

# Apêndice E

## Significado ambiental e sanitário das variáveis de qualidade das águas e dos sedimentos e metodologias analíticas e de amostragem

### ÍNDICE

1. Significado ambiental e sanitário das variáveis de qualidade das águas.....	4
1.1 Variáveis Físicas .....	4
1.1.1 Cor .....	4
1.1.2. Condutividade .....	4
1.1.3 Série de Sólidos .....	4
1.1.4. Temperatura.....	5
1.1.5 Transparência.....	6
1.1.6 Turbidez .....	6
1.2 Variáveis Químicas .....	7
1.2.1 Agrotóxicos.....	7
1.2.1.1 DDT (Dicloro Difenil Tricloroetano).....	7
1.2.1.2 Inseticidas.....	7
1.2.1.3 Herbicidas.....	8
1.2.1.4 Pesticidas Organoclorados .....	9
1.2.2 Alcalinidade .....	9
1.2.3 Alumínio.....	10
1.2.4 Arsênio.....	10
1.2.5 Bário .....	11
1.2.6 Boro .....	11
1.2.7 Bifenilas Policloradas (PCBs) .....	12
1.2.8 Cádmiio.....	12
1.2.9 Cálcio.....	13
1.2.10 Cafeína.....	13
1.2.11 Carbono Orgânico Dissolvido (COD) e Carbono Orgânico Total (COT) .....	13
1.2.12 Chumbo .....	14
1.2.13 Cloreto.....	14
1.2.14 Cobre .....	15
1.2.15 Compostos Orgânicos Voláteis (COVs).....	15
1.2.16 Compostos Orgânicos Semi-Voláteis .....	16
1.2.17 Cromo .....	16
1.2.18 Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO).....	16
1.2.19 Demanda Química de Oxigênio (DQO) .....	19
1.2.20 Dioxinas e Furanos e Bifenilas Policloradas sob a forma de dioxinas (dl-PCBs) .....	20
1.2.21 Dureza.....	21
1.2.22 Éteres Difenílicos Polibromados (PBDEs) .....	22

1.2.23 Fenóis .....	23
1.2.24 Ferro .....	24
1.2.25 Fluoreto .....	25
1.2.26 Fósforo Total .....	26
1.2.27 Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPA).....	26
1.2.28 Magnésio .....	27
1.2.29 Manganês .....	27
1.2.30 Mercúrio .....	28
1.2.31 Níquel .....	28
1.2.32 Óleos e Graxas.....	29
1.2.33 Ortofosfato Solúvel .....	29
1.2.34 Oxigênio Dissolvido (OD).....	29
1.2.35 Potencial Hidrogeniônico (pH).....	31
1.2.36 Potássio .....	32
1.2.37 Potencial de Formação de Trihalometanos .....	32
1.2.38 Potencial redox (EH) .....	33
1.2.39 Série de Nitrogênio (nitrogênio orgânico, amônia, nitrato e nitrito).....	33
1.2.40 Sódio.....	34
1.2.41 Sulfato .....	35
1.2.42 Substâncias Tensoativas que reagem com Azul de Metileno (Surfactantes).....	35
1.2.43 Zinco .....	36
1.3 Variáveis Microbiológicas .....	36
1.3.1 Coliformes termotolerantes .....	36
1.3.2 Escherichia coli (E. coli) .....	37
1.3.3 Enterococos .....	37
1.3.4 Giardia spp. e Cryptosporidium spp. ....	37
1.4 Variáveis Hidrobiológicas.....	38
1.4.1 Clorofila a .....	38
1.4.2 Comunidade fitoplanctônica .....	38
1.4.2.1 Microcistinas .....	38
1.4.2.2 Saxitoxina .....	39
1.4.3 Comunidade zooplanctônica .....	40
1.4.4 Comunidade bentônica.....	40
1.5 Variáveis Toxicológicas e Ecotoxicológicas .....	41
1.5.1 Ensaio de toxicidade aguda com Vibrio fischeri (Sistema Microtox®) .....	41
1.5.2 Ensaio ecotoxicológico com Ceriodaphnia dubia.....	41
1.5.3 Ensaios de Mutagenicidade – Salmonella/microsoma (Teste de Ames) e Ensaio do Micronúcleo in vitro.....	42
1.6 Variáveis bioanalíticas .....	43
1.6.1 Determinação da atividade estrogênica .....	43
1.6.2 Determinação da atividade glicocorticoide (ensaio GR-CALUX).....	43

2	Significado Ambiental das variáveis de qualidade dos sedimentos .....	44
2.1	Variáveis Físicas .....	44
2.2	Variáveis Químicas .....	44
2.2.1	Escândio.....	44
2.3	Variáveis Microbiológicas .....	45
2.3.1	Clostridium perfringens.....	45
2.4	Variáveis Hidrobiológicas .....	45
2.4.1	Bentos.....	45
2.4.2	Deformidade em mento de Chironomus .....	45
2.5	Variáveis Ecotoxicológicas .....	46
2.5.1	Ensaio ecotoxicológicos em sedimento com o anfípoda Hyalella azteca e com a larva de inseto Chironomus sancticarloi....	46
2.5.2	Ensaio de toxicidade aguda com Vibrio fischeri (Sistema Microtox®) .....	46
2.5.3	Ensaio de mutagenicidade – Salmonella/microssoma (teste de Ames) .....	46
3	Metodologias analíticas .....	46
4	Metodologia de Amostragem.....	50
4.1	Água .....	50
4.2	Sedimento .....	50
4.2.1	Variáveis Químicas e Ecotoxicidade .....	51
4.2.2	Comunidade bentônica.....	51
	Bibliografia.....	52

# 1. Significado ambiental e sanitário das variáveis de qualidade das águas

## 1.1 Variáveis Físicas

### 1.1.1 Cor

A cor de uma amostra de água está associada ao grau de redução de intensidade que a luz sofre ao atravessá-la (e esta redução dá-se por absorção de parte da radiação eletromagnética), devido à presença de sólidos dissolvidos, principalmente material em estado coloidal orgânico e inorgânico. Dentre os colóides orgânicos, podem ser mencionados os ácidos húmicos e fúlvicos, substâncias naturais resultantes da decomposição parcial de compostos orgânicos presentes em folhas, dentre outros substratos. Também os esgotos domésticos se caracterizam por apresentarem predominantemente matéria orgânica em estado coloidal, além de diversos efluentes industriais, que contêm taninos (efluentes de curtumes, por exemplo), anilinas (efluentes de indústrias têxteis, indústrias de pigmentos etc.), lignina e celulose (efluentes de indústrias de celulose e papel, da madeira etc.).

Há também compostos inorgânicos capazes de causar cor na água. Os principais são os óxidos de ferro e manganês, que são abundantes em diversos tipos de solo. Alguns outros metais presentes em efluentes industriais conferem-lhes cor, mas, em geral, íons dissolvidos pouco ou quase nada interferem na passagem da luz.

O problema maior de cor na água é, em geral, o estético, já que causa um efeito repulsivo na população.

É importante ressaltar que a coloração, realizada na rede de monitoramento, consiste basicamente na observação visual do técnico de coleta no instante da amostragem.

### 1.1.2. Condutividade

A condutividade é a expressão numérica da capacidade de uma água conduzir a corrente elétrica. Depende das concentrações iônicas e da temperatura e indica a quantidade de sais existentes na coluna d'água e, portanto, representa uma medida indireta da concentração de poluentes. Em geral, níveis superiores a 100  $\mu\text{S}/\text{cm}$  indicam ambientes impactados.

A condutividade também fornece uma boa indicação das modificações na composição de uma água, especialmente na sua concentração mineral, mas não fornece nenhuma indicação das quantidades relativas dos vários componentes. A condutividade da água aumenta à medida que mais sólidos dissolvidos são adicionados. Altos valores podem indicar características corrosivas da água.

### 1.1.3 Série de Sólidos

Em saneamento, sólidos nas águas correspondem a toda matéria que permanece como resíduo, após evaporação, secagem ou calcinação da amostra a uma temperatura pré-estabelecida durante um tempo fixado. Em linhas gerais, as operações de secagem, calcinação e filtração são as que definem as diversas frações de

sólidos presentes na água (sólidos totais, em suspensão, dissolvidos, fixos e voláteis). Os métodos empregados para a determinação de sólidos são gravimétricos (utilizando-se balança analítica ou de precisão).

Nos estudos de controle de poluição das águas naturais, principalmente nos estudos de caracterização de esgotos sanitários e de efluentes industriais, as determinações dos níveis de concentração das diversas frações de sólidos resultam em um quadro geral da distribuição das partículas com relação ao tamanho (sólidos em suspensão e dissolvidos) e com relação à natureza (fixos ou minerais e voláteis ou orgânicos). Este quadro não é definitivo para se entender o comportamento da água em questão, mas constitui-se em uma informação preliminar importante. Deve ser destacado que, embora a concentração de sólidos voláteis seja associada à presença de compostos orgânicos na água, não propicia qualquer informação sobre a natureza específica das diferentes moléculas orgânicas eventualmente presentes que, inclusive, iniciam o processo de volatilização em temperaturas diferentes, sendo a faixa compreendida entre 550-600°C uma faixa de referência. Alguns compostos orgânicos volatilizam-se a partir de 250°C, enquanto que outros exigem, por exemplo, temperaturas superiores a 1000°C.

No controle operacional de sistemas de tratamento de esgotos, algumas frações de sólidos assumem grande importância. Em processos biológicos aeróbios, como os sistemas de lodos ativados e de lagoas aeradas mecanicamente, bem como em processos anaeróbios, as concentrações de sólidos em suspensão voláteis nos lodos dos reatores tem sido utilizadas para se estimar a concentração de microrganismos decompositores da matéria orgânica. Isto porque as células vivas são, em última análise, compostos orgânicos e estão presentes formando flocos em grandes quantidades relativamente à matéria orgânica "morta" nos tanques de tratamento biológico de esgotos. Embora não representem exatamente a fração ativa da biomassa presente, os sólidos voláteis têm sido utilizados de forma a atender as necessidades práticas do controle de rotina de uma Estação de Tratamento de Esgotos. Pode-se imaginar, por exemplo, as dificuldades de se utilizar a concentração de DNA para a identificação da biomassa ativa nos reatores biológicos.

Algumas frações de sólidos podem ser relacionadas, produzindo informações importantes. É o caso da relação entre Sólidos em Suspensão Voláteis e Sólidos em Suspensão Totais (SSV/SST), que representa o grau de mineralização de um lodo. Por exemplo, determinado lodo biológico pode ter relação SSV/SST = 0,8 e, depois de sofrer processo de digestão bioquímica, ter esse valor reduzido abaixo de 0,4, já que, no processo de digestão bioquímica, a fração orgânica é oxidada, enquanto a fração inorgânica se mantém.

Para o recurso hídrico, os sólidos podem causar danos aos peixes e à vida aquática. Eles podem sedimentar no leito dos rios destruindo organismos que fornecem alimentos ou, também, danificar os leitões de desova de peixes. Os sólidos podem reter bactérias e resíduos orgânicos no fundo dos rios, promovendo decomposição anaeróbia. Altos teores de sais minerais, particularmente sulfato e cloreto, estão associados à tendência de corrosão em sistemas de distribuição, além de conferir sabor às águas.

#### 1.1.4. Temperatura

Variações de temperatura são parte do regime climático normal e corpos de água naturais apresentam variações sazonais e diurnas, bem como estratificação vertical. A temperatura superficial é influenciada por fatores tais como latitude, altitude, estação do ano, período do dia, taxa de fluxo e profundidade. A elevação da temperatura em um corpo d'água geralmente é provocada por despejos industriais (indústrias canaveiras, por exemplo) e usinas termoelétricas.

A temperatura desempenha um papel crucial no meio aquático, condicionando as influências de uma série de variáveis físico-químicas. Em geral, à medida que a temperatura aumenta, de 0 a 30°C, viscosidade, tensão superficial, compressibilidade, calor específico, constante de ionização e calor latente de vaporização diminuem, enquanto a condutividade térmica e a pressão de vapor aumentam. Organismos aquáticos possuem limites de tolerância térmica superior e inferior, temperaturas ótimas para crescimento, temperatura preferida em gradientes térmicos e limitações de temperatura para migração, desova e incubação do ovo.

### 1.1.5 Transparência

Essa variável pode ser medida facilmente no campo utilizando-se o disco de Secchi, um disco circular branco ou com setores branco e preto e um cabo graduado, que é mergulhado na água até a profundidade em que não seja mais possível visualizar o disco. Essa profundidade, a qual o disco desaparece e logo reaparece, é a profundidade de transparência. A partir da medida do disco de Secchi, é possível estimar a profundidade da zona fótica, ou seja, a profundidade de penetração vertical da luz solar na coluna d'água, que indica o nível da atividade fotossintética de lagos ou reservatórios.

### 1.1.6 Turbidez

A turbidez de uma amostra de água é o grau de atenuação de intensidade que um feixe de luz sofre ao atravessá-la (esta redução dá-se por absorção e espalhamento, uma vez que as partículas que provocam turbidez nas águas são maiores que o comprimento de onda da luz branca), devido à presença de sólidos em suspensão, tais como partículas inorgânicas (areia, silte, argila) e detritos orgânicos, tais como algas e bactérias, plâncton em geral etc.

A erosão das margens dos rios em estações chuvosas, que é intensificada pelo mau uso do solo, é um exemplo de fenômeno que resulta em aumento da turbidez das águas e que exige manobras operacionais, tais como alterações nas dosagens de coagulantes e auxiliares, nas Estações de Tratamento de Águas. Este exemplo mostra também o caráter sistêmico da poluição, ocorrendo inter-relações ou transferência de problemas de um ambiente (água, ar ou solo) para outro.

Os esgotos domésticos e diversos efluentes industriais também provocam elevações na turbidez das águas. Um exemplo típico deste fato ocorre em consequência das atividades de mineração, onde os aumentos excessivos de turbidez têm provocado formação de grandes bancos de lodo em rios e alterações no ecossistema aquático.

Alta turbidez reduz a fotossíntese de vegetação enraizada submersa e algas. Esse desenvolvimento reduzido de plantas pode, por sua vez, suprimir a produtividade de peixes. Logo, a turbidez pode influenciar nas comunidades biológicas aquáticas. Além disso, afeta adversamente os usos doméstico, industrial e recreacional de uma água.

## 1.2 Variáveis Químicas

### 1.2.1 Agrotóxicos

#### 1.2.1.1 DDT (Dicloro Difenil Tricloroetano)

O DDT é uma mistura de três formas: p,p'-DDT (85%), o,p'-DDT (15%) e o,o'-DDT (em valores-traço). Inseticida persistente que tem seu uso restrito ou banido em vários países, exceto para campanhas de saúde pública no controle de doenças transmitidas por insetos.

O DDT e seus metabólitos podem ser transportados de um meio para outro, no ambiente, por processos de solubilização, adsorção, bioacumulação ou volatilização. Na superfície do solo ocorre a foto-oxidação do DDT, sendo a fotodescloração a principal reação, que acontece em dois estágios: rápida redução do cloro alifático e lenta redução do cloro aromático. A reação tem como produtos primários o DDE (Dicloro Difenil Dicloro Etileno), o DDD (Dicloro Difenil Dicloro Etano) e o ácido clorídrico. Na água, a maior parte do DDT encontra-se firmemente ligada a partículas e assim deposita-se no leito de rios e mares.

O DDT, DDE e DDD são altamente lipossolúveis. Esta propriedade, aliada à meia-vida extremamente longa, tem resultado em bioacumulação, onde os níveis presentes nos organismos excedem aqueles encontrados no ambiente circundante. O grau de acumulação varia com a espécie, duração da exposição, concentração da substância no meio e as condições ambientais. Quando presente na água, o DDT é bioconcentrado no plâncton marinho e de água doce, em insetos, moluscos, outros invertebrados e peixes.

Tipicamente, a exposição humana e animal não ocorre apenas ao DDT, mas sim a uma mistura dos três compostos. Isto porque DDE e DDD aparecem como impurezas do DDT, são produtos de degradação ambiental e são produzidos no processo de biotransformação do DDT. A via digestiva é considerada a mais significativa via de entrada do DDT no organismo humano, devido ao consumo de alimentos ou uso de utensílios contaminados. Os principais efeitos do DDT são: neurotoxicidade, hepatotoxicidade, efeitos metabólicos e alterações reprodutivas e câncer. Nos seres humanos, como em outras espécies, o DDT se biotransforma em DDE, que é acumulado mais facilmente que o DDT. O Anexo XX da Portaria de Consolidação nº 05 de 2017 do Ministério da Saúde, estabelece um valor máximo permitido de DDT (isômeros) de 1 µg/L na água potável (BRASIL, 2017).

#### 1.2.1.2 Inseticidas

É o maior grupo entre os defensivos agrícolas. Podem ser constituídos de substâncias inorgânicas como enxofre, derivados arseniais, flúor, mercúrio, etc. Devido à elevada toxicidade de muitos deles, tanto para o homem como para a própria planta, foram rapidamente substituídos pelos orgânicos sintéticos. Os inseticidas orgânicos naturais podem ser de origem vegetal como as piretrinas, nicotina, óleo de soja, etc., ou de origem petrolífera, como os óleos minerais. Os orgânicos sintéticos são classificados em clorados, que possuem longo efeito residual, como o DDT, HCH, Aldrin, Dieldrin, Lindane, etc., fosforados, que possuem elevada toxicidade aguda ao homem, como o Parathion, clorofosforados, que são constituídos de ésteres combinados com cloro, como o Carbofenotion, Triclorform, etc., carbamatos, que são derivados do ácido carbâmico, como o Carbaril,

Temik, Furadam, etc., e piretróides, que apresentam estruturas semelhantes às piretrinas encontradas nas flores de *Crysanthemum cinerariaefolium*, como aletrina, resmetrina, etc..

As piretrinas provocam irritações na pele, dor de cabeça, náuseas, até mesmo convulsão e coma por inalação e ingestão. São absorvidas pelo trato digestivo, pela via respiratória e pela derme. São pouco tóxicas, porém são irritantes para os olhos e mucosas e causam asma brônquica. O uso abusivo nos domicílios tem aumentado os casos de alergia, principalmente em crianças. São estimulantes do sistema nervoso central, causam lesões duradouras ou permanentes no sistema nervoso periférico.

Os organofosforados provocam lesões neurológicas. Ao contrário dos organoclorados, apresentam baixa persistência no ambiente. Os clorofosforados apresentam problemas comuns aos dois grupos anteriores. Causam deficiências respiratórias, falta de apetite, diarreia e inibição da colinesterase, enzima excitadora das fibras nervosas.

Os carbamatos provocam problemas semelhantes aos dos organofosforados, tendo sido detectados problemas sexuais em cobaias.

### 1.2.1.3 Herbicidas

Os dipirilídios, como por exemplo o Diquat (reglone), causam bronquite, hemorragia e edema pulmonar, podendo levar à morte. O Paraquat causa lesões hepáticas, renais e fibrose pulmonar irreversível, levando à morte no caso de grave fibrose pulmonar por insuficiência respiratória. Tem-se registrado muitos casos de intoxicações acidentais em crianças, pois o produto tem cor de coca-cola, e relatos de suicídios de adultos. É absorvido por via oral ou através de pele irritada ou lesionada. Os herbicidas do grupo pentaclorofenol atualmente são mais usados como conservantes de madeira e cupinicida. Possuem dioxinas como impureza, principalmente a hexaclorodibenzidona (HCDD), altamente tóxica, cancerígena e fitotóxica. Pode causar o aparecimento de acne. As uréias substituídas são de baixa toxicidade. Altas doses provocam vômitos e diarreias. Os clorofenoxiácidos, como o 2-4-diclorofenoxiacético, são muito utilizados no Brasil, nas pastagens, nas plantações de cana de açúcar e no combate às ervas daninhas. Sua absorção é cutânea, por inalação ou ingestão, causando neurite periférica e diabetes transitória no período de exposição. Causam problemas no fígado, rins, pâncreas e intestinos. O 2-4-5-triclorofenoxiacético apresenta uma dioxina como impureza, a tetraclorodibenzodioxina, responsável pelo aparecimento de acne, aborto e efeitos mutagênicos e teratogênicos. A mistura dos dois produtos constitui o princípio ativo do agente laranja, usado na guerra do Vietnã como desfolhante. É o principal responsável pelo aparecimento de câncer e linfoma nos veteranos de guerra e malformação congênita. Os carbamatos provocam irritação na mucosa.

A principal forma de contaminação ambiental por defensivos agrícolas ocorre através dos depósitos resultantes de suas aplicações. Desde que introduzidos no ambiente, são absorvidos por vários constituintes, transportados para outros locais pela água e pelo ar. Ocorre bioconcentração, principalmente nos ecossistemas aquáticos, tornando-se séria ameaça para diversas espécies aquáticas, principalmente os peixes, ricos em gorduras e deficientes em mecanismos de destoxificação. As aves que deles se alimentam, também são bastante ameaçadas. O movimento das águas representa a principal forma de transporte dos defensivos agrícolas de um local para outro, os rios e as correntes marítimas são capazes de levar a contaminação para locais muito distantes.



### 1.2.1.4 Pesticidas Organoclorados

Os pesticidas podem ser constituídos por substâncias inorgânicas, como enxofre, mercúrio, flúor etc. Como esses pesticidas possuem toxicidade muito elevada, foram substituídos pelos pesticidas orgânicos sintéticos, classificados em clorados ou organoclorados, piretrinas, fosforados, clorofosforados e carbamatos.

Pesticidas clorados como o DDT, HCH, Aldrin, Lindano, apresentam efeito residual longo. A maioria dos compostos são hidrofóbicos, mas apresentam alta solubilidade em hidrocarbonetos e gorduras. Os pesticidas organoclorados apresentam baixa toxicidade aguda, porém apresentam problemas de toxicidade crônica devido a sua capacidade de acumulação ao longo da cadeia alimentar e em tecidos biológicos, em testes com ratos foi observado o desenvolvimento de tumores malignos no fígado. Atualmente o uso dos organoclorados é proibido ou restrito devido à sua baixa taxa de degradação no meio ambiente.

A afinidade dos pesticidas por adsorção em matéria mineral suspensa e colóides orgânicos é importante para entender a sua mobilidade nos corpos d'água.

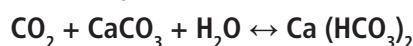
A contaminação por pesticidas organoclorados se dá pelas vias de exposição dérmica, oral e respiratória, podendo atacar o sistema nervoso central, causando distúrbios sensoriais de equilíbrio, alterações no comportamento, atividade muscular involuntária, entre outros. Em casos de inalação pode ocorrer tosse, rouquidão e hipertensão. Em intoxicações agudas pode ocorrer hipersensibilidade, convulsões, podendo levar ao coma e até à morte.

### 1.2.2 Alcalinidade

Alcalinidade de uma amostra de água pode ser definida como sua capacidade de reagir quantitativamente com um ácido forte até um valor definido de pH.

Os principais componentes da alcalinidade são os sais do ácido carbônico, ou seja, bicarbonatos e carbonatos, e os hidróxidos. Outros sais de ácidos fracos inorgânicos, como boratos, silicatos, fosfatos, ou de ácidos orgânicos, como sais de ácido húmico, ácido acético etc., também conferem alcalinidade às águas, mas seus efeitos normalmente são desconsiderados por serem pouco representativos. Além disto, esta particularização permite o cálculo dos três componentes da alcalinidade, individualmente.

Os bicarbonatos e, em menor extensão, os carbonatos, que são menos solúveis, dissolvem-se na água devido à sua passagem pelo solo. Se este solo for rico em calcáreo, o gás carbônico da água o solubiliza, transformando-o em bicarbonato, conforme a reação:



Os carbonatos e hidróxidos podem aparecer em águas onde ocorrem florações de algas (eutrofizadas), sendo que em período de intensa insolação o saldo da fotossíntese em relação à respiração é grande e a retirada de gás carbônico provoca elevação de pH para valores que chegam a atingir 10 unidades. A principal fonte de alcalinidade de hidróxidos em águas naturais decorre da descarga de efluentes de indústrias, onde se empregam bases fortes como soda cáustica e cal hidratada. Em águas tratadas, pode-se registrar a presença de alcalinidade de hidróxidos em águas abrandadas pela cal.

### 1.2.3 Alumínio

O alumínio e seus sais são usados no tratamento da água, como aditivo alimentar, na fabricação de latas, telhas, papel alumínio, na indústria farmacêutica etc. O alumínio pode atingir a atmosfera como material particulado por meio da suspensão de poeiras dos solos e também da combustão do carvão. Na água, o metal pode ocorrer em diferentes formas e é influenciado pelo pH, temperatura e presença de fluoretos, sulfatos, matéria orgânica e outros ligantes. A solubilidade é baixa em pH entre 5,5 e 6,0. As concentrações de alumínio dissolvido em águas com pH neutro variam de 0,001 a 0,05 mg/L, mas aumentam para 0,5-1 mg/L em águas mais ácidas ou ricas em matéria orgânica. Em águas com extrema acidez, afetadas por descargas de mineração, as concentrações de alumínio dissolvido podem ser maiores que 90 mg/L. Na água potável, os níveis do metal variam de acordo com a fonte de água e com os coagulantes à base de alumínio que são usados no tratamento da água. Estudos americanos mostraram que as concentrações de alumínio, na água tratada com coagulante, variaram de 0,01 a 1,3 mg/L, com uma concentração média de 0,16 mg/L. O alumínio deve apresentar maiores concentrações em profundidade, onde o pH é menor e pode ocorrer anaerobiose. Se a estratificação e consequente anaerobiose não for muito forte, o teor de alumínio diminui no corpo de água como um todo, à medida que se distancia a estação das chuvas. O aumento da concentração de alumínio está associado com o período de chuvas e, portanto, com a alta turbidez. Outro aspecto da química do alumínio é sua dissolução no solo para neutralizar a entrada de ácidos com as chuvas ácidas. Nesta forma, ele é extremamente tóxico à vegetação e pode ser escoado para os corpos d'água.

A principal via de exposição humana não ocupacional ao alumínio é pela ingestão de alimentos e água. Não há indicações de que o alumínio apresente toxicidade aguda por via oral, apesar de ampla ocorrência em alimentos, água potável e medicamentos. Não há indicação de carcinogenicidade para o alumínio. O Anexo XX da Portaria de Consolidação nº 05 de 2017 do Ministério da Saúde estabelece um valor máximo permitido de alumínio de 0,2 mg/L como padrão de aceitação para água de consumo humano (BRASIL, 2017).

### 1.2.4 Arsênio

O arsênio é um elemento raro com ciclo rápido através dos sistemas água, terra e ar. Ocorre na crosta terrestre em uma concentração média de 2 a 5 mg/kg, principalmente como complexos de sulfitos e óxidos. A produção mundial na década de 80 foi de  $45 \times 10^3$  toneladas métricas anuais. Os principais usos estão em inseticidas, rodenticidas, dissecante de plantas, detergentes e na indústria farmacêutica e têxtil.

Em corpos d'água o arsênio é predominantemente encontrado no sedimento. Sua desorção é controlada pelo pH, ferro total e carbonato de cálcio. Em ambientes reduzidos, e presença de oxihidróxidos de ferro e manganês dissolvidos o arsênio é liberado para a água subterrânea.

Efeitos agudos e subagudos de arsênio inorgânico podem envolver diversos órgãos incluindo o sistema respiratórios, gastrointestinal, cardiovascular nervoso e pele. Baixos níveis de ingestão (1 a 10 mg/L) em grandes períodos, podem levar a um quadro de toxicidade aguda. Envenenamento agudo é caracterizado por efeitos no sistema central, levando a coma e eventual morte. O  $As^{3+}$  inorgânico é metilado no fígado da maioria dos mamíferos e o  $As^{5+}$  antes de ser metilado é reduzido no sangue. Aproximadamente 70% do arsênio ingerido é excretado pela urina, tendo uma meia vida de 10 a 30 hs.

Intoxicação crônica resulta em distúrbios neurológicos, fraqueza muscular, perda de apetite, náuseas, hiperpigmentação e queratoses. Exposição ocupacional são reportados em fundições, onde o alto nível de arsênio inorgânico encontrado no ar, pode provocar lesões nas membranas mucosas do sistema respiratório, incluindo perfurações do septo nasal.

Quanto a carcinogenicidade, o arsênio inorgânico é classificado no grupo 1, inadequada evidência em animais e suficientes evidências humanas. Há substancial evidência epidemiológica de carcinogenicidade respiratória em associação com exposição a arsênio inorgânico durante a fabricação de inseticidas. Também pode causar câncer de pele. Isto tem sido observado, acompanhando a absorção do arsênio pela ingestão de água ou drogas.

Em mamíferos ele é prontamente transportado para o feto, podendo apresentar efeitos teratogênicos e ser letal ao feto. Vários estudos indicam que o arsênio inorgânico afeta os mecanismos de reparo do DNA.

Muitas nações adotam como padrão de potabilidade a recomendação da Organização Mundial de Saúde, de 0,05 mg/L. Este padrão não considera o potencial de efeitos carcinogênicos, projetando um possível aumento de 2,5 casos de câncer de pele por milhão. O Anexo XX da Portaria de Consolidação nº 05 de 2017 do Ministério da Saúde estabelece um valor máximo permitido para o arsênio de 0,01 mg/L como padrão de aceitação para água de consumo humano (BRASIL, 2017).

### 1.2.5 Bário

Os compostos de bário são usados na indústria da borracha, têxtil, cerâmica, farmacêutica, entre outras. Ocorre naturalmente na água, na forma de carbonatos em algumas fontes minerais, geralmente em concentrações entre 0,7 e 900 µg/L. Não é um elemento essencial ao homem e em elevadas concentrações causa efeitos no coração, no sistema nervoso, constrição dos vasos sanguíneos, elevando a pressão arterial. A morte pode ocorrer em poucas horas ou dias dependendo da dose e da solubilidade do sal de bário. O valor máximo permitido de bário na água potável é de 0,7 mg/L (Anexo XX da Portaria de Consolidação nº 05 de 2017 do Ministério da Saúde, BRASIL, 2017).

### 1.2.6 Boro

Ácido bórico e os boratos são utilizados na manufatura de vidraria (fibra de vidro, vidros de borossilicato), em sabonetes e detergentes, retardantes de chamas, etc. O ácido bórico, os boratos e os per-boratos também são utilizados em anti-sépticos, farmacêuticos (como tampão de pH), na denominada terapia por captura de neutrons terapia (no tratamento do câncer), na formulação de pesticidas e de fertilizantes agrícolas.

O teor de boratos naturais na água subterrânea e nas águas superficiais é geralmente baixo. Em águas superficiais o teor pode ser substancialmente aumentado por descargas domésticas, uma vez que compostos de boro são ingredientes de detergentes e outros produtos de limpeza. O boro de origem natural está presente na água subterrânea principalmente como resultado da lixiviação de rochas e solos contendo boro e borossilicatos.

Dados em humanos sobre compostos de boro, excluindo-se a vias de inalação, foram obtidos para o ácido bórico e para o borax. Segundo a literatura, a menor dose letal relatada de ácido bórico é de 640 mg/kg de peso corpóreo (oral), 8600 mg /kg de peso corpóreo (dérmico), e 29 mg/kg de peso corpóreo (injeção intravenosa),

com morte ocorrendo em doses entre 5 e 20 g de ácido bórico para adultos e <5 g para crianças. O valor máximo permitido de bário na água potável pela Organização Mundial da Saúde é de 0,5 mg/L (WHO, 2013).

### 1.2.7 Bifenilas Policloradas (PCBs)

Bifenilas policloradas referem-se genericamente à classe de compostos organoclorados resultantes da reação do grupo bifenila com o cloro anidro na presença de um catalisador. Nas moléculas dos PCBs podem ocorrer diversas substituições em relação à quantidade de átomos de cloro, que podem variar de 1 a 10 átomos. A partir daí podem ser obtidas até 209 estruturas diferentes denominadas de congêneres dos PCBs, que foram adicionados nas misturas comerciais, cujas denominação mais comum é Aroclor (produzido pela Monsanto), comercializado no Brasil com o nome de Ascarel.

Os PCBs foram empregados mundialmente em larga-escala principalmente em transformadores e capacitores elétricos e, em menor escala, em fluidos de transferência de calor e como aditivos na formulação de plásticos. No Brasil não existem registros da produção de PCBs, sendo o produto importado dos Estados Unidos e da Alemanha. A Portaria Interministerial nº19 de 1981, estabeleceu a fabricação e a comercialização de produtos contendo PCBs proibindo, por exemplo, o descarte de PCBs e de produtos contaminados em cursos d'água.

Os PCBs podem entrar no ambiente por acidente ou perda no manuseio, volatilização de componentes contaminados por PCBs, vazamentos em transformadores e capacitores, armazenamento irregular, fumaça decorrente da incineração de produtos contendo PCBs e por meio do descarte de efluentes industriais em rios e lagos. O destino e comportamento dos congêneres dos PCBs no ambiente depende de suas propriedades físico-químicas, tais como solubilidade em água, lipofilicidade e pressão de vapor e das características do matriz contaminada (teor de matéria orgânica, área superficial específica). Congêneres com menor número de átomos de cloro possuem maior pressão de vapor e solubilidade ao passo que congêneres mais clorados são mais lipofílicos. Isso influencia a mobilidade e o transporte entre os compartimentos ambientais. O ambiente aquático é um importante meio para acumulação de PCBs, os quais são incorporados por meio da descarga de efluentes industriais. No sedimentos os PCBs geralmente estão adsorvidos à matéria orgânica, e os processos de sorção-dessorção representam um fator determinante na mobilização de PCBs para a coluna d'água e, conseqüentemente, para a atmosfera.

Estudos toxicológicos têm demonstrado que a contaminação por PCBs pode alterar principalmente as funções reprodutivas dos organismos, ocasionando distúrbios na maturação sexual e efeitos teratogênicos. No ambiente, estes efeitos podem se propagar ao longo da cadeia trófica, através da bioacumulação. Nos seres humanos a exposição aos PCBs pode ocasionar sintomas tais como cloracne, hiperpigmentação, problemas oculares e elevação das taxas de mortalidade por câncer no fígado e na vesícula biliar. O valor máximo para PCBs permitido pela Resolução Conama 357/2005 em corpos d'água é de 0,001 mg. L<sup>-1</sup> (BRASIL, 2005). No sedimento, a Resolução Conama nº 454/2012 estabelece valores limites para PCBs em água doce (Nível 1 - 31,7 µg kg<sup>-1</sup> e Nível 2- 277 µg kg<sup>-1</sup>) e em água salina/salobra (Nível 1 - 280 µg kg<sup>-1</sup> e Nível 2 690 µg kg<sup>-1</sup>).

### 1.2.8 Cádmio

O cádmio é liberado ao ambiente por efluentes industriais, principalmente, de galvanoplastias, produção de pigmentos, soldas, equipamentos eletrônicos, lubrificantes e acessórios fotográficos, bem como

por poluição difusa causada por fertilizantes e poluição do ar local. Normalmente a concentração de cádmio em águas não poluídas é inferior a 1 µg/L. A água potável apresenta baixas concentrações, geralmente entre 0,01 e 1 µg/L, entretanto pode ocorrer contaminação devido a presença de cádmio como impureza no zinco de tubulações galvanizadas, soldas e alguns acessórios metálicos.

A principal via de exposição para a população não exposta ocupacionalmente ao cádmio e não fumante é a oral. A ingestão de alimentos ou água contendo altas concentrações de cádmio causa irritação no estômago, levando ao vômito, diarreia e, às vezes, morte. Na exposição crônica o cádmio pode danificar os rins. No Japão, na década de 60, a contaminação da água que irrigava as plantações de arroz causou a doença conhecida como "Itai-Itai", caracterizada por extrema dor generalizada, dano renal e fragilidade óssea. Experimentos com animais demonstram que o metal produz efeitos tóxicos em vários órgãos, como fígado, rins, pulmão e pâncreas. É um metal que se acumula em organismos aquáticos, possibilitando sua entrada na cadeia alimentar. O padrão de potabilidade fixado pelo anexo XX da Portaria de Consolidação nº 05 de 2017 do Ministério da Saúde é de 0,005 mg/L (BRASIL, 2017).

### 1.2.9 Cálcio

Está presente nas águas superficiais e subterrâneas, como  $\text{Ca}^{2+}$ , sendo facilmente dissolvido de rochas enriquecidas em minerais de cálcio, particularmente como carbonatos (e.g. calcáreo) e sulfatos (e.g. gipso). Os sais de cálcio conjuntamente com os de magnésio são responsáveis pela dureza da água. Os processos de tratamento de água, de efluentes industriais e domésticos também podem contribuir com cálcio para as águas superficiais. A chuva ácida também intensifica a lixiviação de cálcio do solo para as águas subterrâneas. As concentrações de cálcio nas águas naturais são tipicamente menores que 15 mg/L. Em águas associadas com rochas ricas em carbonato, as concentrações podem alcançar 30 – 100 mg/L. As águas salinas podem apresentar concentrações de centenas de miligramas por litro ou mais.

### 1.2.10 Cafeína

A cafeína é um indicador químico, excretado exclusivamente pelo metabolismo humano, que têm sido utilizada como um traçador da presença de matéria fecal de origem humana e de algumas substâncias farmacêuticas do grupo dos contaminantes emergentes. É uma substância encontrada no café, chás, refrigerantes, em alguns medicamentos e em alguns produtos alimentícios (e.g. chocolates), sendo ingerida e excretada diariamente em grandes quantidades por uma pessoa comum. As características que tornam a cafeína um bom traçador, são a sua natureza antrópica e suas propriedades físico-químicas tais como persistência na água, alta solubilidade ( $13,5 \text{ g L}^{-1}$ ), baixo coeficiente de partição água-octanol ( $\log K_{ow} = 0.01$ ), e volatilidade desprezível (Ferreira, 2005). A presença de cafeína em corpos d'água pode ocorrer a partir do lançamento de esgotos in natura ou tratado. Estações de tratamento de esgotos podem remover parcialmente a cafeína e outras substâncias emergentes (Sodré et al., 2010).

### 1.2.11 Carbono Orgânico Dissolvido (COD) e Carbono Orgânico Total (COT)

O carbono orgânico presente nas águas brutas e residuárias, consiste de uma variedade de compostos orgânicos em diversos estados de oxidação. Alguns destes compostos de carbono podem ser oxidados por

processos biológicos ou químicos, fornecendo respectivamente a demanda bioquímica de oxigênio (DBO) e a demanda química de oxigênio (DQO). Existem dois tipos de carbono orgânico no ecossistema aquático: carbono orgânico particulado - COP e carbono orgânico dissolvido - COD. A análise de COT considera as parcelas biodegradáveis e não biodegradáveis da matéria orgânica, não sofrendo interferência de outros átomos que estejam ligados à estrutura orgânica, quantificando apenas o carbono presente na amostra. O carbono orgânico em água doce origina-se da matéria viva e também como componente de vários efluentes e resíduos. Sua importância ambiental deve-se ao fato de servir como fonte de energia para bactérias e algas, além de complexar metais. A parcela formada pelos excretos de algas cianofíceas pode, em concentrações elevadas, tornar-se tóxica, além de causar problemas estéticos. O carbono orgânico total na água também é um indicador útil do grau de poluição do corpo hídrico.

### 1.2.12 Chumbo

O chumbo está presente no ar, no tabaco, nas bebidas e nos alimentos. Nestes, o chumbo tem ampla aplicação industrial, como na fabricação de baterias, tintas, esmaltes, inseticidas, vidros, ligas metálicas etc. A presença do metal na água ocorre por deposição atmosférica ou lixiviação do solo. O chumbo raramente é encontrado na água de torneira, exceto quando os encanamentos são à base de chumbo, ou soldas, acessórios ou outras conexões. A exposição da população em geral ocorre principalmente por ingestão de alimentos e bebidas contaminados. O chumbo pode afetar quase todos os órgãos e sistemas do corpo, mas o mais sensível é o sistema nervoso, tanto em adultos como em crianças. A exposição aguda causa sede intensa, sabor metálico, inflamação gastrointestinal, vômitos e diarreias. Na exposição prolongada são observados efeitos renais, cardiovasculares, neurológicos e nos músculos e ossos, entre outros. É um composto cumulativo provocando um envenenamento crônico denominado saturnismo. As doses letais para peixes variam de 0,1 a 0,4 mg/L, embora alguns resistam até 10 mg/L em condições experimentais. O padrão de potabilidade para o chumbo estabelecido pelo anexo XX da Portaria de Consolidação nº 05 de 2017 do Ministério da Saúde é de 0,01 mg/L (BRASIL, 2017).

### 1.2.13 Cloreto

O cloreto é o ânion  $\text{Cl}^-$  que se apresenta nas águas subterrâneas, oriundo da percolação da água através de solos e rochas. Nas águas superficiais, são fontes importantes de cloreto as descargas de esgotos sanitários, sendo que cada pessoa expele através da urina cerca 4 g de cloreto por dia, que representam cerca de 90 a 95% dos excretos humanos. O restante é expelido pelas fezes e pelo suor (WHO, 2014). Tais quantias fazem com que os esgotos apresentem concentrações de cloreto que ultrapassam 15 mg/L.

Diversos são os efluentes industriais que apresentam concentrações de cloreto elevadas como os da indústria do petróleo, algumas indústrias farmacêuticas, curtumes etc. Nas regiões costeiras, através da chamada intrusão da cunha salina, são encontradas águas com níveis altos de cloreto. Nas águas tratadas, a adição de cloro puro ou em solução leva a uma elevação do nível de cloreto, resultante das reações de dissociação do cloro na água.

O cloreto não apresenta toxicidade ao ser humano, exceto no caso da deficiência no metabolismo de cloreto de sódio, por exemplo, na insuficiência cardíaca congestiva. A concentração de cloreto em águas de abastecimento público constitui um padrão de aceitação, já que provoca sabor "salgado" na água.

Concentrações acima de 250 mg/L causam sabor detectável na água, mas o limite depende dos cátions associados. Os consumidores podem, no entanto, habituarem-se a uma concentração de 250 mg/L, como é o caso de determinadas populações árabes adaptadas ao uso de água contendo 2.000 mg/L de cloreto. No caso do cloreto de cálcio, o sabor só é perceptível em concentrações acima de 1.000 mg/L. O Anexo XX da Portaria de Consolidação nº 05 de 2017 do Ministério da Saúde estabelece o valor máximo de 250 mg/L de cloreto na água potável como padrão de aceitação de consumo.

Da mesma forma que o sulfato, sabe-se que o cloreto também interfere no tratamento anaeróbio de efluentes industriais, constituindo-se igualmente em interessante campo de investigação científica. O cloreto provoca corrosão em estruturas hidráulicas, como, por exemplo, em emissários submarinos para a disposição oceânica de esgotos sanitários, que por isso têm sido construídos com polietileno de alta densidade (PEAD). Interfere na determinação da DQO e, embora esta interferência seja atenuada pela adição de sulfato de mercúrio, as análises de DQO da água do mar não apresentam resultados confiáveis. Interfere também na determinação de nitratos.

Também era utilizado como indicadores da contaminação por esgotos sanitários, podendo-se associar a elevação do nível de cloreto em um rio com o lançamento de esgotos sanitários. Hoje, porém, o teste de coliformes termotolerantes é mais preciso para esta função. O cloreto apresenta também influência nas características dos ecossistemas aquáticos naturais, por provocarem alterações na pressão osmótica em células de microrganismos.

#### 1.2.14 Cobre

O cobre tem vários usos, como na fabricação de tubos, válvulas, acessórios para banheiro e está presente em ligas e revestimentos. Na forma de sulfato ( $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) é usado como algicida. As fontes de cobre para o meio ambiente incluem minas de cobre ou de outros metais, corrosão de tubulações de latão por águas ácidas, efluentes de estações de tratamento de esgotos, uso de compostos de cobre como algicidas aquáticos, escoamento superficial e contaminação da água subterrânea a partir do uso agrícola do cobre e precipitação atmosférica de fontes industriais. O cobre ocorre naturalmente em todas as plantas e animais e é um nutriente essencial em baixas doses. Estudos indicam que uma concentração de 20 mg/L de cobre ou um teor total de 100 mg/L por dia na água é capaz de produzir intoxicações no homem, com lesões no fígado. Concentrações acima de 2,5 mg/L transmitem sabor amargo à água; acima de 1 mg/L produzem coloração em louças e sanitários. Para peixes, muito mais que para o homem, as doses elevadas de cobre são extremamente nocivas. Concentrações de 0,5 mg/L são letais para trutas, carpas, bagres, peixes vermelhos de aquários ornamentais e outros. Doses acima de 1,0 mg/L são letais para microorganismos. O padrão de potabilidade para o cobre, de acordo com o anexo XX da Portaria de Consolidação nº 05 de 2017 do Ministério da Saúde, é de 2 mg/L (BRASIL, 2017).

#### 1.2.15 Compostos Orgânicos Voláteis (COVs)

COVs são compostos orgânicos, contendo um ou mais átomos de carbono, com elevada pressão de vapor e que, por causa disso, evaporam rapidamente para a atmosfera. Existem milhares de compostos que atendem esta definição, mas a maioria dos programas de monitoramento concentram-se nos 50 a 150



compostos mais abundantes contendo entre 2 a 12 átomos de carbono. Dentre os COVs não incluem-se os compostos não reativos fotoquimicamente tais como o metano, etano e os clorofluorcarbonos (CFCs).

As emissões de COVs podem ocorrer a partir de fontes naturais ou antropogênicas. Fontes naturais incluem a vegetação, incêndios florestais e animais. Embora em uma escala global as emissões naturais de COVs sejam maiores, as fontes antropogênicas em áreas populosas e industrializadas contribuem com a maior parcela das emissões que ocasionam problemas na qualidade do ar e da água. Por exemplo, no Canadá, as maiores fontes antropogênicas resultam de emissões associadas com o setor de transportes, do uso de solventes e de produtos contendo solventes na sua composição e do setor industrial.

### 1.2.16 Compostos Orgânicos Semi-Voláteis

Os Compostos Orgânicos Semi-Voláteis (SCOVs) são geralmente identificados como substâncias orgânicas que podem ser abundantes nas fases gasosas e aquosas, representadas por pressão de vapor na faixa de  $10^{-14}$  a  $10^{-4}$  ( $10^{-9}$  a  $10$  Pa). Devido à sua lenta taxa de liberação das fontes e alta tendência de sorção, SCOVs são substâncias ubíquas e de longa persistência em ambientes fechados. Dentro desse grupo, podem ser incluídos alguns pesticidas, algumas substâncias utilizadas como agentes de limpeza e de higiene pessoal e aditivos de materiais em pisos de vinil. Também inclui substâncias utilizadas em móveis, vestuário, em utensílios de cozinha, embalagens de alimentos e eletrônicos. Como reflexo do seu uso em muitos produtos comerciais, a exposição humana pode acontecer a partir do uso direto de produtos contendo SCOVs assim como pela permanência em ambientes fechados. Muitos dos SVOCs alteram a atividade hormonal em humanos e em organismos que habitam ambientes aquáticos e terrestres e, portanto, tem sido denominados de interferentes endócrinos (BCGC, 2016) :

### 1.2.17 Cromo

O cromo é utilizado na produção de ligas metálicas, estruturas da construção civil, fertilizantes, tintas, pigmentos, curtumes, preservativos para madeira, entre outros usos. A maioria das águas superficiais contem entre 1 e 10  $\mu\text{g/L}$  de cromo. A concentração do metal na água subterrânea geralmente é baixa ( $< 1 \mu\text{g/L}$ ). Na forma trivalente, o cromo é essencial ao metabolismo humano e sua carência causa doenças. Na forma hexavalente, é tóxico e cancerígeno. Os limites máximos são estabelecidos basicamente em função do cromo hexavalente. O Anexo XX da Portaria de Consolidação nº 05 de 2017 do Ministério da Saúde, estabelece um valor máximo permitido de 0,05 mg/L de cromo na água potável (BRASIL, 2017).

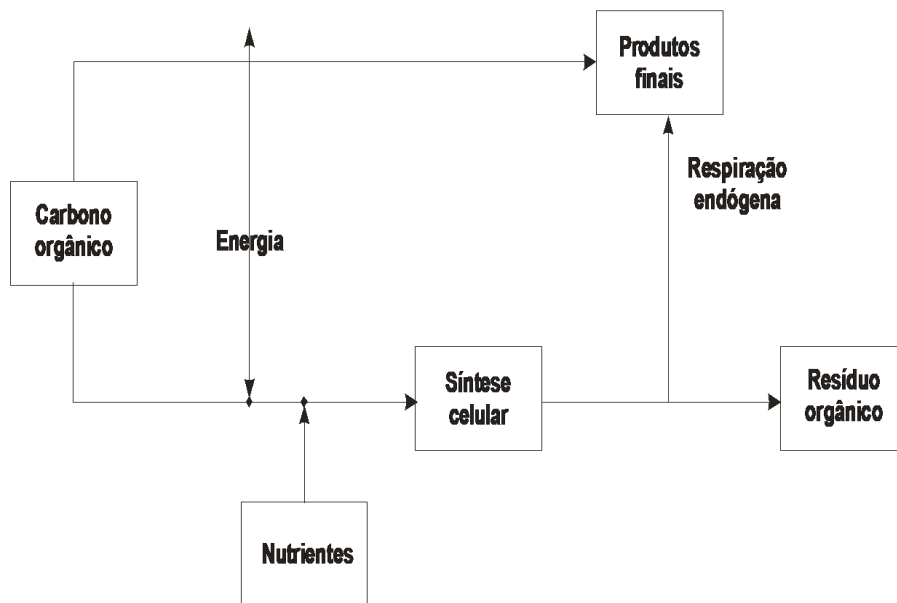
### 1.2.18 Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO)

A DBO de uma água é a quantidade de oxigênio necessária para oxidar a matéria orgânica por decomposição microbiana aeróbia para uma forma inorgânica estável. A DBO é normalmente considerada como a quantidade de oxigênio consumido durante um determinado período de tempo, numa temperatura de incubação específica. Um período de tempo de 5 dias numa temperatura de incubação de  $20^{\circ}\text{C}$  é freqüentemente usado e referido como  $\text{DBO}_{5,20}$ .



Na Figura 1, sintetiza-se o fenômeno da degradação biológica de compostos que ocorre nas águas naturais, que também se procura reproduzir sob condições controladas nas estações de tratamento de esgotos e, particularmente, durante a análise da DBO.

**Figura 1** – Metabolismo de microrganismos heterotróficos



Neste esquema, apresenta-se o metabolismo dos microrganismos heterotróficos, em que os compostos orgânicos biodegradáveis são transformados em produtos finais estáveis ou mineralizados, tais como água, gás carbônico, sulfatos, fosfatos, amônia, nitratos etc. Nesse processo há consumo de oxigênio da água e liberação da energia contida nas ligações químicas das moléculas decompostas. Os microrganismos desempenham este importante papel no tratamento de esgotos, pois necessitam desta energia liberada, além de outros nutrientes para exercer suas funções celulares, tais como reprodução e locomoção, o que genericamente se denomina quimiossíntese. Quando passa a ocorrer insuficiência de nutrientes no meio, os microrganismos sobreviventes passam a se alimentar do material das células que têm a membrana celular rompida. Este processo se denomina respiração endógena. Finalmente, há, neste circuito, compostos que os microrganismos são incapazes de produzir enzimas que possam romper suas ligações químicas, permanecendo inalterados. Ao conjunto destes compostos dá-se o nome de resíduo não biodegradável ou recalcitrante. Pelo fato de a  $DBO_{5,20}$  somente medir a quantidade de oxigênio consumido num teste padronizado, não indica a presença de matéria não biodegradável, nem leva em consideração o efeito tóxico ou inibidor de materiais sobre a atividade microbiana.

Os maiores aumentos em termos de DBO, num corpo d'água, são provocados por despejos de origem predominantemente orgânica. A presença de um alto teor de matéria orgânica pode induzir ao completo esgotamento do oxigênio na água, provocando o desaparecimento de peixes e outras formas de vida aquática.

Um elevado valor da DBO pode indicar um incremento da microflora presente e interferir no equilíbrio da vida aquática, além de produzir sabores e odores desagradáveis e, ainda, pode obstruir os filtros de areia utilizados nas estações de tratamento de água.

No campo do tratamento de esgotos, a DBO é um parâmetro importante no controle das eficiências das estações, tanto de tratamentos biológicos aeróbios e anaeróbios, bem como físico-químicos (embora de

fato ocorra demanda de oxigênio apenas nos processos aeróbios, a demanda “potencial” pode ser medida à entrada e à saída de qualquer tipo de tratamento). Na legislação do Estado de São Paulo, no Decreto Estadual n.º 8468/76 (SÃO PAULO, 1976), a DBO de cinco dias é padrão de emissão de esgotos diretamente nos corpos d’água, sendo exigidos uma DBO máxima de 60 mg/L ou uma eficiência global mínima do processo de tratamento igual a 80%. Este último critério favorece os efluentes industriais concentrados, que podem ser lançados com valores de DBO ainda altos, mesmo com remoção acima de 80%.

A carga de DBO expressa em kg/dia, é um parâmetro fundamental no projeto das estações de tratamento biológico de esgotos. Dela resultam as principais características do sistema de tratamento, como áreas e volumes de tanques, potências de aeradores etc. A carga de DBO é produto da vazão do efluente pela concentração de DBO. Por exemplo, em uma indústria já existente, em que se pretenda instalar um sistema de tratamento, pode-se estabelecer um programa de medições de vazão e de análises de DBO para a obtenção da carga. O mesmo pode ser feito em um sistema de esgotos sanitários já implantado. Na impossibilidade, costuma-se recorrer a valores unitários estimativos. No caso de esgotos sanitários, é tradicional no Brasil a adoção de uma contribuição “per capita” de  $DBO_{5,20}$  de  $54 \text{ g.hab}^{-1}.\text{dia}^{-1}$ . Porém, há a necessidade de melhor definição deste parâmetro através de determinações de cargas de  $DBO_{5,20}$  em bacias de esgotamento com população conhecida. No caso dos efluentes industriais, também se costuma estabelecer contribuições unitárias de  $DBO_{5,20}$  em função de unidades de massa ou de volume de produto processado. Na Tabela 1 são apresentados valores típicos de concentração e contribuição unitária de  $DBO_{5,20}$  para diferentes tipos de efluentes.

**Tabela 1** – Concentrações e contribuições unitárias típicas de  $DBO_{5,20}$  de esgoto doméstico e efluentes industriais.

TIPO DE EFLUENTE	CONCENTRAÇÃO $DBO_{5,20}$		CONTRIBUIÇÃO UNITÁRIA DE $DBO_{5,20}$ (kg/dia)	
	FAIXA	VALOR TÍPICO	FAIXA	VALOR TÍPICO
Esgoto sanitário	110-400	220	---	54 g/hab.dia
Celulose branqueada (processo Kraft)		300	29,2 a 42,7 kg/t	
Têxtil	250-600			
Laticínio	1.000-1.500		1,5-1,8 kg/m <sup>3</sup> leite	
Abatedouro bovino		1.125		6,3 kg/1.000 kg peso vivo
curtume (ao cromo)		2.500		88 kg/t pele salgada
Cervejaria	1.611-1.784	1.718		10,4 kg/m <sup>3</sup> cerveja
Refrigerante	940-1.335	1.188		4,8 kg/m <sup>3</sup> refrigerante
suco cítrico concentrado	2.100-3.000			2,0 kg/1000 kg laranja
açúcar e álcool		25.000		

Fonte: Braile; Cavalcanti (1993).

### 1.2.19 Demanda Química de Oxigênio (DQO)

É a quantidade de oxigênio necessária para oxidação da matéria orgânica de uma amostra por meio de um agente químico, como o dicromato de potássio. Os valores da DQO normalmente são maiores que os da  $DBO_{5,20}$ , sendo o teste realizado num prazo menor. O aumento da concentração de DQO num corpo d'água deve-se principalmente a despejos de origem industrial.

A DQO é um parâmetro indispensável nos estudos de caracterização de esgotos sanitários e de efluentes industriais. A DQO é muito útil quando utilizada conjuntamente com a DBO para observar a biodegradabilidade de despejos. Sabe-se que o poder de oxidação do dicromato de potássio é maior do que o que resulta mediante a ação de microrganismos, exceto raríssimos casos como hidrocarbonetos aromáticos e piridina. Desta forma, os resultados da DQO de uma amostra são superiores aos de DBO. Como na DBO mede-se apenas a fração biodegradável, quanto mais este valor se aproximar da DQO significa que mais biodegradável será o efluente. É comum aplicar-se tratamentos biológicos para efluentes com relações  $DQO/DBO_{5,20}$  de 3/1, por exemplo. Mas valores muito elevados desta relação indicam grandes possibilidades de insucesso, uma vez

que a fração biodegradável torna-se pequena, tendo-se ainda o tratamento biológico prejudicado pelo efeito tóxico sobre os microrganismos exercido pela fração não biodegradável.

A DQO tem demonstrado ser um parâmetro bastante eficiente no controle de sistemas de tratamentos anaeróbios de esgotos sanitários e de efluentes industriais. Após o impulso que estes sistemas tiveram em seus desenvolvimentos a partir da década de 70, quando novos modelos de reatores foram criados e muitos estudos foram conduzidos, observa-se o uso prioritário da DQO para o controle das cargas aplicadas e das eficiências obtidas. A DBO nestes casos tem sido utilizada apenas como parâmetro secundário, mais para se verificar o atendimento à legislação, uma vez que tanto a legislação federal quanto a do Estado de São Paulo não incluem a DQO. Parece que os sólidos carregados dos reatores anaeróbios devido à ascensão das bolhas de gás produzidas ou devido ao escoamento, trazem maiores desvios nos resultados de DBO do que nos de DQO.

Outro uso importante que se faz da DQO é para a previsão das diluições das amostras na análise de DBO. Como o valor da DQO é superior e o resultado pode ser obtido no mesmo dia da coleta, essa variável poderá ser utilizado para balizar as diluições. No entanto, deve-se observar que a relação  $DQO/DBO_{5,20}$  é diferente para os diversos efluentes e que, para um mesmo efluente, a relação altera-se mediante tratamento, especialmente o biológico. Desta forma, um efluente bruto que apresente relação  $DQO/DBO_{5,20}$  igual a 3/1, poderá, por exemplo, apresentar relação da ordem de 10/1 após tratamento biológico, que atua em maior extensão sobre a  $DBO_{5,20}$ .

### 1.2.20 Dioxinas e Furanos e Bifenilas Policloradas sob a forma de dioxinas (dl-PCBs)

Sob a denominação de dioxinas e furanos são reunidas na literatura duas classes de compostos, as dibenzo-p-dioxinas policloradas (PCDD) e os dibenzofuranos policlorados (PCDF). Tanto as dioxinas como os furanos são éteres aromáticos tricíclicos e suas moléculas podem conter de 1 a 8 átomos de cloro na estrutura. Para as moléculas com 1 a 7 átomos de cloro, são possíveis determinados isômeros de posição. Assim, existem 75 diferentes possibilidade de estruturas químicas para as dioxinas e 135 diferentes estruturas para os furanos, somando um total de 210 congêneres diferentes. Destas, somente 17 congêneres são atualmente de interesse em relação à toxicidade. A 2,3,7,8 tetraclorodibenzo-p-dioxina (TCDD) é considerada como o congênere mais tóxico e serve como referência para fins de cálculo de equivalente toxicológico, à qual é atribuído o valor de 1. Os demais congêneres recebem fatores de equivalência de toxicidade (TEF) em relação ao 2,3,7,8-TCDD. O total ponderado da resposta toxicológica desses 17 congêneres é convencionalmente expresso em unidades de equivalente tóxico, abreviado como TEQs (KARSTENSEN & SINTEF, 2010; MMA, 2013).

Estes compostos são produzidos não-intencionalmente em determinadas condições, incluindo incineração de resíduos, fabricação de produtos químicos, refino de petróleo, processos de combustão em veículos, queima de madeira, geração de energia elétrica, entre outros. Podem estar presentes em determinadas matérias primas, contaminando então os processos em que são introduzidos. Eventos naturais como incêndios florestais e erupções vulcânicas também podem produzir estas substâncias.

Dioxinas e furanos são compostos hidrofóbicos e quando liberado no ambiente aquático, tendem a aderir ao material particulado, podendo concentrar no sedimento e acumular em tecido adiposo de organismos aquáticos.

Em estudos realizados com animais, estes compostos foram precursores de neoplasias, deficiência imunológica, desregulação endócrina incluindo diabetes mellitus, alteração nos níveis de testosterona e do hormônio da tireoide, danos neurológicos incluindo alterações cognitivas e comportamentais em

recém-nascidos de mães expostas às dioxinas, danos ao fígado, danos à pele e elevação de lipídios no sangue, o que se constitui em fator de risco para doenças cardiovasculares. Até o momento somente a 2,3,7,8 – TCDD está listada no grupo 1 da IARC (Agência Internacional de pesquisa em câncer), ou seja é considerada carcinogênica (MMA, 2013).

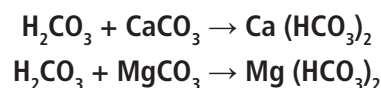
O Brasil ainda não possui padrões de qualidade para estes compostos para avaliação da qualidade da água. A agência ambiental do Canadá (Environment Canada) estabelece valor de TEL de 0,85 ngTEQ/kg e valor de PEL de 21,5 ngTEQ/kg de sedimento, considerando a proteção de vida aquática, utilizando fator de equivalência toxicológica da WHO de 1998 para peixes.

Dentre os 209 possíveis congêneres de PCBs (item 1.2.6), doze apresentam propriedades toxicológicas semelhantes às dioxinas, sendo por conseguinte denominados de PCBs sob a forma de dioxina (termo em inglês: *dioxin like PCB*) ou simplesmente “dl-PCBs”. Para cada um destes 12 congêneres de dl-PCBs existe um fator de equivalência toxicológica (TEF) relativa à dioxina mais tóxica, a 2,3,7,8-TCDD (Van den Berg, 2006) e podem ser quantificados em termos de toxicidade equivalente (TEQ), da mesma forma que as dioxinas e furanos.

### 1.2.21 Dureza

Dureza de uma água é a medida da sua capacidade de precipitar sabão, isto é, nas águas que a possuem os sabões transformam-se em complexos insolúveis, não formando espuma até que o processo se esgote. É causada pela presença de cálcio e magnésio, principalmente, além de outros cátions como ferro, manganês, estrôncio, zinco, alumínio, hidrogênio, etc, associados a ânions carbonato (mais propriamente bicarbonato, que é mais solúvel) e sulfato, principalmente, além de outros ânions como nitrato, silicato e cloreto. São quatro os principais compostos que conferem dureza às águas: bicarbonato de cálcio, bicarbonato de magnésio, sulfato de cálcio e sulfato de magnésio.

A principal fonte de dureza nas águas é a sua passagem pelo solo (dissolução da rocha calcárea pelo gás carbônico da água), conforme as reações:

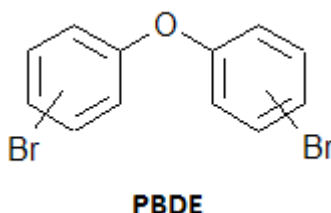


Desta forma, é muito mais freqüente encontrar-se águas subterrâneas com dureza elevada do que as águas superficiais. O mapa geológico do território brasileiro permite a observação de regiões que apresentam solos com características de dureza como no nordeste, centro-oeste e sudeste, mas o problema é muito mais grave nos Estados Unidos e Europa onde muitas regiões estão sujeitas a graus bastante elevados de dureza nas águas devido à composição do solo.

A poluição das águas superficiais devido à atividade industrial é pouco significativa com relação à dureza, embora os compostos que a produzem sejam normalmente utilizados nas fábricas. As águas tratadas em estações convencionais apresentam dureza geralmente um pouco superior à das águas brutas devido ao uso da cal hidratada. A cal reage com o sulfato de alumínio, formando sulfato de cálcio. Mas as dosagens são relativamente pequenas em relação aos níveis de dureza necessários para implicar em problemas para os usos da água tratada.

### 1.2.22 Éteres Difenílicos Polibromados (PBDEs)

Os éteres difenílicos polibromados (PBDEs) são compostos organobromados e compreende uma classe de compostos com 209 possíveis congêneres, com 1 a 10 átomos de bromo na sua estrutura. A Figura abaixo mostra a estrutura química básica dos PBDEs.



Os PBDEs, incluindo tetra, penta, hexa e hepta- BDEs, inibem ou suprimem a combustão em matérias orgânicas e, portanto, são usadas como aditivos em retardantes de chamas (UNEP, 2010), e são usadas em materiais plásticos, têxteis, circuitos eletrônicos e outros materiais para prevenir incêndios.

Os PBDEs utilizados como retardantes de chama comerciais não são substâncias puras, são misturas comerciais. As três principais classes de misturas produzidas são: compostos decabromados, que consiste de 97 a 98% de éter decabromobifenílico; os octabromados, que contém 62% de éteres hexabromobifenílicos e 34% de éteres octabromobifenílicos; e os pentabromados, que contém 62% de éteres pentabromobifenílicos e 38% de éteres tetrabromodifenílicos (Ikonomou et al., 2002). A formulação penta consiste de uma mistura de congêneres que inclui BDE-47, BDE-99, BDE-100, BDE-53 e BDE-154. A formulação octa consiste principalmente em BDE-183, enquanto a formulação deca consiste principalmente em BDE-209 (North, 2004). A Tabela abaixo mostra os congêneres de PBDEs mais comuns nas formulações de retardantes de chama bromados.

#### Congêneres de PBDEs mais comuns nas formulações de retardantes de chama bromados

Número do Congênere (IUPAC)	Congênere PBDE
BDE-47	2,2',4,4'-Tetra-BDE
BDE-53	2,2',5,6'-Tetra-BDE
BDE-66	2,3',4,4'-Tetra-BDE
BDE-85	2,2',3,4,4'-Penta-BDE
BDE-99	2,2',4,4',5-Penta-BDE
BDE-100	2,2',4,4',6-Penta-BDE
BDE-138	2,2',3,4,4',5'-Hexa-BDE
BDE-153	2,2',4,4',5,5'-Hexa-BDE
BDE-154	2,2',4,4',5,6'-Hexa-BDE
BDE-175	2,2',3,3',4,5',6-Hepta-BDE
BDE-183	2,2',3,4,4',5',6- Hepta-BDE
BDE-209	2,2',3,3',4,4',5,5',6,6'-Deca-BDE

Ref.: Manchester-Neesvig et al., 2001; Janssen, 2005

Os BDEs 47 e 99, que são encontrados na mistura comercial de penta-BDE, são os mais encontrados em estudos ambientais. Os produtos de degradação do BDE-209 também são muito encontrados, estes produtos incluem os nona-BDEs 206 a 208, o octa-BDE 203, os hexa-BDEs 153, 154 e 183, o penta-BDE 99 e o tetra-BDE 47 (Botaro et al., 2007).

Os PBDEs são ambientalmente estáveis e persistentes, resistentes ao ataque de ácidos e bases, são hidrofóbicos e lipofílicos, e alguns congêneres têm ampla distribuição ambiental (Law et al., 2002). Estes compostos bromados têm meia-vida da ordem de 10 a 20 anos, têm estrutura similar aos PCBs, dioxinas e furanos (Ikonou et al., 2002).

Em 2009, os tetrabromodifenil éteres, pentabromodifenil éteres, hexabromodifenil éteres e hepta-bromodifenil éteres foram incluídas na lista de poluentes orgânicos persistentes (POPs) da Convenção de Estocolmo e em 2015, o decabromodifenil éter foi também incluído nesta lista (UNEP, 2017).

Por ser uma classe de substâncias emergentes, ainda não temos dados de padrões de qualidade para estas substâncias em amostras ambientais no Brasil. A tabela abaixo indica dados do guia de qualidade ambiental federal adotado no Canadá para proteção da vida aquática em relação aos PBDEs (EC, 2013).

PBDE (Homólogos)	Congêneres	Água (ng/L)	Sedimento (ng/g)
triBDE	total	46	44
tetraBDE	total	24	39
pentaBDE	total	0,2	0,4
pentaBDE	BDE-99	4	0,4
pentaBDE	BDE-100		
	0,2	0,4	
hexaBDE	total	120	440
heptaBDE	total	17	-
octaBDE	total	17	5600
decaBDE	total	-	19

Ref.: EC, 2013

### 1.2.23 Fenóis

Os fenóis e seus derivados aparecem nas águas naturais através das descargas de efluentes industriais. Indústrias de processamento da borracha, colas e adesivos, resinas impregnantes, componentes elétricos (plásticos) e as siderúrgicas, entre outras, são responsáveis pela presença de fenóis nas águas naturais.

Os fenóis são tóxicos ao homem, aos organismos aquáticos e aos microrganismos que tomam parte dos sistemas de tratamento de esgotos sanitários e de efluentes industriais. Em sistemas de lodos ativados, concentrações de fenóis na faixa de 50 a 200 mg/L trazem inibição da atividade microbiana, sendo que 40 mg/L são suficientes para a inibição da nitrificação. Na digestão anaeróbia, 100 a 200 mg/L de fenóis também provocam inibição. Estudos recentes têm demonstrado que, sob processo de aclimação, concentrações de

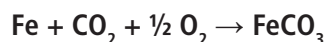
fenol superiores a 1000 mg/L podem ser admitidas em sistemas de lodos ativados. Em pesquisas em que o reator biológico foi alimentado com cargas decrescentes de esgoto sanitário e com carga constante de efluente sintético em que o único tipo de substrato orgânico era o fenol puro, conseguiu-se ao final a estabilidade do reator alimentado somente com o efluente sintético contendo 1.000 mg/L de fenol.

No Estado de São Paulo, existem muitas indústrias contendo efluentes fenólicos ligados à rede pública de coleta de esgotos. Para isso, devem sofrer tratamento na própria unidade industrial de modo a reduzir o índice de fenóis para abaixo de 5,0 mg/L (Artigo 19-A do Decreto Estadual n.º 8.468/76). O índice de fenóis constitui também padrão de emissão de esgotos diretamente no corpo receptor, sendo estipulado o limite de 0,5 mg/L tanto pela legislação do Estado de São Paulo (Artigo 18 do Decreto Estadual n.º 8.468/76) quanto pela Legislação Federal (Artigo 16 da Resolução n.º 430/11 do CONAMA, BRASIL, 2011).

Nas águas naturais, os padrões para os compostos fenólicos são bastante restritivos, tanto na legislação federal quanto na do Estado de São Paulo. Nas águas tratadas, os fenóis reagem com o cloro livre formando os clorofenóis que produzem sabor e odor na água.

### 1.2.24 Ferro

O ferro aparece principalmente em águas subterrâneas devido à dissolução do minério pelo gás carbônico da água, conforme a reação:



O carbonato ferroso é solúvel e frequentemente encontrado em águas de poços contendo elevados níveis de concentração de ferro. Nas águas superficiais, o nível de ferro aumenta nas estações chuvosas devido ao carreamento de solos e a ocorrência de processos de erosão das margens. Também poderá ser importante a contribuição devida a efluentes industriais, pois muitas indústrias metalúrgicas desenvolvem atividades de remoção da camada oxidada (ferrugem) das peças antes de seu uso, processo conhecido por decapagem, que normalmente é procedida através da passagem da peça em banho ácido.

Nas águas tratadas para abastecimento público, o emprego de coagulantes a base de ferro provoca elevação em seu teor.

O ferro, apesar de não se constituir em um tóxico, traz diversos problemas para o abastecimento público de água. Confere cor e sabor à água, provocando manchas em roupas e utensílios sanitários. Também traz o problema do desenvolvimento de depósitos em canalizações e de ferro-bactérias, provocando a contaminação biológica da água na própria rede de distribuição. Por estes motivos, o ferro constitui-se em padrão de potabilidade, tendo sido estabelecida a concentração limite de 0,3 mg/L no anexo XX da Portaria de Consolidação nº 05 de 2017 do Ministério da Saúde (BRASIL, 2017). É também padrão de emissão de esgotos e de classificação das águas naturais. No Estado de São Paulo estabelece-se o limite de 15 mg/L para concentração de ferro solúvel em efluentes descarregados na rede coletora de esgotos seguidas de tratamento (Decreto nº 8.468).

No tratamento de águas para abastecimento público, deve-se destacar a influência da presença de ferro na etapa de coagulação e floculação. As águas que contêm ferro caracterizam-se por apresentar cor elevada e turbidez baixa. Os flocos formados geralmente são pequenos, ditos "pontuais", com velocidades de sedimentação muito baixa. Em muitas estações de tratamento de água, este problema só é resolvido mediante a aplicação de cloro, denominada de pré-cloração. Através da oxidação do ferro pelo cloro, os



flocos tornam-se maiores e a estação passa a apresentar um funcionamento aceitável. No entanto, é conceito clássico que, por outro lado, a pré-cloração de águas deve ser evitada, pois em caso da existência de certos compostos orgânicos chamados precursores, o cloro reage com eles formando trihalometanos, associados ao desenvolvimento do câncer.

### 1.2.25 Fluoreto

O flúor é o mais eletronegativo de todos os elementos químicos. É tão reativo que nunca é encontrado em sua forma elementar na natureza, sendo normalmente encontrado na sua forma combinada como fluoreto. O flúor é o 17º elemento em abundância na crosta terrestre representando de 0,06 a 0,9% e ocorrendo principalmente na forma de fluorita ( $\text{CaF}_2$ ), fluoroapatita ( $\text{F}_{10}(\text{PO}_4)_6$ ) e criolita ( $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ ). Porém, para que haja disponibilidade de fluoreto livre, ou seja, disponível biologicamente, são necessárias condições ideais de solo, presença de outros minerais ou outros componentes químicos e água. Traços de fluoreto são normalmente encontrados em águas naturais e concentrações elevadas geralmente estão associadas com fontes subterrâneas. Em locais onde existem minerais ricos em flúor, tais como próximos a montanhas altas ou áreas com depósitos geológicos de origem marinha, concentrações de até 10 mg/L ou mais são encontradas. A maior concentração de flúor registrada em águas naturais é de 2.800 mg/L, no Quênia.

O fluossilicato de sódio era o composto mais utilizado, tendo sido substituído pelo ácido fluossilícico em diversas estações de tratamento de água. Apesar da corrosividade do ácido, o fato de se apresentar na forma líquida facilita sua aplicação e o controle seguro das dosagens, condição fundamental para a fluoretação. O fluoreto de sódio é muito caro e o fluoreto de cálcio, pouco solúvel.

Alguns efluentes industriais também descarregam fluoreto nas águas naturais, tais como as indústrias de vidro e de fios condutores de eletricidade.

No ar, a presença de fluoreto deve-se principalmente a emissões industriais e sua concentração varia com o tipo de atividade. Estima-se um valor de exposição abaixo de 1 µg/L, pouco significativo em relação à quantidade ingerida através da água e de alimentos. Todos os alimentos possuem ao menos traços de fluoreto. Os vegetais possuem concentrações maiores principalmente devido à absorção da água e do solo. Alguns alimentos tais como peixes, certos vegetais e chá, possuem altas concentrações de fluoreto. O uso da água fluoretada na preparação de alimentos pode dobrar a quantidade de fluoreto presente. Estima-se uma quantidade diária ingerida de 0,2 a 3,1 mg para adultos e 0,5 mg para crianças de 1 a 3 anos.

Outras fontes de fluoreto são as pastas de dente, gomas de mascar, vitaminas e remédios. O uso tópico de fluoreto contribui para uma absorção maior. O fluoreto ingerido através da água é quase completamente absorvido pelo corpo humano, enquanto que o flúor presente nos alimentos não é totalmente absorvido; em alguns casos como através de peixes e outras carnes, chega apenas a 25%. Uma vez absorvido, o fluoreto é distribuído rapidamente pelo corpo humano, grande parte é retida nos ossos, enquanto que uma pequena parte nos dentes. O fluoreto pode ser excretado pela urina e sua eliminação é influenciada por uma série de fatores tais como o estado de saúde da pessoa e seu grau de exposição a esta substância.

O fluoreto é adicionado às águas de abastecimento público para conferir-lhes proteção à cárie dentária. O fluoreto reduz a solubilidade da parte mineralizada do dente, tornando-o mais resistente à ação de bactérias e inibindo processos enzimáticos que dissolvem a substância orgânica protéica e o material calcificante do

dente. Constitui-se também em meio impróprio ao desenvolvimento de *Lactobacillus acidophilus*. A ingestão necessária de fluoreto é de 1,5 mg/dia, o que, para um consumo de 1,2 a 1,6 litros água de por dia, corresponde a concentrações da ordem de 1,0 mg/L. Porém, a fluoretação das águas deve ser executada sob controle rigoroso, utilizando-se bons equipamentos de dosagem e implantando-se programas efetivos de controle de residual de fluoreto na rede de abastecimento de água, pois, de acordo com estudos desenvolvidos nos Estados Unidos, concentrações de fluoreto acima de 1,5 mg/L aumentam a incidência da fluorose dentária. O Anexo XX da Portaria de Consolidação nº 05 de 2017 do Ministério da Saúde, estabelece um valor máximo permitido para fluoreto de 1,5 mg/L na água potável (BRASIL, 2017).

### 1.2.26 Fósforo Total

O fósforo aparece em águas naturais devido, principalmente, às descargas de esgotos sanitários. A matéria orgânica fecal e os detergentes em pó empregados em larga escala domesticamente constituem a principal fonte. Alguns efluentes industriais, como os de indústrias de fertilizantes, pesticidas, químicas em geral, conservas alimentícias, abatedouros, frigoríficos e laticínios, apresentam fósforo em quantidades excessivas. As águas drenadas em áreas agrícolas e urbanas também podem provocar a presença excessiva de fósforo em águas naturais.

O fósforo pode se apresentar nas águas sob três formas diferentes. Os fosfatos orgânicos são a forma em que o fósforo compõe moléculas orgânicas, como a de um detergente, por exemplo. Os ortofosfatos são representados pelos radicais, que se combinam com cátions formando sais inorgânicos nas águas e os polifosfatos, ou fosfatos condensados, polímeros de ortofosfatos. Esta terceira forma não é muito importante nos estudos de controle de qualidade das águas, porque sofre hidrólise, convertendo-se rapidamente em ortofosfatos nas águas naturais.

Assim como o nitrogênio, o fósforo constitui-se em um dos principais nutrientes para os processos biológicos, ou seja, é um dos chamados macro-nutrientes, por ser exigido também em grandes quantidades pelas células. Nesta qualidade, torna-se parâmetro imprescindível em programas de caracterização de efluentes industriais que se pretende tratar por processo biológico. Em processos aeróbios, como informado anteriormente, exige-se uma relação  $DBO_5:N:P$  mínima de 100:5:1, enquanto que em processos anaeróbios tem-se exigido a relação  $DQO:N:P$  mínima de 350:7:1. Os esgotos sanitários no Brasil apresentam, tipicamente, concentração de fósforo total na faixa de 6 a 10 mgP/L, não exercendo efeito limitante sobre os tratamento biológicos. Alguns efluentes industriais, porém, não possuem fósforo em suas composições, ou apresentam concentrações muito baixas. Neste caso, devem ser adicionados artificialmente compostos contendo fósforo como o monoamônio-fosfato (MAP) que, por ser usado em larga escala como fertilizante, apresenta custo relativamente baixo. Ainda por ser nutriente para processos biológicos, o excesso de fósforo em esgotos sanitários e efluentes industriais conduz a processos de eutrofização das águas naturais.

### 1.2.27 Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPA)

Os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos são uma classe de compostos orgânicos semi-voláteis, formados por anéis benzênicos ligados de forma linear, angular ou agrupados, contendo na sua estrutura somente carbono e hidrogênio. Dos hidrocarbonetos aromáticos policíclicos, dezesseis são indicados pela

Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos como sendo poluentes prioritários, que têm sido cuidadosamente estudados devido à sua toxicidade, persistência e predominância no meio ambiente, são eles: acenaf-teno, acenaftileno, antraceno, benzo(a)antraceno, benzo(a)fluoranteno, benzo(a)pireno, benzo(k)fluoranteno, benzo(g,h,i)perileno, criseno, dibenzo(a,h)antraceno, fenantreno, fluoranteno, fluoreno, indeno(1,2,3-cd)pireno, naftaleno e pireno.

O comportamento, transporte e destino desses compostos no meio ambiente dependem de suas características físico-químicas e bioquímicas. Geralmente os HPA são persistentes no meio ambiente e possuem baixa solubilidade em água, com exceção do naftaleno, que é relativamente solúvel (32 mg/L). Na maioria dos casos, essa solubilidade diminui com o aumento do número de anéis e da massa molecular do composto. Esta é uma das propriedades mais importantes no transporte desses compostos no meio ambiente. Os compostos mais solúveis em água são transportados mais facilmente, pois tendem a ter uma baixa adsorção nas partículas de solo. Além disso, são mais susceptíveis à biodegradação, devido à sua estrutura mais simples.

Os HPA podem causar efeitos toxicológicos no crescimento, metabolismo e reprodução de toda a biota (microrganismos, plantas terrestres, biota aquática, anfíbios, répteis, aves e mamíferos). Estes efeitos podem ser associados à formação de tumores, toxicidade aguda, bioacumulação e danos à pele de diversas espécies de animais. Os principais objetos de pesquisa desses compostos têm sido as suas propriedades carcinogênicas, mutagênicas e genotóxicas.

As evidências de que misturas de HPA são carcinogênicas ao ser humano surgiram, principalmente, de estudos com trabalhadores expostos aos compostos após exposição por via inalatória e dérmica. Não existem dados sobre exposição humana por via oral. Para a população geral, as principais fontes de exposição aos HPA são alimentos, ar atmosférico e ambientes internos. O Anexo XX da Portaria de Consolidação nº 05 de 2017 do Ministério da Saúde não estabelece um valor máximo de HPA na água potável, mas adota o padrão de 0,7 µg/L para benzo[a]pireno (BRASIL, 2017), valor esse também recomendado pela OMS.

### 1.2.28 Magnésio

Pode ser encontrado nas águas naturais como  $Mg^{2+}$  e, junto com o cálcio, é principal contribuinte para a dureza das águas. O magnésio origina-se principalmente do intemperismo de rochas contendo minerais ferromagnesianos e de algumas rochas carbonáticas. As concentrações de magnésio em águas doces podem variar entre 1 a > 100 mg/L, dependendo dos tipos de rochas que ocorrem na bacia. Embora o magnésio seja utilizado em muitos processos industriais, esses contribuem pouco para o total de magnésio encontrado nas águas superficiais.

### 1.2.29 Manganês

O manganês e seus compostos são usados na indústria do aço, ligas metálicas, baterias, vidros, oxidantes para limpeza, fertilizantes, vernizes, suplementos veterinários, entre outros usos. Ocorre naturalmente na água superficial e subterrânea, no entanto, as atividades antropogênicas são também responsáveis pela contaminação da água. Raramente atinge concentrações de 1,0 mg/L em águas superficiais naturais e, normalmente, está presente em quantidades de 0,2 mg/L ou menos. Desenvolve coloração negra na água, podendo se apresentar nos estados de oxidação  $Mn^{+2}$  (mais solúvel) e  $Mn^{+4}$  (menos solúvel). Concentração menor que 0,05 mg/L geralmente é aceita por consumidores, devido ao fato de não ocorrerem, nesta faixa de

concentração, manchas negras ou depósitos de seu óxido nos sistemas de abastecimento de água. É muito usado na indústria do aço. O manganês é um elemento essencial para muitos organismos, incluindo o ser humano. A principal exposição humana ao manganês é por consumo de alimentos. O padrão de aceitação do anexo XX da Portaria de Consolidação nº 05 de 2017 do Ministério da Saúde para consumo humano do manganês é 0,1 mg/L (BRASIL, 2017).

### 1.2.30 Mercúrio

O mercúrio é usado na produção eletrolítica do cloro, em equipamentos elétricos, amalgamas e como matéria prima para compostos de mercúrio. No Brasil é largamente utilizado em garimpos para extração do ouro. Casos de contaminação já foram identificados no Pantanal, no norte brasileiro e em outras regiões. Está presente na forma inorgânica na água superficial e subterrânea. As concentrações geralmente estão abaixo de 0,5 µg/L, embora depósitos de minérios possam elevar a concentração do metal na água subterrânea. Entre as fontes antropogênicas de mercúrio no meio aquático destacam-se as indústrias cloro-álcali de células de mercúrio, vários processos de mineração e fundição, efluentes de estações de tratamento de esgotos, indústrias de tintas etc.

A principal via de exposição humana ao mercúrio é por ingestão de alimentos. O metal é altamente tóxico ao homem, sendo que doses de 3 a 30 gramas são letais. Apresenta efeito cumulativo e provoca lesões cerebrais. A intoxicação aguda é caracterizada por náuseas, vômitos, dores abdominais, diarreia, danos nos ossos e morte. Esta intoxicação pode ser fatal em 10 dias. A intoxicação crônica afeta glândulas salivares, rins e altera as funções psicológicas e psicomotoras. Em Minamata (Japão), o lançamento de grande quantidade de mercúrio orgânico - metil mercúrio - contaminou peixes e moradores da região, provocando graves lesões neurológicas e mortes. O pescado é um dos maiores contribuintes para a transferência de mercúrio para o homem, sendo que este se mostra mais tóxico na forma de compostos organo-metálicos. O padrão de potabilidade fixado pelo anexo XX da Portaria de Consolidação nº 05 de 2017 do Ministério da Saúde é de 0,001 mg/L (BRASIL, 2017).

### 1.2.31 Níquel

O níquel e seus compostos são utilizados em galvanoplastia, na fabricação de aço inoxidável, manufatura de baterias Ni-Cd, moedas, pigmentos, entre outros usos. Concentrações de níquel em águas superficiais naturais podem chegar a 0,1 mg/L; valores elevados podem ser encontrados em áreas de mineração. Na água potável, a concentração do metal normalmente é menor que 0,02 mg/L, embora a liberação de níquel de torneiras e acessórios possa contribuir para valores acima de 1 mg/L. A maior contribuição antropogênica para o meio ambiente é a queima de combustíveis, além da mineração e fundição do metal, fusão e modelagem de ligas, indústrias de eletrodeposição, fabricação de alimentos, artigos de panificadoras, refrigerantes e sorvetes aromatizados. Doses elevadas de níquel podem causar dermatites nos indivíduos mais sensíveis. A principal via de exposição para a população não exposta ocupacionalmente ao níquel e não fumante é o consumo de alimentos. A ingestão de elevadas doses de sais causa irritação gástrica. O efeito adverso mais comum da exposição ao níquel é uma reação alérgica; cerca de 10 a 20% da população é sensível ao metal. O Anexo XX da Portaria de Consolidação nº 05 de 2017 do Ministério da Saúde não estabelece um valor máximo permitido de níquel na água potável, já a Organização Mundial da Saúde recomenda o valor de 0,07 mg/L.

### 1.2.32 Óleos e Graxas

Os óleos e graxas são substâncias orgânicas de origem mineral, vegetal ou animal. Estas substâncias geralmente são hidrocarbonetos, gorduras, ésteres, entre outros. São raramente encontrados em águas naturais, sendo normalmente oriundas de despejos e resíduos industriais, esgotos domésticos, efluentes de oficinas mecânicas, postos de gasolina, estradas e vias públicas.

Óleos e graxas, de acordo com o procedimento analítico empregado, consistem no conjunto de substâncias que consegue ser extraído da amostra por determinado solvente e que não se volatiliza durante a evaporação do solvente a 100°C. Essas substâncias, solúveis em n-hexano, compreendem ácidos graxos, gorduras animais, sabões, graxas, óleos vegetais, ceras, óleos minerais etc. Este parâmetro costuma ser identificado também por MSH – material solúvel em hexano.

Os despejos de origem industrial são os que mais contribuem para o aumento de matérias graxas nos corpos d'água, entre eles os de refinarias, frigoríficos, saboarias etc. A pequena solubilidade dos óleos e graxas constitui um fator negativo no que se refere à sua degradação em unidades de tratamento de despejos por processos biológicos e causam problemas no tratamento d'água quando presentes em mananciais utilizados para abastecimento público. A presença de material graxo nos corpos hídricos, além de acarretar problemas de origem estética, diminui a área de contato entre a superfície da água e o ar atmosférico, impedindo, dessa maneira, a transferência do oxigênio da atmosfera para a água.

Em seu processo de decomposição, os óleos e graxas reduzem o oxigênio dissolvido, devido à elevação da  $DBO_{5,20}$  e da DQO, causando prejuízos ao ecossistema aquático. Na legislação brasileira a recomendação é de que os óleos e as graxas sejam virtualmente ausentes para os corpos d'água de classes 1, 2 e 3.

### 1.2.33 Ortofosfato Solúvel

Os ortofosfatos são biodisponíveis e uma vez assimilados, são convertidos em fosfato orgânico e em fosfatos condensados. Após a morte de um organismo, os fosfatos condensados são liberados na água; entretanto, não estão disponíveis para absorção biológica até que sejam hidrolizados por bactérias para ortofosfatos.

### 1.2.34 Oxigênio Dissolvido (OD)

O oxigênio proveniente da atmosfera dissolve-se nas águas naturais, devido à diferença de pressão parcial. Este mecanismo é regido pela Lei de Henry, que define a concentração de saturação de um gás na água, em função da temperatura:

$$C_{SAT} = \alpha \cdot p_{gás}$$

onde  $\alpha$  é uma constante que varia inversamente proporcional à temperatura e  $p_{gás}$  é a pressão exercida pelo gás sobre a superfície do líquido. No caso do oxigênio, ele é constituinte de 21% da atmosfera e, pela lei de Dalton, exerce uma pressão de 0,21 atm. Para 20°C, por exemplo,  $\alpha$  é igual a 43,9 e, portanto, a concentração de saturação de oxigênio em uma água superficial é igual a  $43,9 \times 0,21 = 9,2$  mg/L. É muito comum em livros de química, a apresentação de tabelas de concentrações de saturação de oxigênio em função da temperatura, da pressão e da salinidade da água.

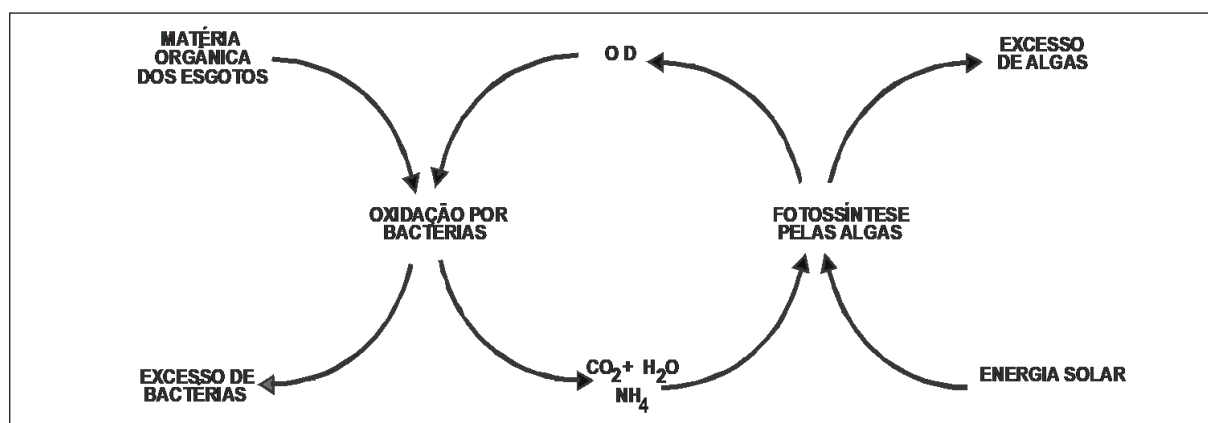
A taxa de reintrodução de oxigênio dissolvido em águas naturais através da superfície depende das características hidráulicas e é proporcional à velocidade, sendo que a taxa de reaeração superficial em uma cascata (queda d'água) é maior do que a de um rio de velocidade normal, que por sua vez apresenta taxa superior à de uma represa, com a velocidade normalmente bastante baixa.

Outra fonte importante de oxigênio nas águas é a fotossíntese de algas. Esta fonte não é muito significativa nos trechos de rios à jusante de fortes lançamentos de esgotos. A turbidez e a cor elevadas dificultam a penetração dos raios solares e apenas poucas espécies resistentes às condições severas de poluição conseguem sobreviver. A contribuição fotossintética de oxigênio só é expressiva após grande parte da atividade bacteriana na decomposição de matéria orgânica ter ocorrido, bem como após terem se desenvolvido também os protozoários que, além de decompositores, consomem bactérias clarificando as águas e permitindo a penetração de luz.

Num corpo d'água eutrofizado, o crescimento excessivo de algas pode "mascarar" a avaliação do grau de poluição de uma água, quando se toma por base apenas a concentração de oxigênio dissolvido. Sob este aspecto, águas poluídas são aquelas que apresentam baixa concentração de oxigênio dissolvido (devido ao seu consumo na decomposição de compostos orgânicos), enquanto que as águas limpas apresentam concentrações de oxigênio dissolvido elevadas, chegando até a um pouco abaixo da concentração de saturação. No entanto, um corpo d'água com crescimento excessivo de algas pode apresentar, durante o período diurno, concentrações de oxigênio bem superiores a 10 mg/L, mesmo em temperaturas superiores a 20°C, caracterizando uma situação de supersaturação. Isto ocorre principalmente em lagos de baixa velocidade da água, nos quais podem se formar crostas verdes de algas à superfície.

Nas lagoas de estabilização fotossintéticas, usadas para o tratamento de esgotos, recorre-se à fotossíntese como fonte natural de oxigênio para a decomposição da matéria orgânica pelos microrganismos heterotróficos que, por sua vez, produzem gás carbônico, matéria-prima para o processo fotossintético. Esta simbiose pode ser representada pelo esquema da Figura 2

**Figura 2** – Simbiose entre bactérias e algas em lagoas de estabilização.



Existem outros processos de tratamento de esgotos em que a aeração do meio é feita artificialmente, empregando-se aeradores superficiais eletro-mecânicos ou máquinas sopradoras de ar em tubulações, contendo difusores para a redução dos tamanhos das bolhas. Novos sistemas de aeração vêm sendo continuamente desenvolvidos. São utilizados também processos nos quais, ao invés de aeração, introduz-se oxigênio puro diretamente no reator biológico.

Uma adequada provisão de oxigênio dissolvido é essencial para a manutenção de processos de auto-depuração em sistemas aquáticos naturais e em estações de tratamento de esgotos. Através da medição da concentração de oxigênio dissolvido, os efeitos de resíduos oxidáveis sobre águas receptoras e a eficiência do tratamento dos esgotos, durante a oxidação bioquímica, podem ser avaliados. Os níveis de oxigênio dissolvido também indicam a capacidade de um corpo d'água natural em manter a vida aquática.

### 1.2.35 Potencial Hidrogeniônico (pH)

Por influir em diversos equilíbrios químicos que ocorrem naturalmente ou em processos unitários de tratamento de águas, o pH é um parâmetro importante em muitos estudos no campo do saneamento ambiental.

A influência do pH sobre os ecossistemas aquáticos naturais dá-se diretamente devido a seus efeitos sobre a fisiologia das diversas espécies. Também o efeito indireto é muito importante podendo, em determinadas condições de pH, contribuir para a precipitação de elementos químicos tóxicos como metais pesados; outras condições podem exercer efeitos sobre as solubilidades de nutrientes. Desta forma, as restrições de faixas de pH são estabelecidas para as diversas classes de águas naturais, tanto de acordo com a legislação federal, quanto pela legislação do Estado de São Paulo. Os critérios de proteção à vida aquática fixam o pH entre 6 e 9.

Nos sistemas biológicos formados nos tratamentos de esgotos, o pH é também uma condição que influi decisivamente no processo de tratamento. Normalmente, a condição de pH que corresponde à formação de um ecossistema mais diversificado e a um tratamento mais estável é a de neutralidade, tanto em meios aeróbios como nos anaeróbios. Nos reatores anaeróbios, a acidificação do meio é acusada pelo decréscimo do pH do lodo, indicando situação de desequilíbrio. A produção de ácidos orgânicos voláteis pelas bactérias acidificadoras e a não utilização destes últimos pelas metanobactérias, é uma situação de desequilíbrio que pode ser devido a diversas causas. O decréscimo no valor do pH, que a princípio funciona como indicador do desequilíbrio, passa a ser causa se não for corrigido a tempo. É possível que alguns efluentes industriais possam ser tratados biologicamente em seus valores naturais de pH, por exemplo, em torno de 5,0. Nesta condição, o meio talvez não permita uma grande diversificação hidrobiológica, mas pode acontecer de os grupos mais resistentes, algumas bactérias e fungos, principalmente, tornem possível a manutenção de um tratamento eficiente e estável. Mas, em geral, procede-se à neutralização prévia do pH dos efluentes industriais antes de serem submetidos ao tratamento biológico.

Nas estações de tratamento de águas, são várias as etapas cujo controle envolve as determinações de pH. A coagulação e a floculação que a água sofre inicialmente é um processo unitário dependente do pH; existe uma condição denominada "pH ótimo" de coagulação que corresponde à situação em que as partículas coloidais apresentam menor quantidade de carga eletrostática superficial. A desinfecção pelo cloro é um outro processo dependente do pH. Em meio ácido, a dissociação do ácido hipocloroso formando hipoclorito é menor, sendo o processo mais eficiente. A própria distribuição da água final é afetada pelo pH. Sabe-se que as águas ácidas são corrosivas, ao passo que as alcalinas são incrustantes. Por isso, o pH da água final deve ser controlado, para que os carbonatos presentes sejam equilibrados e não ocorra nenhum dos dois efeitos indesejados mencionados. O pH é padrão de potabilidade, devendo as águas para abastecimento público apresentar valores entre 6,0 a 9,5, de acordo com a Portaria 518/04 do Ministério da Saúde. Outros processos físico-químicos de tratamento, como o abrandamento pela cal, são dependentes do pH.



No tratamento físico-químico de efluentes industriais muitos são os exemplos de reações dependentes do pH: a precipitação química de metais tóxicos ocorre em pH elevado, a oxidação química de cianeto ocorre em pH elevado, a redução do cromo hexavalente à forma trivalente ocorre em pH baixo; a oxidação química de fenóis em pH baixo; a quebra de emulsões oleosas mediante acidificação; o arraste de amônia convertida à forma gasosa dá-se mediante elevação de pH etc. Desta forma, o pH é um parâmetro importante no controle dos processos físico-químicos de tratamento de efluentes industriais. Constitui-se também em padrão de emissão de esgotos e de efluentes líquidos industriais, tanto pela legislação federal quanto pela estadual. Na legislação do Estado de São Paulo, estabelece-se faixa de pH entre 5 e 9 para o lançamento direto nos corpos receptores (artigo 18 do Decreto 8.468/76) e entre 6 e 10 para o lançamento na rede pública seguida de estação de tratamento de esgotos (artigo 19-A).

### 1.2.36 Potássio

Potássio é encontrado em baixas concentrações nas águas naturais, já que rochas que contenham potássio são relativamente resistentes às ações do tempo. Entretanto, sais de potássio são largamente usados na indústria e em fertilizantes para agricultura, entrando nas águas doces através das descargas industriais e de áreas agrícolas.

O potássio é usualmente encontrado na forma iônica e os sais são altamente solúveis. Ele é pronto para ser incorporado em estruturas minerais e acumulado pela biota aquática, pois é um elemento nutricional essencial. As concentrações em águas naturais são usualmente menores que 10 mg/L. Valores da ordem de grandeza de 100 e 25.000 mg/L podem indicar a ocorrência de fontes quentes e salmouras, respectivamente.

### 1.2.37 Potencial de Formação de Trihalometanos

A utilização de variáveis não específicas para avaliar a eficiência de um sistema de tratamento, bem como a qualidade da água de um determinado manancial é uma prática comum nas Estações de Tratamento de Água (ETA). O parâmetro turbidez, por exemplo, é amplamente utilizado nas ETA para o controle e o monitoramento operacional da remoção de material particulado. Outras variáveis deste tipo utilizadas comumente são a cor e a densidade de coliformes termotolerantes. Estas variáveis não específicas podem ser uma valiosa ferramenta para uma primeira avaliação das características da qualidade de águas em mananciais destinados ao abastecimento público. Também podem ser de grande utilidade para verificar rapidamente mudanças na qualidade da água dentro do processo de tratamento.

Além disso, com a preocupação sobre a formação de compostos organoclorados leves (como por exemplo, clorofórmio) durante o processo de cloração, chamados trihalometanos, torna-se necessária uma avaliação do manancial em relação à quantidade de precursores destes compostos.

A utilização do potencial de formação de trihalometanos, como um parâmetro não específico da medida de precursores de THMs, pode ser usado para comparar a qualidade de vários mananciais de água bruta com potencial para abastecimento, com a possibilidade de produção de concentrações elevadas de THMs em água tratada durante os processos de tratamento e na distribuição. O Anexo XX da Portaria de Consolidação nº 05 de 2017 do Ministério da Saúde estabelece um valor máximo permitido de Trihalometanos total de 0,1 mg/L como padrão de aceitação para água de consumo humano (BRASIL, 2017).



### 1.2.38 Potencial redox ( $E_H$ )

A condição biogeoquímica nos sedimentos está, muitas vezes, associada à transferência de elétrons entre as espécies químicas. Tais processos podem definir condições de deficiência de elétrons (meio redutor) ou transferência de elétrons (meio oxidante) e podem ser avaliados por meio de medidas in situ, denominadas medidas de potencial redox (EH).

### 1.2.39 Série de Nitrogênio (nitrogênio orgânico, amônia, nitrato e nitrito)

As fontes de nitrogênio nas águas naturais são diversas. Os esgotos sanitários constituem, em geral, a principal fonte, lançando nas águas nitrogênio orgânico, devido à presença de proteínas, e nitrogênio amoniacal, pela hidrólise da uréia na água. Alguns efluentes industriais também concorrem para as descargas de nitrogênio orgânico e amoniacal nas águas, como algumas indústrias químicas, petroquímicas, siderúrgicas, farmacêuticas, conservas alimentícias, matadouros, frigoríficos e curtumes. A atmosfera é outra fonte importante devido a diversos mecanismos como a biofixação desempenhada por bactérias e algas presentes nos corpos hídricos, que incorporam o nitrogênio atmosférico em seus tecidos, contribuindo para a presença de nitrogênio orgânico nas águas; a fixação química, reação que depende da presença de luz, também acarreta a presença de amônia e nitratos nas águas, pois a chuva transporta tais substâncias, bem como as partículas contendo nitrogênio orgânico para os corpos hídricos. Nas áreas agrícolas, o escoamento das águas pluviais pelos solos fertilizados também contribui para a presença de diversas formas de nitrogênio. Também nas áreas urbanas, a drenagem das águas pluviais, associada às deficiências do sistema de limpeza pública, constitui fonte difusa de difícil caracterização.

Como visto, o nitrogênio pode ser encontrado nas águas nas formas de nitrogênio orgânico, amoniacal, nitrito e nitrato. As duas primeiras são formas reduzidas e as duas últimas, oxidadas. Pode-se associar as etapas de degradação da poluição orgânica por meio da relação entre as formas de nitrogênio. Nas zonas de autodepuração natural em rios, distinguem-se as presenças de nitrogênio orgânico na zona de degradação, amoniacal na zona de decomposição ativa, nitrito na zona de recuperação e nitrato na zona de águas limpas. Ou seja, se for coletada uma amostra de água de um rio poluído e as análises demonstrarem predominância das formas reduzidas significa que o foco de poluição se encontra próximo; se prevalecerem o nitrito e o nitrato, denota que as descargas de esgotos se encontram distantes. O nitrogênio orgânico é determinado pelo método Kjeldahl, cujo resultado indica as frações totais de nitrogênio orgânico e de nitrogênio amoniacal.

Os compostos de nitrogênio são nutrientes para processos biológicos e são caracterizados como macronutrientes, pois, depois do carbono, o nitrogênio é o elemento exigido em maior quantidade pelas células vivas. Quando descarregados nas águas naturais, conjuntamente com o fósforo e outros nutrientes presentes nos despejos, provocam o enriquecimento do meio, tornando-o eutrofizado. A eutrofização pode possibilitar o crescimento mais intenso de seres vivos que utilizam nutrientes, especialmente as algas. Estas grandes concentrações de algas podem trazer prejuízos aos múltiplos usos dessas águas, prejudicando seriamente o abastecimento público ou causando poluição decorrente da morte e decomposição desses organismos. O controle da eutrofização, através da redução do aporte de nitrogênio é comprometido pela multiplicidade de fontes, algumas muito difíceis de serem controladas como a fixação do nitrogênio atmosférico, por parte de alguns gêneros de algas. Por isso, deve-se investir preferencialmente no controle das fontes de fósforo.

Deve-se lembrar também que os processos de tratamento de esgotos empregados atualmente no Brasil não contemplam a remoção de nutrientes e os efluentes finais tratados lançam elevadas concentrações destes nos corpos d'água.

Nos reatores biológicos das estações de tratamento de esgotos, o carbono, o nitrogênio e o fósforo têm que se apresentar em proporções adequadas para possibilitar o crescimento celular sem limitações nutricionais. Com base na composição das células dos microrganismos que formam parte dos tratamentos, costuma-se exigir uma relação  $DBO_{5,20}:N:P$  mínima de 100:5:1 em processos aeróbios e uma relação  $DQO:N:P$  de pelo menos 350:7:1 em reatores anaeróbios. Deve ser notado que estas exigências nutricionais podem variar de um sistema para outro, principalmente em função do tipo de substrato. Os esgotos sanitários são bastante diversificados em compostos orgânicos; já alguns efluentes industriais possuem composição bem mais restrita, com efeitos sobre o ecossistema a ser formado nos reatores biológicos para o tratamento e sobre a relação  $C/N/P$ . No tratamento de esgotos sanitários, estes nutrientes encontram-se em excesso, não havendo necessidade de adicioná-los artificialmente, ao contrário, o problema está em removê-los. Alguns efluentes industriais, como é o caso das indústrias de papel e celulose, são compostos basicamente de carboidratos, não possuindo praticamente nitrogênio e fósforo. Assim, a estes devem ser adicionados os nutrientes, de forma a perfazer as relações recomendadas, utilizando-se para isto uréia granulada, rica em nitrogênio e fosfato de amônia que possui nitrogênio e fósforo, dentre outros produtos comerciais.

Pela legislação federal em vigor, o nitrogênio amoniacal é padrão de classificação das águas naturais e padrão de emissão de esgotos. A amônia é um tóxico bastante restritivo à vida dos peixes, sendo que muitas espécies não suportam concentrações acima de 5 mg/L. Além disso, como visto anteriormente, a amônia provoca consumo de oxigênio dissolvido das águas naturais ao ser oxidada biologicamente, a chamada DBO de segundo estágio. Por estes motivos, a concentração de nitrogênio amoniacal é um importante parâmetro de classificação das águas naturais e é normalmente utilizado na constituição de índices de qualidade das águas.

Os nitratos são tóxicos, causando uma doença chamada metahemoglobinemia infantil, que é letal para crianças (o nitrato reduz-se a nitrito na corrente sanguínea, competindo com o oxigênio livre, tornando o sangue azul). Por isso, o nitrato é padrão de potabilidade, sendo 10 mg/L o valor máximo permitido pelo Anexo XX da Portaria de Consolidação nº 05 de 2017 do Ministério da Saúde.

#### 1.2.40 Sódio

Todas as águas naturais contêm algum sódio, já que ele é um dos elementos mais abundantes na Terra e seus sais são altamente solúveis em água, encontrando-se na forma iônica ( $Na^+$ ), e nas plantas e animais, já que é um elemento ativo para os organismos vivos. O aumento das concentrações de sódio na água pode provir de lançamentos de esgotos domésticos, efluentes industriais e do uso de sais em rodovias para controlar neve e gelo, principalmente, nos países da América do Norte e Europa. A última fonte citada também contribui para aumentar os níveis de sódio nas águas subterrâneas. Nas áreas litorâneas, a intrusão de águas marinhas pode também resultar em níveis mais elevados de sódio.

As concentrações de sódio nas águas superficiais variam consideravelmente, dependendo das condições geológicas do local, descargas de efluentes e uso sazonal de sais em rodovias. Valores podem estender-se de 1 mg/L ou menos até 10 mg/L ou mais em salmoura natural. Muitas águas superficiais, incluindo aquelas que recebem efluentes, têm níveis bem abaixo de 50 mg/L. As concentrações nas águas subterrâneas

frequentemente excedem 50 mg/L. Embora a concentração de sódio na água potável geralmente seja menor que 20 mg/L, esse valor pode ser excedido em alguns países, porém concentração acima de 200 mg/L pode dar à água um gosto não aceitável.

O sódio é comumente medido onde a água é utilizada para dessedentação de animais ou para agricultura, particularmente na irrigação. Quando o teor de sódio em certos tipos de solo é elevado, sua estrutura pode degradar-se pelo restrito movimento da água, afetando o crescimento das plantas.

#### 1.2.41 Sulfato

O sulfato é um dos íons mais abundantes na natureza. Em águas naturais, a fonte de sulfato ocorre através da dissolução de solos e rochas e pela oxidação de sulfeto.

As principais fontes antrópicas de sulfato nas águas superficiais são as descargas de esgotos domésticos e efluentes industriais. Nas águas tratadas, é proveniente do uso de coagulantes.

É importante o controle do sulfato na água tratada, pois a sua ingestão provoca efeito laxativo. Já no abastecimento industrial, o sulfato pode provocar incrustações nas caldeiras e trocadores de calor. Na rede de esgoto, em trechos de baixa declividade onde ocorre o depósito da matéria orgânica, o sulfato pode ser transformado em sulfeto, ocorrendo a exalação do gás sulfídrico, que resulta em problemas de corrosão em coletores de esgoto de concreto e odor, além de ser tóxico.

#### 1.2.42 Substâncias Tensoativas que reagem com Azul de Metileno (Surfactantes)

Analiticamente, isto é, de acordo com a metodologia analítica recomendada, detergentes ou surfactantes são definidos como compostos que reagem com o azul de metileno sob certas condições especificadas. Estes compostos são designados "substâncias ativas ao azul de metileno" (MBAS – Metilene Blue Active Substances) e suas concentrações são relativas ao sulfonato de alquil benzeno de cadeia linear (LAS) que é utilizado como padrão na análise.

Os esgotos sanitários possuem de 3 a 6 mg/L de detergentes. As indústrias de detergentes descarregam efluentes líquidos com cerca de 2000 mg/L do princípio ativo. Outras indústrias, incluindo as que processam peças metálicas, empregam detergentes especiais com a função de desengraxante.

As descargas indiscriminadas de detergentes nas águas naturais levam a prejuízos de ordem estética provocados pela formação de espumas.

Um dos casos mais críticos de formação de espumas ocorre no Município de Pirapora do Bom Jesus, no Estado de São Paulo. Localizado às margens do Rio Tietê, a jusante da Região Metropolitana de São Paulo, recebe seus esgotos, em grande parte, sem tratamento. A existência de corredeiras leva ao desprendimento de espumas que formam continuamente camadas de pelo menos 50 cm sobre o leito do rio. Sob a ação dos ventos, a espuma espalha-se sobre a cidade, contaminada biologicamente e impregnando-se na superfície do solo e dos materiais, tornando-os oleosos.

Além disso, os detergentes podem exercer efeitos tóxicos sobre os ecossistemas aquáticos. Os sulfonatos de alquil benzeno de cadeia linear (LAS) têm substituído progressivamente os sulfonatos de alquil benzeno de cadeia ramificada (ABS), por serem considerados biodegradáveis. No Brasil essa substituição ocorreu a partir do início da década de 80 e embora tenham sido desenvolvidos testes padrão de biodegradabilidade, este

efeito não é ainda conhecido de forma segura. Os testes de toxicidade com organismos aquáticos têm sido aprimorados e há certa tendência a serem mais utilizados nos programas de controle de poluição.

Os detergentes têm sido responsabilizados também pela aceleração da eutrofização. Além da maioria dos detergentes comerciais empregados possuir fósforo em suas formulações, sabe-se que exercem efeito tóxico sobre o zooplâncton, predador natural das algas.

### 1.2.43 Zinco

O zinco e seus compostos são muito usados na fabricação de ligas e latão, galvanização do aço, na borracha como pigmento branco, suplementos vitamínicos, protetores solares, desodorantes, xampus etc. A presença de zinco é comum nas águas superficiais naturais, em concentrações geralmente abaixo de 10 µg/L; em águas subterrâneas ocorre entre 10-40 µg/L. Na água de torneira, a concentração do metal pode ser elevada devido à dissolução do zinco das tubulações. O zinco é um elemento essencial ao corpo humano em pequenas quantidades. A atividade da insulina e diversos compostos enzimáticos dependem da sua presença. O zinco só se torna prejudicial à saúde quando ingerido em concentrações muito elevadas, o que é extremamente raro, e, neste caso, pode acumular-se em outros tecidos do organismo humano. Nos animais, a deficiência em zinco pode conduzir ao atraso no crescimento. O valor máximo permitido de zinco na água potável (Anexo XX da Portaria de Consolidação nº 05 de 2017 do Ministério da Saúde, BRASIL, 2017) é de 5 mg/L. A água com elevada concentração de zinco tem aparência leitosa e produz um sabor metálico ou adstringente quando aquecida.

## 1.3 Variáveis Microbiológicas

### 1.3.1 Coliformes termotolerantes

São definidos como micro-organismos do grupo coliforme capazes de fermentar a lactose a 44-45°C, sendo representados principalmente pela *Escherichia coli* e, também por algumas bactérias dos gêneros *Klebsiella*, *Enterobacter* e *Citrobacter*. Dentre esses microrganismos, somente a *E. coli* é de origem exclusivamente fecal, estando sempre presente, em densidades elevadas nas fezes de humanos, mamíferos e pássaros, sendo raramente encontrada na água ou solo que não tenham recebido contaminação fecal. Os demais podem ocorrer em águas com altos teores de matéria orgânica, como por exemplo, efluentes industriais, ou em material vegetal e solo em processo de decomposição. Podem ser encontrados igualmente em águas de regiões tropicais ou sub-tropicais, sem qualquer poluição evidente por material de origem fecal. Entretanto, sua presença em águas de regiões de clima quente não pode ser ignorada, pois não pode ser excluída, nesse caso, a possibilidade da presença de micro-organismos patogênicos.

Os coliformes termotolerantes não são, dessa forma, indicadores de contaminação fecal tão apropriados quanto a *E. coli*, mas seu uso é aceitável para avaliação da qualidade da água. São disponíveis métodos rápidos, simples e padronizados para sua determinação, e, se necessário, as bactérias isoladas podem ser submetidas a diferenciação para *E. coli*. Além disso, na legislação brasileira, os coliformes fecais são utilizados como padrão para qualidade microbiológica de águas superficiais destinada a abastecimento, recreação, irrigação e piscicultura.

### 1.3.2 *Escherichia coli* (*E. coli*)

Principal bactéria do subgrupo dos coliformes termotolerantes, sendo de origem exclusivamente fecal. Fermenta a lactose e manitol, com produção de ácido e gás a  $44,5 \pm 0,2^{\circ}\text{C}$  em 24 horas, produz indol a partir do triptofano, oxidase negativa, não hidroliza a uréia e apresenta atividade das enzimas  $\beta$ -galactosidase e  $\beta$ -glucuronidase. *E.coli* está presente em número elevado nas fezes humanas e de animais de sangue quente e é raramente detectada na ausência de poluição fecal. É considerada o indicador mais adequado de contaminação fecal em águas doces.

### 1.3.3 Enterococos

O gênero *Enterococcus* pertence ao filo Firmicutes e tem como principais representantes as espécies *S. faecalis*, *S. faecium*, *S. gallinarum* e *S. avium*. Os enterococos são diferenciados dos estreptococos por sua capacidade de crescerem em cloreto de sódio a 6,5%, em pH 9,6 e em temperatura entre  $10^{\circ}\text{C}$  e  $45^{\circ}\text{C}$ .

O grupo é um valioso indicador bacteriano para determinação da extensão da contaminação fecal de águas superficiais recreacionais. Estudos em águas de praias marinhas e de água doce indicaram que as gastroenterites associadas ao banho estão diretamente relacionadas à qualidade das águas recreacionais e que os enterococos são os mais eficientes indicadores bacterianos de qualidade de água.

### 1.3.4 *Giardia* spp. e *Cryptosporidium* spp.

*Giardia* e *Cryptosporidium* são os protozoários parasitas mais frequentemente associados a doenças veiculadas à água em diversos países. Estudo conduzido por EFSTRATIOU et al. (2017) sobre a distribuição global de surtos de veiculação hídrica causados por protozoários no período de 2011 a 2016 demonstrou que o *Cryptosporidium* spp. estava associado com 63% dos surtos e *Giardia duodenalis* com 37%. Esses protozoários podem persistir por longo tempo no ambiente e são resistentes a processos convencionais de tratamento, sendo, portanto, importante o seu monitoramento. A maior parte dos casos de diarreia não-bacteriana na América do Norte é causada pela *Giardia*, estimando-se em 2% da população americana a incidência de infecção, com prevalência mais elevada em crianças. O *Cryptosporidium* causa gastroenterite de remissão espontânea em adultos saudáveis, mas extremamente grave em grupos mais vulneráveis, tais como crianças, idosos e imunodeprimidos (HACHICH et al., 2000).

O Anexo XX da Portaria de Consolidação nº 05 de 2017 do Ministério da Saúde estabelece no seu artigo 31 que os mananciais utilizados para abastecimento público nos quais a média geométrica das concentrações da bactéria indicadora de contaminação fecal *Escherichia coli*, tenham apresentado valores superiores a 1000 NMP ou 10000 UFC/100mL sejam avaliados quanto às concentrações de *Giardia* spp. e *Cryptosporidium* spp. A referida Portaria recomenda ainda, nos mananciais onde as médias aritméticas das densidades de *Cryptosporidium* spp. analisadas em 24 amostras ultrapassarem 3,0 oocistos/L, a obtenção de efluente em filtração rápida com valor de turbidez menor ou igual a  $0,3 \mu\text{T}$  em 95% das amostras mensais ou uso de processo de desinfecção que comprovadamente alcance a mesma eficiência de remoção de oocistos de *Cryptosporidium* spp.

## 1.4 Variáveis Hidrobiológicas

### 1.4.1 Clorofila *a*

A clorofila é um dos pigmentos, além dos carotenóides e ficobilinas, responsáveis pelo processo fotossintético. A clorofila *a* é a mais universal das clorofilas (*a*, *b*, *c*, e *d*) e representa, aproximadamente, de 1 a 2% do peso seco do material orgânico em todas as algas planctônicas e é, por isso, um indicador da biomassa algal. Assim a clorofila *a* é considerada a principal variável indicadora de estado trófico dos ambientes aquáticos.

A feofitina *a* é um produto da degradação da clorofila *a*, que pode interferir grandemente nas medidas deste pigmento, por absorver luz na mesma região do espectro que a clorofila *a*. O resultado de clorofila *a* deve ser corrigido, de forma a não incluir a concentração de feofitina *a*.

### 1.4.2 Comunidade fitoplanctônica

O emprego de comunidades biológicas contribui para o caráter ecológico da rede de monitoramento, subsidiando decisões relacionadas à preservação da vida aquática e do ecossistema como um todo.

Fitoplâncton é o termo utilizado para se referir à comunidade de vegetais microscópicos que vivem em suspensão nos corpos d'água e que são constituídos principalmente por algas: Clorofíceas, Diatomáceas, Euglenofíceas, Crisofíceas, Dinofíceas, Xantofíceas e Cianobactérias.

A comunidade fitoplanctônica pode ser utilizada como indicadora da qualidade da água, principalmente em reservatórios, e a análise da sua estrutura permite avaliar alguns efeitos decorrentes de alterações ambientais. Esta comunidade é a base da cadeia alimentar e, portanto, a produtividade dos elos seguintes depende da sua biomassa.

Os organismos fitoplanctônicos respondem rapidamente (em dias) às alterações ambientais decorrentes da interferência antrópica ou natural. É uma comunidade indicadora do estado trófico, podendo ainda ser utilizada como indicador de poluição por pesticidas ou metais tóxicos (presença de espécies resistentes ao cobre) em reservatórios utilizados para abastecimento (CETESB, 1992; CETESB, 1996).

Altas densidades de algumas espécies da comunidade fitoplânctônica podem comprometer a qualidade da água e restringir seus múltiplos usos, especialmente organismos do grupo das Cianobactérias (Cianofíceas), que possuem espécies potencialmente produtoras de cianotoxinas. Elevadas densidades de células desses organismos potencialmente tóxicos foram relacionados a eventos de mortalidade de animais e podem incorrer em danos à saúde humana (CHORUS; BARTRAM, 1999).

#### 1.4.2.1 Microcistinas

Microcistinas são hepatotoxinas produzidas por diversos gêneros de cianobactérias tais como: *Microcystis*, *Dolichospermum* e *Planktothrix*.

A estrutura química das microcistinas constitui-se em heptapeptídeo cíclico, composto por três D – aminoácidos constantes e não variáveis, dois L-aminoácidos variáveis e dois aminoácidos raros, N-metildehidroalanina (Mdha) e 3-amino-9-metoxi-10-fenil-2,6,8 trimetil-deca-4,6-ácido dienóico (Adda) (KAMOGAE & HIROOKA, 2000).

Já foram identificadas aproximadamente 100 variantes estruturais de microcistinas (US EPA, 2015), as diferenças mais comuns entre elas são substituições nos dois aminoácidos variáveis e na metilação e demetilação dos dois aminoácidos não usuais. A nomenclatura dessas toxinas foi proposta nos anos 80 por Carmichael, e considerou inicialmente as variações nos L- aminoácidos para designar as diferentes microcistinas, por exemplo, a microcistina-LR (MCYST- LR) apresenta os aminoácidos variáveis, leucina (L) e arginina (R), enquanto a microcistina-YR (MCYST-YR) tem na sua estrutura os aminoácidos variáveis tirosina (Y) e arginina (R).

A toxicidade das microcistinas ocorre por meio da inibição das fosfatases 1 e 2A, as quais regulam uma série de processos biológicos envolvidos na manutenção da estrutura do citoesqueleto dos hepatócitos. A inibição dessas enzimas pela toxina leva à desorganização do arcabouço celular, causando a alteração na morfologia dos hepatócitos, e o resultado final do processo é hemorragia intra-hepática. Estudos epidemiológicos e com roedores indicaram também que essas toxinas podem ser promotores de tumores hepáticos (CHORUS; BARTRAM, 1999).

#### 1.4.2.2 Saxitoxina

A saxitoxina pertence a um vasto grupo de alcalóides com propriedades neurotóxicas conhecidos como PSTs (paralytic shellfish toxin). As intoxicações severas e ocasionalmente fatais provocadas por toxinas do tipo PST são denominadas PSPs (paralytic shellfish poisoning). (WIESE, 2010).

As PSTs são moléculas tricíclicas compostas basicamente por uma tetrahidropurina e dois grupos guanidínicos, podendo ser não sulfatadas (saxitoxinas - STX), mono sulfatadas (gonialtoxinas - GTX) ou duplamente sulfatadas (toxinas C). Há também as decarbamoil e suas variantes (CHORUS e BARTRAM, 1999). Ao todo, foram descobertos 57 análogos das PSTs (WIESE, 2010).

As PSTs estão amplamente distribuídas pelo mundo e podem ser produzidas por alguns organismos marinhos como dinoflagelados dos gêneros *Alexandrium*, *Gymnodinium* e *Pyrodinium*, e por cianobactérias planctônicas de águas doces dos gêneros *Cylindrospermopsis*, *Dolichospermum*, *Aphanizomenon*, *Planktothrix* e *Lyngbya* (WIESE, 2010).

Esses compostos podem ser encontrados dentro das células dos organismos produtores, livremente na coluna d'água ou se acumular nos tecidos de invertebrados filtradores como mariscos, moluscos e crustáceos sem lhes causar dano aparente. Porém, esses filtradores podem servir de vetor da toxina, transmitindo-a para níveis tróficos superiores (WIESE, 2010).

Além de sua ocorrência natural, as PSTs também podem ser biotransformadas em compostos que não podem ser produzidos diretamente por cianobactérias ou dinoflagelados, podendo ocorrer a conversão de uma PST menos tóxica para um análogo mais tóxico ou o contrário, conversão de uma mais tóxica para uma menos tóxica. Essas conversões podem ocorrer no interior de moluscos bivalves filtradores, por degradação bacteriana, através de processos de tratamento bioativos ou através do metabolismo humano (WIESE, 2010).

O mecanismo de ação desses compostos baseia-se no bloqueio dos canais iônicos de sódio das membranas axonais das células nervosas, evitando a geração e propagação dos impulsos nervosos (KAO, et al., 1983) e bloqueando os canais de cálcio e potássio em células cardíacas, impedindo a propagação da ação muscular (SU et al., 2004).

Os efeitos clínicos de intoxicação são variados e a maioria das informações são provenientes da ingestão de marisco contaminado: paralisias, náusea, adormecimento da boca e extremidades, fraqueza



muscular, dentre outros. Em caso de intoxicação letal, a morte pode ocorrer de 2 a 12 horas após a exposição, já em casos não fatais, a intoxicação pode ocorrer em um período de 1 a 6 dias após a exposição (FITZGERALD et al., 1999; HARDY, 2011).

Além disso, estudos laboratoriais também comprovaram o potencial genotóxico (COSTA et al., 2012) e teratogênico (OBEREMM et al., 1999) dessa biotoxinas e seus análogos.

### 1.4.3 Comunidade zooplanctônica

A comunidade zooplanctônica é formada por animais microscópicos que vivem em suspensão, sendo protozoários, rotíferos, cladóceros e copépodes os grupos dominantes em ambientes de água doce. Essa comunidade é importante na manutenção do equilíbrio do ambiente aquático, podendo atuar como reguladora da comunidade fitoplanctônica (utilizando-a como alimento) e na reciclagem de nutrientes, além de servir de alimento para diversas espécies de peixes.

Além da sua importância na cadeia alimentar, o zooplâncton vem sendo avaliado como indicador da qualidade da água de lagos e reservatórios em diversos países, especialmente no monitoramento do processo de eutrofização (ANDRONIKOVA, 1996) através da relação entre as diversas alterações na comunidade zooplanctônica e o grau de trofia.

Existem trabalhos em reservatórios tropicais que relacionam principalmente a presença e/ou dominância de diferentes espécies zooplanctônicas com graus de trofia (SAMPAIO et al., 2002; SILVA & MATSUMURA-TUNDISI, 2002). A CETESB utiliza desde 2003 (CETESB, 2004) - o Índice da Comunidade Zooplanctônica para Reservatórios (ICZ<sub>RES</sub>) que agrega informações sobre dois eventos biológicos, de diferentes níveis tróficos - fitoplâncton (IET- clorofila *a*) e zooplâncton (razão entre o número total de calanóides e ciclopóides) - em um diagrama de qualidade de água (COELHO-BOTELHO et al., 2006).

### 1.4.4 Comunidade bentônica

A comunidade bentônica corresponde ao conjunto de organismos que vive todo ou parte de seu ciclo de vida no substrato de fundo de ambientes aquáticos. Os macroinvertebrados (invertebrados selecionados em rede de 0,5 mm) que compõem essa comunidade têm sido sistematicamente utilizados em redes de biomonitoramento em vários países, porque ocorrem em todo tipo de ecossistema aquático, exibem ampla variedade de tolerâncias a vários graus e tipos de poluição, têm baixa motilidade e estão continuamente sujeitos às alterações de qualidade do ambiente aquático. Inserem o componente temporal ao diagnóstico já que, como monitores contínuos, possibilitam a avaliação a médio e longo prazo dos efeitos de descargas regulares, intermitentes e difusas, de concentrações variáveis de poluentes. Compõem em sua resposta os efeitos da poluição simples ou múltipla, de relações sinérgicas e antagônicas entre os contaminantes, de alterações físicas em seu habitat e do impacto da bioinvasão. Nos reservatórios, as comunidades de duas zonas de estudo foram consideradas, sublitoral e profunda. A primeira, mais sensível a degradação recente, ou seja, a impactos com alterações na coluna d'água e, a segunda, ao histórico de degradação local, associada a alterações físicas do substrato e contaminantes acumulados nos sedimentos.



## 1.5 Variáveis Toxicológicas e Ecotoxicológicas

Os ensaios toxicológicos e ecotoxicológicos utilizados, bem como suas características, são descritos a seguir.

### 1.5.1 Ensaio de toxicidade aguda com *Vibrio fischeri* (Sistema Microtox®)

O ensaio de toxicidade aguda com bactéria luminescente de origem marinha *Vibrio fischeri* é também conhecido comercialmente como Sistema Microtox®. A bactéria emite luz naturalmente em ambientes aquáticos favoráveis, com concentrações de oxigênio dissolvido superiores a 0,5 mg/L. Embora a bactéria seja de origem marinha é também possível utilizá-la para a avaliação da toxicidade de amostras de águas doces e de sedimentos destes ambientes, após ajuste osmótico.

O ensaio baseia-se em expor a bactéria a uma amostra, durante 15 minutos. Na presença de substâncias tóxicas à bactéria, a luminescência diminui, sendo esta diminuição de intensidade de luz proporcional à toxicidade da amostra.

Em função da alta tolerância da bactéria *V. fischeri* a meios com baixas concentrações de oxigênio dissolvido, o teste é utilizado no monitoramento de corpos d'água Classe 4, como os trechos de rios localizados na Região Metropolitana de São Paulo. A CETESB também utiliza o teste no monitoramento da qualidade de sedimentos (por meio da avaliação de sua água intersticial) e atendimento a emergências químicas envolvendo ecossistemas aquáticos.

Os resultados são expressos como concentração efetiva 20% (CE20) (15 minutos), que é a concentração de amostra (em % ou mg/L) que provoca 20% de redução na emissão de luz da bactéria, após um tempo de exposição de 15 minutos. Assim, quanto menor a CE20, mais tóxica é a amostra.

Várias substâncias são tóxicas para o *V. fischeri*, dentre elas metais, fenóis, benzeno e seus derivados, hidrocarbonetos aromáticos policíclicos, praguicidas, antibióticos, compostos clorados, etc.

### 1.5.2 Ensaio ecotoxicológico com *Ceriodaphnia dubia*

Com vistas ao aprimoramento das informações referentes à qualidade das águas, desde 1992 a CETESB realiza ensaios ecotoxicológicos com organismos aquáticos. Ensaios ecotoxicológicos consistem na determinação de efeitos tóxicos causados por um ou por uma mistura de agentes químicos, sendo tais efeitos detectados por respostas fisiológicas de organismos aquáticos. Portanto, esses ensaios expressam os efeitos adversos a organismos aquáticos, resultantes da interação das substâncias presentes na amostra analisada.

A CETESB avalia os efeitos tóxicos agudos e crônicos no monitoramento da qualidade das águas. Os efeitos agudos caracterizam-se por serem mais drásticos (letalidade), causados por elevadas concentrações de agentes químicos e, em geral, manifestam-se em um curto período de exposição dos organismos. Os efeitos crônicos são mais sutis, causados por baixas concentrações de agentes químicos dissolvidos, em prolongados períodos de exposição, e caracterizam-se por respostas fisiológicas adversas na reprodução e crescimento dos organismos.

O ensaio ecotoxicológico com *Ceriodaphnia dubia* é realizado com amostras de água bruta, sendo utilizado para avaliar a ocorrência de efeitos tóxicos, agudos e crônicos, nos corpos d'água para os quais está prevista a preservação da vida aquática. O resultado do ensaio é expresso como agudo (quando ocorre efeito significativo na sobrevivência dos organismos, dentro do período inicial de 48 horas) ou crônico

(quando ocorre efeito significativo na reprodução e/ou sobrevivência dos organismos, dentro do período de sete dias de ensaio). A amostra é considerada não tóxica caso não haja detecção de quaisquer efeitos tóxicos aos organismos-teste.

### 1.5.3 Ensaios de Mutagenicidade – *Salmonella*/microssoma (Teste de Ames) e Ensaio do Micronúcleo *in vitro*

Compostos genotóxicos são aqueles que reagem com a molécula do DNA (ácido desoxirribonucleico – material genético), diretamente ou após biotransformação, produzindo alterações que, se perpetuadas nas células filhas, são denominadas mutações. As mutações gênicas são causa de algumas doenças genéticas e existem evidências substanciais de que as mutações pontuais em células somáticas estão envolvidas na formação de tumores em seres humanos e em animais de experimentação, daí a importância da identificação de compostos capazes de induzi-las. Uma resposta positiva para os testes de mutagenicidade indica a presença na amostra de um ou mais compostos que são capazes de interagir com o material genético e causar uma mutação.

Na avaliação da qualidade ambiental, no entanto, raramente um efeito observado é devido à ação de um único composto. No ambiente, o que se encontra são misturas complexas, compostas de inúmeras substâncias que podem ou não interagir entre si, podendo modificar as respostas esperadas para cada uma das substâncias isoladamente. Desta forma, ao testar a genotoxicidade presente em amostras ambientais, o que se observa é o efeito daquela mistura como um todo.

A CETESB incluiu em 1999 na Rede de Monitoramento o ensaio de mutação reversa (conhecido como Teste de Ames ou ensaio *Salmonella*/microssoma) que é eficiente para detectar uma grande variedade de compostos mutagênicos. Em 2016 foi incluído o Ensaio de Micronúcleos *in vitro*, que complementa o primeiro.

As linhagens de *Salmonella* Typhimurium (conhecida anteriormente como *Salmonella typhimurium*, foi reclassificada como *Salmonella enterica* sorotipo Typhimurium) utilizadas no ensaio possuem diferentes mutações nos genes relacionados à síntese de histidina e cada uma destas linhagens é capaz de detectar compostos que provocam efeitos mutagênicos por meio de mecanismos de ação diferentes. O teste de *Salmonella*/microssoma foi desenvolvido especificamente para detecção de mutagênese induzida quimicamente. Nos extratos orgânicos de amostras de sedimentos contaminados, por exemplo, compostos do tipo HPAs, entre outros, podem ser detectados com este teste, já que muitos são mutagênicos e/ou carcinogênicos. A maior parte dos compostos importantes em termos de contaminação ambiental, no entanto, não é reativa quimicamente. Estes necessitam ser metabolizados para que seus derivados apresentem atividade mutagênica, e são chamados de pró-mutágenos ou mutágenos indiretos (é o caso das aminas aromáticas, dos hidrocarbonetos aromáticos policíclicos, aflatoxina, nitrosamina e outros). Nestes casos, os ensaios, devem incluir um sistema de ativação metabólica *in vitro* (fração S9). Para amostras ambientais, os resultados do teste de Ames são expressos em número de revertentes (bactérias que sofreram mutações) por litro ou grama equivalente de amostra e, quanto maior esse número, maior a quantidade ou a potência de compostos mutagênicos na amostra analisada.

Assim como o teste de Ames, o ensaio de Micronúcleos *in vitro* é uma ferramenta bioanalítica para a detecção da presença de compostos genotóxicos na amostra ambiental. Em complementação ao primeiro, onde são detectadas apenas mutações de ponto na molécula de DNA dos organismos expostos, este ensaio revela a presença de mutágenos capazes de induzir alterações cromossômicas.

Micronúcleos são fragmentos de cromossomos ou cromossomos inteiros que foram deixados para trás durante a divisão celular e formaram um único ou múltiplos micronúcleos no citoplasma da célula. Sua presença em quantidades estatisticamente significativas em relação ao controle negativo indica que houve dano cromossômico (mutação) decorrente da exposição à amostra. Um aumento de 50% na frequência de micronúcleos em relação ao controle (Indução de Micronúcleos – IM  $\geq 1,5$ ), significa a presença de compostos capazes de causar estas mutações. Este teste é realizado em células de mamífero em cultura, células V79, tratadas com diferentes concentrações do extrato orgânico da amostra.

Amostras de mananciais utilizados para abastecimento público, que apresentam atividade mutagênica, sugerem a necessidade de níveis de tratamento diferenciados, bem como redução das fontes de contaminação nas ETA.

Os riscos associados à presença de mutágenos nas diferentes matrizes ambientais dependem da sua identificação e quantificação, da sua potência e da sua biodisponibilidade, dos meios de exposição dos organismos, da susceptibilidade individual e inúmeros outros fatores que compõem o cálculo de uma análise de risco.

## 1.6 Variáveis bioanalíticas

### 1.6.1 Determinação da atividade estrogênica

Interferentes endócrinos (também conhecidos como disruptores endócrinos) são compostos capazes de interferir na produção ou ação dos hormônios, podendo causar danos ao sistema reprodutor e imunológico de organismos superiores, especialmente organismos aquáticos. Estes compostos podem atingir os mananciais pela contaminação com esgoto doméstico ou com pesticidas ou outros compostos aplicados no solo. Diversas classes de compostos podem causar atividade estrogênica (um tipo de interferência endócrina) como hormônios naturais e sintéticos (estradiol, estriol, etinilestradiol), fitoestrógenos ou outros poluentes (bisfenol A, PCBs, pesticidas).

No mundo ainda não existem valores legislados para a presença de atividade estrogênica em águas naturais, embora compostos como o bisfenol A tenham sofrido restrições (inclusive sendo proibida no Brasil a comercialização de mamadeiras contendo este plastificante). No momento, a Europa discute o estabelecimento de critérios legislativos para os interferentes endócrinos.

### 1.6.2 Determinação da atividade glicocorticoide (ensaio GR-CALUX)

Os glicocorticoides são uma classe de corticoides, que são hormônios esteroides naturalmente produzidos pelo organismo ou seus compostos sintéticos. Por ter potente ação anti-inflamatória, os glicocorticoides são amplamente empregados como fármacos (cortisona, dexametasona, prednisolona, entre outros) em diversos quadros clínicos e doenças imunes como asma, artrite reumatóide, alergias, doenças de pele, entre outros. Estes compostos atingem os corpos d'água por meio dos efluentes, após o seu uso e podem oferecer risco aos organismos aquáticos.

Na avaliação da atividade glicocorticoide é empregado o ensaio GR-CALUX (Glucocorticoid response – Chemical activated luciferase expression). O ensaio utiliza células de osso humano, porém geneticamente modificadas para a detecção dessa classe de compostos. Quando existe a presença desses compostos, as células produzem luz. O resultado é expresso em atividade equivalente a dexametasona, o composto utilizado como referência no ensaio.

## 2 Significado Ambiental das variáveis de qualidade dos sedimentos

### 2.1 Variáveis Físicas

A **granulometria**, quantificada em todas as amostras de sedimento, está intimamente relacionada à avaliação das características mineralógicas que compõe essa matriz limnológica, de forma a se verificar, dentro dos objetivos contidos na rede de sedimento da CETESB, a presença de areia, silte e argila. Uma maior quantidade de sedimentos finos, representados por elevadas quantidades de silte e argila e menor de areia, configuram uma significativa possibilidade de se encontrar contaminantes que possibilitam verificar a qualidade do sedimento presente naquele corpo hídrico. Dependendo dos objetivos a serem alcançados num determinado aspecto temporal / espacial, a amostragem em uma camada de sedimento, com suas várias composições granulométricas, permitem verificar contaminações de origem recente ou pretérita.

Os valores de **sólidos**, principalmente os voláteis, permitem quantificar a quantidade de matéria orgânica presente no sedimento, direcionando a uma análise de origem desse material, sendo que em baixas quantidades estariam relacionadas a fontes autóctones, enquanto que em elevadas quantidades possivelmente tenham origem alóctones, oriundo, principalmente, de fontes de descarga de efluentes ricos em matéria orgânica, como esgoto doméstico *in natura*. O processo de decomposição da matéria orgânica consome oxigênio, alterando as condições redox do sistema, com possível impacto sobre a biota desse substrato, assim como dos organismos presentes em toda a coluna d'água. Acrescenta-se que, elevados valores de matéria orgânica acumulada no sedimento e conseqüente liberação de nutrientes advindos de processos aeróbios e anaeróbios de populações de bactérias agindo predominantemente como decompositoras, podem modificar a sua qualidade sob o ponto de vista biológico e biogeoquímico, podendo alterar os ciclos biogeoquímicos de elementos como o ferro (Fe), manganês (Mn), nitrogênio (N), enxofre (S), fósforo (P) e carbono (C).

O teor de **umidade** do sedimento indica a presença de substâncias higroscópicas, sendo que valores elevados estão geralmente associados a sedimentos finos (silte e argila), resultando em uma maior possibilidade de retenção de contaminantes presentes na bacia de drenagem e que potencialmente tenham atingido essa matriz limnológica.

### 2.2 Variáveis Químicas

Para a avaliação ambiental das variáveis químicas dos sedimentos, considerar o texto apresentado no item 1 – Variáveis Químicas.

#### 2.2.1 Escândio

O Escândio (símbolo Sc) é um elemento químico de número atômico 21, pertencente à família III. É encontrado natural e unicamente na forma trivalente ( $Sc^{+3}$ ), e apresenta distribuição bem uniforme e dispersa no planeta como um todo, sempre em baixas concentrações nos mais diversos minerais, desde os argilominerais

a minerais ferrormagnesianos (presente em cerca de 800 como traço substituinte, ou seja, não existe um mineral no qual o Sc seja o principal elemento). Assumido como um elemento de característica plenamente geogênica, suas concentrações no manto primitivo da Terra e na crosta continental são similares, o que indica que o elemento se comporta de forma mais conservadora durante os processos de intemperismo, e não é um elemento suscetível a mudanças nas condições redox, visto o estado de oxidação único. Justamente por ser conservativo e geogênico, tem sido utilizado ao redor do mundo como normalizador ambiental, em função das citadas características, para compensar os efeitos de mineralogia e granulometria dos demais elementos traço, na diferenciação de concentrações litológicas e antrópicas. (ROYAL SOCIETY OF CHEMISTRY, 2018; DIAS & PRUDÊNCIO, 2008; SHOTIK *et al.*, 2001; WEDEPOHL, 1970).

## 2.3 Variáveis Microbiológicas

### 2.3.1 *Clostridium perfringens*

O *Clostridium perfringens* é o representante mais característico do grupo dos clostrídios sulfito-redutores. Os clostrídios sulfito-redutores são bactérias anaeróbicas e formadoras de esporos. *C. perfringens* está presente nas fezes, embora em menores quantidades que a *E. coli*. Os esporos de clostrídios podem sobreviver muito mais tempo na água que os coliformes e são mais resistentes aos tratamentos de desinfecção, sendo sua detecção indicativa de deficiências no processo de tratamento e possível presença de outros micro-organismos, como por exemplo, cistos de *Giardia* e oocistos de *Cryptosporidium*. Graças à sua persistência, são úteis em avaliações complementares, como indicadores de poluição remota ou intermitente.

## 2.4 Variáveis Hidrobiológicas

### 2.4.1 Bentos

Considerar o texto já apresentado no item 1.

### 2.4.2 Deformidade em mento de *Chironomus*

Deformidades são anomalias morfológicas, em geral de caráter teratogênico, que podem indicar a presença de contaminantes inorgânicos (metais) ou orgânicos (BPCs, HAPs e pesticidas) no ambiente aquático, em concentração sub-letal. Este efeito não está associado a outros impactos de origem antrópica, como eutrofização, esgotos domésticos, efluentes térmicos ou modificações físicas do habitat e auxilia na interpretação dos dados de comunidade bentônica, bem como no levantamento das fontes de estresse que podem estar atuando sobre determinado recurso hídrico. O gênero *Chironomus* foi escolhido para esta avaliação por possuir ampla distribuição e tolerância às modificações ambientais promovidas por outros impactos como esgotos domésticos e eutrofização. Sob estas condições, este gênero expõe-se por mais tempo aos poluentes presentes no meio e exibe populações densas, que facilitam a captura do número mínimo de indivíduos necessário à leitura.

## 2.5 Variáveis Ecotoxicológicas

### 2.5.1 Ensaio ecotoxicológico em sedimento com o anfípoda *Hyalella azteca* e com a larva de inseto *Chironomus sancticaroli*

Os ensaios ecotoxicológicos com o anfípoda *Hyalella azteca* e com a larva do inseto *Chironomus sancticaroli* são utilizados para avaliar a ocorrência de efeitos tóxicos, agudos ou subletais, em testes realizados com sedimentos coletados em recursos hídricos de águas interiores para os quais está prevista a preservação da vida aquática. Para detectar diferenças significativas de cada amostra em relação ao controle é utilizado o teste de bioequivalência, contido no programa estatístico TOXTAT 3.5. Os resultados dos ensaios são expressos como efeito agudo (quando ocorre letalidade de número significativo de organismos) ou efeito subletal (quando ocorre inibição significativa do crescimento da *Hyalella azteca* ou aumento significativo de deformidades do mento de *Chironomus sancticaroli*). A amostra é considerada não tóxica caso não haja detecção de quaisquer efeitos tóxicos significativos.

Os efeitos observados são utilizados para a categorização da qualidade das amostras, conforme Tabela 3.

**Tabela 2** – Categorias de qualidade dos ensaios ecotoxicológicos com *Hyalella azteca* e *Chironomus sancticaroli*

Diagnóstico	<i>Hyalella azteca</i>	<i>Chironomus sancticaroli</i>
<b>ÓTIMO</b>	NÃO TÓXICO	NÃO TÓXICO
<b>REGULAR</b>	SUBLETAL - Inibição do crescimento	SUBLETAL - Deformidade do mento
<b>RUIM</b>	EFEITO AGUDO (Mortalidade <50%)	EFEITO AGUDO (Mortalidade <50%)
<b>PÉSSIMO</b>	EFEITO AGUDO (Mortalidade ≥ 50%)	EFEITO AGUDO (Mortalidade ≥ 50%)

### 2.5.2 Ensaio de toxicidade aguda com *Vibrio fischeri* (Sistema Microtox®)

O ensaio de toxicidade aguda com *Vibrio fischeri* (Sistema Microtox®) é mais uma linha de evidência na avaliação ecotoxicológica da qualidade dos sedimentos. O ensaio é realizado na água intersticial extraída das amostras de sedimentos. A água intersticial é considerada o meio e a rota principal pelo qual a toxicidade de um contaminante se manifesta a um organismo aquático. Considerar o texto já apresentado no item 0.

### 2.5.3 Ensaio de mutagenicidade – *Salmonella*/microsoma (teste de Ames)

Considerar o texto já apresentado no item 1.5.3

## 3 Metodologias analíticas

Na Tabela 3, são apresentadas as metodologias analíticas das variáveis de água e sedimento avaliadas no monitoramento da CETESB.

Tabela 3 – Metodologias analíticas das variáveis avaliadas no monitoramento (continua)

Água		
Variáveis	Metodologias analíticas	Bibliografia
Absorbância no UV- Visível	Espectrofotometria (Método APHA 5910-B)	APHA-AWWA-WEF, 22ª Ed.
Alumínio dissolvido	Espectrometria ótica de emissão com plasma de argônio – ICP/OES (Métodos APHA 3120-B ou USEPA 6010C)	APHA-AWWA-WEF, 22ª Ed. USEPA, SW 846
Alumínio total	Espectrometria ótica de emissão com plasma de argônio – ICP/OES (Métodos APHA 3120-B ou USEPA 6010C)	APHA-AWWA-WEF, 22ª Ed. USEPA, SW 846
Bário total	Espectrometria ótica de emissão com plasma de argônio – ICP/OES (Métodos APHA 3120-B ou USEPA 6010C)	APHA-AWWA-WEF, 22ª Ed. USEPA, SW 846
Cádmio total	Espectrometria de absorção atômica – forno de grafite (Método APHA 3113-B) ou Espectrometria ótica de emissão com plasma de argônio – ICP/OES (Métodos APHA 3120-B ou USEPA 6010C)	APHA-AWWA-WEF, 22ª Ed. USEPA, SW 846
Carbono orgânico dissolvido e total	Combustão infravermelha (Método APHA 5310-B ou 5310-C)	APHA-AWWA-WEF, 22ª Ed.
Chumbo total	Espectrometria de absorção atômica – forno de grafite (Método APHA, 3113-B) ou Espectrometria ótica de emissão com plasma de argônio ICP/OES (Métodos APHA 3120-B ou USEPA 6010C)	APHA-AWWA-WEF, 22ª Ed. USEPA, SW 846
Cloreto total	Cromatografia iônica (Método APHA 4110-C)	APHA-AWWA-WEF, 22ª Ed.
Clorofila <i>a</i>	Clorofila <i>a</i> e Feofitina <i>a</i> – Determinação pelo método espectrofotométrico. (Método APHA 10200 H).	APHA-AWWA-WEF, 22ª Ed.
Cobre dissolvido	Espectrometria ótica de emissão com plasma de argônio – ICP/OES (Métodos APHA 3120-B ou USEPA 6010C)	APHA-AWWA-WEF, 22ª Ed. USEPA, SW 846
Cobre total	Espectrometria ótica de emissão com plasma de argônio – ICP/OES (Método APHA 3120-B ou USEPA 6010C)	APHA-AWWA-WEF, 22ª Ed. USEPA, SW 846
Coliformes termotolerantes	Técnica de membrana filtrante (Norma Técnica CETESB L5.221)	CETESB, 2012a
<i>E.coli</i>	Técnica de Membrana Filtrante	APHA-AWWA-WEF, 22ª Ed. (Seção 9213.3b, 2012)
Ensaio de Micronúcleos <i>in vitro</i>	Extração orgânica de 4L de amostra com extrator SPE-DEX 4790, cartucho HLB com troca iônica, em pH neutro e ácido. Ensaio de micronúcleos em células V79 tratadas com diferentes concentrações de extrato. Leitura de 2000 células por concentração	Fenech, 2000 Kolkman et al, 2013
Enterococos	Técnica membrana filtrante	APHA-AWWA-WEF, 22ª Ed. (Seção 9230C.3b, 2012)
Compostos Orgânicos Voláteis	Cromatografia a gás (GC) acoplado a espectrometria de massas (MS) – método US EPA 8260	USEPA, SW 846
Comunidade Fitoplânctônica	Fitoplâncton de água doce. Método qualitativo e quantitativo (Norma Técnica CETESB L5.303)	CETESB, 2012b
Comunidade Zooplânctônica	Zooplâncton de água doce. Métodos qualitativo e quantitativo (Norma técnica CETESB L5.304)	CETESB, 2012c
Condutividade	Condutimetria (Método APHA 2510-B)	APHA-AWWA-WEF, 22ª Ed.
Cromo total	Espectrometria ótica de emissão com plasma de argônio – ICP/OES (Métodos APHA 3120-B ou USEPA 6010C)	APHA-AWWA-WEF, 22ª Ed. USEPA, SW 846
DBO <sub>5,20</sub>	Diluição e incubação a 20°C e 5 dias (Método APHA 5210-B)	APHA-AWWA-WEF, 22ª Ed.
Determinação da atividade estrogênica	Avaliação da presença de agonistas do receptor de estrógeno humano com linhagens BLYES.	Sanseverino et. al., 2005.
Determinação da atividade glicocorticoide	Avaliação da presença de agonistas do receptor glicocorticoide com linhagens GR-CALUX.	P-BDS-085, 2013
DQO	Espectrofotometria em refluxo fechado (Método APHA 5220-D)	APHA-AWWA-WEF, 22ª Ed.
Ensaio ecotoxicológico com <i>Ceriodaphnia dubia</i>	Avaliação da sobrevivência (efeito agudo) e da reprodução (efeito crônico) em 7 dias de exposição (ABNT NBR 13373), modificado segundo CETESB SQ PR/LB-088	CETESB, 2018a
Escândio	Espectrometria ótica de emissão com plasma de argônio – ICP/OES, após digestão ácida (Métodos USEPA 3051A e 6010C)	USEPA, SW 846



Água		
Variáveis	Metodologias analíticas	Bibliografia
Fenóis totais	Espectrofotometria com 4 aminoantipirina (Método APHA-AWWA-WEF 5530-C)	APHA-AWWA-WEF, 22ª Ed.
Ferro dissolvido	Espectrometria ótica de emissão com plasma de argônio – ICP/OES (Métodos APHA 3120-B ou USEPA 6010C)	APHA-AWWA-WEF, 22ª Ed. USEPA, SW 846
Ferro total	Espectrometria ótica de emissão com plasma de argônio – ICP/OES (Métodos APHA 3120-B ou USEPA 6010C)	APHA-AWWA-WEF, 22ª Ed. USEPA, SW 846
Fluoreto Total	Cromatografia iônica (Método APHA 4110-C)	APHA-AWWA-WEF, 22ª Ed.
Fósforo total	Espectrometria ótica de emissão com plasma de argônio – ICP/OES (Método USEPA 6010C)	USEPA, SW 846
<i>Giardia</i> e <i>Cryptosporidium</i>	<i>Cryptosporidium</i> and <i>Giardia</i> em água por filtração/IMS/FA (Método USEPA 1623.1)	USEPA, 2012
Manganês total	Espectrometria ótica de emissão com plasma de argônio – ICP/OES (Método APHA 3120-B ou USEPA 6010C)	APHA-AWWA-WEF, 22ª Ed. USEPA, SW 846
Merúrio total	Espectrometria de absorção atômica com geração de vapor frio (Método EPA 7470) ou Espectrometria de absorção atômica com decomposição térmica (Método EPA 7473)	USEPA, SW 846
Microcistinas	Técnica de ELISA - Ensaio Imunoenzimático (Microcystins (ADDA)-DM ELISA (Microtiter Plate) Product No. 522015) Determinação de microcistinas totais (intra e extra celular)	Eurofins/Abraxis
Níquel total	Espectrometria ótica de emissão com plasma de argônio – ICP/OES (Métodos APHA 3120-B ou USEPA 6010C)	APHA-AWWA-WEF, 22ª Ed. USEPA, SW 846
Nitrogênio amoniacal total	Cromatografia iônica, após a destilação (Métodos APHA 4500NH <sub>3</sub> ou ISO 14911)	Cromatografia iônica, após a destilação (Métodos APHA 4500NH <sub>3</sub> ou ISO 14911) APHA-AWWA-WEF, 22ª Ed. ISO, 1998
Nitrogênio Kjeldahl total	Cromatografia iônica, após digestão ácida. (Métodos APHA 4500 Norg ou ISO 14911)	APHA-AWWA-WEF, 2012 ISO, 1998
Nitrogênio Nitrato total	Cromatografia iônica (Método APHA 4110-C)	APHA-AWWA-WEF, 22ª Ed.
Nitrogênio Nitrito total	Cromatografia iônica (Método APHA 4110-C)	APHA-AWWA-WEF, 22ª Ed.
Óleos e Graxas	Gravimétrico/extração por Soxhlet (Método APHA 5520-D)	APHA-AWWA-WEF, 22ª Ed.
Ortofosfato solúvel	Espectrofotometria automática com molibdato de amônio e ácido ascórbico (Método APHA 4500P - F)	APHA-AWWA-WEF, 22ª Ed.
Oxigênio dissolvido	Eletrométrico (Método APHA 4500 O - G)	APHA-AWWA-WEF, 22ª Ed.
pH	Eletrométrico (Método APHA 4500H+ - B)	APHA-AWWA-WEF, 22ª Ed.
Potássio total	Espectrometria ótica de emissão com plasma de argônio – ICP/OES (Métodos APHA- 3120-B ou USEPA 6010C)	APHA-AWWA-WEF, 22ª Ed. USEPA, SW 846
Potencial de Formação de Trihalometanos	Incubação e posterior análise por cromatografia gasosa com detector de massa - CG/MS (Métodos APHA 5710-B e USEPA 8260B)	APHA-AWWA-WEF, 22ª Ed. USEPA, SW 846
Saxitoxina	Técnica de ELISA - Ensaio Imunoenzimático. Saxitoxin (PSP) ELISA, Microtiter Plate. Product No. 52255B Determinação de saxitoxinas totais (intra e extra celular)	Eurofins/ Abraxis
Sódio Total	Espectrometria ótica de emissão com plasma de argônio – ICP/OES (Método APHA 3120-B ou USEPA 6010C)	APHA-AWWA-WEF, 22ª Ed. USEPA, SW 846
Sólido dissolvido total	Gravimetria (Método APHA 2540 ou ABNT/NBR 10664)	APHA-AWWA-WEF, 22ª Ed. ABNT, 1989
Sólido total	Gravimetria (Método APHA 2540 ou ABNT/NBR 10664)	APHA-AWWA-WEF, 22ª Ed. ABNT/NBR, 1989
Sólido volátil	Gravimetria (Método APHA 2540 ou ABNT/NBR 10664)	APHA-AWWA-WEF, 22ª Ed. ABNT/NBR, 1989
Sulfato total	Cromatografia iônica (Método APHA 4110-C)	APHA-AWWA-WEF, 22ª Ed.
Surfactantes	Espectrofotometria com azul de metileno (Método APHA 5540-C)	APHA-AWWA-WEF, 22ª Ed.



Água		
Variáveis	Metodologias analíticas	Bibliografia
Teste de Ames	Extração orgânica de 4L de amostra com extrator SPE-DEX 4790, cartucho HLB com troca iônica, em pH neutro e ácido seguido de teste de Ames em microssuspensão com a linhagem TA98 de <i>Salmonella Typhimurium</i> na presença e ausência de S9, utilizando-se 4 doses, sendo a máxima de 50 a 100mL equivalentes de amostra por placa (Norma Técnica CETESB L5.241).	CETESB, 1993a Kolkman et al, 2013
Teste de toxicidade aguda com <i>Vibrio fischeri</i>	Medida da redução da intensidade de luz emitida pela bactéria <i>Vibrio fischeri</i> , em condições padronizadas, antes e após a exposição da mesma a diferentes concentrações da amostra (SQ PR/LB-018).	CETESB, 2014
Turbidez	Nefelometria (Método APHA 2130-B)	APHA-AWWA-WEF, 22ª Ed.
Zinco total	Espectrometria ótica de emissão com plasma de argônio – ICP/OES (Métodos 3120-B ou USEPA 6010C)	APHA-AWWA-WEF, 22ª Ed. USEPA, SW 846
Sedimento		
Alumínio total	Espectrometria ótica de emissão com plasma de argônio – ICP/OES, após digestão ácida (Métodos USEPA 3051A e 6010C)	USEPA, SW 846
Arsênio total	Espectrometria de absorção atômica – forno de grafite, após digestão ácida (Métodos USEPA 3051A e 7010) ou Espectrometria ótica de emissão com plasma de argônio – ICP/OES, após digestão ácida (Métodos USEPA 3051A e 6010C)	USEPA, SW 846
Bifenilas Policloradas (PCBs)	Cromatografia gasosa com detector de captura de elétrons - CG/ECD (Método USEPA 8082A) ou Cromatografia a gás (GC) acoplado ao espectrômetro de massa de alta resolução (HR MS) – Método US EPA 1668	USEPA, SW 846
Cádmio total	Espectrometria ótica de emissão com plasma de argônio – ICP/OES, após digestão ácida (Métodos USEPA 3051A e 6010C)	USEPA, SW 846
Carbono orgânico total	Método de Combustão e infravermelho	DIN EN 15936:2012-11
Chumbo total	Espectrometria ótica de emissão com plasma de argônio – ICP/OES, após digestão ácida (Métodos USEPA 3051A e 6010C)	USEPA, SW 846
<i>Clostridium perfringens</i>	Técnica dos Tubos Múltiplos	CETESB, 1993 e USEPA, 1973
Cobre total	Espectrometria ótica de emissão com plasma de argônio – ICP/OES, após digestão ácida (Métodos USEPA 3051ª e 6010C)	USEPA, SW 846
Compostos Orgânicos Semi-voláteis	Cromatografia a gás (GC) acoplado a espectrometria de massas (MS) – método US EPA 8270	USEPA, SW 846
Compostos Orgânicos Voláteis	Cromatografia a gás (GC) acoplado a espectrometria de massas (MS) – método US EPA 8260	USEPA, SW 846
Comunidade Bentônica	Determinação de bentos de água doce – Macroinvertebrados. Método qualitativo e quantitativo (Norma Técnica CETESB L5.309)	CETESB, 2003
Cromo total	Espectrometria ótica de emissão com plasma de argônio – ICP/OES, após digestão ácida (Métodos USEPA 3051ª e 6010C)	USEPA, SW 846
Deformidade em mento de <i>Chironomus</i>	Avaliação de frequência em pelo menos 100 larvas de 4º instar, sendo considerado deformidade: falta ou excesso de dentes e “gap”.	BONANI, 2010 KUHLMANN et al, 2000
Dioxinas e furanos	Cromatografia a gás (GC) acoplado ao espectrômetro de massa de alta resolução (HR MS) – Método US EPA 8290	USEPA, SW 846
<i>E.coli</i>	Técnica dos Tubos Múltiplos	(FENG et al, 2002)
Ensaio ecotoxicológico com <i>Hyalella azteca</i>	Avaliação da mortalidade (efeito agudo) e do crescimento (efeito subletal, expresso pelo peso seco) em 10 dias de exposição (ABNT NBR 15470), modificado segundo CETESB SQ PR/LB-085)	CETESB, 2017b
Ensaio ecotoxicológico com <i>Chironomus sancticaroli</i>	Avaliação da mortalidade (efeito agudo) e da deformidade do mento (efeito subletal) em 09 dias de exposição (segundo EPA 600-99/064) modificado CETESB SQ PR/LB-153)	CETESB, 2017c
Ferro total	Espectrometria ótica de emissão com plasma de argônio – ICP/OES, após digestão ácida (Métodos USEPA 3051A e 6010C)	USEPA, SW 846
Granulometria	Determinação da distribuição granulométrica (Norma Técnica CETESB L6.160)	CETESB, 1995

Água		
Variáveis	Metodologias analíticas	Bibliografia
Hidrocarbonetos aromáticos policíclicos	Cromatografia líquida com detector de fluorescência (Método 8310 - USEPA-SW 846)	USEPA, SW 846
Manganês total	Espectrometria ótica de emissão com plasma de argônio – ICP/OES, após digestão ácida (Métodos USEPA 3051A e 6010C)	USEPA, SW 846
Mercúrio total	Espectrometria de absorção atômica com geração de vapor frio, após digestão ácida (Métodos USEPA 3051A e 7471B) ou Espectrometria de absorção atômica com decomposição térmica (Método USEPA 7473)	USEPA, SW 846
Níquel total	Espectrometria ótica de emissão com plasma de argônio – ICP/OES, após digestão ácida (Métodos USEPA 3051A e 6010C)	USEPA, SW 846
Pesticidas Organoclorados	Cromatografia gasosa com detector de captura de elétrons - CG/ECD (Método USEPA 8081B)	USEPA, SW 846
Sólido fixo	Gravimetria (Método APHA 2540 G)	APHA-AWWA-WEF, 22ª Ed.
Sólido total	Gravimetria (Método APHA 2540 G)	APHA-AWWA-WEF, 22ª Ed.
Sólido volátil	Gravimetria (Método APHA 2540 G)	APHA-AWWA-WEF, 22ª Ed.
Teste de Ames	Extração por ultrassonicação com diclorometano e metanol. Teste de Ames com as linhagens TA98 e TA100 de Salmonella Typhimurium na presença e ausência de S9, Dose máxima 500 mg equivalentes de sedimento por placa (Norma Técnica CETESB L5.620).	CETESB, 1993a
Teste de toxicidade aguda com <i>Vibrio fischeri</i>	Medida da redução da intensidade de luz emitida pela bactéria <i>Vibrio fischeri</i> , em condições padronizadas, antes e após a exposição da mesma a diferentes concentrações da água intersticial extraída da amostra (SQ PR/LB-018).	CETESB, 2014
Umidade	Gravimetria (Método APHA 2540 G)	APHA-AWWA-WEF, 22ª Ed.
Zinco	Espectrometria ótica de emissão com plasma de argônio – ICP/OES, após digestão ácida (Métodos USEPA 3051A e 6010C)	USEPA, SW 846

## 4 Metodologia de Amostragem

### 4.1 Água

A amostragem da água foi realizada seguindo o Guia Nacional de Coleta e Preservação de Amostras de Águas da CETESB (2011).

### 4.2 Sedimento

Por ser uma matriz estável, a frequência de amostragem de sedimento é anual, ou em intervalos maiores. Em cada ponto a amostragem é realizada até se obter um diagnóstico, geralmente por dois ou três anos e retorna-se ao local após um intervalo maior para verificação de alterações nas suas condições. Os pontos que apresentam problemas recorrentes, ou requerem acompanhamento intensivo e de longo prazo, são amostrados com uma frequência maior.

A amostragem é realizada no período de estiagem (abril a setembro), evitando períodos de maiores precipitações pluviométricas e de estratificação térmica.

Em cada ponto são coletadas três réplicas (R1, R2 e R3), com um deslocamento de aproximadamente 250m entre cada uma delas, ao longo do eixo longitudinal de maior profundidade, em reservatórios e em 3 margens deposicionais em rios. Dependendo da variável a ser analisada as amostras de sedimentos podem ter natureza simples, em 3 réplicas separadas ou em 3 réplicas compostas:

- Simples (só em R1, sem deslocamento, com as pegadas necessárias para o preenchimento dos frascos): microbiológicos, pH e Potencial Redox em sedimento, uma vez que se espera pouca variação no ponto de coleta e a manipulação das réplicas pode interferir nos resultados dessas variáveis.
- Réplicas (R1, R2 e R3, mantidas separadas): granulometria, sólidos – total, fixo e volátil, umidade e, quando prevista, a avaliação da comunidade bentônica. Essas variáveis possuem heterogeneidade espacial, descrita pelo cálculo do desvio padrão..
- Composta (R1, R2 e R3, misturando-se homogeneamente volumes iguais de coletas em cada um destes locais para posterior preenchimento dos frascos): contaminantes, nutrientes, toxicologia, ecotoxicologia, granulometria, sólidos e umidade. Essa estratégia de coleta normalmente está associada a limitações de análise nos laboratórios e seus resultados podem ser interpretados como uma média encontrada naquele local.

#### 4.2.1 Variáveis Químicas e Ecotoxicidade

As amostras de sedimento para as determinações analíticas e de ecotoxicidade foram coletadas na margem deposicional de rios e na zona profunda de reservatórios com pegador do tipo van Veen. Foram tomadas amostras em triplicatas, compostas a partir de volumes iguais de cada réplica, em campo. Nos reservatórios foram considerados apenas os 6 cm superiores da coluna de sedimento.

As determinações das variáveis ambientais na água intersticial foram obtidas por duas metodologias: no caso das medidas de oxigênio dissolvido, essas foram obtidas pela inserção de eletrodo de OD diretamente na camada superficial dos sedimentos no instante da coleta; as demais determinações foram realizadas na porção aquosa dos sedimentos coletados, por congelamento seguido por filtração e procedimentos específicos para metais e nutrientes.

#### 4.2.2 Comunidade bentônica

Amostras de sedimento para análise das comunidades bentônicas foram coletadas em triplicata, com pegadores do tipo van Veen ou Ponar na margem deposicional de rios e na região sublitoral de reservatórios e Ekman-Birge, padrão na profunda de reservatórios.

A fixação e o preparo das amostras seguiram a Norma Técnica CETESB L5.309 (CETESB, 2003).

## Bibliografia

- ABNT. **NBR 10664**: águas - determinação de resíduos (sólidos) - método gravimétrico. Rio de Janeiro, 1989.
- ABRAXIS 52255B - Saxitoxin (PSP) ELISA, Microtiter Plate. Enzyme-Linked Immunosorbent Assay for the Determination of Saxitoxin (PSP) in Water and Contaminated Samples. Abraxis LLC. Disponível em: <<https://www.abraxiskits.com/wp-content/uploads/2017/07/Saxitoxin-in-Freshwater-Sample-Preparation.pdf>>, Acesso em 8 abr 2019.
- ANDRONIKOVA, I. N. Zooplankton characteristics in monitoring of Lake Ladoga. **Hydrobiologia**, v. 322, p. 173-179, 1996.
- APHA; AWWA; WEF. **Standard methods for the examination of water and wastewater** 22ª Edição. Washington, DC, January 2012. Disponível em :<<http://www.standardmethods.org>>. Acesso em: 27 mar. 2014.
- BALDURSSON S, KARANIS P. Waterborne transmission of protozoan parasites: review of worldwide outbreaks - an update 2004-2010. **Water Res.** **45**(20):6603-14. 2011.
- BERKELEY CENTER FOR GREEN CHEMISTRY, Semi-Volatile Organic Compounds, Disponível em: <https://bcgc.berkeley.edu/sites/default/files/Semivolatile%2BOrganic%2BCompounds.pdf>>, Acesso em 21 mar 2016.
- BONANI, F. **Avaliação de deformidades morfológicas em larvas de *Chironomus* (Díptera, Chironomidae) na bacia do rio Piracicaba e sua aplicação no biomonitoramento**. 2010. 80p. Dissertação (Mestrado), Centro de Ciências Biológicas e da Saúde, UFSCar, São Carlos, 2010.
- BOTARO, D.; TORRES, J.P.M., Difenil Éteres Polibromados (PBDEs) – Novos Poluentes, Antigos Desafios, *Oecol. Bras.*, 11 (2): 167-178, 2007
- BRAILE, P. M.; Cavalcanti, J. E. **Manual de Tratamento de Águas Residuárias Industriais**. São Paulo: CETESB, 1993.
- BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. CONAMA. Resolução nº 357, de 17 de março de 2005. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. **Diário Oficial da União**: República Federativa do Brasil, Poder Executivo, Brasília, DF, n. 53, 18 mar. 2005. Seção 1, p. 58-63. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=459>>. Acesso em: 16 jun. 2010.
- BRASIL. Ministério da Saúde. Portaria de Consolidação nº 5, de 28 de Setembro de 2017. Consolidação das normas sobre as ações e os serviços de saúde do Sistema Único de Saúde. Publicação DOU no. 190, de 03 de outubro de 2017. Disponível em: <[http://bvsms.saude.gov.br/bvs/saudelegis/gm/2017/prc0005\\_03\\_10\\_2017.html](http://bvsms.saude.gov.br/bvs/saudelegis/gm/2017/prc0005_03_10_2017.html)>
- CASARINI, D. C. P et al. **Relatório de estabelecimento de valores orientadores para solos e águas subterrâneas**. São Paulo: CETESB, 2001. 73 p. (Relatório Técnico).
- SATO, M. I. Z. et al. **Monitoramento de *Escherichia coli* e coliformes termotolerantes em pontos da rede de avaliação da qualidade de águas interiores do Estado de São Paulo**. São Paulo: CETESB, 2008. 22 p. (Relatório Técnico).
- CETESB. **L5.306**: determinação de pigmentos fotossintetizantes, Clorofila - A, B e C e Feofitina-A. São Paulo, 1990. 22 p. Disponível em: <<http://www.cetesb.sp.gov.br/servicos/normas---cetesb/43-normas-tecnicas---cetesb>>. Acesso em: 28 mar. 2014.
- \_\_\_\_\_ **L5.241**: teste de Kado: ensaio de microssuspensão com *Salmonella Typhimurium* - método de ensaio. São Paulo, 1991. 43p.

\_\_\_\_\_. **Eutrofização e contaminação por metais no reservatório do Guarapiranga – dados preliminares.** CETESB, 1992. 131p (Relatório Técnico).

\_\_\_\_\_. **L5.620:** mutação gênica reversa em *Salmonella Typhimurium* - teste de Ames: método de ensaio. São Paulo, 1993a. 40p. Disponível em: <<http://www.cetesb.sp.gov.br/servicos/normas---cetesb/43-normas-tecnicas---cetesb>>. Acesso em: 28 mar. 2014.

\_\_\_\_\_. **L5.213:** determinação do número mais provável de clostrídios sulfito redutores (*Clostridium perfringens*): Método de ensaio. São Paulo. 1993b. 28p. Disponível em: <http://www.cetesb.sp.gov.br/servicos/normas---cetesb/43-normas-tecnicas---cetesb>>. Acesso em: 15 abr. 2014.

\_\_\_\_\_. **L6.160:** sedimentos: determinação da distribuição granulométrica - método de ensaio. São Paulo, 1995. 15p. Disponível em: <<http://www.cetesb.sp.gov.br/servicos/normas---cetesb/43-normas-tecnicas---cetesb>>. Acesso em: 28 mar. 2014.

\_\_\_\_\_. **Avaliação do complexo Billings:** comunidades aquáticas, água e sedimento (out./92 a out./93). São Paulo: CETESB, 1996. 53p. (Relatório Técnico).

\_\_\_\_\_. **L5.309:** determinação de bentos de água doce - macroinvertebrados: métodos qualitativo e quantitativo. São Paulo, 2003. 16p. Disponível em: <<http://www.cetesb.sp.gov.br/Agua/rios/relatorios.asp>>. Acesso em: 28 mar. 2014.

\_\_\_\_\_. **Relatório de qualidade das águas interiores no estado de São Paulo 2003.** São Paulo, 2004. (Série Relatórios). Disponível em: <<http://www.cetesb.sp.gov.br/Agua/rios/relatorios.asp>>. Acesso em: 27 mar. 2014.

\_\_\_\_\_. **Guia nacional de coleta e preservação de amostras:** água, sedimento, comunidades aquáticas e efluentes líquidos. Carlos Jesus Brandão et al. (Org.). SÃO PAULO: CETESB, Brasília: ANA. 326p. 2011.

\_\_\_\_\_. **L5.221:** coliformes termotolerantes - determinação pela técnica de membrana filtrante: método de ensaio. 2.ed. São Paulo, 2012a, 18p. Disponível em: <<http://www.cetesb.sp.gov.br/servicos/normas---cetesb/43-normas-tecnicas---cetesb>>. Acesso em: 28 mar. 2014.

\_\_\_\_\_. **L5.303:** fitoplâncton de água doce: métodos qualitativo e quantitativo. 4. ed. São Paulo, 2012b. 24 p. Disponível em: <<http://www.cetesb.sp.gov.br/servicos/normas---cetesb/43-normas-tecnicas---cetesb>>. Acesso em: 28 mar. 2014.

\_\_\_\_\_. **L5.304:** zooplâncton de água doce - métodos qualitativo e quantitativo. 2. ed. São Paulo, 2012c. 13p. Disponível em: <<http://www.cetesb.sp.gov.br/servicos/normas---cetesb/43-normas-tecnicas---cetesb>>. Acesso em: 28 mar. 2014.

\_\_\_\_\_. **L5.212:** Enterococos - determinação pela técnica de membrana filtrante: método de ensaio. 2.ed. São Paulo, 2012d, 19p. Disponível em: <<http://www.cetesb.sp.gov.br/servicos/normas---cetesb/43-normas-tecnicas---cetesb>>. Acesso em: 28 mar. 2014

\_\_\_\_\_. **SQ PR/LB 018:** teste de toxicidade aguda com *Vibrio fischeri* – Microtox. São Paulo: CETESB, versão 14. 2014. 13p.

\_\_\_\_\_. **SQ PR/LB 088:** ensaio ecotoxicológico com *Ceriodaphnia dubia* – águas superficiais. São Paulo: CETESB, versão 18, 2018a. 8 p.

\_\_\_\_\_. **SQ PR/LB 085:** ensaio ecotoxicológico com *Hyalella azteca* - sedimento. São Paulo: CETESB, versão 18. 2017b. 7p.

\_\_\_\_\_. **SQ PR/LB 153:** ensaio ecotoxicológico com *Chironomus sancti-caroli* – sedimento. São Paulo, versão 12, 2017c. 9p.

CHORUS, I.; BARTRAM, J. (Ed.). **Toxic cyanobacteria in water: a guide to their public health consequences, monitoring and management**. London: E&FN Spon, 1999. 416 p

COELHO-BOTELHO, M. J. C. et al. **Desenvolvimento de índices biológicos para o biomonitoramento em reservatórios do estado de São Paulo**. São Paulo: CETESB, 2006. 146 p. Anexos.

COSTA, P.R., PEREIRA, P., GUILHERME, S., BARATA, M., NICOLAU, L., SANTOS, M.A., PACHECO, M., POUSÃO-FERREIRA, P. Biotransformation modulation and genotoxicity in white seabream upon exposure to paralytic shellfish toxins produced by *Gymnodinium catenatum*. **Aquatic Toxicology**. v. 106-107, p. 42-47, 2012.

DIAS, M I & PRUDÊNCIO, M I.. On the importance of using scandium to normalize geochemical data preceding multivariate analyses applied to archaeometric pottery studies. **Microchemical Journal** v.88; p.136-141.2008

EFSTRATIOU, A.; ONGERTH, J. E.; KARANIS, P. Waterborne transmission of protozoan parasites : Review of worldwide outbreaks - An update 2011 e 2016. **Water Research**, v. 114, p. 14–22, 2017.

Envirologix. **QuantiPlate™ kit for microcystins**. Catalog Number EP 022. Rev. **22/04/16. 2016**. **Envirologix. Disponível em** : <<http://www.envirologix.com/library/ep022insert.pdf>>. Acesso em: 8 abr. 2019.

ENVIRONMENT CANADA. **Volatile Organic Compounds.**, Disponível em: [www.ec.gc.ca/cov-voc/](http://www.ec.gc.ca/cov-voc/) EC [Environment Canada] – Canadian Environment Protection Act, 1999 – Federal Environment Quality Guidelines – Polybrominated Diphenyl Ethers (PBDEs). EC., 2013. Disponível em [www.ec.gc.ca/ese-ees/default.asp?lang=En&n=05DF7A37-1](http://www.ec.gc.ca/ese-ees/default.asp?lang=En&n=05DF7A37-1), acesso em 09.04.2018.

FENECH, M. The *in vitro* micronucleus technique. **Mutat. Res.**, v.455, p. 81-95, 2000.

Feng P, Weagant, SD, Grant MA, Burkhardt W. 2002. Enumeration of E. coli and coliform bacteria. In: Bacteriological Analytical Manual, Chapter 4. U. S. Food and Drug Administration, September 2002. Disponível em: <http://www.fda.gov/Food/FoodScienceResearch/LaboratoryMethods/ucm064948.htm>.

FERREIRA, A. P. Caffeine as na environmental indicator for assessing urban aquatic ecosystems. **Cadernos de Saúde Pública**, 21(6): 1884-1892, 2005.

FERNICOLA, N. A. G. G.; OLIVEIRA, S.S. (Coord.). **Poluentes Orgânicos Persistentes: POPs**. Salvador: CREA, 2002.

FITZGERALD, D. J.; CUNLIFFE, D. A.; BURCH, M. D. Development of Health Alerts for Cyanobacteria and Related Toxins in Drinking Water in South Australia. **Environmental toxicology**, p. 203-209, 1999.

HACHICH, E.M.; GALVANI, A.T.; PADULA, J.A.; MENEGON, J.R.N.; SATO, M.I.Z. **Importância do Controle dos Parasitas Patogênicos *Giardia* e *Cryptosporidium* em Águas Captadas para Consumo Humano**. XXVII Congresso Interamericano de Engenharia Sanitária e Ambiental. ABES - Associação Brasileira de Engenharia Sanitária e Ambiental. 2000 6p. Disponível em: <http://www.bvsde.paho.org/bvsaidis/tratagua/ii-042.pdf>

HARDY, J. **Washington State Provisional Recreational Guidance for Cylindrospermopsin and Saxitoxin**: final report. Olympia. Washington State Department of Health. 2011. Disponível em: <<http://www.doh.wa.gov/Portals/1/Documents/4400/332-118-cylicylindroSax%20Report.pdf> >. Acesso em: out. 2016.

IKONOMOU, M.G.; RAYNE, S.; FISCHER, M., FERNANDEZ, M.P; and Cretney W., Occurrence and congener profiles of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in environmental samples from coastal British Columbia, Canada - *Chemosphere* 46 (2002) 649–663.



ISO. **14911:1998** - water quality - determination of dissolved Li<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Mn<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Sr<sup>2+</sup> and Ba<sup>2+</sup> using ion chromatography - method for water and waste water. 1. ed. Switzerland: ISO, oct. 1998. 18p.

JANSEN, S. *Brominated Flame Retardants: Rising Levels of Concern* – Clean Production Action - Health Care Without Harm (June 2005), disponível em <http://www.cleanproduction.org/library/HCWVBF%20Report.pdf>, acesso em 27/05/11.

KAMOGAE, M.; HIROOKA, E.Y. Microcistinas: risco de contaminação em águas eutróficas. **Acta Scientiarum**, v.22, n.5, p. 1189-1200, 2000.

KAO, P. N.; JAMES-KRACKE, M. R.; KAO, C. Y. The active guanidinium group of saxitoxin and neosaxitoxin identified by the effects of pH on their activities on squid axon. *Pflügers Archiv. European Journal of Physiology*, v. 398 p.199- 203, 1983.

KARSTENSEN, K.H.; SINTEF. Introdução. In\_\_\_\_\_. **Formação e Emissão de POPs pela Indústria de Cimento**. Tradução por BUSATO, L.C. e MURILLO, T.M. São Paulo: RiMa; [Minas Gerais]: FOC/UFMG, 2010. Cap.1. p.1-6. Tradução de WBCSD. Formation and Release of POPs in the Cement Industry. 2nd. Ed., 2016. Disponível em: <[http://www.wbcscement.org/pdf/Formacao\\_e\\_Emissao\\_de\\_POPs\\_pela\\_Industria\\_de\\_Cimento.pdf](http://www.wbcscement.org/pdf/Formacao_e_Emissao_de_POPs_pela_Industria_de_Cimento.pdf)>. Acesso em: fev. 2015

KOLKMAN, A. et al - Sample preparation for combined chemical analysis and *in vitro* bioassay application in water quality assessment. **Environm. Toxicol. Pharmacol.**, v. 36, p: 1291-1303, 2013

KUHLMANN, M. L.; HAYASHIDA, C. Y.; ARAÚJO, R. P. A. Using *Chironomus* (Chironomidae: Diptera) mentum deformities in environmental assessment. **Acta Limnol. Bras.**, v. 12, n. 2, p. 55-61, 2000.

LAW, R.J.; ALLCHIN, C.R.; BENNETT, M.E.; MORRIS, S.; ROGAN, E.; Polybrominated diphenyl ethers in two species of marine top predators from England and Wales – *Chemosphere*, 46 (2002) 673–681.

MANCHESTER-NEESVIG, J.B.; VATERS, K.; SONZOGNI, W.C. Comparison of Polybrominated Diphenyl Ethers (PBDEs) and Polychlorinated Biphenyls (PCBs) in Lake Michigan Salmonids. *Environ. Sci. Technol.* 2001, 35, 1072-1077.

MMA. Ministério do Meio Ambiente. Inventário Nacional de fontes e estimativa de emissões de dioxinas e furanos - Brasil POPs: Plano Nacional de Implementação Convenção – Convenção de Estocolmo. Brasília:MMA, 2013.188p.

North, K.D., *Tracking Polybrominated Diphenyl Ether Releases in a Wastewater Treatment Plant Effluent, Palo Alto, California* - Environ. Sci. Technol. 2004, Vol. 38, Nº 17, 4484-4488.

OBEREMM, A., BECKER, J., CODD, G.A., STEINBERG, C. Effects of cyanobacterial toxins and aqueous crude extracts of cyanobacteria on the development of fish and amphibians. **Environmental Toxicology**. v.14, p.107–115. 1999

OGA, S.; CAMARGO, M. A.; BASTITUZZO, J. A. O. (Ed). **Fundamentos de toxicologia**. 3. ed. São Paulo: Atheneu Editora, 2008.

P-BDS-085 – Analyzing samples with U2-OS CALUX bioassays using sigmoidal dose response curves (with 0.1% or 1% DMSO) – BDS – BioDetection Systems, versão D, 2013.

PENTEADO, J. C. P.; VAZ, J. M. O legado das bifenilas policloradas (PCBs). **Química Nova**, v.24, n.3, p.390-398, 2001.



PIVELI, R. P. **Qualidade e poluição das águas: aspectos físico-químicos**. São Paulo: CETESB, 2000 (Curso Via INTRANET - CETESB).

ROUBICEK, D.A.; BERTONI, F. M.; SOARES, C. M.; RECH, C. M.; SUZUKI, C. F. The use of micronucleus and Salmonella tests in water monitoring - Different endpoints and different sensitivities. In: 49th Annual Meeting Environmental Mutagenesis and Genomics Society, 2018, San Antonio, TX. **Environmental and Molecular Mutagenesis**, v. 59-51, p. 101-101, 2018.

ROUBICEK, D.A.; RECH, C.M.; UMBUZEIRO, G.A. Mutagenicity as a parameter in surface water monitoring programs – opportunity for water quality improvement. **Environmental and Molecular Mutagenesis**, v.61, n.1, p.200-211, 2020.

ROYAL SOCIETY OF CHEMISTRY. 2018. **The Periodic Table**. Disponível em <http://www.rsc.org/periodic-table/element/21/scandium>. Acesso em mar.18

SAMPAIO, E. V. et al. Composition and abundance of zooplankton in the limnetic zone of seven reservoirs of the Paranapanema River, Brazil. **Braz. J. Biol.**, v. 62, p. 525-545, 2002.

SANSEVERINO, J.; GUPTA, R.K.; LAYTON, A.C.; PATTERSON, S.S.; RIPP, S.A.; SAIDAK, L.; SIMPSON, M.L.; SCHULTZ, T.W.; SAYLER, G.S. Use of *Saccharomyces cerevisiae* BLYES expressing bacterial bioluminescence for rapid, sensitive detection of estrogenic compounds. **Appl. and Environ. Microbiology**, 71, p. 4455-4460, 2005.

SÃO PAULO (Estado). **Decreto Estadual nº 8.468, de 8 de setembro de 1976**. Aprova o Regulamento da Lei nº 997, de 31 de maio de 1976, que dispõe sobre a Prevenção e o Controle da Poluição do Meio Ambiente. Disponível em: <[http://www.cetesb.sp.gov.br/licenciamento/legislacao/estadual/decretos/1976\\_Dec\\_Est\\_8468.pdf](http://www.cetesb.sp.gov.br/licenciamento/legislacao/estadual/decretos/1976_Dec_Est_8468.pdf)>. Acesso em: abr. 2007.

SHOTIK W, WEISS D, KRAMERS J D, FREI R, CHERBURKIN A K, GLOOR M, REESE S.. Geochemistry of the peat bog at Etang de la Gruère, Jura Mountais, Switzerland, and its record of atmospheric Pb and lithogenic trace metals (Sc, Ti, Y, Zr, and REE) since 12,370 <sup>14</sup>C yr BP. **Geochimica and Cosmochimica acta**. v.65(14) p.2337-2360. 2001.

SILVA, W. M.; MATSUMURA-TUNDISI, T. Distribution and abundance of Cyclopoida populations in a cascade of reservoirs of the Tietê River, Brazil. **Verh. Internat. Verein. Limnol.**, v. 28, p. 667-670, 2002.

SODRÉ, F.F., LOCATELLI, M.A.F., JARDIM, W.F. Occurrence of emerging contaminants in Brazilian drinking waters: a sewage-to-tap issue. **Water Air and Soil Pollution**, n. 206, p. 57-67, 2010.

SU, Z.; SHEETS, M.; ISHIDA, H.; LI, F.; BARRY, W.H. Saxitoxin Blocks L-Type Ica. **The Journal Of Pharmacology And Experimental Therapeutics**, v. 308, n.1, 2004.

UMBUZEIRO, G.A.; ROUBICEK, D.A.; SANCHEZ, P.S.; SATO, M.I.Z. The Salmonella mutagenicity assay in a surface water quality monitoring program based on a 20-year survey. **Mutation Research**, v.491, n. 1-2, p. 119-126, 2001.

UNEP [United Nations Environmental Programme] – *The nine new POPs: An introduction to the nine chemicals added to the Stockholm Convention by the Conference of the Parties at its fourth meeting*. 1ªed. Geneva: UNEP, 2009, 15p.

UNEP [United Nations Environmental Programme] – *The 16 new POPs: An introduction to the chemicals added to the Stockholm Convention as Persistent Organic Pollutants by the Conference of the Parties*. Geneva: UNEP, 2017. Disponível em <http://www.pops.int/TheConvention/ThePOPs/TheNewPOPs/tabid/2511/Default.aspx>. Acesso em 09.04.2018.

U.S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY Physical chemical and microbiological – Methods of solid waste testing. Cincinnati: USEPA, 1973. EPA-6700-73-01.

US EPA, **Method 1623.1: *Cryptosporidium* and *Giardia* in water by filtration/IMS/FA**. 2012. Environment Protection Agency, USA. Disponível em: <<http://nepis.epa.gov/EPA/html/DLwait.htm?url=/Exe/ZyPDF.cgi/P100J7G4.PDF?Dockey=P100J7G4.PDF>> Acesso em: 20 abril 2016.

US EPA, SW 846 - **Test Methods for Evaluating Solid Waste, Physical/Chemical Methods** – Environment Protection Agency, USA. Disponível em: <http://www.epa.gov/waste/hazard/testmethods/sw846/online/index.htm>. Acesso em: 27 mar.2014.

US EPA. **Health Effects Support Document for the Cyanobacterial Toxin Microcystins**. - Environment Protection Agency, USA - EPA- 820R15102. 2015.

VAN DEN BERG M, BIRNBAUM LS, DENISON M, DE VITO M, FARLAND W, FEELEY M, et al. The 2005 World Health Organization re-evaluation of human and mammalian toxic equivalency factors for dioxins and dioxin-like compounds. *Toxicol. Sci.* . 2006;93:223–41. WEST, Inc.; GULLEY, D. **Toxstat 3.5**. Wyoming, USA: University of Wyoming. 1996. 38 p.

WEDEPOHL, K. H. (ed). **Handbook of geochemistry**. V.II (3ªed). Springer-Verlag. Berlin/New York. 1970.

WHO. **Boron in drinking water. Background document for development of WHO Guidelines for Drinking-water Quality**. 2003. Disponível em : [http://www.who.int/water\\_sanitation\\_health/dwq/boron.pdf](http://www.who.int/water_sanitation_health/dwq/boron.pdf). Acesso em: 31 mar.2014.

\_\_\_\_\_. **Chemical hazards in drinking-water**. 2014. Disponível em: [http://www.who.int/water\\_sanitation\\_health/dwq/chemicals/en/](http://www.who.int/water_sanitation_health/dwq/chemicals/en/). Acesso em: 31 mar.2014.

Wiese m.; D'Agostino P. M.; Mihali T. K.; Moffitt, M. C. & Neilan, B. A. Neurotoxic Alkaloids: Saxitoxin and its analogs. **Marine Drugs**. p. 2185-2211. 2010. Disponível em: <<https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC2920551/pdf/marinedrugs-08-02185.pdf> >. Acesso em: out. 2016.