

QUALIDADE DAS ÁGUAS INTERIORES NO ESTADO DE SÃO PAULO

SÉRIE RELATÓRIOS

APÊNDICE A

**SIGNIFICADO AMBIENTAL E SANITÁRIO DAS
VARIÁVEIS DE QUALIDADE DAS ÁGUAS E DOS
SEDIMENTOS E METODOLOGIAS ANALÍTICAS E
DE AMOSTRAGEM**

2009



SUMÁRIO

Página

1	Significado ambiental e sanitário das variáveis de qualidade das águas
1.1	Variáveis físicas
1.1.1	Cor
1.1.2	Série de sólidos
1.1.3	Temperatura
1.1.4	Transparência
1.1.5	Turbidez
1.2	Variáveis químicas
1.2.1	Alumínio
1.2.2	Bário
1.2.3	Cádmio
1.2.4	Carbono orgânico dissolvido e absorvância no ultravioleta
1.2.5	Carbono Orgânico Total (COT)
1.2.6	Chumbo
1.2.7	Cloreto
1.2.8	Cobre
1.2.9	Condutividade
1.2.10	Cromo
1.2.11	DDT
1.2.12	Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO)
1.2.13	Demanda Química de Oxigênio (DQO)
1.2.14	Fenóis
1.2.15	Ferro
1.2.16	Fluoreto
1.2.17	Fósforo total
1.2.18	Hidrocarbonetos Aromáticos Policíclicos (HAP)
1.2.19	Manganês
1.2.20	Mercúrio
1.2.21	Níquel
1.2.22	Óleos e graxas
1.2.23	Ortofosfato solúvel
1.2.24	Oxigênio Dissolvido (OD)
1.2.25	Praguicidas organoclorados
1.2.26	Potencial Hidrogeniônico (pH)
1.2.27	Potássio
1.2.28	Potencial de formação de triahalometanos
1.2.29	Potencial Redox (E_H)
1.2.30	Série de nitrogênio (amônia, nitrato, nitrito e nitrogênio orgânico)
1.2.31	Sódio
1.2.32	Sulfato
1.2.33	Surfactantes
1.2.34	Zinco
1.3	Variáveis microbiológicas
1.3.1	Coliformes termotolerantes
1.3.2	Enterococos
1.4	Variáveis hidrobiológicas
1.4.1	Clorofila <i>a</i>
1.4.2	Comunidades
1.4.2.1	Comunidade fitoplanctônica
1.4.2.2	Comunidade zooplanctônica

1.4.2.3	Comunidade bentônica
1.5	Variáveis toxicológicas e ecotoxicológicas
1.5.1	Ensaio ecotoxicológicos
2	Significado ambiental das variáveis de qualidade dos sedimentos
2.1	Variáveis físicas
2.2	Variáveis químicas
2.3	Variáveis microbiológicas
2.4	Variáveis hidrobiológicas
2.4.1	Bentos
2.4.2	Deformidade em mento de <i>Chironomus</i>
2.5	Variáveis ecotoxicológicas
2.5.1	Ensaio com <i>Hyalella azteca</i>
2.5.2	Ensaio com Ouriço
2.5.3	Ensaio de toxicidade aguda com <i>Vibrio fischeri</i> (Sistema Microtox®)
2.5.4	Ensaio de Mutação reversa (<i>Teste de Ames</i>)
3	Metodologia analítica
4	Metodologia de amostragem
4.1	Água
4.2	Sedimento
4.2.1	Variáveis Químicas e Ecotoxicológicas
4.2.2	Comunidade bentônica
Referências	

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 húmico e fúlvico, 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 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 leitos 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.

1.1.3 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 canavieiras, 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.

1.1.4 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.

1.1.5 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 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 conseqüente 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. A Portaria 518/04 estabelece um valor máximo permitido de alumínio de 0,2 mg/L como padrão de aceitação para água de consumo humano.

1.2.2 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 (Portaria 518/04).

1.2.3 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 pela Portaria 518/04 é de 0,005 mg/L.

1.2.4 Carbono Orgânico Dissolvido (COD) e Carbono Orgânico Total (COT)

O carbono orgânico total é a concentração de carbono orgânico oxidado a CO₂, em um forno a alta temperatura, e quantificado por meio de analisador infravermelho. 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.

1.2.5 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 gastrintestinal, 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 pela Portaria 518/04 é de 0,01 mg/L.

1.2.6 Cloreto

O cloreto é o ânion 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, 2009). 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. A Portaria 518/04 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.

1.2.7 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 a Portaria 518/04, é de 2 mg/L.

1.2.8 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.

1.2.9 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 $\mu\text{g}/\text{L}$ de cromo. A concentração do metal na água subterrânea geralmente é baixa ($< 1 \mu\text{g}/\text{L}$). 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. A Portaria 518/04 estabelece um valor máximo permitido de 0,05 mg/L de cromo na água potável.

1.2.10 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 permanece indo depositar-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. A Portaria 518/04 do Ministério da Saúde estabelece um valor máximo permitido de DDT (isômeros) de 2 µg/L na água potável..

1.2.11 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°C é freqüentemente usado e referido como 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.

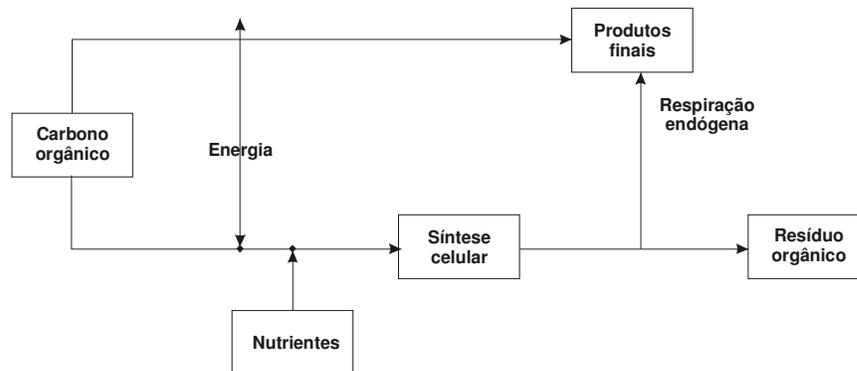


Figura 1 - Metabolismo de microrganismos heterotróficos

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, 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 $DBO_{5,20}$ (mg/L)		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 ³ 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 ³ cerveja
Refrigerante	940-1.335	1.188		4,8 kg/m ³ refrigerante
suco cítrico concentrado	2.100-3.000			2,0 kg/1000 kg laranja
açúcar e álcool		25.000		

Fonte: Braille; Cavalcanti (1993).

1.2.12 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 $DBO_{5,20}$.

1.2.13 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.

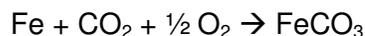
Os fenóis são tóxicos ao homem, aos organismos aquáticos e aos microrganismos que tomam parte dos sistemas de tratamento de esgotos sanitários e de efluentes industriais. Em sistemas de lodos ativados, concentrações de fenóis na faixa de 50 a 200 mg/L trazem inibição da atividade microbiana, sendo que 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 aclimatação, 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 34 da Resolução n.º 357/05 do CONAMA).

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.

1.2.14 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 na Portaria 518/04 do Ministério da Saúde. 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 8468).

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.

1.2.15 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 (CaF_2), fluoroapatita ($\text{F}_{10}(\text{PO}_4)_6$) e criolita (Na_3AlF_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. A Portaria 518/04 estabelece um valor máximo permitido para fluoreto de 1,5 mg/L na água potável.

1.2.16 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 tratamentos 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.

1.2.17 Hidrocarbonetos Aromáticos Policíclicos (HAP)

Os hidrocarbonetos aromáticos policíclicos 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: acenafteno, 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 HAP 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 HAP 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 associar-se 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 HAP 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 HAP são alimentos, ar atmosférico e ambientes internos. A Portaria 518/04 não estabelece um valor máximo de HAP na água potável, mas adota o padrão de 0,7 µg/L para benzo[a]pireno, valor esse também recomendado pela OMS.

1.2.19 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 para consumo humano do manganês é 0,1 mg/L (Portaria 518).

1.2.20 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 pela Portaria 518/04 do Ministério da Saúde é de 0,001 mg/L.

1.2.21 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. A Portaria 518/04 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.

1.2.22 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.

1.2.23 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.

1.2.24 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 α 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, α 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.

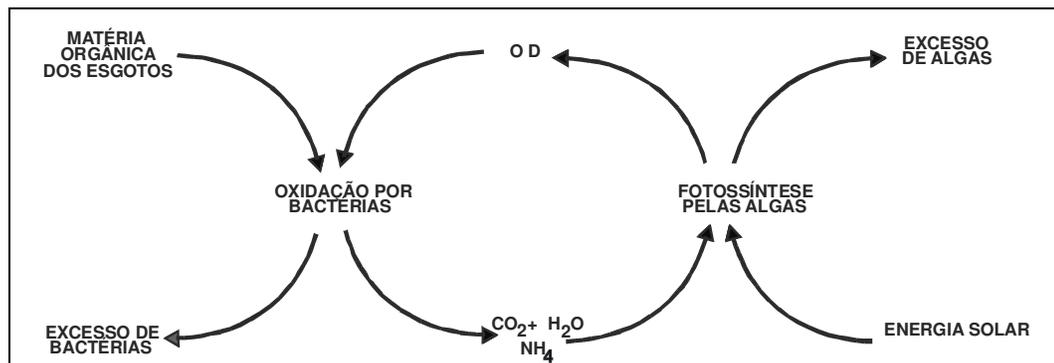


Figura 2 - Simbiose entre bactérias e algas em lagoas de estabilização.

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 autodepuração 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.

1.2.25 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, BHC, 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.

1.2.26 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 8468/76) e entre 6 e 10 para o lançamento na rede pública seguida de estação de tratamento de esgotos (artigo 19-A).

1.2. 27 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.

1.2.28 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.

1.2.29 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 (E_H).

1.2.29 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.

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 pela Portaria 518/04 do Ministério da Saúde.

1.2.30 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.

1.2.31 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.

1.2.32 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 esta 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.

1.2.33 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 (Portaria 518/04 do Ministério da Saúde) 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 microrganismos 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 microrganismos patogênicos.

Os coliformes termotolerantes não são, dessa forma, indicadores de contaminação fecal tão bons 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 Enterococos

Os enterococos são um subgrupo dos Estreptococos representados por *S. faecalis*, *S. faecium*, *S. gallinarum* e *S. avium*. Os enterococos são diferenciados dos demais streptococos por sua capacidade de crescerem em cloreto de sódio a 6,5%, em pH 9,6 e em temperatura entre 10°C e 45°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.

1.4 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 Comunidades

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.

1.4.2.1 Comunidade fitoplanctônica

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 e 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).

A presença de algumas espécies em altas densidades pode comprometer a qualidade das águas, causando restrições ao seu tratamento e distribuição. Atenção especial é dada às Cianobactérias (Cianofíceas), que possui espécies potencialmente tóxicas. A ocorrência desses organismos tem sido relacionada a eventos de mortandade de animais e com danos à saúde humana (CHORUS; BARTRAM, 1999).

1.4.2.2 Comunidade zooplanctônica

A comunidade zooplanctônica é formada por animais microscópicos que vivem em suspensão, sendo protozoários, rotíferos, cladóceros e copépodes os grupos dominantes no ambiente de água doce. São importantes na manutenção do equilíbrio do ambiente aquático, podendo atuar como reguladores da comunidade fitoplanctônica (utilizando-a como alimento) e na reciclagem de nutrientes, além de servirem 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.

Uma das alterações da comunidade zooplanctônica associada ao aumento da poluição aquática, é a simplificação da cadeia alimentar e conseqüente redução do número de espécies, sendo as mais resistentes geralmente presentes em números elevados. Sabe-se atualmente que a riqueza planctônica é uma variável que sofre interferência de diversos fatores e o aumento do estado trófico muitas vezes promove a presença de um maior número de espécies, devido à redução da competição por recursos alimentares entre elas (Matsumura-Tundisi *et al.*, 2002). Outro fator que interfere na riqueza é a influência de várzeas, matas ciliares,

macrófitas, lagos e lagoas marginais e da descarga de rios nas proximidades do ponto de coleta, que carregam fauna oriunda destes ambientes (Shiel *et al.*, 1998; Neves *et al.*, 2003) e aumentam consideravelmente a diversidade da comunidade planctônica, não estando necessariamente relacionados com grau de trofia do ambiente.

A dominância de rotíferos foi durante muito tempo associada com o aumento de estado trófico, devido ao curto ciclo de vida e rápida reprodução que favorecem este grupo em ambientes mais dinâmicos, competitivos e seletivos. Entretanto, estudos posteriores demonstraram que a dominância de rotíferos ocorre também em diversos outros ambientes aquáticos, independente do estado trófico (Rocha *et al.*, 1995). Além dos rotíferos, é também freqüente a ocorrência de elevados números e dominância de copépodes ciclopoídes em corpos d'água eutróficos (Silva & Matsumura-Tundisi, 2002; CETESB, 2004). O grupo dos copépodes calanóides tem sido mais freqüentemente associado com condições oligo-mesotróficas e, como todos os demais grupos, apresentam também um gradiente de sensibilidade em função da espécie. Dos diversos trabalhos realizados no Estado de São Paulo, os resultados sugerem que as espécies do gênero *Argyrodiaptomus* e *Notodiptomus* provavelmente assinalem condições oligo-mesotróficas e meso-eutróficas, respectivamente. Independente da espécie de calanóide considerada, a presença deste grupo tem indicado a existência de condições menos limitantes, pois mesmo *Notodiptomus iheringi* parece não tolerar por muito tempo o avanço do processo de eutrofização, não sendo registrado números significativos desta espécie nesta condição (CETESB, 2004).

Existem ainda outras propostas para os reservatórios tropicais, citadas em Coelho-Botelho (2004), que relacionam principalmente a presença e/ou dominância de diferentes espécies zooplânctônicas com graus de trofia (Sampaio *et al.*, 2002; Silva & Matsumura-Tundisi, 2002). Entretanto, a identificação da comunidade zooplânctônica ao nível específico envolve um processo de treinamento longo e, conseqüentemente, de alto custo. A proposta que vem sendo empregada pela CETESB desde 2003 (CETESB, 2004) - o Índice da Comunidade Zooplânctônica para Reservatórios (ICZ_{RES}) - exige um treinamento mais rápido, pois requer a identificação somente até ordem da Classe Copepoda (Calanoida e Cyclopoida) e agrega informações sobre 2 eventos biológicos, de diferentes níveis tróficos - fitoplâncton (clorofila *a*) e zooplâncton (razão entre o número total de calanóides e ciclopoídes) - em um diagrama de qualidade de água.

1.4.2.3 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 e de alterações físicas em seu habitat. 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.

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

O teste 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 teste 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 à 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 de emissão de luz emitida pelo *V. fischeri*, após um tempo de exposição de 15 minutos. Assim, quanto menor o 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.

b) Ensaio ecotoxicológico com *Ceriodaphnia dubia*

Com vistas ao aprimoramento das informações referentes à qualidade das águas, a CETESB realiza, desde 1992, 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, bem como no dos sedimentos. Os efeitos agudos caracterizam-se por serem mais drásticos, 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 e são detectados em prolongados períodos de exposição ou por respostas fisiológicas adversas na reprodução e crescimento dos organismos vivos.

O ensaio com *Ceriodaphnia dubia* é utilizado para avaliar a ocorrência de efeitos tóxicos, agudos e crônicos, em corpos d'água para os quais está prevista a preservação da vida aquática. O resultado do ensaio é expresso como agudo (quando ocorre letalidade de número significativo de organismos, dentro do período de 48 horas) e crônico (quando ocorre inibição na reprodução dos organismos, dentro do período de sete dias). A amostra é considerada não tóxica caso não haja detecção de quaisquer efeitos tóxicos aos organismos teste.

c) Ensaios de Genotoxicidade

Os ensaios de genotoxicidade medem a capacidade de um composto ou mistura para causar dano ao material genético. Danos genéticos não reparados geram mutações nos organismos expostos que podem causar doenças como câncer, anemia, distúrbios cardiovasculares e neurocomportamentais, além de doenças hereditárias.

A CETESB utiliza o ensaio de mutação reversa (conhecido como Teste de Ames ou ensaio *Salmonella*/microsoma) que é eficiente para detectar uma grande variedade de compostos mutagênicos. As linhagens bacterianas utilizadas no teste apresentam características que as tornam mais sensíveis para detecção de mutações, e o uso de diferentes linhagens na presença e ausência de sistema de metabolização in vitro pode fornecer informações importantes sobre a classe de compostos com atividade genotóxica que estão presentes nas amostras avaliadas.

As linhagens de *Salmonella typhimurium* utilizadas no ensaio possuem diferentes mutações nos genes relacionados à produção 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*/microsoma foi desenvolvido especificamente para detecção de mutagênese induzida quimicamente. Nos extratos orgânicos de amostras de sedimentos contaminados, compostos do tipo HAPs, 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 prómutágenos 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).

No que diz respeito aos compostos carcinogênicos, a Tabela 2 apresenta alguns compostos orgânicos cancerígenos que são detectados pelo Teste de Ames.

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.

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.

Tabela 2 – Compostos orgânicos carcinogênicos detectados pelo Teste de Ames

Composto orgânico	Classificação de acordo com IARC*
4-Aminobifenila Benzidina Benzo[a]pireno 2-Naftilamina Aflatoxinas	Grupo 1 (composto comprovadamente carcinogênico para humanos)
4-Cloro- <i>o</i> -toluidina Dibenzo[a,h]antraceno Metilmetano sulfonato <i>N</i> -nitrosodimetilamina <i>N</i> -etil- <i>N</i> -nitrosouréia <i>N</i> -metil- <i>N</i> -nitrosouréia <i>N</i> -nitrosodietilamina	Grupo 2A (composto provavelmente carcinogênico para humanos)
Benzo[a]antraceno Benzo[b]fluoranteno 3,3'-Dimetoxibenzidina 4-Cloro- <i>o</i> -fenilenediamina Disperse Blue 1 3,3'-Dimetilbenzidina 2-Nitrofluoreno 2-Nitroanísolo	Grupo 2B (composto possivelmente carcinogênico para humanos)

Nota: * International Agency for Research on Cancer

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 **resíduos**, 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.

2.3 Variáveis Microbiológicas

- *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. *Clostridium perfringens*, está presente nas fezes, embora em menores quantidades que a *E. coli*. Esses microrganismos não são, entretanto de origem exclusivamente fecal, podendo ser isolados de outras fontes ambientais. Os esporos de clostrídios podem sobreviver muito mais tempo na água que os coliformes e são resistentes à desinfecção, sua detecção indicando assim deficiências no tratamento e a possível presença de organismos mais resistentes, como por exemplo, cistos de protozoários. 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 com o anfípoda *Hyaella azteca*

O ensaio com *Hyaella azteca* é utilizado para avaliar a ocorrência de efeitos tóxicos, agudos e subletais, em sedimentos coletados em recursos hídricos para os quais está prevista a preservação da vida aquática. O resultado do ensaio é expresso como agudo (quando ocorre letalidade de número significativo de organismos, dentro do período de 10 dias) e subletal (quando ocorre inibição do crescimento de um número significativo de organismos, dentro do período de 10 dias). A amostra é considerada não tóxica caso não haja detecção de quaisquer dos efeitos tóxicos.

2.5.2 Ensaio de toxicidade crônica com *Lytechinus variegatus*

O ensaio com *L. variegatus* consiste na exposição de ovos do organismo-teste às amostras da interface sedimento/água, durante a totalidade do período de desenvolvimento embrionário, que é de 24 a 28 horas. Para detectar diferenças significativas de cada amostra em relação ao controle é utilizado o teste de bioequivalência contido no programa estatístico TOXSTAT 3.5. São verificadas as variáveis pH, salinidade e oxigênio dissolvido no início e no término dos testes e amônia total apenas no início de cada ensaio.

Os resultados de porcentagem de larvas normais são utilizados para o estabelecimento dos níveis de classificação das amostras conforme quadro abaixo.

Diagnóstico	<i>Lytechinus variegatus</i>
ÓTIMO	Não tóxico (a)
BOM	71 a 80% de larvas normais
REGULAR	51 a 70% de larvas normais
RUIM	26 a 50% de larvas normais
PÉSSIMO	Até 25% de larvas normais

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

O teste 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.

2.5.4 Ensaio de mutação reversa (teste de Ames)

Considerar o texto já apresentado no item 1.

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

Água		
Variáveis	Metodologias analíticas	Bibliografia
Absorbância no UV-Visível	Espectrofotometria (Método 5910-B)	APHA-AWWA-WEF, 2005
Alumínio dissolvido	Espectrometria ótica de emissão com plasma de argônio – ICP/OES (Método 3120-B)	APHA-AWWA-WEF, 2005
Alumínio total	Espectrometria ótica de emissão com plasma de argônio – ICP/OES (Método 3120-B)	APHA-AWWA-WEF, 2005
Bário total	Espectrometria ótica de emissão com plasma de argônio – ICP/OES (Método 3120-B)	APHA-AWWA-WEF, 2005
Cádmio total	Espectrometria de absorção atômica – forno de grafite (Método 3113)	APHA-AWWA-WEF, 2005
Carbono orgânico dissolvido	Combustão infravermelha (Método 5310-B)	APHA-AWWA-WEF, 2005
Chumbo total	Espectrometria de absorção atômica – forno de grafite (Método 3113)	APHA-AWWA-WEF, 2005
Cloreto total	Espectrofotometria automática com tiocianato de mercúrio (Método 4500-CL – item F)	APHA-AWWA-WEF, 2005
Clorofila <i>a</i>	Determinação de pigmentos fotossintetizantes – Clorofila <i>a</i> , <i>b</i> e <i>c</i> e Feofitina <i>a</i> . (Norma Técnica CETESB L5.306)	CETESB, 1990
Cobre dissolvido	Espectrometria ótica de emissão com plasma de argônio – ICP/OES (Método 3120-B)	APHA-AWWA-WEF, 2005
Cobre total	Espectrometria ótica de emissão com plasma de argônio – ICP/OES (Método 3120-B)	APHA-AWWA-WEF, 2005
Coliformes termotolerantes	Técnica de membrana filtrante (Norma Técnica CETESB L5.221)	CETESB, 1984
Comunidade Fitoplanctônica	Fitoplâncton de água doce. Método qualitativo e quantitativo (Norma Técnica CETESB L5.303)	CETESB, 2005
Comunidade Zooplanctônica	Zooplâncton de água doce. Métodos qualitativo e quantitativo (Norma técnica CETESB L5.304)	CETESB, 2000
Condutividade	Conductimetria (Método 2510)	APHA-AWWA-WEF, 2005
Cromo total	Espectrometria ótica de emissão com plasma de argônio – ICP/OES (Método 3120-B)	APHA-AWWA-WEF, 2005
DBO _{5,20}	Diluição e incubação a 20 °C e 5 dias (Método 5210-B)	APHA-AWWA-WEF, 2005
DQO	Espectrofotometria em refluxo fechado (Método 5220-D)	APHA-AWWA-WEF, 2005

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 (Norma Técnica CETESB L5.227)	CETESB, 2001
Ensaio ecotoxicológico crônico com <i>Ceriodaphnia dubia</i>	Avaliação a sobrevivência (efeito agudo) e da reprodução (efeito crônico) em 7 dias de exposição -(ABNT NBR 13373 modificado segundo CETESB SQ PR/LB-088	ABNT, 2005 CETESB, 2008
Fenóis totais	Espectrofotometria com 4 aminoantipirina (Método 5530-C)	APHA-AWWA-WEF, 2005
Ferro dissolvido	Espectrometria ótica de emissão com plasma de argônio – ICP/OES (Método 3120-B)	APHA-AWWA-WEF, 2005
Ferro total	Espectrometria ótica de emissão com plasma de argônio – ICP/OES (Método 3120-B)	APHA-AWWA-WEF, 2005
Fluoreto Total	Cromatografia iônica (Método 4110-C)	APHA-AWWA-WEF, 2005
Fósforo total	Espectrofotometria automática com molibdato de amônio e ácido ascórbico (Método 4500-P – itens B e F)	APHA-AWWA-WEF, 2005
Manganês total	Espectrometria ótica de emissão com plasma de argônio – ICP/OES (Método 3120-B)	APHA-AWWA-WEF, 2005
Mercúrio total	Espectrometria de absorção atômica com geração de vapor frio (Método 3112)	APHA-AWWA-WEF, 2005
Microcistinas	Técnica de ELISA - Ensaio Imunoenzimático (EnviroLogix Inc. – Microcystins Plate Kit - EP022)	
Níquel total	Espectrometria ótica de emissão com plasma de argônio – ICP/OES (Método 3120-B)	APHA-AWWA-WEF, 2005
Nitrogênio amoniacal total	Espectrofotometria automática com ácido isocianídrico (ISO 11732)	ISO 2005
Nitrogênio Kjeldahl total	Espectrofotometria automática com ácido isocianídrico, após digestão ácida. (Método 4500-Norg – item B)	ISO 11732 e APHA-AWWA-WEF, 1998
Nitrogênio Nitrato total	Cromatografia iônica (Método 4110-C)	APHA-AWWA-WEF, 2005
Nitrogênio Nitrito total	Cromatografia iônica (Método 4110-C)	APHA-AWWA-WEF, 2005
Óleos e Graxas	Gravimétrico/extração por Soxhlet (Método 5520-D)	APHA-AWWA-WEF, 2005
Ortofosfato solúvel	Espectrofotometria automática com molibdato de amônio e ácido ascórbico (Método 4500-P – item F)	APHA-AWWA-WEF, 2005
Oxigênio dissolvido	Eletrômetro (Método 4500-H ⁺ B)	APHA-AWWA-WEF, 2005
pH	Eletrômetro (Método 4500-OG)	APHA-AWWA-WEF, 2005
Potássio total	Espectrometria ótica de emissão com plasma de argônio – ICP/OES (Método 3120-B)	APHA-AWWA-WEF, 2005

Potencial de Formação de Trihalometanos	Incubação e posterior análise por cromatografia gasosa com detector de massa - CG/MS (Método 5710-B) e (Método 8260-B - USEPA-SW 846)	APHA-AWWA-WEF, 1998 USEPA, 1998
Sódio Total	Espectrometria ótica de emissão com plasma de argônio – ICP/OES (Método 3120-B)	APHA-AWWA-WEF, 2005
Sólido dissolvido total	Gravimetria (Método 2540)	APHA-AWWA-WEF, 2005
Sólido total	Gravimetria (Método 2540)	APHA-AWWA-WEF, 2005
Sólido volátil	Gravimetria (Método 2540)	APHA-AWWA-WEF, 2005
Sulfato total	Cromatografia iônica (Método 4110-C)	APHA-AWWA-WEF, 2005
Surfactantes	Espectrofotometria com azul de metileno (Método 5540-C)	APHA-AWWA-WEF, 2005
Teste de Ames	Extração orgânica de 10L de amostra com resina XAD4, em pH neutro e ácido seguido de teste de Ames em microssuspensão com as linhagens de <i>S. typhimurium</i> TA98 e TA100 na presença e ausência de S9, utilizando-se 4 doses, sendo a máxima de 50 à 100ml equivalentes de amostras por placa (Norma Técnica CETESB L5.241).	CETESB, 1991
Turbidez	Turbidimetria (Método 2130)	APHA-AWWA-WEF, 2005
Zinco total	Espectrometria ótica de emissão com plasma de argônio – ICP/OES (Método 3120-B)	APHA-AWWA-WEF, 2005
Sedimento		
Alumínio total	Espectrometria de absorção atômica – chama óxido nitroso/ acetileno (Método 3030, item K e 3111, item D) e (Método 3051 - USEPA-SW 846)	APHA-AWWA-WEF, 1998 USEPA, 1994
Arsênio total	Espectrometria de absorção atômica – forno de grafite (Método 3113) e (Método 3051 - USEPA-SW 846)	APHA-AWWA-WEF, 1998 USEPA, 1994
Bifenilas Policloradas (PCBs)	Cromatografia gasosa com detector de captura de elétrons - CG/ECD (Método 8082-A - USEPA-SW 846)	USEPA, 1998
Cádmio total	Espectrometria de absorção atômica – chama ar/ acetileno (Método 3030, item K e 3111, item B) e (Método 3051 - USEPA-SW 846)	APHA-AWWA-WEF, 1998 USEPA, 1994
Chumbo total	Espectrometria de absorção atômica – chama ar/ acetileno (Método 3030, item K e 3111, item B) e (Método 3051 - USEPA-SW 846)	APHA-AWWA-WEF, 1998 USEPA, 1994
Cobre total	Espectrometria de absorção atômica – chama ar/ acetileno (Método 3030, item K e 3111, item B) e (Método 3051 - USEPA-SW 846)	APHA-AWWA-WEF, 1998 USEPA, 1994

Comunidade Bentônica	Determinação de bentos de água doce – Macroinvertebrados. Método qualitativo e quantitativo (Norma Técnica CETESB L5.309)	CETESB, 2003
Cromo total	Espectrometria de absorção atômica – chama óxido nitroso/ acetileno (Método 3030, item K e 3111, item D) e (Método 3051 - USEPA-SW 846)	APHA-AWWA-WEF, 1998 USEPA, 1994
Deformidade em mento de <i>Chironomus</i>	Avaliação de freqüência em pelo menos 100 larvas de 4º instar, sendo considerado deformidade: falta ou excesso de dentes e “gap”.	
Ensaio ecotoxicológico com <i>Hyalella azteca</i>	Avaliação da mortalidade (efeito agudo) e do crescimento (expresso pelo peso seco, efeito subletal) em 10 dias de exposição (ABNT NBR 15470, modificado segundo CETESB SQ PR/LB-085)	ABNT, 2007 CETESB, 2008
Ferro total	Espectrometria de absorção atômica – chama ar/ acetileno (Método 3030, item K e 3111, item B) e (Método 3051 - USEPA-SW 846)	APHA-AWWA-WEF, 1998 USEPA, 1994
Granulometria	Determinação da distribuição granulométrica (Norma Técnica CETESB L6.160)	CETESB, 1995
Hidrocarbonetos aromáticos polinucleares	Cromatografia líquida com detector de fluorescência (Método 8310 - USEPA-SW 846)	USEPA, 1998
Manganês total	Espectrometria de absorção atômica – chama ar/ acetileno (Método 3030, item K e 3111, item B) e (Método 3051 - USEPA-SW 846)	APHA-AWWA-WEF, 1998 USEPA, 1994
Mercúrio total	Espectrometria de absorção atômica com geração de vapor frio (Método 3112) e (Método 3051 - USEPA-SW 846)	APHA-AWWA-WEF, 1998 USEPA, 1994
Níquel total	Espectrometria de absorção atômica – chama ar/ acetileno (Método 3030, item K e 3111, item B) e (Método 3051 - USEPA-SW 846)	APHA-AWWA-WEF, 1998 USEPA, 1994
Pesticidas Organoclorados	Cromatografia gasosa com detector de captura de elétrons - CG/ECD (Método 8081-B - USEPA-SW 846)	USEPA, 1998
Sólido fixo	Gravimetria (Método 2540)	APHA-AWWA-WEF, 2005
Sólido total	Gravimetria (Método 2540)	APHA-AWWA-WEF, 2005
Sólido volátil	Gravimetria (Método 2540)	APHA-AWWA-WEF, 2005
Teste de Ames	Extração por ultrassonicação com diclorometano e metanol e testadas com as linhagens TA98 e TA100 na presença e ausência de S9. A dose máxima testada foi de 500 mg equivalentes de sedimento por placa (Norma Técnica CETESB L5.620).	CETESB, 1993

Umidade	Gravimetria (Método 2540)	APHA-AWWA-WEF, 2005
Zinco	Espectrometria de absorção atômica – chama ar/ acetileno (Método 3030, item K e 3111, item B) e (Método 3051 - USEPA-SW 846)	APHA-AWWA-WEF, 1998 USEPA, 1994

4. Metodologia de amostragem

4.1 Água

A amostragem da água foi realizada seguindo o Guia de Coleta e Preservação de Amostras de Águas da CETESB (1988).

4.2 Sedimento

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).

REFERÊNCIAS

Andronikova I.N. 1996. Zooplankton characteristics in monitoring of Lake Ladoga. *Hydrobiologia* 322: 173–179.

APHA; AWWA; WEF. Microbiological examination. In: _ Standard methods for the examination of water and wastewater. 20th ed. Washington, DC: APHA, 2005.

AZEVEDO, F.A.; CHASUM, A.A.M. (eds). **Metais: Gerenciamento da toxicidade**. São Paulo: Atheneu Editora, 2003.

BRAILE, P.M.; Cavalcanti, J.E. **Manual de Tratamento de Águas Residuárias Industriais**. São Paulo: CETESB, 1993.

BRASIL. Ministério da Saúde. Portaria nº 518, de 25 de março de 2004. Estabelece os procedimentos e responsabilidades relativos ao controle e vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade, e dá outras providências. Diário Oficial da União: República Federativa do Brasil, Poder Executivo, Brasília, DF, 26 mar. 2004. Seção 1, p. 266-270.

CETESB. Eutrofização e Contaminação por Metais no Reservatório do Guarapiranga – Dados Preliminares. Relatório Técnico CETESB, 1992. 33p.

_____. Avaliação do Complexo Billings: Comunidades aquáticas, água e sedimento (out./92 a out./93). São Paulo: Relatório Técnico CETESB, 1996. 53p.

_____. SQ PR/LB 088: Teste de toxicidade de águas superficiais utilizando *Ceriodaphnia dubia*. São Paulo: CETESB, v.7. 2008. 5p.

_____. SQ PR/LB 085: Teste de toxicidade com amostras de sedimento com *Hyalella azteca*. São Paulo: CETESB, v.7. 2008. 5p.

_____. **L5.303**: fitoplâncton de água doce: métodos qualitativo e quantitativo - método de ensaio. São Paulo, 2006.

_____. **L5.306**: determinação de pigmentos fotossintetizantes, Clorofila - A, B e C e Feofitina-A. São Paulo, 1990. 22 p.

_____. **L5.309**: determinação de bentos de água doce: macroinvertebrados - métodos qualitativo e quantitativo. São Paulo, 2003. 14 p.

_____. **L5.620**: mutação gênica reversa em *Salmonella typhimurium* - teste de Ames - método de ensaio. São Paulo, 1993. 40 p.

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

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

OGA, S.; CAMARGO, M.A.; BASTITUZZO, J.A.O. **Fundamentos de Toxicologia** (eds). São Paulo: Atheneu Editora, 3ª edição, 2008.

WHO. Chemical hazards in drinking-water. Disponível em: http://www.who.int/water_sanitation_health/dwq/chemicals/en/