriam um valor de NOAEL de 175 mg/kg_{mc} e, portanto, VG de 5 mg/L (WHO/IPCS, 1994; WHO, 1998). Por medida de precaução, dada a intensa utilização desse produto no país, foi adotado um VMP dez vezes menor (0,5 mg/L). Tal valor responderia por cerca de 40% da IDA definida pela Anvisa (0,042 mg/kg_{mc}.d), como se demonstra a seguir.

$$IDA = 0,042 \text{ mg/kg}_{\text{mc}} \times 60 \text{ kg (massa corpórea média para adultos)} = 2,52 \text{ mg/d}$$

$$\text{Ingestão Total Diária (máxima teórica) (ITD)} = 0,5 \text{ mg/L} \times 2 \text{ L/d} = 1 \text{ mg/d}$$

$$ITD_{\text{água}} / IDA = 39,7\%$$

Considerando a exposição teórica máxima conjunta (água + alimentos) a ITD corresponderia a:

$$ITD = ITD_{\text{água}} + ITD_{\text{alimentos}} = 0,4 + 0,26^{\text{a}} = 0,66$$

Com todo o rigor dos valores estabelecidos no país para IDA, LMR em alimentos e, de certa forma, do VMP na água (comparados a critérios empregados por organismos internacionais), a estimativa da ingestão total diária via consumo de água e alimentos ainda deixaria margem de segurança (cerca de 40%) para exposição por outras vias, por exemplo, por inalação ou absorção pela pele.

No Canadá, a ingestão diária de glifosato via consumo de alimentos era, em 1986, calculada em torno de $2,7 \mu\text{g/kg}_{\text{mc}}$, o que corresponderia a 9% da IDA (HEALTH CANADA, 1995B). A FAO e a OMS, a partir da revisão de um amplo banco de dados sobre o monitoramento de resíduos de glifosato em mais de 30 tipos de alimentos e dos respectivos consumos médios diários, estimaram a Ingestão Total Diária (ITD) em várias partes do mundo; para a América Latina, dados de 2004 sugerem um valor de ITD de $106 \mu\text{g/pessoa}$, o qual, para um peso corporal médio de adultos de 60 kg, equivaleria a 0,2% da IDA ($IDA = 1 \text{ mg/kg}_{\text{mc}}$). Com base nos dados disponíveis, a FAO e a OMS inferem que o consumo de alimentos não deve trazer problemas de saúde pública de longo prazo (FAO/WHO, 2005). A União Européia considera que, com base na estimativa da dieta humana (de adultos com peso médio de 60 kg), a ingestão teórica máxima diária de glifosato via consumo de alimentos (excluindo o consumo de produtos de origem animal e de água) corresponda à cerca de 15% da IDA e que a ingestão adicional via consumo de água e de produtos de origem animal não tende a acrescentar riscos consideráveis (EC, 2002).

Exemplo 2: Concentração de desreguladores endócrinos em mananciais de abastecimento da RMBH e RMSP – aplicação de AQR como subsídio à formulação de critérios de qualidade da água para consumo humano e de medidas de controle

Uma publicação da OMS (WHO, 2002) apresenta as seguintes faixas de doses de desreguladores endócrinos (DE) que resultaram em efeitos adversos em cobaias utilizadas em testes de toxicidade (LOEL), pela exposição intraperitoneal para o nonilfenol (4-NP) e oral para o estradiol (E2) e etinilestradiol (EE2): (i) 4-NP - 0,8 a $8 \text{ mg/kg}_{\text{mc}} \text{ d}$; (ii) E2 - 0,82 a $4,12 \text{ mg/kg}_{\text{mc}} \text{ d}$; (iii) EE2 - 0,02 a $2 \text{ mg/kg}_{\text{mc}} \text{ d}$.

Com base nas Equações 9.1 e 9.3, ou seja, a partir de estimativas de valores de IDT foram realizados exercícios de cálculo de valores máximos desejáveis (VMD) em água para consumo humano. Optou-se pelo uso de VMD (para efeito adverso não observado) em lugar de VMP, uma vez que este último referir-se-ia a valores de concentração máxima estabelecidos em norma como padrão de potabilidade. Para tanto, foram utilizados os seguintes dados: (i) massa corporal (mc): 60 kg (adultos), 10 kg (crianças), 5 kg (lactentes - amamentação artificial); (ii) consumo de água (C): 2 L/d (adultos), 1 L/d (crianças), 0,75 L/d (lactentes - amamentação artificial); (iii) fração da IDT atribuída ao consumo de água (F_a): 0,1-1,0; (iv) fator de incerteza (FI): 100; (v) os menores valores de dose para efeito adverso dentre as faixas acima citadas.

F_a	4-NP (ng/L)			E2 (ng/L)			EE2 (ng/L)		
	LAC	CRI	ADU	LAC	CRI	ADU	LAC	CRI	ADU
0,1	5,33	8	24	5,47	8,20	24,60	0,13	0,20	0,60
0,2	10,67	16	48	10,93	16,40	49,20	0,27	0,40	1,20
0,3	16	24	72	16,40	24,60	73,80	0,40	0,60	1,80
0,4	21,33	32	96	21,87	32,80	98,40	0,53	0,80	2,40
0,5	26,67	40	120	27,33	41	123	0,67	1	3
0,6	32	48	144	32,80	49,20	147,60	0,80	1,20	3,60
0,7	37,33	56	168	38,27	57,40	172,20	0,93	1,40	4,20
0,8	42,67	64	192	43,73	65,60	196,80	1,07	1,60	4,80
0,9	48	72	216	49,20	73,80	221,40	1,20	1,80	5,40
1	53,33	80	240	54,67	82	246	1,33	2	6

LAC: LACTENTES; CRI: CRIANÇAS; ADU: ADULTOS.

Percebe-se que na eventual definição de padrões de potabilidade para os DE estudados, este poderia ser estabelecido em limites próximos entre si para E2 e 4-NP, mas em patamares bem mais rigorosos para EE2; isso porque ensaios de toxicidade revelam efeitos adversos em doses bem mais baixas de EE2 do que dos outros dois DE.

Nota-se também que, naturalmente, às menores frações da IDT atribuídas ao consumo de água corresponderiam VMDs mais rigorosos, pois, nesse caso, dever-se-ia limitar a exposição à substâncias pelo consumo de água, visto que haveria outras vias de exposição importantes; no outro extremo ($F_a=100\%$), poderiam ser consideradas concentrações mais elevadas na água, pois esta seria a única via de exposição considerada.

Adicionalmente, cabe notar que, assim como para qualquer outra substância, se houver justificativa suficiente para considerar crianças (ou eventualmente outros subgrupos da população) como particularmente susceptíveis ou vulneráveis, os padrões teriam de ser estabelecidos em limites mais rigorosos.

A seguir, com base nos valores mais elevados de concentração dos desreguladores endócrinos encontrados nos mananciais estudados nas Regiões Metropolitanas de Belo Horizonte (RMBH) e de São Paulo (RMSP) (ver capítulo 7), foram construídos cenários de risco decorrentes da relação concentração na água bruta/VMD na água tratada.

Fa	4-NP			E2			EE2		
	LAC	CRI	ADU	LAC	CRI	ADU	LAC	CRI	ADU
0,1	0,41	0,27	0,09	< 0,01	< 0,01	< 0,01	405	270	90
0,2	0,20	0,14	0,05	< 0,01	< 0,01	< 0,01	202,50	135	45
0,3	0,14	0,09	0,02	< 0,01	< 0,01	< 0,01	135	90	30
0,4	0,10	0,07	0,02	< 0,01	< 0,01	< 0,01	101,50	67,50	22,50
0,5	0,08	0,05	0,02	< 0,01	< 0,01	< 0,01	81	54	18
0,6	0,07	0,05	0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	67,50	45	15
0,7	0,06	0,04	0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	57,86	38,57	12,86
0,8	0,05	0,03	0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	50,63	33,57	11,25
0,9	0,05	0,03	0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	45	30	10
1	0,04	0,03	0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	40,50	27	9

C: LACTENTES; CRI: CRIANÇAS; ADU: ADULTOS.

CONCENTRAÇÃO CONSIDERADA NA ÁGUA BRUTA: 2.185 ng/L (4-NP); 36,8 ng/L (E2); 54 ng/L (EE2).

Com base neste exercício, poder-se-ia inferir que as concentrações de 4-Nonilfenol e, principalmente, de 17-beta-Estradiol, encontradas nos mananciais em questão não imporiam maiores riscos à saúde, pois mantiveram-se sempre abaixo dos valores estimados como limites a serem assegurados na água tratada, mesmo para os cenários de exposição mais desfavoráveis.

Por sua vez, a presença de Etinilestradiol suscitaria atenção, particularmente se considerados como críticos os cenários de crianças (principalmente na fase de amamentação artificial) expostas à variadas vias de exposição e, portanto, com menores frações da IDT atribuídas à água. Para esse DE, seria necessário que se contasse com remoção por meio do tratamento da água e/ou minimização da contaminação dos mananciais, por vezes bem elevadas, dependendo do cenário de exposição que se considere.

9.3.2 Avaliação Quantitativa de Risco Microbiológico (AQRM) aplicada ao controle da qualidade da água para consumo humano

A Avaliação Quantitativa de Risco Microbiológico (AQRM) incorpora as etapas classicamente utilizadas na avaliação de risco químico, quais sejam: identificação do perigo, avaliação da exposição, avaliação da dose-resposta e caracterização do risco.

A fase de **identificação de perigos** tem recebido uma abordagem mais ampla, denominada formulação do problema, envolvendo o planejamento sistemático das etapas da avaliação de risco, qual seja: uma caracterização inicial da exposição e dos efeitos adversos com a elaboração de um modelo conceitual que descreva o bioagente patogênico ou o ambiente de interesse, definindo população e cenários de exposição (WHO, 2006A).

Nessa etapa, todos os perigos e eventos perigosos devem ser identificados e mapeados, em todos os componentes do sistema de abastecimento, da fonte ao consumidor. Devem ser mapeadas as fontes de contaminação, identificados os organismos patogênicos de maior ocorrência ou importância, o potencial de remoção no sistema de tratamento, bem como o de reintrodução de perigos, por exemplo, via recirculação de água de lavagem de filtros ou recontaminação na rede de distribuição. Na identificação de perigos, naturalmente, devem ser considerados todos os patógenos possíveis de ocorrer, mas a OMS sugere que patógenos referência sejam identificados, no entendimento de que o controle desses asseguraria o dos demais, e recomenda a consideração de pelos menos um tipo de vírus, bactéria e protozoários patogênicos (WHO, 2006A)⁹.

Na etapa de **avaliação da exposição**, fundamentalmente, o que se busca é a estimativa do número de organismos patogênicos ingeridos por indivíduos ou populações a cada evento de exposição ou em exposição continuada (isto é, em base temporal, por exemplo, ao longo de um ano). O cenário de exposição ao fator de risco consumo de água não é tão complexo de ser formulado quanto em outras aplicações de AQRM (por exemplo, o reúso da água (PETTERSON; ASHBOLT, 2002; BASTOS; BEVILACQUA, 2006) e, essencialmente, consiste no conhecimento ou estimativa do número de organismos presentes na água de consumo e do volume de água consumido. Entretanto, a mensuração da concentração de patógenos na água, principalmente em água tratada (baixas concentrações), está sujeita a limitações analíticas. Alternativamente, pode-se recorrer ao conhecimento da ocorrência na água bruta e do potencial de remoção por meio do tratamento, mas ambas as medidas ou estimativas podem estar sujeitas a amplas variações. Por sua vez, o próprio padrão de consumo de água também apresenta fatores de incerteza e variabilidade.

Na etapa de caracterização do risco, as informações sobre o perfil da exposição e a dose-resposta são analisadas conjuntamente para o cálculo das probabilidades de infecção (risco) para um cenário de exposição de uma população a um organismo patogênico.

Vários estudos experimentais com humanos fornecem informações sobre dose-resposta para diversos microrganismos, as quais permitiram o ajuste de dois modelos matemáticos para expressar a probabilidade de infecção resultante da ingestão de um número conhecido de organismos: modelo exponencial (Equação 9.4) e modelo beta-Poisson (Equação 9.5). Ambos estimam o risco de infecção associado a uma única exposição, sendo que o modelo beta-Poisson expressa maior heterogeneidade na interação microrganismo-hospedeiro (HAAS; ROSE; GERBA, 1999; HAAS; EISENBERG, 2001).

$$P_i(d) = 1 - \exp(-d/k) \quad \text{Equação 9.4}$$

$$P_i(d) = 1 - \left[\left(1 + d/N_{50} \right) \left(2^{1/\alpha} - 1 \right) \right]^{-\alpha} \quad \text{Equação 9.5}$$

Sendo:

PI: probabilidade de infecção para uma única exposição

d: número de organismos ingeridos por exposição (dose)

N50: dose infectante média (Tabela 9.1)

e k: parâmetros característicos da interação agente-hospedeiro (Tabela 9.1)

Tabela 9.1 > Parâmetros característicos da interação agente-hospedeiro para os modelos exponencial e beta-Poisson de probabilidade de infecção

MICROORGANISMO	k	N ₅₀	α
Poliovírus I	109,87		
Rotavírus		6,17	0,2531
Adenovírus 4	2,397		
Echovírus 12	78,3		
Vírus Cocksackie	69,1		
<i>Salmonella</i> ⁽¹⁾		23.600	0,3126
<i>Salmonella typhosa</i>		3,6 x 10 ⁶	0,1086
<i>Shigella</i> ⁽²⁾		1.120	0,2100
<i>Escherichia coli</i> ⁽³⁾		8,6 x 10 ⁷	0,1778
<i>Campylobacter jejuni</i>		896	0,145
<i>Vibrio cholera</i>		243	0,25
<i>Entamoeba coli</i>		341	0,1008
<i>Cryptosporidium parvum</i>	238		
<i>Giardia lamblia</i>	50,23		

NOTAS: (1) MÚLTIPLAS CEPAS, EXCLUÍDAS *S. TYPHOSA* E *S. PULLORUM*. (2) *S. FLEXINERII* E *S. DYSENTERIAE* EM CONJUNTO. (3) CEPAS NÃO ENTEROHEMORRÁGICAS (EXCLUÍDA *E. COLI* O111).

FONTE: HAAS; EISENBERG (2001).

Com a Equação 9.6, pode-se estimar o risco para períodos de tempo maiores (por exemplo, anual), ou seja, para múltiplas exposições à mesma dose:

$$P_{i(A)}(d) = 1 - [1 - P_i(d)]^n \quad \text{Equação 9.6}$$

Sendo:

PI (A): probabilidade anual de infecção decorrente de n exposições à mesma dose (d)

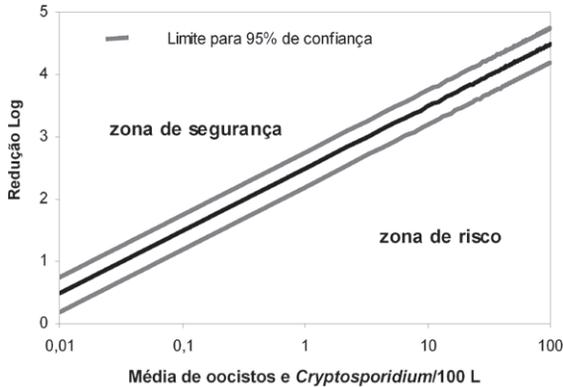
PI: probabilidade de infecção para uma única exposição

n: número de exposições por ano

Exemplifica-se, portanto, uma das aplicações da AQRM no controle da qualidade da água para consumo humano: a estimativa de risco a partir do conhecimento da concentração de determinado organismo na água e assumido um padrão de consumo de água (L/d). Esse procedimento pode ser feito com base em dados pontuais de entrada nos modelos probabilísticos (por exemplo, medidas de tendência central de bancos de dados de qualidade da água, valores fixos dos parâmetros de dose-resposta), o que resultaria, também, em estimativas de risco em valores únicos. Alternativamente, e mais recomendável, seria considerar variações em torno dos dados de entrada, de acordo com uma dada distribuição (por exemplo, por meio de simulação de Monte Carlo), obtendo como resultado estimativas de risco também segundo determinada distribuição, ou seja, levando em consideração fatores de incerteza e variabilidade (heterogeneidade entre grupos expostos, devida, por exemplo, à exposição ou à sensibilidades diferenciadas) (HAAS; ROSE; GERBA, 1999; HAAS; EISENBERG, 2001).

Em que pese a grande utilidade dessa ferramenta, algumas limitações inerentes aos pressupostos e bases dos modelos de AQRM devem ser levantadas, além daquelas já mencionadas no parágrafo anterior (incertezas e variabilidade). Por exemplo, o emprego de modelos estáticos de estimativa do risco individual como resultado da exposição a certa concentração de patógenos, mesmo que continuada, mas de forma independente (o mesmo paradigma da AQRQ), não leva em consideração particularidades das doenças infecciosas, como, por exemplo, a possibilidade de transmissão secundária (pessoa-pessoa) e de aquisição de imunidade, ou seja, por definição, risco se manifesta em base populacional e de forma dinâmica. Também pode ser questionado o pressuposto assumido nos modelos de AQRM de que probabilidade de ocorrência de microrganismos na água obedece à distribuição aleatória de Poisson (REGLI *et al.*, 1991). Por fim, há também que se relevar o fato de que as informações de dose-resposta utilizadas na formulação dos modelos matemáticos foram obtidas de estudos com indivíduos adultos saudáveis e, portanto, não estão considerados grupos populacionais particularmente mais suscetíveis (HAAS; ROSE; GERBA, 1999; HAAS; EISENBERG, 2001).

Os modelos de AQRM podem ainda ser aplicados de forma inversa no controle da qua-



FORTE: HAAS ET AL., (1996 - ADAPTADO).

Figura 9.2

Remoção necessária de oocistos de *Cryptosporidium* para risco tolerável de 10^{-4} de acordo com a concentração na água bruta

lidade da água para consumo humano, ou seja, estabelecido o risco tolerável; pode-se estimar a concentração admissível de organismos patogênicos no efluente tratado e, por conseguinte, o grau de tratamento requerido (usualmente expresso em termos de unidades logarítmicas de remoção). Na Figura 9.2, são apresentadas combinações de concentrações de oocistos de *Cryptosporidium* na água bruta e os respectivos requerimentos de remoção, de forma a se observar risco tolerável de 10^{-4} .

9.3.3. Carga de doença

Na metodologia de AQR, a estimativa do risco não leva em consideração características particulares de cada agente (químico ou microbiológico) e, conseqüentemente, dos efeitos adversos produzidos (por exemplo, câncer ou diarreia, supondo-se que efeitos mais graves e duradouros devam ser mais significativos e prioritários). Também não são considerados o fator idade e o estado de saúde anterior à ocorrência da doença ou óbito. Assim, o risco tolerável para uma determinada infecção ou doença pode ser bem diferente do de outra. Por exemplo, tem-se assumido como risco tolerável anual 10^{-4} (um caso em cada 10.000 indivíduos em um ano) para a exposição a microrganismos patogênicos (diarreia) e, em geral, 10^{-5} quando o efeito considerado é o câncer (um caso em cada 100.000 indivíduos em 70 anos) (USEPA, 2005; USEPA, 2006C; WHO, 2006A).

Portanto, a estimativa da carga de doença (*burden of disease*), medida pelo parâmetro anos de vida perdidos ajustados por incapacidade (da sigla inglesa DALY – *Disability*

Adjusted Life Years), tem sido entendida como uma abordagem mais completa. Esse indicador leva em consideração a probabilidade da doença resultar em óbito e/ou em efeitos adversos de caráter agudo (imediatos) ou crônico (duração prolongada de efeitos). A abordagem utilizada em sua construção envolve a transformação de uma incapacidade vivenciada (por exemplo, três dias com diarreia ou óbito devido à diarreia) em anos de vida saudáveis perdidos. Dessa forma, expressando-se a carga de doença com um único indicador e tendo o tempo como medida, é possível comparar o impacto de diferentes agentes (químicos e/ou microbiológicos) na saúde da população (CHAN, 1997; PETERSON; ASHBOLT, 2002; HAVELAAR; MELSE, 2003).

De forma simplificada, a carga de doença pode ser calculada a partir da Equação 9.7¹⁰.

$$\text{DALY} = \text{N.D.S} \quad \text{Equação 9.7}$$

Sendo:

N: número de pessoas afetadas (obtido a partir de registros médicos, estudos epidemiológicos, sistemas de notificação de agravos ou estimativas feitas utilizando modelos de dose-reposta)

D: duração média do efeito adverso (no caso de doença, crônica ou aguda, a informação é obtida a partir de consulta a especialistas, dados hospitalares ou de estudos epidemiológicos; no caso de óbito ou de incapacidade permanente, avalia-se a média de anos perdidos devido ao gravo, tendo-se como referência, por exemplo, a expectativa de vida da população)

S: peso atribuído à gravidade do efeito de interesse (variando de 0 a 1, sendo que 0 significa o indivíduo saudável e 1 óbito).

Quando o efeito adverso de interesse é o óbito, a medida utilizada é anos de vida perdidos devido ao óbito prematuro (*years of life lost* - YLL) e quando o efeito de interesse é a doença (aguda ou crônica) ou uma sequela, a medida utilizada é anos vividos com a incapacidade (*years lived with a disability* - YLD); quando os dois efeitos são importantes, utilizam-se ambas as medidas (CHAN, 1997; PRÜSS; HAVELAAR, 2001; PETERSON; ASHBOLT, 2002; HAVELAAR; MELSE, 2003).

Como exemplo, para calcular o DALY total de uma determinada condição (diarreia aquosa, por exemplo), somam-se o número de anos perdidos em óbitos prematuros por essa causa e o total de anos vividos com incapacidades de conhecida severidade e duração, pelos sobreviventes da doença. Na Tabela 9.2, são apresentados exemplos de valores assumidos em estudos na Holanda para o cálculo da carga de doença relacionada à infecção por *Cryptosporidium parvum*, *Campylobacter* ssp., *Escherichia coli* O157 e rotavírus.

Tabela 9.2 > Valores e pesos atribuídos à gravidade, duração média do efeito adverso à infecção por *Cryptosporidium parvum*, *Campylobacter* spp. *Escherichia coli* O157 e rotavírus

ORGANISMO	EFEITO	GRAVIDADE (S)	DURAÇÃO (ANOS) (D)	CARGA DE DOENÇA (DALY) POR CASO (YLD OU YLL) ⁽¹⁾	CARGA DE DOENÇA (DALY) POR 1.000 CASOS DE DOENÇA ⁽²⁾
<i>Cryptosporidium parvum</i>	Diarreia aquosa	0,067	0,02	0,0013	1,34
	Óbito	1	13,2	13,2	0,13
	Total	-	-	-	1,47
<i>Campylobacter</i> spp.	Gastroenterite	0,067	0,014	0,00094	0,94
	Óbito	1	13,2	13,2	1,32
	Total	-	-	-	2,26
<i>Escherichia coli</i> O157	Diarreia aquosa	0,067	0,0093	0,0006	0,3 ⁽³⁾
	Diarreia sanguinolenta	0,39	0,015	0,006	2,8 ⁽⁴⁾
	Óbito	1	13,2	13,2	3,5 ⁽⁵⁾
	Total	-	-	-	6,6
Rotavírus ⁽⁶⁾	Diarreia leve	0,10	0,0027	0,002	1,8
	Diarreia grave	0,23	0,0027	0,004	3,5
	Óbito	1	80	80	480 ⁽⁷⁾
	Total	-	-	-	485,3

NOTAS: (1) YLD OU YLL EXPRESSOS A PARTIR DO PRODUTO S*D. (2) DALY = N*D*S; EX.: 1.000 X 0,02 X 0,067 = 1,34; 1.000 X 10⁻⁵ (LETALIDADE) X 13,2 = 0,13. (3) 1.000 X 53% (DIARRÉIA AQUOSA) X 0,0093 X 0,067 = 0,3. (4) 1.000 X 47% (DIARRÉIA SANGUINOLENTA) X 0,015 X 0,39 = 2,8. (5) 1.000 X 2,7 X 10⁻⁴ (LETALIDADE) X 13,2 = 3,5. (6) CÁLCULO REALIZADO PARA PAÍSES EM DESENVOLVIMENTO. (7) 1.000 X 0,6% (LETALIDADE) X 1 X 80 = 480. FONTE: HAVELAAR; MELSE (2003 - ADAPTADO).

Interpretando os dados na Tabela 9.2, a partir do valor de carga de doença por caso (YLD) para *Cryptosporidium parvum* e considerando a ocorrência de apenas um episódio de diarreia por pessoa por ano, cada indivíduo teria 0,0013 anos perdidos devido à diarreia, o que equivaleria a 0,47 dias por ano ou 11,4 horas por ano. Quando os valores são extrapolados para base populacional (1.000 casos de diarreia por *Cryptosporidium parvum*), a carga de doença (YLD) seria igual a 1,32, significando que essa população apresenta 1,32 anos perdidos por ano devidos à diarreia. Para a letalidade, a quantidade de anos perdidos por pessoa por ano devido ao óbito por *Cryptosporidium parvum* (YLL) seria de 13,2; equivalente a 4,818 dias. Considerando a taxa de letalidade de 10⁻⁵ e a ocorrência de 1.000 casos de diarreia por *Cryptosporidium parvum*, a carga de doença (YLL) seria de 0,13; equivalente a 47,45 dias por ano. Assim, o DALY total (YLD + YLL) considerando eventos de diarreia (morbidade) e óbito (letalidade) seria expresso por 1,47.

Um dos primeiros estudos adaptados ao contexto brasileiro foi realizado pela Escola Nacional de Saúde Pública/Fundação Oswaldo Cruz, sendo o indicador DALY por 1.000 habitantes calculado para cada grupo de causas de doenças definida pelo Ministério

da Saúde. Os resultados evidenciaram DALY total de 37.518.239 anos de vida perdidos por incapacidade (232/100.000 hab.), sendo 18.031.271 decorrentes da parcela (YLL) de mortalidade (111/100.000 hab.) e 19.486.968 decorrentes de incapacidade (YLD) (120/100.000 hab.). O estudo avaliou ainda que os grupos de doenças com maiores contribuições (DALYS) foram: IIE – doenças neuropsiquiátricas (43), IIG - doenças cardiovasculares (31), IA - doenças infecciosas e parasitárias (21) e IIH - doenças respiratórias crônicas (19) (ENSP/FIOCRUZ, 2002).

A mesma problematização dirigida ao conceito de risco tolerável no item 9.2 aplica-se à definição do que seria DALY tolerável, inevitavelmente permeada por aspectos políticos, sociais e econômicos. Porém, uma vez definido o valor de DALY tolerável, esse pode ser convertido em termos de risco tolerável anual de doença, de acordo com a Equação 9.8.

Tolerável de doença pppa = DALYs tolerável pppa / DALYs pcd Equação 9.8

Sendo:

pppa: por pessoa por ano

pcd: por caso de doença

Como já mencionado, para substâncias carcinogênicas na água para consumo humano, a OMS adota 10^{-5} como valor para risco tolerável (um caso de câncer por 100.000 pessoas ao longo de 70 anos) (WHO, 2006). A carga de doença correspondente a esse nível de risco (ajustada para a gravidade da doença) é de aproximadamente 1×10^{-6} DALY (1μ DALY) por pessoa por ano. A carga de doença estimada para diarreias leves (por exemplo, com mortalidade de 1×10^{-5}), com risco anual de doença de 10^{-3} (ou risco para toda a vida de uma em dez pessoas), é também de 1μ DALY pppa (WHO, 2006). Esse é o valor assumido pela OMS como carga de doença tolerável, tanto para o consumo de água quanto para a exposição à utilização de esgotos sanitários na agricultura, o qual representa um elevado nível de proteção à saúde (WHO, 2006A; 2006B).

A partir do valor do risco tolerável de doença, conhecendo-se ou estimando-se a razão doença : infecção, é possível determinar o risco tolerável de infecção, por meio da Equação 9.9.

Risco tolerável de infecção (pppa) = Risco de doença / razão doença : infecção Equação 9.9. Na Tabela 9.3, são apresentados dados de razão doença : infecção e a transformação de risco tolerável de doença para risco tolerável de infecção.

Portanto, assim como exposto no caso da estimativa de risco, definido DALY tolerável, pode-se estimar os requisitos de remoção de patógenos por meio do tratamento, a partir do conhecimento de sua concentração na água bruta (Figura 9.3). Na Tabela 9.4, apresenta-se de forma sistematizada esse procedimento, integrando os conceitos de risco e carga de doença.

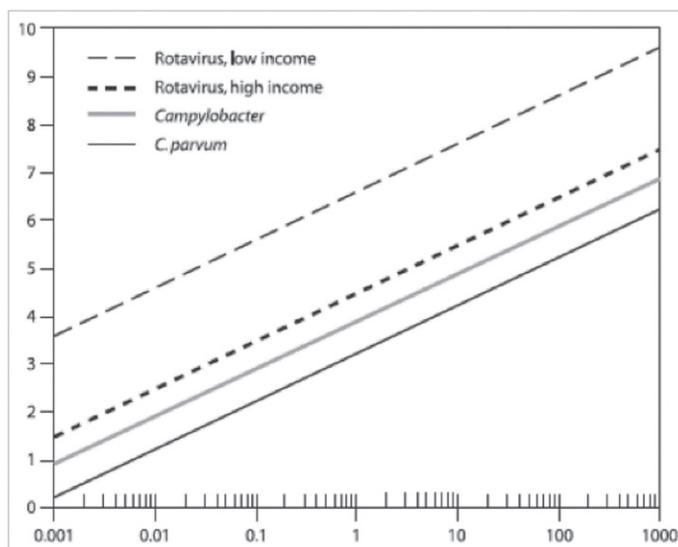
Tabela 9.3 > DALYs por caso de doença, risco de doença, razão de doença : infecção e risco tolerável anual de infecção por pessoa por *Cryptosporidium*, *Campylobacter* e rotavírus)

ORGANISMO	DALY PCD ⁽¹⁾	RISCO DE DOENÇA EQUIVALENTE À 10 ⁻⁶ DALY PPPA ⁽²⁾	RAZÃO DOENÇA : INFECÇÃO ⁽³⁾	RISCO TOLERÁVEL DE INFECÇÃO PPPA ⁽⁴⁾
<i>Cryptosporidium</i>	$1,5 \times 10^{-3}$	$6,7 \times 10^{-4}$	0,3	$2,2 \times 10^{-3}$
<i>Campylobacter</i> spp	$4,6 \times 10^{-3}$	$2,2 \times 10^{-4}$	0,7	$3,1 \times 10^{-4}$
Rotavírus – países desenvolvidos	$1,4 \times 10^{-2}$	$7,1 \times 10^{-5}$	0,05	$1,4 \times 10^{-3}$
Rotavírus – países em desenvolvimento	$2,6 \times 10^{-2}$	$3,8 \times 10^{-4}$	0,05	$7,7 \times 10^{-4}$

NOTAS: (1) E (3) HAVELAAR E MELSE (2003). (2) RISCO TOLERÁVEL DE DOENÇA = 10⁻⁶ DALY PPPA / DALY PCD.

(4) RISCO TOLERÁVEL DE INFECÇÃO PPPA = RISCO DE DOENÇA / RAZÃO DOENÇA : INFECÇÃO.

FONTE: WHO (2006A).



⁽¹⁾ PAÍSES EM DESENVOLVIMENTO; ⁽²⁾ PAÍSES INDUSTRIALIZADOS.

FONTE: WHO (2006A - ADAPTADO).

Figura 9.3

Remoção necessária de oocistos de *Cryptosporidium*, *Campylobacter* e rotavírus para DALY tolerável de 10⁻⁶ pppa, de acordo com a concentração na água bruta

Tabela 9.4 > Exemplos de associação entre carga de doença e ocorrência de patógenos na água bruta

PARÂMETROS	UNIDADE	CRYPTOSPORIDIUM	CAMPYLOBACTER	ROTAVÍRUS
Concentração na água bruta (CAB)	Organismos / L	10	100	10
Eficiência do tratamento para o nível de risco tolerável (ET)	Remoção (%)	99,994	99,99987	99,99968
Qualidade da água tratada (QAT) ⁽¹⁾	Organismos / L	$6,3 \times 10^{-4}$	$1,3 \times 10^{-4}$	$3,2 \times 10^{-5}$
Consumo diário de água (V) ⁽²⁾	L	1	1	1
Exposição (consumo de água) (E) ⁽³⁾	Organismos / dia	$6,3 \times 10^{-4}$	$1,3 \times 10^{-4}$	$3,2 \times 10^{-5}$
Dose-resposta (r) ⁽⁴⁾	Probabilidade de infecção / org.	$4,0 \times 10^{-3}$	$1,8 \times 10^{-2}$	$2,7 \times 10^{-1}$
Risco de infecção diário (Pinf;d) ⁽⁵⁾	dia (d)	$2,5 \times 10^{-6}$	$2,3 \times 10^{-6}$	$5,8 \times 10^{-6}$
Risco de infecção anual (Pinf;a) ⁽⁶⁾	ano (a)	$9,2 \times 10^{-4}$	$8,3 \times 10^{-4}$	$3,1 \times 10^{-3}$
Risco de infecção por doença diarreica (Pinf;pdd) ⁽⁷⁾		0,7	0,3	0,5
Risco de doença diarreica (Ppdd) ⁽⁸⁾	Ano (a)	$6,4 \times 10^{-4}$	$2,5 \times 10^{-4}$	$1,6 \times 10^{-3}$
Carga de doença (cd) ⁽⁹⁾	DALY (pcd)	$1,5 \times 10^{-3}$	$4,6 \times 10^{-3}$	$1,4 \times 10^{-2}$
Fração suscetível (fs) ⁽¹⁰⁾	População (%)	100	100	6
Carga de doença (CD) ⁽¹¹⁾	DALY (pppa)	1×10^{-6}	1×10^{-6}	1×10^{-6}

NOTAS: (1) $Q_{At} = C_A \times (1 - E)$. (2) V= VOLUME DE ÁGUA INGERIDO POR PESSOA/DIA (ESTIMADO OU CALCULADO). (3) $E = Q_{At} \times V$. (4) CONSTANTES E MODELOS USADOS PARA CALCULAR RISCO DE INFECÇÃO. (5) $P_{inf,d} = E \times R$. (6) $P_{inf,a} = P_{inf,d} \times 365$. (7) BASEADO EM ESTUDO DE HAVELAAR E MELSE (2003). (8) $P_{pdd} = P_{inf,a} \times P_{inf,pdd}$. (9) HAVELAAR E MELSE (2003). (10) A PROPORÇÃO DA POPULAÇÃO SUSCETÍVEL A DESENVOLVER INFECÇÃO É FUNÇÃO DE ESPECIFICIDADES REGIONAIS. (11) DALY (PPPA) = $P_{pdd} \times CD \times FS$.

FONTE: WHO (2006A - ADAPTADO).

9.4 Considerações sobre os resultados do Prosab Edital 5, Tema 1 e a norma brasileira de qualidade da água para consumo humano sob a perspectiva da avaliação de risco

Alguns trabalhos apontam que a legislação brasileira é revestida de fundamentação conceitual e filosófica bastante avançada, em plena consonância com os princípios da Análise de Risco, múltiplas barreiras e boas práticas em abastecimento de água, ou seja, com os fundamentos dos Planos de Segurança da Água (BASTOS *et al.*, 2001; HELLER *et al.*, 2005; BASTOS; BEZERRA; BEVILACQUA, 2007).

Entretanto, como destacado no capítulo 1, o padrão de potabilidade brasileiro carece de enfoque mais bem fundamentado de avaliação de risco. Por exemplo, a composição do padrão de substâncias químicas que representam risco à saúde tem, claramente, como referência principal as diretrizes da OMS, porém várias ações típicas da etapa de formulação do problema ou identificação de perigos merecem melhor apropriação

no contexto brasileiro como, por exemplo, a sistematização de informações sobre a intensidade de uso ou de comercialização das diversas substâncias químicas no país, sobre sua real ocorrência em nossos mananciais de abastecimento e sobre a remoção por meio das diversas técnicas de tratamento.

De forma análoga, também não se tem registrado no país maiores esforços de pesquisa ou problematização de informações importantes para a etapa da avaliação da exposição e proposição de VMPS, tais como: estudos toxicológicos locais, perfil da população (e subgrupos susceptíveis), dados de massa corporal, consumo diário de água (HELLER *et al.*, 2005). Tampouco se verifica uma ação articulada entre os órgãos responsáveis pelas diversas esferas de vigilância em saúde, de forma a propiciar a necessária abordagem integrada de avaliação de riscos associados aos diversos modos de exposição (por exemplo: água, alimentos, ar, solo), facilitando a melhor apropriação de valores de Dose ou Ingestão Total Diária e das frações atribuíveis a cada fator de risco.

Em relação ao padrão microbiológico, também já se fez referência no capítulo 1 sobre sua fragilidade em termos de fundamentação em AQRM, incluindo sugestões de monitoramento de patógenos na água bruta, sem, entretanto, o estabelecimento mais explícito, detalhado ou mais bem justificado de procedimentos de verificação de performance de tratamento, ainda que com base em parâmetros indicadores, incluído aqui o padrão de turbidez. Muito menos se tem no país discussão sobre metas de saúde e risco tolerável, o que deveria estar subentendido em um padrão de potabilidade.

No presente Edital do Prosab, ainda que nem todos os resultados tenham sido sistematizados e interpretados sob a ótica da AR, seguem exemplos de contribuições nesse sentido, as quais constituem importante subsídio ao processo de constante atualização da norma brasileira de qualidade da água para consumo humano.

(i) Informações sobre remoção de agrotóxicos por meio de diferentes técnicas de tratamento de água, mais especificamente: (a) remoção de carbofuran por filtração em margem; (b) remoção de diuron e de hexazinona por tratamento convencional e por oxidação; (c) remoção de glifosato e de 2,4-D por clarificação, pré-oxidação e adsorção em carvão ativado granular (ver capítulo 6).

Foram realizados estudos sobre agrotóxicos que compõem (glifosato e 2,4-D) e que não compõem (carbofuran, diuron e hexazinona) o atual padrão de potabilidade brasileiro, mas que, no último caso, apresentam registros de intensa utilização e ocorrência em mananciais em alguns Estados do país. Foram ainda realizados estudos toxicológicos com diuron e hexazinona em experimentos com cobaias, ainda que com doses elevadas e avaliação de efeitos agudos.

(ii) Informações sobre ocorrência em mananciais e potencial de remoção de desreguladores endócrinos (estradiol, etinilestradiol e nonilfenol) por técnicas convencionais de tratamento e por separação por membranas (ver capítulo 7).

Utilizando os resultados do monitoramento de mananciais de abastecimento, procurou-se fazer uma avaliação preliminar de risco associado aos desreguladores endócrinos monitorados.

Esses estudos guardam relevância na medida em que abordam uma das questões emergentes na ordem do dia e abrem agendas de pesquisa e de discussão sobre sua eventual regulamentação em normas de qualidade da água no país

Em conjunto, esses são exemplos de informações a serem buscadas de forma mais sistematizada, subsidiando etapas de identificação de perigos e avaliação da exposição, com vistas à formulação de padrões de substâncias químicas em base científica e calcada na realidade nacional.

(iii) Informações sobre a remoção de cianobactérias e cianotoxinas por meio de tratamento convencional (ciclo completo) e filtração lenta e do potencial de liberação de cianotoxinas em etapas do tratamento convencional (decantação, filtração e desinfecção) (ver capítulo 5).

(iv) Informações sobre a remoção de oocistos de *Cryptosporidium* por meio de tratamento convencional (ciclo completo), filtração direta, dupla filtração e filtração lenta (ver capítulo 4). Um dos projetos incluiu a avaliação de perigos associados à recirculação de água de lavagem de filtros (resultados não incluídos neste livro).

Em geral, os resultados obtidos fornecem informações-chave em alguns dos pontos centrais na aplicação da metodologia de AR ao controle da qualidade da água para consumo humano: a identificação de perigos (ou sua introdução, no caso de recirculação de água de lavagem de filtros ou da liberação de cianotoxinas durante as etapas do tratamento), de pontos críticos de controle e de medidas de controle em diferentes técnicas ou etapas do tratamento da água.

Em relação aos oocistos de *Cryptosporidium*, as informações de remoção (unidades logarítmicas) nas diversas técnicas/etapas de tratamento estudadas servem também a um dos pilares da aplicação da AQRM à formulação de normas e ao controle da qualidade da água para consumo humano: a verificação do potencial de remoção por diversas técnicas de tratamento e, por conseguinte, a possibilidade de estimativa da qualidade da água tratada, e do risco associado, em função da qualidade da água bruta. Adicionalmente, os estudos reuniram informações importantes em termos de subsídio à discussão sobre o emprego da turbidez como parâmetro indicador da remoção de oocistos de *Cryptosporidium* e seu valor numérico como padrão de potabilidade.

Referências bibliográficas

AS/NZ - AUSTRALIA, NEW ZEALAND. *AS/NZS 4360:2004 Risk Management Standard*. 3. ed. Standards Australia and Standards New Zealand, 2004.

BARTRAM, J.; FEWTRELL, L.; STENSTRÖM, T.-A. Harmonised assessment of risk and risk management for water-related infectious disease: an overview. In: FEWTRELL, L.; BARTRAM, J. (eds.) *Water quality guidelines, standards and health: assessment of risk and risk management for water-related infectious disease*. Londres: WHO/IWA Publishing, p. 1-16, 2001.

BASTOS, R.K.X.; BEVILACQUA, P.D. Normas e critérios de qualidade para reúso da água. In: FLORÊNCIO, L.; BASTOS, R.K.X.; AISSÉ, M.M. (orgs.). *Tratamento e utilização de esgotos sanitários*. Rio de Janeiro: ABES, 2006, p. 17-62 (Projeto Prosab).

BASTOS, R.K.X.; BEZERRA, N.R.; BEVILACQUA, P.D. Planos de segurança da água: novos paradigmas em controle de qualidade da água para consumo humano em nítida consonância com a legislação brasileira. In: 24º CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL. 2007, Belo Horizonte. *Anais...* Rio de Janeiro: ABES, 2007 (CD ROM).

BASTOS, R.K.X. *et al.* Revisão da Portaria nº 36 GM/90. Premissas e princípios norteadores. In: 21º CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL. 2001, João Pessoa. *Anais...* Rio de Janeiro: ABES, 2001. (CD-ROM).

BRASIL. Ministério da Saúde. Conselho Nacional de Saúde. *Subsídios para construção da Política Nacional de Saúde Ambiental*. Brasília: Editora do Ministério da Saúde, 2007. 56 p. (Série B. Textos Básicos de Saúde).

_____. Ministério da Saúde. Secretaria de Vigilância em Saúde. Coordenação-Geral de Vigilância em Saúde Ambiental. Portaria MS nº 518. Brasília: *Diário Oficial da União*, 26 mar. 2004.

CHAN, M.S. The global burden of intestinal nematode infections – fifty years on. *Parasitology Today*, v. 13, n. 11, p. 438-443, 1997.

EC - EUROPEAN COMMISSION. HEALTH & CONSUMER PROTECTION DIRECTORATE - GENERAL. *Review report for the active substance glyphosate (6511/VI/99-final)*, 2002. Disponível em <<http://europa.eu.int/comm/food/fs/ph/>>. Acesso em: ?

ENSP/FIOCRUZ - ESCOLA NACIONAL DE SAÚDE PÚBLICA/FUNDAÇÃO OSWALDO CRUZ. *Relatório final do projeto Estimativa da Carga de Doença do Brasil - 1998*. Rio de Janeiro: Fiocruz, 2002. 170 p. Disponível em: <<http://www.ensp.fiocruz.br/projetos/carga/downloads1.htm>> Acesso em: 15 dez. 2008.

FAO/WHO - FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION OF THE UNITED NATIONS; WORLD HEALTH ORGANIZATION. *Pesticide residues in food - 2005*. Report of the joint meeting of the FAO panel of experts on pesticide residues in food and the environment and the WHO Core Assessment Group. Genebra, Suíça, 20-29 set. 2005. Roma: FAO/WHO, 2005 (FAO Plant Protection and Protection Paper 183).

_____. *Pesticide residues in food - 2004*. Report of the joint meeting of the FAO panel of experts on pesticide residues in food and the environment and the WHO Core Assessment Group. Roma,

20-29 set. 2004. Rome: FAO/WHO, 2004 (FAO Plant Protection and Protection Paper 178).

FREITAS, C.M.; GOMEZ, C.M. Análise de riscos tecnológicos na perspectiva das Ciências Sociais. *História, Ciência, Saúde*, v. 3, n. 3, p. 485-504, 1997.

FREITAS, C.M.; PORTO, M.F.S.; MOREIRA, J.C. Segurança química, saúde e ambiente: perspectivas para a governança no contexto brasileiro. *Cadernos de Saúde Pública*, v. 18, n. 1, p. 249-256, 2002.

HAAS, C.N. *et al.* Assessing the risk posed by oocysts in drinking water. *Journal of American Water Works Association*, v. 88, n. 9, p. 131-1364, 1996.

HAAS, C.N.; ROSE, J.B.; GERBA, C.P. *Quantitative microbial risk assessment*. Nova Iorque: John Wiley & Sons, 1999. 449 p.

HAAS, P.R.; EISENBERG, J.N.S. Risk assessment. In: FEWTRELL, L; BARTRAM J. (eds.) *Water quality guidelines, standards and health: assessment of risk and risk management for water related infectious disease*. Londres: WHO/IWA Publishing, p. 1612-183, 2001.

HAVELAAR, A.H.; MELSE, J.M. *Quantifying public health risk in the WHO guidelines for drinking-water quality: a burden of disease approach*. Genebra: WHO, 2003. 49 p. (RIVM report 734301022/2003) Disponível em: <http://www.who.int/water_sanitation_health/dwq/rivmrep.pdf> Acesso em: 19 set. 2008.

HEALTH CANADA. FEDERAL PROVINCIAL TERRITORIAL COMMITTEE ON DRINKING WATER. *Guidelines for Canadian drinking water quality. Summary table*. Ottawa: Health Canada, 2008. Disponível em: <http://www.hc-sc.gc.ca/ewh-semt/alt_formats/hecs-sesc/pdf/pubs/water-eau/sum_guide-res_recom/summary-sommaire-eng.pdf> Acesso em: 25 jan. 2009.

_____. FEDERAL PROVINCIAL TERRITORIAL COMMITTEE ON DRINKING WATER. *Guidelines for Canadian drinking water quality. Part I – Approach to the derivation of drinking water guidelines*. Ottawa: Health Canada, 1995A. Disponível em: <<http://www.hc-sc.gc.ca/hecs-sesc/water/pdf/part.1.pdf>> Acesso em: 19 set. 2008.

_____. *Glyphosate*. Ottawa: Health Canada, Food Directorate, 1995B.

_____. *Canadian environmental protection act. Human health risk assessment for priority substances*. Ottawa: Minister of Supply and Services Canada, 1994.

HELLER, L. *et al.* Terceira edição dos guias da organização mundial da saúde: que impacto esperar na Portaria 518/2004? In: 23º CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL. 2005, Campo Grande. *Anais...* Rio de Janeiro: ABES, 2007 (CD-ROM).

HUBBARD, A. statistical uncertainty in burden of disease estimates. In: KAY, D.; PRÜSS, A.; CORVALÁN, C. (org.) *Methodology for assessment of environmental burden of disease*. Genebra: WHO, 2000. p. 40-44.

HUNTER, P.R.; FEWTRELL, L. Acceptable risk. In: FEWTRELL, L; BARTRAM J. (eds.) *Water quality guidelines, standards and health: assessment of risk and risk management for water related infectious disease*. Londres: WHO/IWA Publishing, p. 207-227, 2001.

LAST, J.M. *A dictionary of epidemiology*. 3. ed. Oxford: Oxford University Press, 1995.

Mac KENZIE, W.R. *et al.* A massive outbreak in Milwaukee of *Cryptosporidium* infection transmitted through the public water supply. *New England Journal of Medicine*, v. 331, p. 161-167, 1994.

MACLER, B.A.; REGLI, S. Use of microbial risk assessment in setting US drinking water standards. *International Journal of Food Microbiology*, v. 18, n. 4, p. 245-256, 1993.

PETTERSON, S.A.; ASHBOLT, N.J. *WHO Guidelines for the safe use of wastewater and excreta in agriculture: microbial risk assessment section*. Geneva: WHO, 2002. 36 p. Disponível em: <http://www.who.int/water_sanitation_health/wastewater/mrreview.pdf> Acesso em: 23 out. 2008.

PRÜSS, A.; HAVELAAR, A. The global burden of disease study and applications in water, sanitation, and hygiene. In: FEWTRELL, L.; BARTRAM, J. (eds.) *Water quality guidelines, standards and health: assessment of risk and risk management for water-related infectious disease*. Londres: WHO/IWA Publishing, 2001. p. 43-60.

REGLI, S. *et al.* Modeling the risk from *Giardia* and viruses in drinking water. *Journal of American Water Works Association*, v. 83, n. 11, p. 76-84, 1991.

USEPA - UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. Drinking Water Contaminant Candidate List 3 - Draft; Notice. *Federal Register*, Part II, v. 73, n. 35, 21 fev. 2008. Disponível em: <www.epa.gov/ogwdw/ccl> Acesso em: 20 jan. 2009.

_____. Office of Water. *2006 Edition of the drinking water standards and health advisories*. Washington, D.C.: USEPA, 2006A (EPA-822-R-06-013).

_____. National Primary Drinking Water. Regulations: long term 2 enhanced surface water treatment rule - final rule. *Federal Register*, Part II, 40CFR, Parts 9, 141 and 142. 5 jan. 2006B.

_____. *Setting standards for safe drinking water*. nov. 2006C. Disponível em: <<http://www.epa.gov/safewater/standard/setting.html>>. Acesso em: 15 dez. 2008.

_____. *Guidelines for carcinogen risk assessment*. Washington, D.C.: USEPA, 2005 (EPA/630/P-03/001F).

_____. Office of Pesticide Programs. *The incorporation of water treatment effects on pesticide removal and transformations in Food Quality Protection Act (FQPA) drinking water assessments*. Washington D.C.: USEPA, 2001.

_____. Office of Pesticide Programs. *EPA's risk assessment process for tolerance reassessment*. Washington D.C.: USEPA, 1999 (Staff Paper, 44).

_____. National Center for Environmental Assessment. Office of Research and Development. *Exposure factors handbook*. Washington, D.C.: USEPA, 1997.

_____. *Guidelines for exposure assessment*. Washington, D.C.: USEPA, 1992 (EPA/600/Z-92/001).

_____. *Guidelines for development toxicity risk assessment*. Washington, D.C.: USEPA, 1991 (EPA/600/FR-91/001). Disponível em: <www.epa.gov/ncea/raf/pdfs/devtox.pdf> Acesso em: 20 nov. 2008.

WORLD BANK. *World development report 1993: investing in health - world development indica-*

tors. Nova Iorque: Oxford University Press, 1993.

WHO - WORLD HEALTH ORGANIZATION. *Guidelines for drinking water quality [electronic resource]: incorporating first addendum*. Volume 1. Recommendations. ed. Genebra: WHO, 2006A. 595 p. Disponível em: <http://www.who.int/water_sanitation_health/dwq/gdwq0506.pdf> Acesso em: 19 ago. 2008. 3. ed.

_____. *Pesticide residues in food - 2004 evaluations*. Part II - toxicological. Joint FAO/WHO meeting on pesticide residues. Roma, 20-29 set. 2004. Genebra: WHO, 2006B (WHO/IPCS/06.1)

_____. *Guidelines for the safe use of wastewater, excreta and greywater*. Volume 2: wastewater use in agriculture. Genebra: WHO, 2006C. 213 p.

_____. *Water safety plans: managing drinking-water quality from catchment to consumer*. Genebra: WHO, 2005. 244 p. Disponível em: <<https://www.who.int/wspportal/wsp/en/>> Acesso em: 23 set. 2008.

_____. INTERNATIONAL PROGRAMME ON CHEMICAL SAFETY. *Global assessment of the state-of-the-science of endocrine disruptors*. Edited by Terri Damstra, Sue Barlow, Aake Bergman, Robert Kavlock, Glen Van Der Kraak. Genebra: WHO, 2002 (WHO/PCS/EDC/02.2).

_____. *Emerging issues in water and infectious disease*. Genebra: WHO, 2003. 22 p. Disponível em: <<https://www.who.int/wspportal/wsp/en/>> Acesso em: 20 out. 2008.

_____. *Guidelines for drinking-water quality*. 2.ed. Addendum to volume 1: Recommendations. Genebra: WHO, 1998.

_____. *Division of emerging and communicable diseases surveillance and control annual report - 1996*. Genebra: WHO, 1997.

_____. INTERNATIONAL PROGRAMME ON CHEMICAL SAFETY. *Glyphosate*. Genebra: WHO, 1994 (Environmental Health Criteria 159).

Notas

1 Na definição da Organização Mundial da Saúde (OMS), água segura para consumo humano é aquela que não represente risco significativo à saúde humana durante o consumo por toda a vida, incluindo as sensibilidades inerentes a cada estágio de vida (WHO, 2005).

2 Agravos emergentes são aqueles para os quais a atenção e/ou preocupação de médicos, especialistas e/ou epidemiologistas têm se voltado a partir de períodos mais ou menos recentes (em geral nos últimos 20 anos). A evidenciação de relações causais que expliquem seus determinantes e padrões de ocorrência pode não estar muito bem esclarecida. Em se tratando de doenças infecciosas emergentes, o agente patogênico pode ser caracterizado, de fato, como uma espécie nova ou um organismo já existente, porém que apenas agora descobriu-se capaz de infectar e ser patogênico para seres humanos (LAST, 1995; WHO, 1997; WHO, 2003).

3 Conforme Brasil (2007), Saúde Ambiental é definida como "a área da saúde pública, afeita ao conhecimento científico e à formulação de políticas públicas e às correspondentes intervenções (ações) relacionadas à interação entre a saúde humana e os fatores do meio ambiente natural e antrópico que a determinam, condicionam e influenciam, com vistas a melhorar a qualidade de vida do ser humano sob o ponto de vista da sustentabilidade."

4 A literatura registra o emprego dos termos risco aceitável e risco tolerável, por vezes indiscriminadamente, por outras destacando as nuances associadas a aceitar ou tolerar determinado nível de risco. No que diz respeito ao consumo de água, a OMS tem preferido o uso de risco tolerável (HUNTER; FEWTRELL, 2001; WHO, 2006A), sendo esta a abordagem adotada neste capítulo.

Essas expressões têm sido utilizadas na literatura nacional em sua forma traduzida, mas, na maioria das vezes, mantendo as siglas do original em inglês. Sendo esta a abordagem adotada no presente capítulo, seguem definições das expressões citadas:

NOAEL: Dose para Efeito Adverso Não Observado: nível de exposição (dose ou concentração mais elevada) para o qual não se observam aumentos significativos (estatísticos ou biológicos) na frequência ou severidade de efeitos adversos entre a população exposta e a população-controle. Fonte: www.tera.org/iter.

NOEL: Dose para Efeito Não Observado: nível de exposição para o qual não se observam aumentos significativos (estatísticos ou biológicos) na frequência ou severidade de quaisquer efeitos entre a população exposta e a população-controle. Fonte: www.tera.org/iter.

LOAEL: Menor Dose para Efeito Adverso Observado: nível de exposição (dose ou concentração mais baixa) para o qual se observam aumentos significativos (estatísticos ou biológicos) na frequência ou severidade de efeitos adversos entre a população exposta e a população-controle. Fonte: www.tera.org/iter.

LOEL: Menor Dose para Efeito Observado: nível de exposição (dose ou concentração mais baixa) para o qual se observam aumentos significativos (estatísticos ou biológicos) na frequência ou severidade de quaisquer efeitos entre a população exposta e a população-controle. Fonte: www.tera.org/iter.

Em ensaios de toxicidade crônica, efeito adverso é definido como alteração bioquímica, comprometimento funcional ou patologia que prejudiquem a performance ou reduzam a capacidade do organismo de responder a desafios adicionais. Fonte: www.tera.org/iter.

5 Da expressão inglesa TDI – Tolerable Daily Intake (WHO, 2006). O termo intake costuma referir-se à exposição por ingestão, de água e alimentos (HEALTH CANADA, 1995A; WHO, 2006A), muito embora às vezes englobe também a inalação. A assimilação por absorção pela pele costuma ser diferenciada com o uso do termo uptake. Quando se considera a exposição global (ingestão, inalação e absorção), costuma-se empregar o termo dose (USEPA, 1992; 1997).

O termo Ingestão Diária Aceitável é usualmente empregado para substâncias deliberadamente incorporadas na produção de alimentos (tais como agrotóxicos e aditivos alimentícios), com o argumento de que cumprem determinada função. Como este não é o caso da maioria dos contaminantes químicos possíveis de serem encontrados na água para consumo humano (exceções seriam, por exemplo, as substâncias utilizadas nos processos de tratamento), tem-se preferido o termo tolerável, de forma a explicitar o sentido de tolerância, mais que de aceitação (HEALTH CANADA, 1995A; WHO, 2006A).

A USEPA trabalha com o conceito de Dose de Referência (Reference Dose) (RfD) como análogo à IDT; para a exposição por inalação, a USEPA utiliza Concentração e Referência (Reference concentration) (RfC) (USEPA, 2006A).

6 Da expressão inglesa TDI – Tolerable Daily Intake (WHO, 2006). O termo intake costuma referir-se à exposição por ingestão, de água e alimentos (HEALTH CANADA, 1995A; WHO, 2006A), muito embora às vezes englobe também a inalação. A assimilação por absorção pela pele costuma ser diferenciada com o uso do termo uptake. Quando se considera a exposição global (ingestão, inalação e absorção), costuma-se empregar o termo dose (USEPA, 1992; 1997).

O termo Ingestão Diária Aceitável é usualmente empregado para substâncias deliberadamente incorporadas na produção de alimentos (tais como agrotóxicos e aditivos alimentícios), com o argumento de que cumprem determinada função. Como este não é o caso da maioria dos contaminantes químicos possíveis de serem encontrados na água para consumo humano (exceções seriam, por exemplo, as substâncias uti-

lizadas nos processos de tratamento), tem-se preferido o termo tolerável, de forma a explicitar o sentido de tolerância, mais que de aceitação (HEALTH CANADA, 1995A; WHO, 2006A).

A USEPA trabalha com o conceito de Dose de Referência (Reference Dose) (RfD) como análogo à IDT; para a exposição por inalação, a USEPA utiliza Concentração e Referência (Reference concentration) (RFC) (USEPA, 2006A).

7 Limite Máximo de Resíduos (LMR) é o termo utilizado para a concentração máxima de contaminantes em alimentos (WHO, ANVISA). Valor Máximo Permitido é o termo adotado na norma brasileira para a concentração máxima de contaminantes em água para consumo humano (BRASIL, 2004), análogo a Maximum Contaminant Level (MCL) ou Maximum Acceptable Concentration (MAC), empregados, respectivamente, nos EUA e Canadá (USEPA, 2008; HEALTH CANADA, 2008). Como as diretrizes da OMS não têm força de norma, as concentrações máximas são apresentadas em termos de valores-guia (VG) (Guideline Values) e não como valores máximos permitidos (VMP).

8 Valor estimado com base em estatísticas de consumo per capita anual de alimentos do IBGE (Pesquisa Nacional de Amostragem Domiciliar – PNAD) e dos LMR MRs para as culturas para as quais o uso de glifosato encontra-se autorizado.

Fonte: Esclarecimentos sobre a Consulta Pública nº 84/03. Disponível em: <www.vigilanciasanitaria.sc.gov.br/index.php?option=com_docman&task=doc_download&tid=320&Itemid=173>.

9 A transmissão de helmintos via abastecimento de água é, em geral, considerada menos importante do que por outros modos de transmissão, tais como a ingestão de alimentos ou o contato com solos contaminados (WHO, 2006A)

10 Variadas publicações informam valores de peso definidos para diferentes agravos causados por microrganismos ou substâncias químicas ou, ainda, a caracterização de classes de incapacidades com pesos respectivos, para a definição de pesos específicos. O estudo do Banco Mundial, Carga de Doença Global (Global Burden of Disease) é a principal fonte de informações sobre as incógnitas duração (D) e peso (S) para uma variedade de condições (WORLD BANK, 1993).

Pode-se ainda, na elaboração do DALY, levar em consideração diferentes características da população que signifiquem maior suscetibilidade ao agente ou condição, como, por exemplo, idade e sexo, dentre outras, aumentando a complexidade da Equação 9.7. Também, se necessário, o processo patogênico pode ser subdividido em vários estágios com diferentes valores de duração e gravidade (HUBBARD, 2000).

Outro aspecto fundamental no uso dessa metodologia é a consideração e análise de erros sistemáticos (ocorrência de confundimento, viés de seleção) e erros aleatórios, o que é alcançado utilizando-se tratamento estatístico adequado de forma a avaliar a existência e a magnitude da incerteza contida na estimativa de carga de doença. Nesse sentido, a técnica de Monte Carlo tem sido utilizada especialmente com essa finalidade (HUBBARD, 2000).

Apêndice

Organização: Cristina F. P. Rosa Paschoalato

Neste apêndice é apresentado um resumo das metodologias de cromatografia que foram utilizadas na quantificação dos microcontaminantes estudados por diversas universidades no âmbito da rede do Tema 1 do Prosab, com o objetivo de orientar o leitor na tentativa de reprodução das técnicas analíticas. A menção à marcas comerciais não indica recomendação de uso exclusivo; elas são citadas tão somente por terem sido utilizados nos estudos realizados. Para a implementação dos métodos cromatográficos, é necessária a leitura de bibliografia complementar, algumas delas citadas neste apêndice.

1. Método de determinação de 2,4-D e seu metabólito 2,4-DCP; glifosato e seu metabólito ampa

Determinação dos herbicidas 2,4-D e seu metabólito 2,4-DCP e do glifosato e seu metabólito AMPA em água por cromatografia líquida de alta eficiência. O método analítico foi adaptado segundo Faria (2004) para as análises do 2,4-D e 2,4-DCP, e a metodologia descrita por Le Fur *et al.* (2000) foi adaptada para as análises do glifosato e do AMPA.

1 Equipamentos, acessórios, reagentes e padrões

Tabela 1 > Reagentes, padrões e especificações utilizados na determinação de 2,4-D e glifosato

PRODUTO	ESPECIFICAÇÃO
Solvente puro grau cromatográfico	Acetonitrila (JT Baker) ou similar
Padrão de 2,4-D	Sigma Aldrich ou similar
Padrão 2,4-DCP	Sigma Aldrich ou similar
Padrão glifosato	Sigma Aldrich ou similar
Padrão AMPA	Sigma Aldrich ou similar
Reagentes	Água ultra-pura obtida de um sistema Milli-Q Ácido fosfórico
Sistema de filtração a vácuo para extração em fase sólida	Marca Supelco™-DL Visipred ou similar
Membranas filtrantes de acetato de celulose	Porosidade de 0,45 µm – Millipore ou similar
Membranas filtrantes para solventes orgânicos	Porosidade de 0,22 µm – Millipore ou similar
Cartuchos para extração C18 com 500 mg	Marca Supelco supelclean™-LC18 SPE tubes
Frascos do tipo <i>via</i> /de vidro de 1,5 mL, com tampa de teflon; proveta graduada de vidro de 1.000 mL; frasco de vidro âmbar de 1 litro; balão volumétrico de 25 mL; balão volumétrico de 50 mL; micropipetas automáticas com volume variável de 1 a 10 µL, 10 a 100µL e de 100 a 1.000uL; e ponteiros descartáveis.	

Tabela 2 > Discriminação de equipamentos necessários para as análises cromatográficas e condições operacionais utilizadas na quantificação do herbicida 2,4-D e seu metabólito

EQUIPAMENTO	ESPECIFICAÇÕES
Cromatógrafo de fase líquida de alta eficiência	Marca Shimadzu, modelo LC-20AT
Detector	Espectrofotométrico por arranjo de diodos, caminho ótico de 10 mm, modelo SPD-M20A, Shimadzu
Coluna	Marca Merck ou similar - Lichrospher 100 rp-18 5 µm 250x4 mm
Fase móvel	Acetonitrila : água (70:30) (isocrático)
Vazão da fase móvel	0,6 mL/min ⁻¹
Temperatura do forno	40°C
Intervalo de varredura	200 a 300 nm
Tempo de retenção dos analitos	2,4D: 6,60 min e 2,4 DCP: 8,65 min
Volume de injeção da amostra	10 µL

Tabela 3 > Discriminação de equipamentos necessários para a análise cromatográfica e condições operacionais utilizados para o herbicida glifosato e seu metabólito

EQUIPAMENTO	ESPECIFICAÇÕES
Cromatógrafo (fase móvel líquida)	Marca Shimadzu, modelo LC-20AT
Detector	Detector de fluorescência, Shimadzu
Coluna	Marca Merck - Lichrospher 100 NH2 5 µm 250x4 mm
Fase móvel	Acetonitrila : água (55:45) (isocrático)
Vazão da fase móvel	0,8 mL. min ⁻¹
Temperatura do forno	30°C
Comprimento de onda de excitação	260 nm
Comprimento de onda de emissão	310 nm
Tempo de retenção dos analitos	glifosato : 4,60 min e AMPA : 3,57 min
Volume de injeção da amostra	4 µl

2 Calibração e linearidade

Na Tabela 4, são apresentadas as concentrações e o tempo de retenção do 2,4-D e 2,4-DCP utilizados na elaboração da curva de calibração. As soluções de trabalho foram preparadas em acetonitrila a partir da diluição de uma solução concentrada para cada padrão a partir de uma solução concentrada de 10 mg/L.

Tabela 4 > Exemplos de concentrações, tempo de retenção e área dos padrões analisados de 2,4-D e do 2,4-DCP

CALIBRAÇÃO	2,4-D T = 6,6 MIN		2,4- DCP T = 8,7 MIN	
	µg/L	Área	µg/L	Área
Ponto 1	20	85	10	450
Ponto 2	50	119	30	945
Ponto 3	100	1.725	70	3.269
Ponto 4	250	6.444	100	3.763
Ponto 5	500	12.571	250	9.522
Ponto 6	750	22.480	500	19.700
Ponto 7	1.000	30.515	750	30.086
Ponto 8	1.500	43.194	1.000	40.084
Ponto 9	2.000	60.980	1.500	52.334
Ponto 10	5.000	161.557	2.000	74.051

Tabela 5 > Exemplos de concentrações, tempo de retenção e área dos padrões analisados de glifosato e do AMPA

CALIBRAÇÃO	GLIFOSATO T = 4,6 MIN		AMPA T = 3,6 MIN	
	µg/L	Área	µg/L	Área
Ponto 1	30	4.458	50	408.530
Ponto 2	50	10.530	100	820.722
Ponto 3	100	17.462	200	1.491.451
Ponto 4	250	32.308	400	2.923.207
Ponto 5	500	58.467	600	3.907.604
Ponto 6	750	132.776	800	5.224.968
Ponto 7	1.500	263.693	1.000	6.096.158

Na Tabela 6 estão apresentadas as concentrações e o tempo de retenção do glifosato e do AMPA utilizados na elaboração da curva de calibração. As soluções foram preparadas em água destilada e deionizada a partir de uma solução padrão de 100 mg/L. As Figuras 1 e 2 apresentam os gráficos de linearidade para os compostos e seus respectivos coeficientes de correlação.

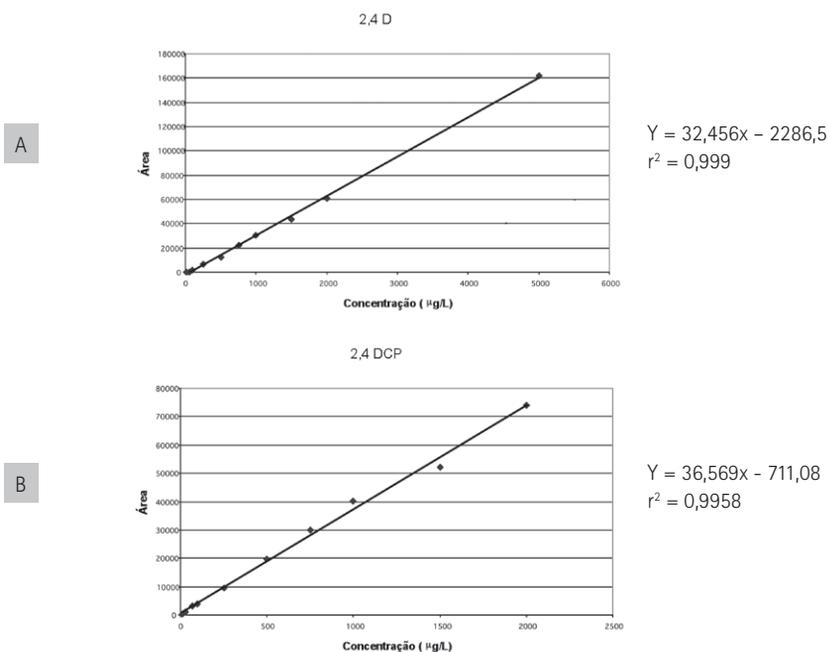


Figura 1

Curva de calibração para os padrões analisados: (a) 2,4-D; (b) 2,4-DCP

3 Limite de detecção e precisão

Os limites de detecção foram determinados utilizando-se o método baseado nos parâmetros da curva analítica, como desvio-padrão da resposta e o desvio-padrão da equação de regressão linear, calculado usando planilha Excel. Estes dados estão apresentados na Tabela 6.

Tabela 6 > Faixa de trabalho, limite de detecção (LD) e limite de quantificação (LQ) do herbicida 2,4- D composto determinados por CLAE

COMPOSTO	FAIXA DE TRABALHO (G.L ⁻¹)	LD (G.L ⁻¹)
2,4-D ^a	30 a 5000	15
2,4-DCP ^a	10 a 2.000	-
Glifosato ^b	30 a 1.500	5
AMPA ^b	50 a 1.000	-

^A EMPREGANDO-SE SOLUÇÕES-PADRÃO DOS COMPOSTOS EM ACETONITRILA

^B EMPREGANDO-SE SOLUÇÕES-PADRÃO DOS COMPOSTOS EM ÁGUA DESTILADA E DEIONIZADA

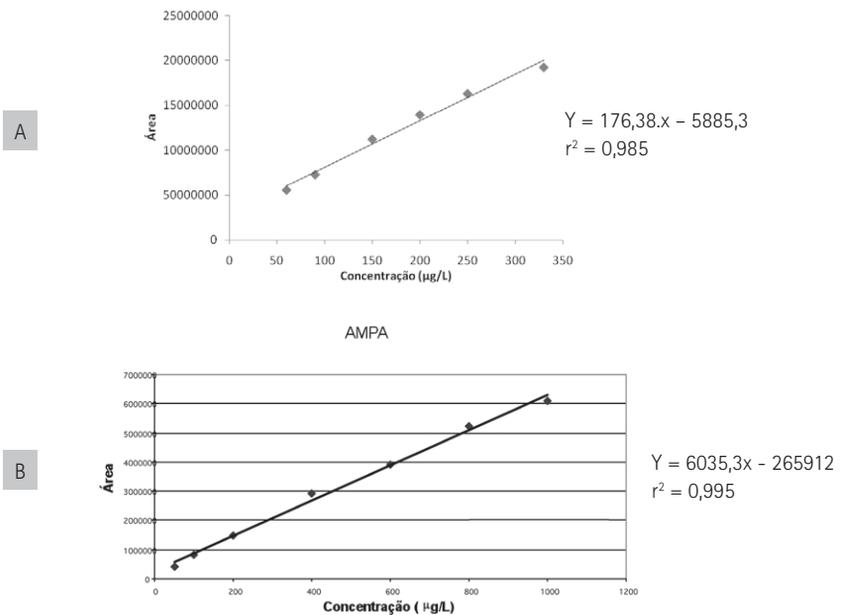


Figura 2 Curva de calibração para os padrões analisados: (a) glifosato; (b) AMPA

A precisão instrumental (do método cromatográfico empregado) foi determinada em condições de repetibilidade, isto é, os resultados foram obtidos utilizando-se o mesmo método para uma mesma amostra, no mesmo laboratório, com o mesmo equipamento e mesmo operador, e em um curto intervalo de tempo (determinação feita em um único dia), por meio da injeção automática em heptuplicata de duas soluções-padrão. As Tabelas 7 e 8 fornecem os coeficientes de variação calculados para as áreas obtidos após sucessivas injeções do padrão.

Tabela 7 > Repetibilidade dos resultados obtidos para soluções-padrão do herbicida 2,4-D expressa por meio do coeficiente de variação (CV)

COMPOSTO	COEFICIENTE DE VARIAÇÃO – CV (%)	
	100 µg/L ⁻¹	1000 µg/L ⁻¹
2,4-D	4,6	2,1

Tabela 8 > Repetibilidade dos resultados obtidos para soluções-padrão do herbicida glifosato expressa por meio do coeficiente de variação (CV)

COMPOSTO	COEFICIENTE DE VARIAÇÃO – CV (%)		
	600 µg/L ⁻¹	800 µg/L ⁻¹	700 µg/L ⁻¹
Glifosato	0,8	1,2	NR
AMPA	NR	NR	0,9

ONDE: NR = ANÁLISE NÃO REALIZADA.

As figuras abaixo mostram os cromatogramas típicos dos padrões analisados.

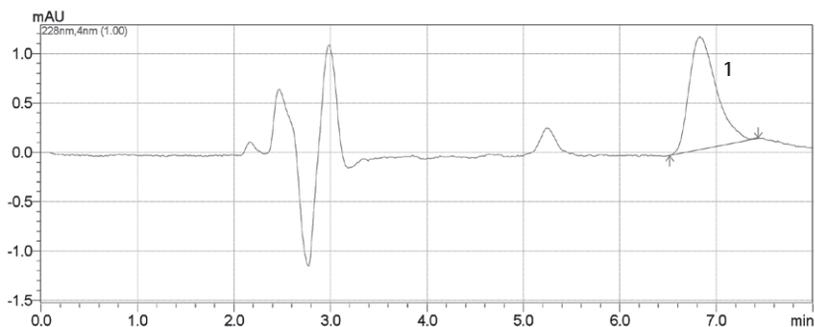


Figura 3

Cromatograma típico da análise do herbicida 2,4-D padrão de 750 µg/L

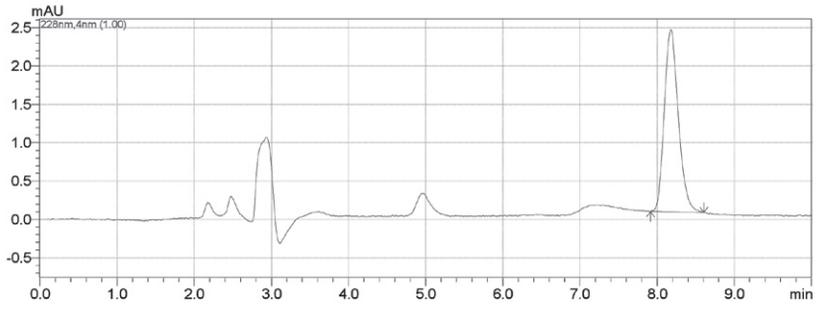


Figura 4 Cromatograma típico da análise do herbicida 2,4-DCP padrão de 750 µg/L

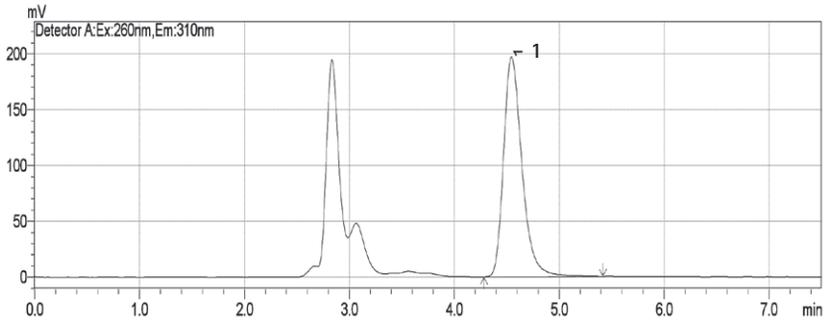


Figura 5 Cromatograma típico da análise do herbicida glifosato padrão de 600 µg/L

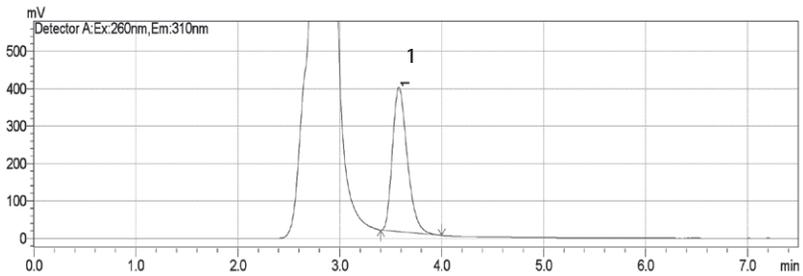


Figura 6 Cromatograma típico da análise do metabólito AMPA padrão de 600 µg/L

4 Extração e recuperação

O método de extração utilizado para quantificação de 2,4-D e 2,4-DCP foi em fase sólida. Os cartuchos foram ativados com a passagem de 5 mL de acetato de etila, 5 mL acetonitrila e 5 mL de água ultra-pura. Em seguida, 0,8 litros da amostra em pH 2 foram filtrados com uma vazão de aproximadamente 5 mL/min. Após a passagem de todo volume, o cartucho permaneceu sob vácuo por 10 minutos para secagem. A eluição foi efetuada com três alíquotas de 3 mL de acetonitrila (vazão aproximada: 2 mL/min). Os eluatos (~10 mL) coletados nos tubos de ensaio foram então levados a secar à temperatura ambiente e ressuspensos com 5 mL de acetonitrila. O extrato concentrado foi então transferido para *vials* cromatográficos, que ficaram conservados a 4°C até o momento da análise cromatográfica por um período máximo de 20 dias.

A extração do glifosato e do AMPA foi líquida, seguido da reação de derivatização. Na metodologia utilizada, foram adicionados 1 mL de tampão tetraborato (pH 2) e 1 mL de solução de FMOC-Cl 1 g/L, a 6 mL de solução 30 µg/L dos padrões glifosato e AMPA, respectivamente (em frascos separados). Após 30 minutos de reação em temperatura ambiente, a solução foi lavada uma vez com éter dietílico (50:50 v/v). Depois de 1 hora de decantação, a fase aquosa foi transferida para os *vials* para a realização das análises cromatográficas.

5 Gerenciamento de resíduos gerados

As amostras líquidas contendo os herbicidas e o solvente utilizado (acetonitrila, no caso do 2,4-D e 2,4-DCP; e água destilada e deionizada, no caso do glifosato e do AMPA) foram armazenadas em bombonas e serão encaminhadas para tratamento à uma empresa terceirizada, responsável por gerenciamento de resíduos.

Referência bibliográfica

FARIA, L.J.S. *Avaliação de diferentes sorventes na extração em fase sólida de pesticidas em água*. Desenvolvimento e validação de metodologia. 2004. Dissertação (Mestrado) - Universidade de Campinas, 2004.

LE FUR, E. *et al.* *Determination of glyphosate herbicide and aminomethylphosphonic acid in natural waters by liquid chromatography using pre-column fluorogenic labeling*. Part I: Direct determination at the 0,1 mg/L level using FMOC. França: EDP Sciences, v. 28, p. 813-818, 2000.

2. Método utilizado para determinação de carbofurano

A técnica utilizada em normas internacionais para análise de pesticidas N-Metil Carbamatos (NMC) é a injeção direta em cromatografia líquida de alta eficiência com detector de fluorescência (APHA, 1998). Um método alternativo para análise de NMC é a

cromatografia líquida de alta eficiência com detector ultravioleta (CLAE/UV). Este tipo de detector tem sido empregado na análise de carbofurano (PARRILA *et al.*, 1994).

A presença de traços de pesticidas em amostras de água natural e potável exige procedimento de concentração para se obter maior sensibilidade no método de análise. A técnica de extração em fase sólida (SPE) tem sido empregada para concentração de diferentes pesticidas presentes em amostras de água (McGARVEY, 1993; MORENO-TOVAR; SANTOS-DELGADO, 1995; SANTOS, 2007).

A determinação dos herbicidas, cujo princípio ativo é o carbofurano em água, foi pela cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) com detecção ultravioleta (UV). A metodologia baseou-se em recomendações de Parrila *et al.* (1994) e Santos (2007).

1 Equipamentos, acessórios, reagentes e padrões

Nas Tabelas 1 e 2 são apresentados os reagentes, padrões, equipamentos, acessórios e condições operacionais utilizados no desenvolvimento de análises de carbofurano.

Tabela 1 > Reagentes, padrões e especificações utilizados para quantificação de carbofurano

PRODUTO	ESPECIFICAÇÃO
Solvente puro	Acetonitrila, metanol
Padrão carbofurano	Carbofuran, frasco com 10 mg ACCU P-106N, lot: 022400-AG-AC, exp. jul 28, 2015. Marca Accustandard INC. ou similar
Reagentes	Ácido cloroacético, água ultra-pura
Sistema de filtração a vácuo para extração em fase sólida	Vacuum manifold processing station – marca Agilent Technologies. Velocidade constante de 1 mL/min
Cartuchos para extração C18 com 500 mg para 3 mL	Accu Bond II ODS – C18 188-1350 marca Agilent Technologies ou similar

TUBOS DE ENSAIOS EM VIDRO DE 5 ML; BALÃO VOLUMÉTRICO DE 5 E 10 ML; MICRO SERINGAS DE VIDRO DE 25 L E 100 L; PIPETAS AUTOMÁTICAS COM VOLUME VARIÁVEL DE 1 A 100 UL E DE 100 A 1.000 UL; E PONTEIRAS DESCARTÁVEIS.

2 Coleta de amostra, conservação e estocagem

As amostras coletadas para análise do carbofurano foram preservadas com adição de ácido cloroacético, para fixar o pH entre 3,5 e 4. Em seguida, as amostras foram acondicionadas em caixa de isopor com gelo e transportadas para o LIMA/ENS/UFSC para posterior análise. As amostras do sistema *in loco* tiveram volume de análise de 1 L e as do sistema em colunas 100 mL. Como as amostras continham impurezas e interferentes, utilizou-se uma filtração em membrana de acetato de celulose com diâmetro de 47 mm e porosidade de 0,22 µm. As amostras foram processadas em triplicada.

Tabela 2 > Descriminação de equipamentos necessários e condições operacionais

EQUIPAMENTO	ESPECIFICAÇÕES
Cromatografo HPLC	Cromatógrafo de fase líquida de alta eficiência da Hawllet Packard TM, modelo HP 1050
Coluna capilar	Coluna para HPLC de alta eficiência com sílica ultra-pura e base desativada, ACE 5 C18, tamanho do poro 100A, área superficial de 300 m ² /g, carga de carbono 15,5%, dimensões 250 x 4,6 mm, tamanho da partícula 5 µm contendo octadecil C18. Faixa de pH entre 1,8 a 11 com teste de reprodutibilidade e validação.
Detector	Detector ultravioleta Hawllet Packard TM, modelo HP1050 e comprimento de onda de 203 m
Programação	Corrida de 20 min após coluna de 3 min. Tempo total de 23 minutos.
Volume injeção	20 µL amostra

Tabela 3 > Curva de calibração, unidade e tempo de retenção do carbofurano

CALIBRAÇÃO	CARBOFURANO (mg/L) TEMPO RETENÇÃO: 7,48 MIN	ÁREA CARBOFURANO	MÉDIA DA ÁREA DO CARBOFURANO
Ponto 1	100	1.209	1.506,67
		2.406	
		905	
Ponto 2	250	5.397	5.162,67
		4.947	
		5.144	
Ponto 3	500	10.175	10.759,33
		10.367	
		11.736	
Ponto 4	1.000	22.829	55.457,33
		22.864	
		21.679	
Ponto 5	2.500	54.465	55.231,67
		56.601	
		54.629	
Ponto 6	5.000	110.623	111.638,67
		110.814	
		112.669	

3 Calibração e linearidade

Na Tabela 3 são apresentadas às concentrações e o tempo de retenção do carbofurano a serem utilizados na elaboração da curva de calibração. Os padrões utilizados para elaboração da curva foram diluídos em acetonitrila. Na Figura 1 é apresentado o gráfico de linearidade obtido com referido coeficiente de correlação.

Para cada ponto foram feitas triplicatas e obtida as médias.

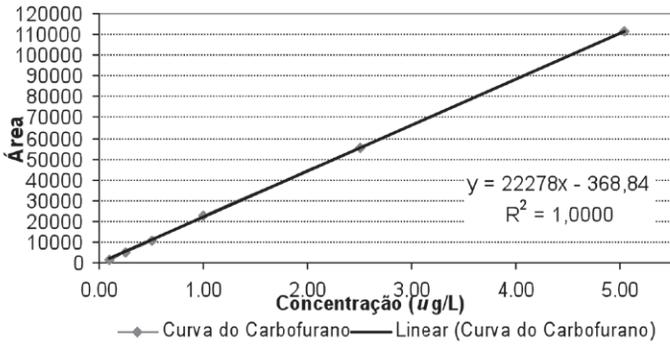


Figura 1 Curva de calibração do carbofurano com coeficiente de correlação 1,0000

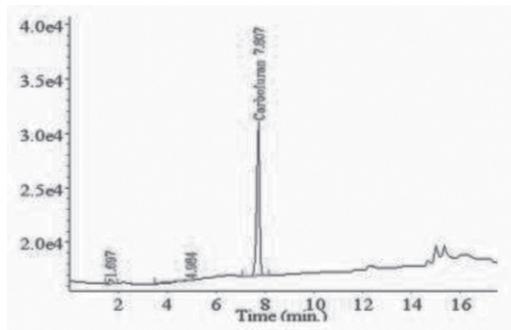


Figura 2 Cromatograma obtido de injeção do padrão

4 Limite de detecção, limite de quantificação e precisão

O limite de detecção do método (LDM) foi avaliado injetando-se diluições dos padrões e observando-se a faixa de concentração onde ocorreu a perda do sinal (região de ruído). O LDM foi determinado pela concentração que apresentasse um pico com área três vezes maior que o valor do ruído. O limite de quantificação do método (LQM) foi determinado considerando três vezes o valor do LDM.

Carbofurano LDM: 0,05 µg/L e LQM: 0,2 µg/L

A precisão do método foi efetuada com a injeção de um ponto da curva de calibração, injetado três vezes pelo mesmo operador no mesmo dia, e o resultado médio obtidos para o carbofurano de 250 µg/L foi de 247 ± 3 µg/L.

5 Extração e recuperação

Antes de iniciar o processo de extração, foi feita a ativação de microcoluna 500 mg de octadecil-C18 com 3 mL de solvente acetonitrila. Como o C-18 apresenta baixa polaridade, pode ser largamente utilizado em análises de carbofurano. Assim, foi feita a extração da amostra em fase sólida. A técnica de extração por fase sólida consiste na passagem da amostra por uma mini-coluna (cartucho), constituída por um solvente apropriado para retenção de determinado analito. Além da extração do analito, esta técnica possibilita sua pré-concentração e pré-purificação (SANTOS, 2007).

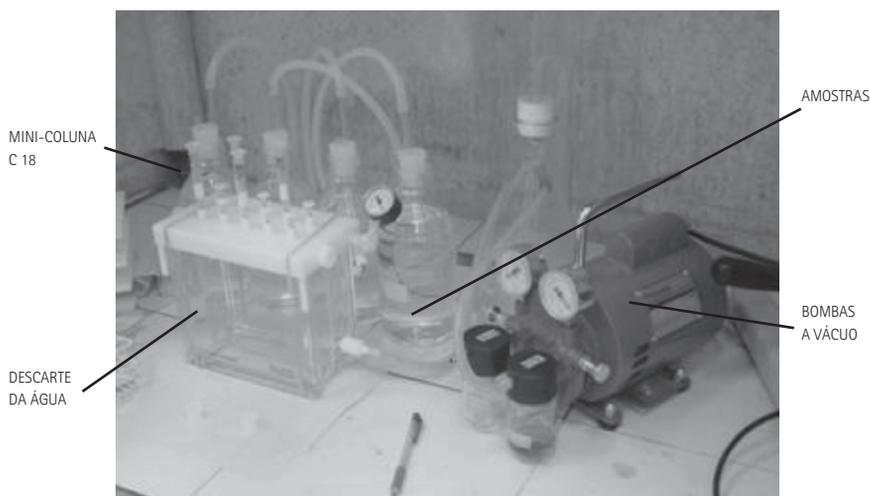


Figura 3

Sistema Manifold para extração e purificação da amostra líquida

Em seguida a amostra foi percolada pela mini-coluna (cartucho), que por sua vez está conectada ao sistema de extração Manifold junto a uma bomba a vácuo, para proporcionar a passagem da amostra de água pela mini-coluna sob pressão e à velocidade constante de aproximadamente 1 mL/min.

O princípio ativo carbofurano fica retido no recheio da mini-coluna, e o volume que transpassou a mini-coluna é descartado. A aplicação de uma pressão muito alta pode fazer com que o carbofurano seja descartado junto com os compostos interferentes, por isso que é limitada a pressão, para que não ocorra o transpasse do carbofurano. O sistema Manifold utilizado para extração e purificação da amostra pode ser apresentado na Figura 3.

Quanto à lavagem de toda vidraria, utilizou-se uma solução de detergente neutro, seguida de cinco lavagens com água da torneira fornecida pelo abastecimento público, cinco lavagens com água destilada e por último, cinco lavagens com água ultra-pura.

6 Eluição e concentração

Na etapa de eluição, as moléculas de carbofurano são liberados da mini-coluna com a passagem de 5 mL do solvente (acetoneitrila), cujo efluente é a soma do carbofurano e do solvente orgânico. O volume final do efluente obtido é igual a 5 mL. Para con-



Figura 4 Evaporador rotativo

centrar ainda mais a amostra, utiliza-se o evaporador rotativo (Figura 4), aquecido a 40°C, com rotação lenta. Após a evaporação do extrato, adiciona-se 1 mL do solvente acetoneitrila, obtendo assim o volume final de 1 mL, ou seja, a amostra de campo é concentrada em 1.000 vezes e a em colunas, 100 vezes.

7 Gerenciamento de resíduos gerados

Os resíduos gerados foram descartados em um recipiente plástico de 5 litros juntamente com os cartuchos C18, devidamente etiquetados. Em seguida, foram encaminhados para a Coordenadoria de Gestão Ambiental da USFC, que recebe os descartes e rejeitos químicos de todo o *campus*.

Principais referências bibliográficas

APHA - AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION. *Standard methods for the examination of water and wastewater*. 20. ed. Washington: APHA, 1998.

MCGARVEY, B.D. High-performance liquid chromatographic methods for the determination of N-methylcarbamate pesticides in water, soil, plants and air. *Journal of Chromatography*, v. 642, p. 89-105, 1993.

MORENO-TOVAR, J.; SANTOS-DELGADO, M.J. Solid phase extraction and determination of carbamate pesticide in water samples by reversephase CLAE. *Anales de Química*, v. 91, n. 5, p. 365-373, 1995.

PARRILA, P. *et al.* Simple and rapid screening procedure for pesticides in water using SPE and CLAE/DAD detection. *Fresenius J. Anal. Chem.*, v. 350, p. 633-637, 1994.

SANTOS, M.G.S. *Determinação de resíduos de carbofurano e do metabólito 3-hidroxi-carbofurano e do 3-hidroxi-carbofurani em águas de lavouras de arroz irrigado em Santa Catarina*. 2007. 123 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental, Universidade de Santa Catarina, Florianópolis, 2007.

3. Método utilizado para determinação de compostos orgânicos halogenados

A determinação de compostos orgânicos halogenados em água foi realizada por cromatografia a gás com detector de captura de elétrons (DCE). A metodologia foi baseada nas recomendações de USEPA 551.

1 Equipamentos, acessórios, reagentes e padrões

Tabela 1 > Reagentes, padrões e especificações

PRODUTO	ESPECIFICAÇÃO
Solvente puro	Metanol, acetona, metil-terc-butírico-eter (MTBE)
Padrão misto de trialometanos	Supelco 48140-U em metanol
Padrão Cloro hidratado	Supelco 47335-U em acetoneitrila
Padrão 551 B misto de halogenados voláteis	Supelco 4-8046 em acetona
Padrão interno	Diclorometano
Reagentes	Ácido ascórbico p.a. e água deionizada

Frascos do tipo *vial* de vidro de 10 e 25 mL, com tampa de teflon; proveta graduada de vidro de 100 mL; frasco de vidro de 1 litro com tampa de teflon; balão volumétrico de 10 mL; micro seringas de vidro de 10 µL, 50 µL, 100 µL e 500 µL; pipetas automáticas com volume variável de 1 a 100 µL e de 100 a 1.000 µL; e ponteiros descartáveis.

Tabela 2 – Descrição de equipamentos necessários e condições operacionais

EQUIPAMENTO	ESPECIFICAÇÕES
Cromatógrafo a gás	Marca Varian, modelo 3600CX
Coluna capilar	30 m comprimento x 0,32 mm diâmetro interno x 5 µm de filme, temperatura máxima 300°C VF – DB-1-123-1035 J & W Scientific ou equivalente
Coluna confirmação	DB1701 com 30 m comprimento x 0,25 mm diâmetro interno x 0,25 µm de filme
Gases especiais	Nitrogênio 5.0, 15 psi com fluxo 74 cm/s
Detector	Captura de elétrons
Temperaturas	Injetor 160°C e detector 290°C
Programação	40°C por 1 min, aquecimento a 125°C numa razão de 5°C por minuto, permanecendo por 2 min, aquecimento a 150°C numa razão de 20°C por minuto, permanecendo por 2 min – tempo total 23,25 minutos
Injeção	1 µL de amostra e 1 µL de ar com Splitless em 2:1

2 Coleta de amostra, conservação e estocagem

As amostras foram coletadas em frascos de vidro devidamente limpo e seco. Adicionou-se 300 mg de ácido ascórbico por litro de amostras para eliminação de cloro residual. A estocagem de amostra foi a 4°C, recomendada para, no máximo, 7 dias, e a estocagem do extrato foi a 4°C, recomendada para, no máximo, 14 dias.

3 Calibração e linearidade

Na Tabela 3 são apresentadas às concentrações e o tempo de retenção dos compostos avaliados. Os padrões utilizados para elaboração da curva de calibração foram diluídos em água deionizada. Nas Figuras 1 e 2 estão apresentados os gráficos de linearidade obtidos com os referidos coeficientes de correlação.

4 Extração e recuperação

Na quantificação de compostos orgânicos halogenados, utilizou-se uma extração líquido-líquido com adição de 4 mL de metil-terc-butírico-eter (MTBE) em 10 mL de amostra e aproximadamente 0,2 g de sulfato de sódio anidro como agente secante. Agitou-se vigorosamente por 30 minutos, seguido de repouso por 2h em 4°C. A seguir, 1 µL do extrato da fase orgânica em MTBE foi injetado no cromatógrafo a gás (CG DCE). Na Tabela 4 estão apresentados os resultados obtidos de recuperação e desvio padrão para cada composto avaliado.

Tabela 3 > Curva de calibração, unidade e tempo de retenção para compostos orgânicos halogenados em µg/L

COMPOSTOS ORGÂNICOS HALOGENADOS	TEMPO RETENÇÃO (MIN)	P1	P2	P3	P4	P5	P6	P7
Diclorometano (PI)	4,54	1	1	1	1	1	1	1
Clorofórmio	7,09	20	30	40	50	60	70	80
Tricloro acetonitrila	9,28	10	15	20	25	30	35	40
Dicloroacetonitrila	9,75	10	15	20	25	30	35	40
Bromodiclorometano	10,30	20	30	40	50	60	70	80
Cloro hidrato	10,69	10	15	20	25	30	35	40
1,1-dicloropropanona	11,25	10	15	20	25	30	35	40
Cloropicrina	13,50	10	15	20	25	30	35	40
Dibromoclorometano	13,88	20	30	40	50	60	70	80
1,1,1-tricloropropanona	14,86	10	15	20	25	30	35	40
Bromocloroacetnitrila	15,92	10	15	20	25	30	35	40
Dibromoacetnitrila	17,41	10	15	20	25	30	35	40
Bromofórmio	17,60	20	30	40	50	60	70	80

PI: PADRÃO INTERNO

Tabela 4 > Resumo da validação do método EPA 551 obtido para o ponto 5

COMPOSTOS HALOGENADOS	TEMPO RETENÇÃO (MIN)	EXPECTATIVA (µg/L)	RESULTADOS (µg/L)	DESVIO PADRÃO (%)
Padrão interno (PI)	4,54	----	----	0
Clorofórmio	7,09	60	69,99	16,7
Tricloroacetnitrila	9,28	30	31,92	6,4
Dicloroacetnitrila	9,75	30	32,63	8,8
Bromodiclorometano	10,30	60	64,45	7,4
Cloro hidrato	10,69	80	91,61	14,5
1,1-Dicloropropanona	11,25	30	30,55	1,8
Cloropicrina	13,50	30	30,88	2,9
Dibromoclorometano	13,88	60	62,42	4
Bromocloroacetnitrila	14,86	30	29,19	2,7
1,1,1-tricloropropanona	15,92	30	32,57	8,6
Dibromoacetnitrila	17,41	30	31,45	4,8
Bromofórmio	17,60	60	62,50	4,2

2,4 D

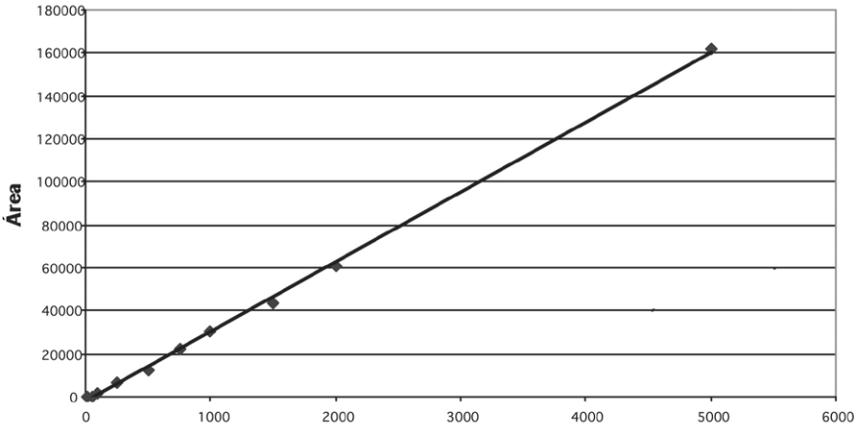


Figura 1 Cromatograma de um ponto de calibração de compostos orgânicos halogenados, segundo método da USEPA 551

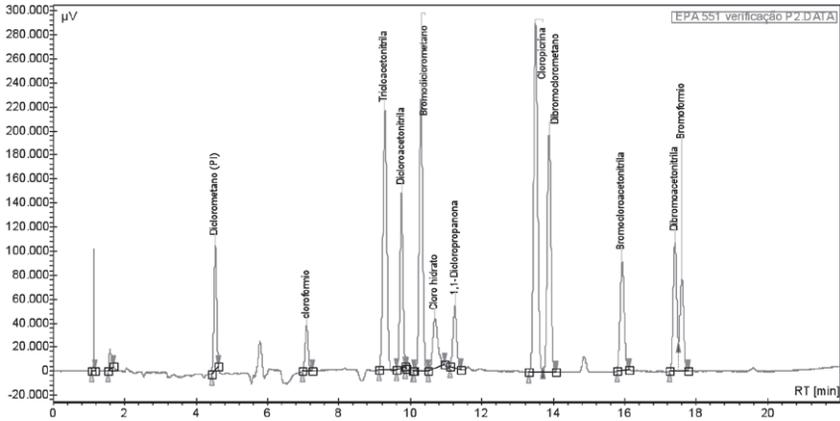


Figura 2 Cromatograma obtido de uma mistura padrão do ponto 5 da curva de calibração

5 Limite de detecção, limite de quantificação e precisão

O limite de detecção do método (LDM) foi avaliado injetando-se diluições dos padrões e observando-se a faixa de concentração onde ocorreu a perda do sinal (região de ruído). O LDM foi determinado pela concentração que apresentasse um pico com área três vezes o valor do ruído. O limite de quantificação do método (LQM) foi determinado considerando cinco vezes o valor do LDM, obtendo-se: LDM: 1 µg/L e LQM: 5 µg/L.

6 Gerenciamento de resíduos gerados

Os resíduos gerados foram descartados em um recipiente plástico de 5 litros com fundo perfurado, preenchido com uma camada de 10 cm de areia grossa e uma camada de 25 cm de carvão ativado granular. Os resíduos foram percolados pelo leito de carvão e, no final do projeto, o carvão foi enviado para incineração juntamente com os demais resíduos gerados na Unaerp.

Principais Referências Bibliográficas

USEPA - UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. Method 551.1. *Determination of chlorination disinfection byproducts, chlorinated solvents, and halogenated pesticides/herbicides in drinking water by liquid-liquid extraction and gas chromatography with electron-capture detection*. Revisão 1. Ohio: 1 set. 1995. CD-ROM.

PASCHOALATO, C.F.P.R. *Efeito da pré-oxidação, coagulação, filtração e pós-cloração na formação de subprodutos orgânicos halogenados em águas contendo substâncias húmicas*. 2005. 154 p. Tese (Doutorado) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2005.

4. Método utilizado para determinação de diuron e hexazinona

As técnicas utilizadas para determinação de diuron e hexazinona são recomendadas pela USEPA, sendo para diuron a cromatografia líquida de alta eficiência com detector de ultravioleta (CLAE-UV) e para hexazinona, a cromatografia a gás com detector de nitrogênio e fósforo (CG/DNF) ou, ainda, um sistema formado por cromatografia a gás com espectrometria de massa.

Em função da disponibilidade de equipamento, neste trabalho, os compostos diuron e hexazinona em água foram quantificados por cromatografia a gás com detector de nitrogênio e fósforo (CG-DNF), com a vantagem da identificação conjunta e atendendo os limites de detecção desejados. A metodologia foi baseada nas recomendações de USEPA 507, revisão 2.1 (1995).

A Embrapa (2007) vem utilizando a técnica de CLAE-UV em pesquisas publicadas recentemente, o que possibilitou um exercício de intercalibração, onde se pode observar

que o método CG/DNF apresentou maior sensibilidade quando comparado ao CLAE-UV para os compostos investigados.

1 Equipamentos, acessórios, reagentes e padrões

Tabela 1 > Reagentes, padrões e especificações utilizados na quantificação de diuron e hexazinona

PRODUTO	ESPECIFICAÇÃO
Solvente puro	Metanol, acetona, hexano
Padrão diuron	Diuron, 250mg da Riedel-de-Haën 45463, fornecedor Sigma Aldrich ou similar
Padrão hexazinona	Solução de hexazinone em metanol 100 ng/mL, ampola com 2 mL, da Riedel-de-Haën 45864, fornecedor Sigma Aldrich ou similar
Padrão interno (opcional)	Triphenylphosphate (TPP) 98% pureza
Reagentes	Ácido clorídrico p.a, tiosulfato de sódio p.a., água deionizada
Sistema de filtração a vácuo para extração em fase sólida	Marca Agilent ou similar
Cartuchos para extração C18 com 500 mg para 6 mL	Accu Bond II ODS – C18 188-1356 marca Agilent ou similar

Frascos do tipo *vial* de vidro de 10 e 25 mL, com tampa de teflon; proveta graduada de vidro de 100 mL; frasco de vidro de 1 litro com tampa de teflon; balão volumétrico de 10 mL; micro seringas de vidro de 10 µL, 50 µL, 100 µL e 500 µL; pipetas automáticas com volume variável de 1 a 100 µL e de 100 a 1.000 µL; e ponteiras descartáveis.

Tabela 2 > Descriminação de equipamentos necessários e condições operacionais

EQUIPAMENTO	ESPECIFICAÇÕES
Cromatógrafo a gás	Marca Varian, modelo 3800X
Coluna capilar	30 m comprimento x 0,25 mm, diâmetro interno x e 0,25 µm de filme, temperatura máxima 350°C VF – 5 ms Factor four Varian CP 8944 ou J&W Scientific equivalente
Coluna confirmação	DB1701 com 30 m comprimento x 0,25 mm, diâmetro interno x e 0,25 µm de filme
Gases especiais	Hélio 5.0 com 19 psia (arraste), ar sintético 60 psia e hidrogênio 40 psia
Detector	Nitrogênio e fósforo
Temperaturas	Injetor 250°C, detector 300°C, corrente da perla 3.300 A, range 12
Programação	120°C por 1 min, aquecimento a 300°C numa razão de 6°C por minuto permanecendo por 2 min, tempo total 21,5 min.
Volume injeção	2 µL amostra e 1 µL de ar em Splitless

2 Coleta de amostra, conservação e estocagem

As amostras deverão ser coletadas em frascos de vidro devidamente limpo e seco. Adicionar 800 mg de tiosulfato de sódio por litro de amostras para eliminação de cloro residual. A estocagem de amostra deve ser a 4°C, no máximo por 14 dias, e a estocagem do extrato deve ser a 4°C, no máximo por 28 dias.

3 Calibração e linearidade

Na Tabela 3 são apresentadas as concentrações e o tempo de retenção do diuron e hexazinona a serem utilizados na elaboração da curva de calibração. Os padrões utilizados para elaboração da curva foram diluídos em metanol. Nas Figuras 1 e 2 estão apresentados os gráficos de linearidade obtidos com referidos coeficientes de correlação.

4 Limite de detecção, limite de quantificação e precisão

O limite de detecção do método (LDM) foi avaliado injetando-se diluições dos padrões e observando-se a faixa de concentração onde ocorreu a perda do sinal (região de ruído). O LDM foi determinado pela concentração que apresentasse um pico com área três vezes o valor do ruído. O limite de quantificação do método (LQM) foi determinado considerando três vezes o valor do LDM:

Diuron LDM: 0,1 µg/L e LQM: 0,3 µg/L

Hexazinona LDM: 0,01 µg/L e LQM: 0,03 µg/L

A precisão do método foi efetuada com a injeção de um ponto da curva de calibração, injetando sete vezes, pelo mesmo operador no mesmo dia, e os seguintes resultados médios foram obtidos: diuron de 200 µg/L obteve-se, 198 ± 4 µg/L e hexazinona de 120 µg/L obteve-se 123 ± 4 µg/L.

Tabela 3 > Curva de calibração, unidade e tempo de retenção para diuron e hexazinona

CALIBRAÇÃO	DIURON µg/L T: 13,01MIN	ÁREA DIURON	HEXAZINONA µg/L T: 18,48	ÁREA HEXAZINONA
Ponto 1	100	1,66	50	0,51
Ponto 2	250	6,89	100	21,75
Ponto 3	500	16,14	250	56,01
Ponto 4	750	25,78	350	79,63
Ponto 5	1.000	39,50	500	108,85
Ponto 6	1.500	55,59	750	163,53
Ponto 7	2.000	82,38	1.000	222,23
Ponto 8	2.500	100,16	1.250	268,39
Ponto 9	3.000	126,84	1.500	341,01

5 Extração e recuperação

O método de extração utilizado foi em fase sólida, os cartuchos C18 foram ativados com a passagem de 3 x 2 mL de hexano, 1 x 2 mL de acetona, 3 x 2 mL de metanol, 5 x 2 mL de água com pH < 3, ajustado com ácido clorídrico e 2 x 5 mL de metanol. Em seguida, um volume conhecido de amostra de água (aquosa) foi filtrado. Após passagem de todo volume, o cartucho permaneceu sob vácuo por 3min para secagem; a eluição foi efetuada com um volume conhecido de metanol. Um ensaio típico foi a filtração de 100 mL de amostra, eluída com 10 mL de metanol, obtendo-se uma concentração de dez vezes superior à concentração original. Esta condição foi satisfatória para o estudo com água contaminada, no caso do monitoramento de água subterrânea e superficial. Um volume de 1.000 mL foi filtrado com eluição para 10 mL, obtendo-se uma concentração de cem vezes.

Uma amostra de água foi adicionada 10 mg/L de mistura padrão do herbicida comercial contendo 46,8% de diuron e 13,2% de hexazinona e foi submetida a extração em cartucho C18 sob vácuo, os resultados obtidos estão apresentados na Tabela 3.

Tabela 4 > Resultados de testes de recuperação

COMPOSTOS	EXPECTATIVA DO RESULTADO mg/L	RESULTADO OBTIDO mg/L	RECUPERAÇÃO %
Diuron	4,680	4,624	98,8
Hexazinona	1,320	1,386	105

6 Gerenciamento de resíduos gerados

Os resíduos gerados foram descartados em um recipiente plástico de 5 litros com fundo perfurado, preenchido com uma camada de 10 cm de areia grossa e uma camada de 25 cm de carvão ativado granular. Os resíduos foram percolados pelo leito de carvão e, no final do projeto, o carvão foi enviado para incineração juntamente com os demais resíduos gerados na Unaerp.

Principais Referências Bibliográficas

USEPA - UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. *Determination of nitrogen and phosphorus containing pesticides in water by gas chromatography with a nitrogen-phosphorus detector*. Method 507. Revision 2.1. Ohio, 1995.

5. Método de determinação de estradiol, etinilestradiol e nonilfenol

Diferentes métodos analíticos têm sido desenvolvidos para a determinação de perturbadores endócrinos em amostras ambientais. Contudo, as metodologias usadas são, em sua maioria, técnicas cromatográficas que utilizam equipamentos de cromatografia líquida ou de cromatografia gasosa, acoplados com detectores sensíveis, tais como espectrômetro de massas (EM). Outros métodos de análise baseados em técnicas enzimáticas ou bioensaios também têm sido estudados devido à alta sensibilidade e possibilidade de análise simultânea de várias amostras. A metodologia utilizada para a determinação dos perturbadores endócrinos estradiol, etinilestradiol e nonilfenol em água foi por cromatografia líquida com espectrometria de massas. A metodologia foi desenvolvida conforme detalhes apresentados em Moreira (2008).

1 Equipamentos, acessórios, reagentes e padrões

Tabela 1 > Reagentes, padrões e especificações utilizados na quantificação de estradiol, etinilestradiol e nonilfenol

PRODUTO	ESPECIFICAÇÃO
Solvente puro grau cromatográfico	Metanol (JT Baker) e acetato de etila (Sigma, Aldrich)
Padrão de Nonilfenol mistura técnica	Pestanal, 1 g da Riedel-de-Haën 46018, fornecedor Sigma Aldrich, CAS 84852-15-13
Padrão 4-n-Nonilfenol	Pestanal, 100 mg da Riedel-de-Haën 46405, fornecedor Sigma Aldrich, CAS 104-40-5
Padrão de 17 -etinilestradiol	1 g da Fluka 02463, fornecedor Sigma Aldrich, CAS 57-63-6
Padrão de 17 -estradiol	1 g da Fluka 75262, fornecedor Sigma Aldrich, CAS 50-28-2
Padrão Interno (opcional)	Solução de fenoltaleína (50 µg.L ⁻¹)
Reagentes	Água deionizada em sistema de água ultra pura TKA com resistividade igual a 0,058µS, ácido sulfúrico
Sistema de filtração a vácuo para extração em fase sólida	16-Port Vacuum Manifold
Membranas filtrantes de fibra de vidro	Porosidade de 1,2 µm
Membranas filtrantes de acetato de celulose	Porosidade de 0,45 µm
Cartuchos para extração C18 com 500 mg	UNITECH

Frascos do tipo *vial* de vidro de 1,5 mL, com tampa de teflon; proveta graduada de vidro de 1.000 mL; frasco de vidro âmbar de 1 litro; balão volumétrico de 10 mL; balão volumétrico de 5 mL; seringas de vidro de 5 mL; micropipetas automáticas com volume variável de 2 a 20 µL, 20 a 200 µL e de 100 a 1.000 µL; e ponteiros descartáveis.

2 Coleta de amostra, conservação e estocagem

Em um frasco de vidro escuro, foi coletado 1 litro de água de cada ponto de coleta, sendo adicionado em cada frasco, e *in loco*, 5 mL de metanol para evitar o crescimento de microorganismos. As amostras foram transportadas para o laboratório onde foram feitas as extrações em cartucho C18. O tempo máximo de preservação foi de 48 horas.

3 Calibração e linearidade

Na Tabela 3, são apresentadas as concentrações e o tempo de retenção do estradiol, etinilestradiol e nonilfenol utilizados na elaboração da curva de calibração. Ressalta-se que a calibração deve ser feita ao uso, ou seja, sempre que se for analisar uma batelada de amostras, soluções padrões recém-preparadas devem ser analisadas para a construção da curva de calibração. As soluções de trabalho foram preparadas em metanol a partir da diluição de uma solução concentrada contendo os padrões (1 mg/L). Por sua vez, tal solução foi preparada a partir de uma solução estoque de aproximadamente 1.000 mg/L para cada composto. A Figura 1 apresenta o gráfico de linearidade para os compostos e seus respectivos coeficientes de correlação.

Tabela 2 > Descriminação de equipamentos necessários e condições operacionais

EQUIPAMENTO	ESPECIFICAÇÕES
Cromatógrafo (fase móvel líquida)	Marca Shimadzu, modelo LCMS-IT-TOF
Detector	Espectrômetro de massas, ion-trap-time-of-flight da Shimadzu
Coluna	Supelco C18 (20 mm x 4,6 mm)
Fase móvel	Metanol/água (gradiente)
Gradiente de concentração (água e metanol)	Variação de 30 a 85% de metanol em 5 minutos Estabilização a 85% de metanol por 3 minutos Aumento para 100% de metanol e estabilização por 8 minutos Redução para 0% de metanol e estabilização por 2 minutos Aumento para 30% de metanol e estabilização por 5 minutos Tempo total de análise: 23 minutos
Vazão da fase móvel	0,2 mL min ⁻¹
Gases utilizados	Argônio e Nitrogênio (100 kPa)
Temperatura do CDL	200°C
Voltagem do detector	1,65 kV
Interface	Eletronspray ionization (ESI) - modo negativo
Intervalo de varredura m/z	100 a 350
Íons monitorados	Nonilfenol: m/z = 219,17 Estradiol: m/z = 271,17 Etinilestradiol: m/z = 295,17
Tempo de acumulação de íons	Nonilfenol: 30 milisegundos Estradiol: 100 milisegundos Etinilestradiol: 100 milisegundos
Volume de injeção da amostra	5 µL

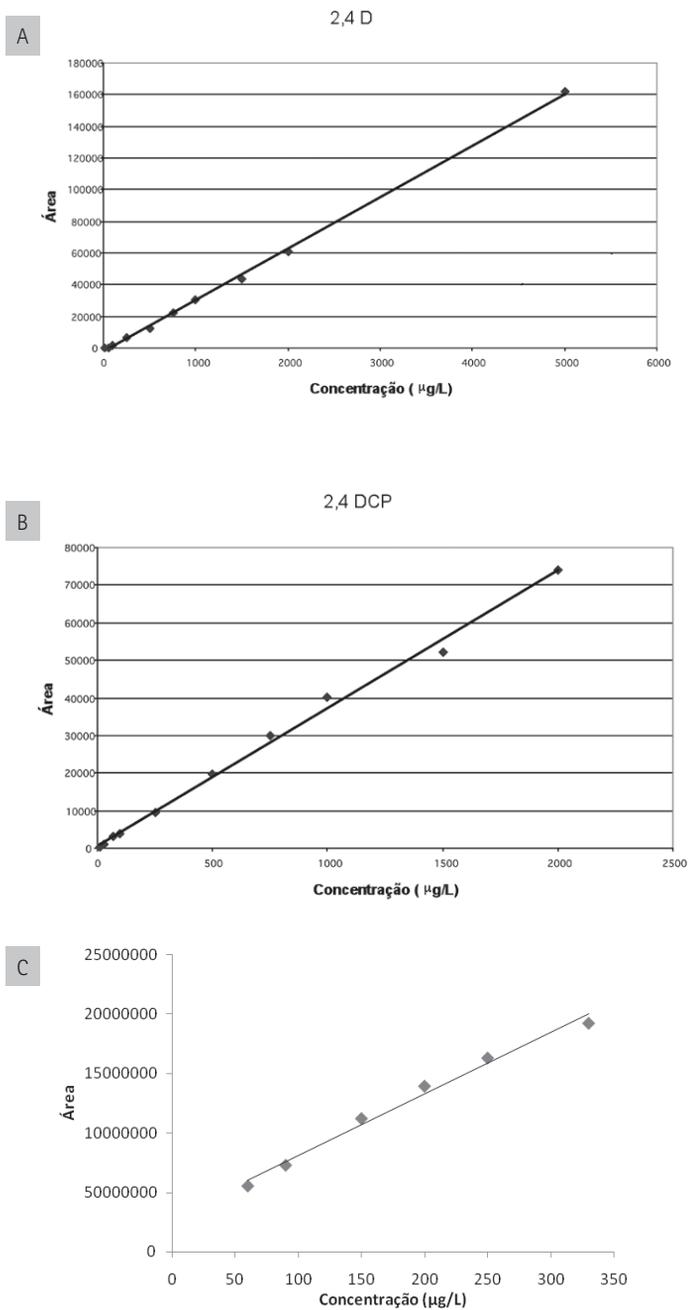


Figura 1

Curva de calibração para os padrões analisados: (A) Estradiol; (B) Etinilestradiol e (C) Nonilfenol (mistura técnica de isômeros do 4-Nonilfenol)

Tabela 3 > Exemplos de concentrações, tempo de retenção e área dos padrões analisados

CALIBRAÇÃO	E2 µg/L T: 4,8MIN	ÁREA E2	EE2 µg/L T: 4,9MIN	ÁREA EE2	NP µg/L T: 6,7MIN	ÁREA NP
Ponto 4	50	50.288.661	50	38.891.355	60	55.431.681
Ponto 5	75	71.717.849	75	55.909.088	90	72.891.298
Ponto 6	90	86.937.900	90	66.203.886	150	112.306.732
Ponto 7	130	120.214.247	130	88.613.359	200	139.606.771
Ponto 8	160	145.318.071	160	110.155.533	250	163.311.774
Ponto 9	190	171.673.462	190	133.453.767	330	192.624.022

4 Limite de detecção, limite de quantificação e precisão

Os limites de detecção e quantificação foram determinados utilizando-se o método baseado nos parâmetros da curva analítica, utilizando-se como desvio-padrão da resposta (s) o desvio-padrão da equação de regressão linear, calculado usando planilha Excel. Estes dados estão apresentados na Tabela 4.

Tabela 4 > Faixa de trabalho, limite de detecção (LD) e limite de quantificação (LQ) dos quatro compostos determinados por LCMS-IT-TOF

COMPOSTO	FAIXA DE TRABALHO ^a (mg . L ⁻¹)	LD ^b (ng . L ⁻¹)	LQ ^c (ng . L ⁻¹)
4-nonilfenol c	0,030 a 0,400	25,4	76,9
Nonilfenol mistura d	0,030 a 0,400	33,7	102
17β-Estradiol d	0,005 a 0,200	9,7	29,4
17β-Etinilestradiol d	0,005 a 0,200	8	24,1

^a EMPREGANDO-SE SOLUÇÕES-PADRÃO DOS COMPOSTOS EM METANOL

^b CONSIDERANDO-SE UM FATOR DE CONCENTRAÇÃO DE 1.000 VEZES

^c UTILIZANDO PADRONIZAÇÃO EXTERNA

^d UTILIZANDO PADRONIZAÇÃO EXTERNA E INTERNA

A precisão instrumental (do método cromatográfico empregado) foi determinada em condições de repetibilidade, isto é, os resultados foram obtidos utilizando-se o mesmo método para uma mesma amostra, no mesmo laboratório, com o mesmo equipamento e mesmo operador, e em um curto intervalo de tempo (determinação feita em um único dia), através da injeção automática em heptuplicata de duas soluções-padrão. A Tabela 5 fornece os coeficientes de variação calculados para as áreas obtidos após sucessivas injeções do padrão.

Tabela 5 > Repetibilidade dos resultados obtidos para soluções-padrões dos três PE expressa por meio do coeficiente de variação (CV)

COMPOSTO	COEFICIENTE DE VARIAÇÃO – CV (%)	
	E2 e EE2(20 µg . L ⁻¹) NP (50 µg . L ⁻¹)	E2 e EE2(130 µg . L ⁻¹) NP (300 µg . L ⁻¹)
E2	6,5	8,4
EE2	13,3	10,6
NP	3,3	4,5

5 Extração e recuperação

O método utilizado para concentração dos compostos de interesse foi a extração em fase sólida. Os cartuchos foram ativados com a passagem de 5 mL de acetato de etila, 5 mL de metanol e 5 mL de água deionizada. Em seguida, 1 litro da amostra em pH 3 foram filtrados com uma vazão de aproximadamente 5 mL/min. Após a passagem de todo volume, o cartucho permaneceu sob vácuo por 20 minutos para secagem. A eluição foi efetuada com duas alíquotas de 5 mL de acetato de etila (vazão aproximada: 1 mL/min). Os eluatos (~ 10 mL), coletados nos tubos de ensaio, foram então levados a completa *secura* com auxílio de nitrogênio comercial e res-suspendidos com 1 mL de metanol. O extrato concentrado foi transferido para *vials* e conservados em freezer (-20°C) até o momento da análise cromatográfica por um período máximo de 15 dias. Os testes de recuperação foram avaliados usando nove determinações, cada qual usando três níveis de concentrações, com triplicatas em cada nível. As concentrações preparadas foram de 20, 100 e 200 ng.L⁻¹ para estradiol e etinilestradiol e 300 ng.L⁻¹ para nonilfenol. O índice de recuperação foi calculado da seguinte forma (equação 1):

$$\text{Recuperação (\%)} = [(C1 - C2) / C3] \times 100$$

onde:

C1 = concentração determinada na amostra fortificada;

C2 = concentração determinada na amostra não fortificada;

C3 = concentração adicionada

A Tabela 6 apresenta os valores obtidos no teste de recuperação para os compostos analisados.

Tabela 6 > Valores obtidos pelos ensaios de recuperação de E2, EE2 e NP em função da fortificação das amostras coletadas na entrada da ETA Morro Redondo.

E2 (ng/L)			EE2 (ng/L)			NP (ng/L)		
C.Esp.	C. Obs.	% Rec.	C.Esp.	C. Obs.	% Rec.	C.Esp.	C. Obs.	% Rec.
20	21,29	106,45	20	21,75	108,75	300	288	96
100	83,15	83,15	100	79,77	79,77	-	-	-
200	197,72	98,86	200	165,61	82,80	-	-	-

A Figura 2 abaixo mostra um cromatograma típico dos padrões analisados.

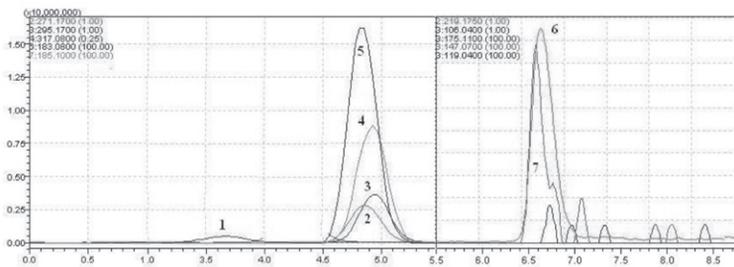


Figura 2

Cromatograma típico da análise dos PE em questão: (1) Fenolftaleína, (2) Estradiol, (3) Etinilestradiol, (4) ms2 Etinilestradiol, (5) ms2 Estradiol, (6) Nonilfenol e (7) ms2 Nonilfenol.

6 Gerenciamento de Resíduos Gerados

As amostras líquidas contendo perturbadores endócrinos (padrões analíticos e extratos orgânicos oriundos das amostras ambientais) estão armazenadas dentro de *vials* de cromatografia que são descartados em lixeiras de resíduo perigoso. Tal resíduo é periodicamente encaminhado para a disposição final, em aterros industriais, por empresas terceirizadas.

Referência Bibliográfica

MOREIRA, D. S. *Desenvolvimento de Metodologia Analítica por Cromatografia/Espectrometria de Massas para Avaliação da Ocorrência de Perturbadores Endócrinos em Mananciais de Abastecimento da Região Metropolitana de Belo Horizonte*. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental - Universidade Federal de Ouro Preto, 2008.

6. Método para determinação de 2-metilisborneol e geosmina

As análises para determinação dos compostos odoríferos 2-metilisborneol (2-MIB) e geosmina (GEO) nos experimentos de remoção de gosto e odor foram realizados no cromatógrafo a gás acoplado ao espectrômetro de massas *ion trap* (GC-ITMS) a metodologia foi validada pelo Químico Josemar L. Stefens.

1 Equipamentos, Acessórios, Reagentes e Padrões

Tabela 1 > Reagentes, padrões e especificações

PRODUTO	ESPECIFICAÇÃO
Solvente	Metanol pesticida (Mallinckrodt ou similar)
Padrões	2-Metilisborneol 20 mg (Wako Chemicals) Geosmina 20 mg (Wako Chemicals)
Padrão interno (PI)	<i>cis</i> -decahidro-1-naftol (99% pureza, Aldrich ou similar)
Reagentes	Cloreto de sódio P.A., água deionizada
Sistema para Microextração em Fase Sólida (SPME)	Guia SPME, bloco de aquecimento para vials de 28 mm de diâmetro, fibra SPME 2 cm (50/30 µm DVB/carboxen/PDMS)1, aparelho SPME manual (Supelco). 1 DVB: divinilbenzeno; PDMS: polidimetilsiloxano

FRASCOS DO TIPO VIAL DE VIDRO DE 20 ML, COM TAMPA ROSQUEÁVEL E SEPTO DE TEFLON/SILICONE; BALÕES VOLUMÉTRICOS DE 50 ML, 100 ML E 200 ML; TERMÔMETRO 0-100°C; MICROPIPETAS AUTOMÁTICAS COM VOLUME VARIÁVEL DE 2 A 20 µL, 10 A 100 µL E 100 A 1000 µL; PONTEIRAS DESCARTÁVEIS; AGITADOR MAGNÉTICO; E BARRA DE AGITAÇÃO MAGNÉTICA.

Tabela 2 > Descriminação de equipamentos necessários e condições operacionais

EQUIPAMENTO/PARÂMETROS	ESPECIFICAÇÕES/CONDIÇÕES
Cromatógrafo a gás	Varian, modelo 3800
Coluna capilar	Chrompack CP-Sil 8 CB-MS Dimensões: 30 m x 0,25 mm x 0,25 µm
Gás arraste / fluxo	Hélio ultra-puro (Air Products) / 1 mL/min.
Temperatura do injetor	250°C
Modo de injeção	Splitless
Programação do forno	Isoterma de 60°C durante 3 minutos Taxa aquecimento 5°C/min. até 150°C Taxa aquecimento 15°C/min. até 250°C Isoterma de 250°C durante 3 minutos
Detector	Espectrômetro de massas <i>ion trap</i> Varian, modelo Saturn 2000
Modo de ionização	El (impacto eletrônico): 70 eV
Temperatura <i>manifold</i>	50°C
Temp. linha transferência	270°C
Temperatura do <i>trap</i>	200°C

2 Coleta de amostra, conservação e estocagem

As amostras foram coletadas em frascos de vidro âmbar livre de matéria orgânica. O frasco deverá ser preenchido totalmente com a amostra. As amostras poderão ser estocadas a 4°C por um período máximo de 15 dias.

3 Extração

Os compostos 2-MIB e GEO foram extraídos das amostras de água através da técnica de microextração em fase sólida (SPME), sendo, em seguida, identificados e quantificados no GC-ITMS (BAO *et al.*, 1997; LOYD *et al.*, 1998; SAITO; OKAMURA; KATAOKA, 2008; SALEMI *et al.*, 2006; SUNG; LI; HUANG, 2005).

A microextração em fase sólida (SPME) baseia-se na adsorção dos compostos voláteis por uma fibra de sílica modificada quimicamente, com posterior dessorção térmica dos compostos no cromatógrafo a gás acoplado ao espectrômetro de massas (LANÇAS, 2004). A Tabela 3 mostra as condições de extração por SPME de 2-MIB e GEO em água.

Tabela 3 > Condições de extração dos compostos 2-MIB e GEO

PARÂMETROS	CONDIÇÕES
Massa de NaCl ¹	1,5 g
Volume dos frasco tipo <i>vials</i>	20 mL
Aliquota de amostra	15 mL
Temperatura de extração	60°C
Tempo de exposição da fibra	30 minutos
Temperatura de dessorção ²	250°C
Tempo de dessorção ²	3 minutos

¹ MASSA DE NaCl ADICIONADA À AMOSTRA; ² INJETOR DO CROMATÓGRAFO A GÁS

4 Calibração e linearidade

Foram realizadas duas curvas de calibração para os compostos 2-MIB e GEO. A Figura 1 mostra a curva de calibração para 2-MIB nas faixas de concentração de 3 a 100ng.L⁻¹ (a) e 100 a 1.300ng.L⁻¹ (b). A Figura 2 mostra a curva de calibração para GEO nas faixas de concentração de 3 a 100ng.L⁻¹ (a) e 100 a 1.300ng.L⁻¹ (b).

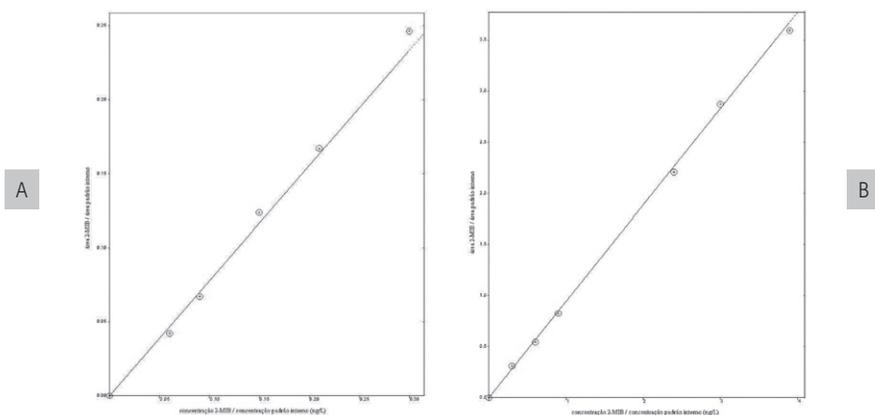


Figura 1 Curvas de calibração para 2-MIB: 3-100ng.L⁻¹ (a); 100-1.300ng.L⁻¹ (b)

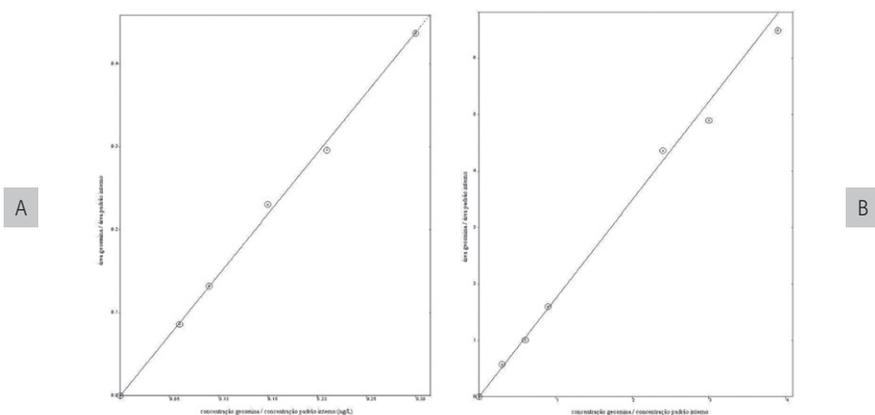


Figura 2 Curvas de calibração para GEO: 3-100ng.L⁻¹ (a); 100-1.300ng.L⁻¹ (b)

5 Limite de Detecção e Quantificação

O limite de detecção do método (LDM) foi obtido através da injeção dos padrões de 2-MIB e GEO observando a faixa de concentração onde ocorreu à perda do sinal. O LQM foi determinado como sendo a concentração do analito que apresentasse um pico com área 3 vezes o valor do ruído. O limite de quantificação do método (LQM) foi determinado considerando 2 vezes o valor do LDM. A Figura 3 mostra o cromatograma obtido dos padrões de 2-MIB e GEO.

2-MIB LDM: 2,5 ng/L e LQM: 5 ng/L;
 Geosmina LDM: 1,5 ng/L e LQM: 3 ng/L.

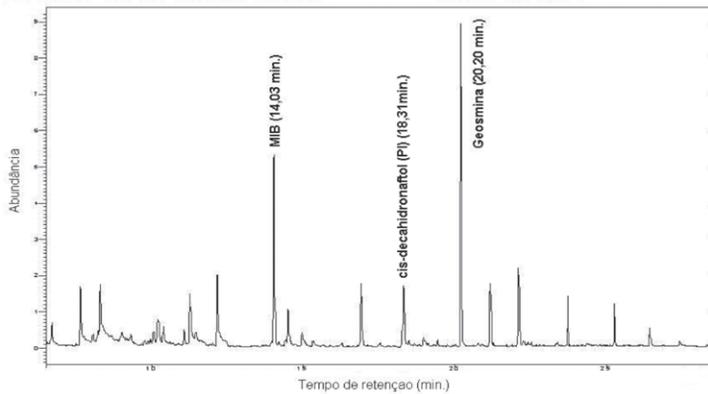


Figura 3 Cromatograma dos padrões de 2-MIB e GEO na concentração de 1.000 ng/L

Referências Bibliográficas

- BAO, M.-L. *et al.* Determination of trace levels of taste and odor compounds in water by micro-extraction and gas chromatography-ion-trap detection-mass spectrometry. *Water Research*, v. 31, n. 7, p. 1719-1727, 1997.
- LANÇAS, F. *Métodos cromatográficos de análise: extração em fase sólida (SPE)*. v. 4. São Carlos: Rima Editora, 2004. p. 93.
- LOYD, S.W. *et al.* Rapid analysis of geosmin and 2-methylisoborneol in water using solid phase micro extraction procedures. *Water Research*, v. 32, n. 7, p. 2140-2146, 1998.
- SAITO, K.; OKAMURA, K.; KATAOKA, H. Determination of musty odorants, 2-methylisoborneol and geosmin, in environmental water by headspace solid-phase microextraction and gas chromatography-mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, v. 1186, n. 1-2, p. 434-437, 2008.
- SALEMI, A. *et al.* Automated trace determination of earthy-musty odorous compounds in water samples by on-line purge-and-trap-gas chromatography-mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, v. 1136, p. 170-175, 2006.
- SUNG, Y.-H.; LI, T.-Y.; HUANG, S.-D. Analysis of earthy and musty odors in water samples by solid-phase microextraction coupled with gas chromatography/ion trap mass spectrometry. *Talanta*, v. 65, p. 518-524, 2005.

FINANCIADORES

Ministério da Ciência e Tecnologia



APOIO



COORDENADORES

Valter Lúcio de Pádua – DESA/UFMG
(Coordenador da rede)

Escola de Engenharia da UFMG
Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental
Av. Contorno, 842, 7º andar Centro
CEP 30110-060 Belo Horizonte, MG
Tel. (31) 3409-1883
e-mail: valter@desa.ufmg.br

Rafael Kopschitz Xavier Bastos

Departamento de Engenharia Civil da UFV
Av. Peter Henry Rolfs, s/n Campus Universitário
CEP 36570-000 Viçosa, MG
Tel. (31) 3899-2740 e-mail: dec@ufv.br

Antônio D. Benetti

Instituto de Pesquisas Hidráulicas da UFRGS
Av. Bento Gonçalves 9.500 Caixa Postal 15.029
CEP 91501-970 Porto Alegre, RS
Tel. (51) 3308-6686 e-mail: iph2000@iph.ufrgs.br

Cristina Celia Silveira Brandão

Programa de Pós-graduação em Tecnologia
Ambiental e Recursos Hídricos da UnB
Campus Universitário Darcy Ribeiro
CEP 70.910-900 Brasília, DF
Tel. (61) 3307-2304 e-mail: ptarh@unb.br

José Carlos Mierzwa

Escola Politécnica da USP
Departamento de Engenharia Hidráulica e Sanitária
Av. Prof. Almeida Prado, 83 Travessa 02
Prédio da Eng. Civil CEP 05508-900 São Paulo, SP
Tel. (11) 3091-5329 e-mail: cirra@usp.br

Cristina Filomena Pereira Rosa Paschoalato

Laboratório de Recursos Hídricos da Unaerp
Av. Costabile Romano, 2.201 Ribeirão
CEP 14096-900 Ribeirão Preto, SP
Tel. (16) 3603-6718 e-mail: cpaschoa@unaerp.br

Maurício Luiz Sens

Departamento de Engenharia Sanitária
e Ambiental da UFSC
Caixa Postal 476
CEP 88040-970 Trindade, Florianópolis, SC
Tel. (48) 3721-9000 e-mail: mis@ens.ufsc.br

Edson Pereira Tangerino

Departamento de Engenharia Civil da Unesp
Avenida Brasil Centro, 56
CEP 15385-000 Ilha Solteira, SP
Tel. (18) 3743-1000 e-mail: adm@feis.unesp.br

Edumar Ramos Cabral Coelho

Departamento de Engenharia Ambiental da UFES
Campus Universitário, Goiabeiras
CEP 29075-910 Vitória, ES
Tel. (027) 4009-2678 e-mail: dea@ct.ufes.br

COLABORADORES

Beatriz Suzana Ovruski de Ceballos – UFCG

Luiz Antonio Daniel – EESC/USP

ISBN 978-85-7022-165-0



9 788570 221650 >