

## 3 Parâmetros e indicadores de qualidade de água

### 3.1 Parâmetros de qualidade de água

A poluição das águas tem como origem diversas fontes, dentre as quais se destacam:

- efluentes domésticos;
- efluentes industriais;
- carga difusa urbana e agrícola.

Essas fontes estão associadas ao tipo de uso e ocupação do solo. Cada uma dessas fontes possui características próprias quanto aos poluentes que carregam (por exemplo, os esgotos domésticos apresentam compostos orgânicos biodegradáveis, nutrientes e bactérias). Já a grande diversidade de indústrias existentes no Estado de São Paulo faz com que haja uma variabilidade mais intensa nos contaminantes lançados aos corpos de água, incluindo-se os já citados e muitos outros que estão relacionados aos tipos de matérias-primas e processos industriais utilizados.

Em geral, o deflúvio superficial urbano contém todos os poluentes que se depositam na superfície do solo. Quando da ocorrência de chuvas, os materiais acumulados em valas, bueiros, etc., são arrastados pelas águas pluviais para os cursos de água superficiais, constituindo-se numa fonte de poluição tanto maior quanto mais deficiente for a coleta de esgotos ou mesmo a limpeza pública.

Já o deflúvio superficial agrícola apresenta características diferentes. Seus efeitos dependem muito das práticas agrícolas utilizadas em cada região e da época do ano em que se realizam a preparação do terreno para o plantio, a aplicação de fertilizantes, defensivos agrícolas e a colheita. A contribuição representada pelo material proveniente da erosão de solos intensifica-se quando da ocorrência de chuvas em áreas rurais.

As diferentes formas de aporte tornam, na prática, inexequível a análise sistemática de todos os poluentes que possam estar presentes nas águas superficiais. Por isso, a CETESB faz uso de 50 indicadores (parâmetros) de qualidade de água (físicos, químicos, hidrobiológicos, microbiológicos e ecotoxicológicos), considerando-se aqueles mais representativos. São eles:

- **Parâmetros Físicos:** absorvância no ultravioleta, coloração da água, série de resíduos (filtrável, não filtrável, fixo e volátil), temperatura da água e do ar e turbidez.
- **Parâmetros Químicos:** alumínio, bário, cádmio, carbono orgânico dissolvido, chumbo, cloreto, cobre, condutividade específica, cromo total, demanda bioquímica de oxigênio (DBO<sub>5,20</sub>), demanda química de oxigênio (DQO), fenóis, ferro total, fluoreto, fósforo total, manganês, mercúrio, níquel, óleos e graxas, ortofosfato solúvel, oxigênio dissolvido, pH, potássio, potencial de formação de trihalometanos, série de nitrogênio (Kjeldahl, amoniacal, nitrato e nitrito), sódio, surfactantes e zinco.
- **Parâmetros Microbiológicos:** *Clostridium perfringens*, coliformes termotolerantes, *Cryptosporidium* sp, estreptococos fecais e *Giardia* sp.
- **Parâmetros Hidrobiológicos:** clorofila *a* e feofitina *a*.
- **Parâmetros Ecotoxicológicos:** sistema Microtox, teste de Ames para a avaliação de mutagenicidade e teste de toxicidade crônica a *Ceriodaphnia dubia*.

Quando da necessidade de estudos específicos de qualidade de água em determinados trechos de rios ou reservatórios, com vistas a diagnósticos mais detalhados, outros parâmetros podem vir a ser determinados, tanto em função do uso e ocupação do solo na bacia contribuinte, atuais ou pretendidos, quanto pela ocorrência de algum evento excepcional na área em questão.

## 3.2 Significado Ambiental dos Parâmetros

### □ *Variáveis Físicas*

#### *Coloração*

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 pode-se mencionar os ácidos húmico e fúlvico, substâncias naturais resultantes da decomposição parcial de compostos orgânicos presentes em folhas, dentre outros substratos. Também os esgotos sanitários se caracterizam por apresentarem predominantemente matéria em estado coloidal, além de diversos efluentes industriais contendo 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 possuir as propriedades e provocar os efeitos de matéria em estado coloidal. 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 coloração na água, em geral, é o estético já que causa um efeito repulsivo aos consumidores.

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

#### *Resíduo Total*

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 e 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 por que 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. Imagine-se as dificuldades que se teria, se fosse utilizada, por exemplo, a concentração de DNA para a identificação da biomassa ativa nos reatores biológicos.

Algumas frações de sólidos podem ser inter-relacionadas produzindo informações importantes. É o caso da relação SSV/SST que representa o grau de mineralização de lodos. 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.

Para o recurso hídrico, os sólidos podem causar danos aos peixes e à vida aquática. Eles podem se 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.

### ***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 principal de controle no meio aquático, condicionando as influências de uma série de parâmetros físico-químicos. Em geral, à medida que a temperatura aumenta, de 0 a 30°C, a 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 as solubilidades com a elevação da temperatura. 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.

### ***Turbidez***

A turbidez de uma amostra de água é o grau de atenuação de intensidade que um feixe de luz sofre ao atravessá-la (e esta redução se dá 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 de detritos orgânicos, algas e bactérias, plâncton em geral, etc. A erosão das margens dos rios em estações chuvosas é um exemplo de fenômeno que resulta em aumento da turbidez das águas e que exigem manobras operacionais, como alterações nas dosagens de coagulantes e auxiliares, nas estações de tratamento de águas. A erosão pode decorrer do mau uso do solo em que se impede a fixação da vegetação. 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 sanitários 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.

#### ▫ *Variáveis Químicas*

##### *Alumínio*

O alumínio é produzido e consumido em grandes quantidades em muitas nações, sendo o Brasil um grande produtor, em torno de 762.000 t/ano. É o principal constituinte de um grande número de componentes atmosféricos, particularmente de poeira derivada de solos e partículas originadas da combustão de carvão. Em áreas urbanas, a concentração de alumínio na poeira das ruas varia de 3,7 a 11,6 µg/kg. No ar, a concentração varia de 0,5 ng/m<sup>3</sup> sobre a Antártica a mais de 1000 ng/m<sup>3</sup> em áreas industrializadas. Na água, o alumínio é complexado e influenciado pelo pH, temperatura e a presença de fluoretos, sulfatos, matéria orgânica e outros ligantes. A solubilidade é baixa em pH entre 5,5 e 6,0. 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 chave 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 é pela ingestão de alimentos e água. A toxicidade aguda por alumínio metálico e seus compostos é baixa, variando o LD50 oral de algumas centenas a 1.000 mg de alumínio 1 kg peso corpóreo por dia. A osteomalacia é observada em humanos expostos ao alumínio. Há considerável evidência que o alumínio é neurotóxico. Em experimentos com animais, porém há uma grande variação desse efeito, dependendo da espécie analisada. O acúmulo de alumínio no homem tem sido associado ao

aumento de casos de demência senil do tipo Alzheimer. Brown (1989, apud Moore, 1990) correlacionou o aumento do risco relativo da ocorrência do Mal de Alzheimer com o nível de alumínio na água de abastecimento. Não há indicação de carcinogenicidade para o alumínio.

### ***Bário***

O bário pode ocorrer naturalmente na água, na forma de carbonatos em algumas fontes minerais. Decorre principalmente das atividades industriais e da extração da bauxita. Não possui efeito cumulativo, sendo que a dose fatal para o homem é considerada de 550 a 600 mg. Provoca efeitos no coração, constrição dos vasos sanguíneos elevando a pressão arterial e efeitos sobre o sistema nervoso. O padrão de potabilidade é 1,0 mg/L (Portaria 1469). Os sais de bário são utilizados industrialmente na elaboração de cores, fogos de artifício, fabricação de vidro, inseticidas, etc. Em geral, ocorre nas águas naturais em concentrações muito baixas, de 0,7 a 900 µg/L.

### ***Cádmio***

O cádmio se apresenta nas águas naturais devido às descargas de efluentes industriais, principalmente as galvanoplastias, produção de pigmentos, soldas, equipamentos eletrônicos, lubrificantes e acessórios fotográficos. É também usado como inseticida. A queima de combustíveis fósseis consiste também numa fonte de cádmio para o ambiente. Apresenta efeito crônico, pois concentra-se nos rins, no fígado, no pâncreas e na tireóide, e efeito agudo, sendo que uma única dose de 9,0 gramas pode levar à morte. O cádmio não apresenta nenhuma qualidade, pelo menos conhecida até o presente, que o torne benéfico ou essencial para os seres vivos. Estudos feitos com animais demonstram a possibilidade de causar anemia, retardamento de crescimento e morte. O padrão de potabilidade é fixado pela Portaria 1469 em 0,005 mg/L. O cádmio ocorre na forma inorgânica, pois seus compostos orgânicos são instáveis; além dos malefícios já mencionados, é um irritante gastrointestinal, causando intoxicação aguda ou crônica sob a forma de sais solúveis. A literatura, no entanto, registra o caso de quatro pessoas que, por longo tempo, ingeriram água com teor de 0,047 mg/L de cádmio, nada apresentando de sintomas adversos. No Japão, um aumento de concentração de cádmio de 0,005 mg/L a 0,18 mg/L provocado por uma mina de zinco, causando a doença conhecida como "Doença de Itai-Itai". A ação do cádmio sobre a fisiologia dos peixes é semelhante às do níquel, zinco e chumbo. Está presente em águas doces em concentrações traços, geralmente inferiores a 1 µg/L. É um metal de elevado potencial tóxico, que se acumula em organismos aquáticos, possibilitando sua entrada na cadeia alimentar. O cádmio pode ser fator para vários processos patológicos no homem, incluindo disfunção renal, hipertensão, arteriosclerose, inibição no crescimento, doenças crônicas em idosos e câncer.

### ***Carbono Orgânico Dissolvido e Absorbância no Ultravioleta***

Estes dois parâmetros não estão sujeitos à legislação, mas é importante que sejam rotineiramente avaliados durante um determinado período, para que seja possível obter-se uma correlação entre estes com a concentração de compostos precursores de trihalometanos, o que poderá facilitar a detecção quando de possíveis alterações na qualidade da água com relação à presença desse tipo de compostos.

### ***Chumbo***

O chumbo está presente no ar, no tabaco, nas bebidas e nos alimentos, nestes últimos, naturalmente, por contaminação e na embalagem. Está presente na água devido às descargas de

efluentes industriais como por exemplo os efluentes das indústrias de acumuladores (baterias), bem como devido ao uso indevido de tintas e tubulações e acessórios a base de chumbo (materiais de construção). O chumbo e seus compostos também são utilizados em eletrodeposição e metalurgia. Constitui veneno cumulativo, provocando um envenenamento crônico denominado saturnismo, que consiste em efeito sobre o sistema nervoso central com conseqüências bastante sérias. Outros sintomas de uma exposição crônica ao chumbo, quando o efeito ocorre no sistema nervoso central, são: tontura, irritabilidade, dor de cabeça, perda de memória, entre outros. Quando o efeito ocorre no sistema periférico o sintoma é a deficiência dos músculos extensores. A toxicidade do chumbo, quando aguda, é caracterizada pela sede intensa, sabor metálico, inflamação gastrointestinal, vômitos e diarreias.

O chumbo é padrão de potabilidade, sendo fixado o valor máximo permissível de 0,03 mg/L pela Portaria 1469 do Ministério da Saúde, mesmo valor adotado nos Estados Unidos. No entanto, naquele país, estudos estão sendo conduzidos no sentido de reduzir o padrão para 0,01 mg/L. É também padrão de emissão de esgotos e de classificação das águas naturais. Aos peixes, as doses fatais, no geral, variam de 0,1 a 0,4 mg/L, embora, em condições experimentais, alguns resistam até 10 mg/L. Outros organismos (moluscos, crustáceos, mosquitos quironomídeos e simúlídeos, vermes oligoquetos, sanguessugas e insetos tricópteros), desaparecem após a morte dos peixes, em concentrações superiores a 0,3 mg/L. A ação sobre os peixes é semelhante à do níquel e do zinco.

### ***Cloreto***

O cloreto é o ânion  $\text{Cl}^-$  que se apresenta nas águas subterrâneas através de solos e rochas. Nas águas superficiais são fontes importantes as descargas de esgotos sanitários, sendo que cada pessoa expele através da urina cerca 6 g de cloreto por dia, o que faz com que os esgotos apresentem concentrações de cloreto que ultrapassam a 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 língua 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.

Para as águas de abastecimento público, a concentração de cloreto constitui-se em padrão de potabilidade, segundo a Portaria 1469 do Ministério da Saúde. O cloreto provoca sabor “salgado” na água, sendo o cloreto de sódio o mais restritivo por provocar sabor em concentrações da ordem de 250 mg/L, valor este que é tomado como padrão de potabilidade. No caso do cloreto de cálcio, o sabor só é perceptível em concentrações de cloreto superior a 1000 mg/L. Embora hajam populações árabes adaptadas no uso de águas contendo 2.000 mg/L de cloreto, são conhecidos também seus efeitos laxativos.

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). Interferem 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 eram utilizados 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 fecais 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.

### ***Cobre***

O cobre ocorre geralmente nas águas, naturalmente, em concentrações inferiores a 20 µg/L. Quando em concentrações elevadas, é prejudicial à saúde e confere sabor às águas. Segundo pesquisas efetuadas, é necessária uma concentração de 20 mg/L de cobre ou um teor total de 100 mg/L por dia na água para produzirem intoxicações humanas com lesões no fígado. No entanto, concentrações de 5 mg/L tornam a água absolutamente impalatável, devido ao gosto produzido. Interessante é notar, todavia, que o trigo contém concentrações variáveis de 190 a 800 mg/kg de cobre, a aveia 40 a 200 mg/kg, a lentilha 110 a 150 mg/kg e a ervilha de 13 a 110 mg/kg. As ostras podem conter até 2000 mg/kg de cobre. O cobre, em pequenas quantidades é até benéfico ao organismo humano, catalisando a assimilação do ferro e seu aproveitamento na síntese da hemoglobina do sangue humano, facilitando a cura de anemias.

Para os peixes, muito mais que para o homem, as doses elevadas de cobre são extremamente nocivas. Assim, trutas, carpas, bagres, peixes vermelhos de aquários ornamentais e outros, morrem em dosagens de 0,5 mg/L. Os peixes morrem pela coagulação do muco das brânquias e conseqüente asfixia (ação oligodinâmica). Os microrganismos perecem em concentrações superiores a 1,0 mg/L. O Cobre aplicado em sua forma de sulfato de cobre,  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , em dosagens de 0,5 mg/L é um poderoso algicida. O Water Quality Criteria indica a concentração de 1,0 mg/L de cobre como máxima permissível para águas reservadas para o abastecimento público.

As fontes de cobre para o meio ambiente incluem 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 de usos agrícolas do cobre como fungicida e pesticida no tratamento de solos e efluentes, e precipitação atmosférica de fontes industriais. As principais fontes industriais incluem indústrias de mineração, fundição e refinação.

### ***Condutividade***

A condutividade é uma 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 µS/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. À medida que mais sólidos dissolvidos são adicionados, a condutividade da água aumenta. Altos valores podem indicar características corrosivas da água.

### ***Cromo***

As concentrações de cromo em água doce são muito baixas, normalmente inferiores a 1 µg/L. É comumente utilizado em aplicações industriais e domésticas, como na produção de alumínio

anodizado, aço inoxidável, tintas, pigmentos, explosivos, papel, fotografia. 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.

### ***Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO<sub>5,20</sub>)***

A DBO<sub>5,20</sub> 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<sub>5,20</sub> 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 frequentemente usado e referido como DBO<sub>5,20</sub>.

Na Figura 2 a seguir 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<sub>5,20</sub>.

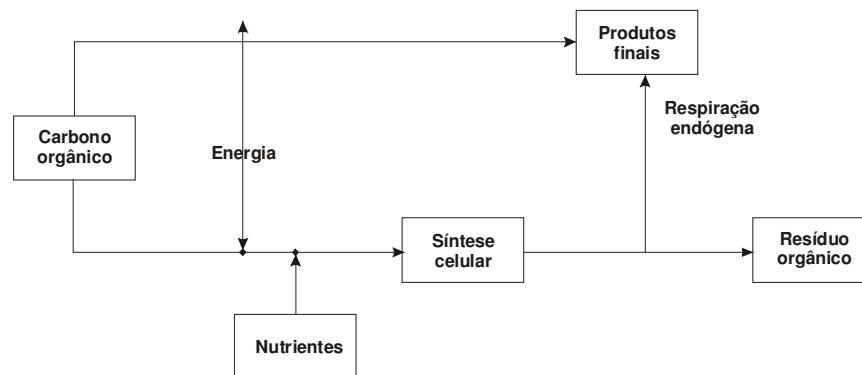


Figura 1 – Metabolismo de microrganismos heterotróficos

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 que por ventura não estejam presentes em quantidades suficientes nos despejos, para exercer suas funções celulares tais como reprodução e locomoção, o que genericamente se denomina síntese celular. 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<sub>5,20</sub> 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<sub>5,20</sub>, num corpo d'água, são provocados por despejos de origem predominantemente orgânica. A presença de um alto teor de matéria orgânica pode induzir



à completa extinção do oxigênio na água, provocando o desaparecimento de peixes e outras formas de vida aquática.

Um elevado valor da DBO<sub>5,20</sub> 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<sub>5,20</sub> 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, o Decreto Estadual n.º 8468, a DBO<sub>5,20</sub> de cinco dias é padrão de emissão de esgotos diretamente nos corpos d'água, sendo exigidos ou uma DBO<sub>5,20</sub> máxima de 60 mg/L ou uma eficiência global mínima do processo de tratamento na remoção de DBO<sub>5,20</sub> igual a 80%. Este último critério favorece aos efluentes industriais concentrados, que podem ser lançados com valores de DBO<sub>5,20</sub> ainda altos, mesmo removida acima de 80%.

A carga de DBO<sub>5,20</sub>, expressa em Kg/dia é um parâmetro fundamental no projeto das estações de tratamento biológico. Dela resultam as principais características do sistema de tratamento como áreas e volumes de tanques, potências de aeradores, etc. A carga de DBO<sub>5,20</sub> pode ser obtida do produto da vazão pela concentração de DBO<sub>5,20</sub>. Por exemplo, em uma indústria já existente que se pretenda instalar um sistema de tratamento, pode-se estabelecer um programa de medições de vazão e de análises de DBO<sub>5,20</sub>, obtendo-se a carga através do produto dos valores médios. 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<sub>5,20</sub> de 54 g/hab.dia. Porém, há a necessidade de melhor definição deste parâmetro através de determinações de cargas de DBO<sub>5,20</sub> em bacias de esgotamento com população conhecida. No caso dos efluentes industriais, também costuma-se estabelecer contribuições unitárias de DBO<sub>5,20</sub> em função de unidades de massa ou de volume de produto processado. Na Tabela 4 são apresentados valores típicos de concentração e contribuição unitária de DBO<sub>5,20</sub>.

Tabela 1 – Concentrações e contribuições unitárias típicas de DBO<sub>5,20</sub> de efluentes industriais.

TIPO DE EFLUENTE	CONCENTRAÇÃO DBO <sub>5,20</sub> (mg/L)		CONTRIBUIÇÃO UNITÁRIA DE DBO <sub>5,20</sub> (kg/dia)	
	FAIXA	VALOR TÍPICO	FAIXA	VALOR TÍPICO
esgoto sanitário	110-400	220	---	54 g/hab.dia
celulose branqueada (processo Kraft)		300	29,2 a 42,7 kg/t	
têxtil	250-600			
Laticínio	1.000-1.500		1,5-1,8 kg/m <sup>3</sup> leite	
abatedouro bovino		1.125		6,3 kg/1.000 kg Peso vivo
curtume (ao cromo)		2.500		88 kg/t pele salgada
cervejaria	1.611-1.784	1.718		10,4 kg/m <sup>3</sup> cerveja
refrigerante	940-1.335	1.188		4,8 kg/m <sup>3</sup> refrigerante
suco cítrico concentrado	2.100-.000			2,0 kg/1000 kg laranja
petroquímica				
açúcar e álcool		25.000		

FONTES: BRAILE E CAVALCANTI E CETESB

### ***Demanda Química de Oxigênio (DQO)***

É a quantidade de oxigênio necessária para oxidação da matéria orgânica através de um agente químico. 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 se deve 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  $DBO_{5,20}$  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  $DBO_{5,20}$ . Como na  $DBO_{5,20}$  mede-se apenas a fração biodegradável, quanto mais este valor se aproximar da DQO significa que mais facilmente 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 se demonstrado 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  $DBO_{5,20}$  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 carreados dos reatores anaeróbios devido à ascensão das bolhas de gás produzidas ou devido ao escoamento, trazem maiores desvios nos resultados de  $DBO_{5,20}$  do que nos de DQO.

Outro uso importante que se faz da DQO é para a previsão das diluições das amostras na análise de  $DBO_{5,20}$ . Como o valor da DQO é superior, e pode ser obtido no mesmo dia da coleta, poderá ser utilizado para balizar as diluições. No entanto, deve-se observar que as relações  $DQO/DBO_{5,20}$  são diferentes para os diversos efluentes e que, para um mesmo efluente, a relação se altera 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  $DBO_{5,20}$ .

### ***Fenóis***

Os fenóis e seus derivados aparecem nas águas naturais através das descargas de efluentes industriais. Indústrias de processamento da borracha, de colas e adesivos, de resinas impregnantes, de 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, 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

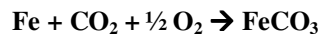
aclimatação, concentrações de fenol superiores a 1000 mg/L podem ser admitidas em sistemas de lodos ativados. Em pesquisas em que o reator biológico foi alimentado com cargas decrescentes de esgoto sanitário e com carga constante de efluente sintético em que o único tipo de substrato orgânico era o fenol puro, conseguiu-se ao final a estabilidade do reator alimentado somente com o efluente sintético contendo 1000 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 8468/76). 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 8468/76) quanto pela Legislação Federal (Artigo 21 da Resolução n.º 20/86 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. Por este motivo, os fenóis constituem-se em padrão de potabilidade, sendo imposto o limite máximo bastante restritivo de 0,001 mg/L pela Portaria 1469 do Ministério da Saúde.

### ***Ferro Total***

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 é 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 à 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 1469 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 n.º 8468).

No tratamento de águas para abastecimento, 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, a chamada 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.

### ***Fluoreto***

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

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

Alguns efluentes industriais também descarregam fluoreto nas águas naturais. São os casos das 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  $1\mu\text{g/L}$ , 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 é retida nos dentes. O fluoreto pode ser excretado pela urina e sua excreção é influenciada por uma série de fatores tais como o estado de saúde da pessoa e seu grau de exposição à 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 mais resistente à ação de bactérias e inibe 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*.

Por outro lado, acima de certas dosagens o fluoreto provoca a fluorose dentária, ou seja, o mosqueamento do esmalte dos dentes. O assunto até hoje ainda é polêmico entre os especialistas, sendo que os odontólogos sanitaristas contrários à fluoretação em águas de abastecimento, alertam para a possibilidade de ocorrência de outros problemas como a descalcificação de ossos de idosos, a chamada fluorose óssea. Frequentemente ocorrem novas propostas para a administração alternativa de fluoreto.

Nesse sentido, 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, o que nem sempre tem acontecido.

Os benefícios da aplicação de fluoreto em águas para a prevenção da cárie dentária são inquestionáveis. Estudos desenvolvidos nos Estados Unidos demonstram que, para as condições lá existentes, os seguintes resultados podem ser esperados: o índice utilizado é o "c.p.o.", ou seja, número de dentes cariados, perdidos e obturados por cem crianças. Os estudos são conclusivos de que para concentrações de fluoreto acima de 1,5 mg/L, ocorre aumento na incidência da fluorose dentária; para concentrações de fluoreto da ordem de 1,0 mg/L, ocorre redução do c.p.o. da ordem de 60% sem ocorrer fluorose; para concentrações de fluoreto menores que 1,0 mg/L, ocorrem menores reduções percentuais na redução da cárie. Na verdade, o que é necessária é a ingestão de 1,5 mg/dia de fluoreto, o que para um consumo de água de 1,2 a 1,6 litros por dia, resulta em concentrações da ordem de 1,0 mg/L. A Organização Mundial de Saúde considera 1,5 mg/L o valor máximo permissível.

### ***Fósforo Total***

O fósforo aparece em águas naturais devido principalmente às descargas de esgotos sanitários. Nestes, os detergentes superfosfatados empregados em larga escala domesticamente constituem a principal fonte, além da própria matéria fecal, que é rica em proteínas. 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, por outro lado, são representados pelos radicais, que se combinam com cátions formando sais inorgânicos nas águas. Os polifosfatos ou fosfatos condensados são polímeros de ortofosfatos. No entanto, esta terceira forma não é muito importante nos estudos de controle de qualidade das águas, porque os polifosfatos sofrem hidrólise se convertendo 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, deve-se adicionar 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, por outro lado, conduz a processos de eutrofização das águas naturais.

### ***Manganês***

O comportamento do manganês nas águas é muito semelhante ao do ferro em seus aspectos os mais diversos, sendo que a sua ocorrência é mais rara. O manganês desenvolve coloração negra na água, podendo-se se apresentar nos estados de oxidação  $Mn^{+2}$  (forma mais solúvel) e  $Mn^{+4}$  (forma menos solúvel).

A concentração de manganês menor que 0,05 mg/L geralmente é aceitável em mananciais, devido ao fato de não ocorrerem, nesta faixa de concentração, manifestações de manchas negras ou depósitos de seu óxido nos sistemas de abastecimento de 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. É muito usado na indústria do aço, na fabricação de ligas metálicas e baterias e na indústria química em tintas, vernizes, fogos de artifícios e fertilizantes, entre outros.

### ***Mercúrio***

O mercúrio é largamente utilizado no Brasil nos garimpos, no processo de extração do ouro (amálgama). O problema é em primeira instância ocupacional, pois o próprio garimpeiro inala o vapor de mercúrio, mas posteriormente, torna-se um problema ambiental pois normalmente nenhuma precaução é tomada e o material acaba por ser descarregado nas águas. Casos de contaminação já foram identificados na região do Pantanal, no norte brasileiro e em outras. O mercúrio é também usado em células eletrolíticas para a produção de cloro e soda e em certos praguicidas ditos mercuriais. Pode ainda ser usado em indústrias de produtos medicinais, desinfetantes e pigmentos.

É altamente tóxico ao homem, sendo que doses de 3 a 30 gramas são fatais. Apresenta efeito cumulativo e provoca lesões cerebrais. É bastante conhecido o episódio de Minamata, no Japão, onde grande quantidade de mercúrio orgânico, o metil mercúrio, que é mais tóxico que o mercúrio metálico, foi lançada por uma indústria, contaminando peixes e habitantes da região, provocando graves lesões neurológicas e mortes. O padrão de potabilidade fixado pela Portaria 1469 do Ministério da Saúde é de 0,001 mg/L. Os efeitos sobre os ecossistemas aquáticos são igualmente sérios, de forma que os padrões de classificação das águas naturais são também bastante restritivos com relação a este parâmetro.

As concentrações de mercúrio em águas doces não contaminadas estão normalmente em torno de 50 ng/L.

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, fabricação de certos produtos odontológicos e farmacêuticos, indústrias de tintas, etc.

O peixe é um dos maiores contribuintes para a carga de mercúrio no corpo humano, sendo que o mercúrio mostra-se mais tóxico na forma de compostos organo-metálicos. A intoxicação aguda pelo mercúrio, no homem, 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.

### *Níquel*

O níquel é também utilizado em galvanoplastias. Estudos recentes demonstram que é carcinogênico. Não existem muitas referências bibliográficas quanto à toxicidade do níquel. Todavia, assim como para outros íons metálicos, é possível mencionar que, em soluções diluídas, estes elementos podem precipitar a secreção da mucosa produzida pelas brânquias dos peixes. Assim, o espaço inter-lamelar é obstruído e o movimento normal dos filamentos branquiais é bloqueado. O peixe, impedido de realizar as trocas gasosas entre a água e os tecidos branquiais, morre por asfixia. Por outro lado, o níquel complexado (níquelcianeto) é tóxico quando em baixos valores de pH. Concentrações de 1,0 mg/L desse complexo são tóxicas aos organismos de água doce.

Concentrações de níquel em águas superficiais naturais podem chegar a aproximadamente 0,1 mg/L, embora concentrações de mais de 11,0 mg/L possam ser encontradas, principalmente em áreas de mineração. A maior contribuição para o meio ambiente, pela atividade humana, é a queima de combustíveis fósseis. Como contribuintes principais temos também os processos de mineração e fundição do metal, fusão e modelagem de ligas, indústrias de eletrodeposição e, como fontes secundárias, temos fabricação de alimentos, artigos de panificadoras, refrigerantes e sorvetes aromatizados. Doses elevadas de níquel podem causar dermatites nos indivíduos mais sensíveis e afetar nervos cardíacos e respiratórios.

### *Óleos e Graxas*

Óleos e graxas, de acordo com o procedimento analítico empregado, consiste no conjunto de substâncias que em determinado solvente consegue extrair da amostra e que não se volatiliza durante a evaporação do solvente a 100°C. Estas substâncias, ditas 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 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, normalmente oriundos de despejos e resíduos industriais, esgotos domésticos, efluentes de oficinas mecânicas, postos de gasolina, estradas e vias públicas.

Os despejos de origem industrial são os que mais contribuem para o aumento de matérias graxas no corpos d'água. Dentre os despejos podemos citar 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, quando presentes

em mananciais utilizados para abastecimento público, causam problemas no tratamento d'água. A presença de material graxo nos corpos d'água, 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

Os óleos e graxas em seu processo de decomposição reduzem o oxigênio dissolvido elevando a DBO<sub>5,20</sub> e a DQO, causando alteração no ecossistema aquático. Na legislação brasileira não existe limite estabelecido para esse parâmetro; a recomendação é de que os óleos e as graxas sejam virtualmente ausentes para as classes 1, 2 e 3.

### ***Ortofosfato Solúvel***

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

### ***Oxigênio Dissolvido (OD)***

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

$$C_{SAT} = \alpha \cdot p_{gás}$$

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

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

Outra fonte importante de oxigênio nas águas é a fotossíntese de algas. Este fenômeno ocorre em águas poluídas ou, mais propriamente, em águas eutrofizadas, ou sejam, aquelas em que a decomposição dos compostos orgânicos lançados levou à liberação de sais minerais no meio, especialmente os de nitrogênio e fósforo, que são utilizados como nutrientes pelas algas.

Esta fonte, não é muito significativa nos trechos iniciais 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.



Este efeito 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, uma água eutrofizada pode apresentar 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 onde chegam a se formar crostas verdes de algas à superfície.

Nas lagoas de estabilização fotossintéticas, usadas para o tratamento de esgotos, recorre-se a esta fonte natural de oxigênio para a decomposição da matéria orgânica pelos microrganismos heterotróficos que, por sua vez, produzem gás carbônico que é matéria prima para o processo fotossintético. Esta simbiose pode ser representada pelo esquema da Figura 3:

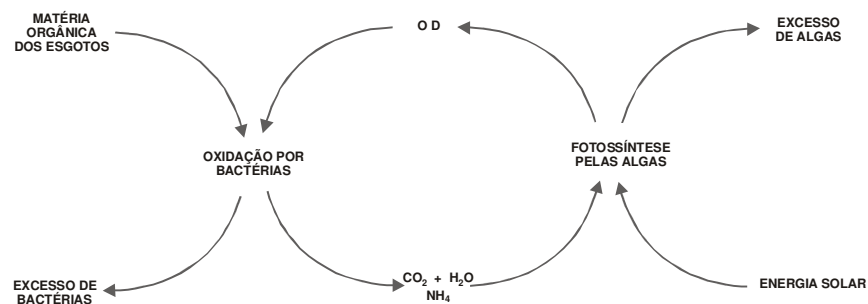


Figura 2 – Simbiose entre bactérias e algas em lagoas de estabilização.

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 vem 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 estações de tratamento de esgotos. Através de medição do teor 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 manter a vida aquática.

### ***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, 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 (Resolução nº 20 do CONAMA, de

junho de 1986), como pela legislação do Estado de São Paulo (Decreto nº 8468/76). Os critérios de proteção à vida aquática fixam o pH entre 6 e 9.

Nos ecossistemas formados nos tratamentos biológicos de esgotos, o pH é também uma condição que influi decisivamente no processo. 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 que 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 unidades 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 floculação 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, conforme será visto. 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 6,5 e 8,5, de acordo com a Portaria 1469 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 pesados ocorre em pH elevado, à 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 se dá 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).

### ***Potássio***

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

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. Concentrações em águas naturais são usualmente menores que 10 mg/L. Concentrações elevadas, da ordem de grandeza de 100 e 25.000 mg/L, podem indicar a ocorrência de fontes quentes e salmouras, respectivamente.

### ***Potencial de Formação de Trihalometanos***

A utilização de parâmetros não específicos 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 (ETAs). O parâmetro turbidez, por exemplo, é amplamente utilizado nas ETAs para o controle e o monitoramento operacional da remoção de material particulado. Outros parâmetros deste tipo utilizados comumente são a cor e a densidade de coliformes termotolerantes. Estes parâmetros não específicos 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.

### ***Radioatividade $\alpha$ e $\beta$***

Os raios alfa são núcleos de hélio, dotados de carga positiva ( $4\text{He}^{2+}$ ). Eles se originam da desintegração de isótopos instáveis de elementos com pesos atômicos superiores a 150. Os raios alfa movem-se lentamente e perdem energia rapidamente por colisões, tendo assim curto alcance no ar, mas elevada eficiência biológica (1 rem aprox. = 0,05 rad).

Os raios beta são elétrons (ou pósitrons) que têm massa muito pequena, mas podem atingir velocidades quase tão grandes como a velocidade da luz. Os emissores de radiação beta podem tanto ser núcleos leves como núcleos pesados; o trítio ( $^3\text{H}$ ) é um emissor beta. O alcance, no ar, de uma partícula beta dotada de uma quantidade razoável de energia (1Mev) é de cerca de 3 metros (1 rem aprox. = 1 rad).

Os raios alfa e beta são detidos por folhas delgadas de materiais leves, como alumínio ou "perspex". Substâncias químicas como a cisteamina ( $\text{HS} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{NH}_2$ ) impedem com grande

eficácia as reações em cadeia e podem assim oferecer uma ampla proteção contra os danos das radiações, mas somente se forem tomadas antes da exposição à radiação.

Devido ao seu alcance muito limitado, os raios alfa e beta só atuam se estiverem dentro do organismo. Em geral, é o núcleo da célula que é mais sensível aos danos das radiações. Portanto, os tecidos sujeitos a maior risco são aqueles em que há uma grande concentração de núcleos com divisão celular freqüente ( por exemplo, a medula óssea).

O DNA do núcleo é danificado muito facilmente por radiações ionizantes. Teoricamente, basta uma alteração química em uma única base purínica ou pirimidínica de um trecho do DNA para que ocorra uma mutação em um ponto.

É evidente que nunca se pode ter certeza de que uma única alteração química em uma célula não venha a causar uma mutação na célula, fazendo com que ela se torne mais tarde uma célula cancerosa. Por isso, é extremamente difícil ter certeza de que existe um limiar, seja para cancerígenos ou para radiações, abaixo do qual o organismo é imune ao ataque. Por razões de segurança admite-se que, para radiações, não exista um tal limiar.

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

São diversas as fontes de nitrogênio nas águas naturais. Os esgotos sanitários constituem em geral a principal fonte, lançando nas águas nitrogênio orgânico devido à presença de proteínas e nitrogênio amoniacal, devido à hidrólise sofrida pela 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, de conservas alimentícias, matadouros, frigoríficos e curtumes. A atmosfera é outra fonte importante devido a diversos mecanismos: fixação biológica desempenhada por bactérias e algas, 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, concorre para as presenças de amônia e nitratos nas águas, as lavagens da atmosfera poluída pelas águas pluviais concorrem para as presenças de partículas contendo nitrogênio orgânico bem como para a dissolução de amônia e nitratos. 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, as drenagens de águas pluviais associadas às deficiências do sistema de limpeza pública, constituem 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 chamam-se formas reduzidas e as duas últimas, formas oxidadas. Pode-se associar a idade da poluição com a relação entre as formas de nitrogênio. 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 prevalecer nitrito e nitrato, ao contrário, significa que as descargas de esgotos se encontram distantes. 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.

Os compostos de nitrogênio são nutrientes para processos biológicos. São tidos 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 mais

fértil e possibilitam o crescimento em maior extensão dos seres vivos que os utilizam, especialmente as algas, o que é chamado de eutrofização. Quando as descargas de nutrientes são muito fortes, dá-se o florescimento muito intenso de gêneros que predominam em cada situação em particular. Estas grandes concentrações de algas podem trazer prejuízos aos usos que se possam fazer dessas águas, prejudicando seriamente o abastecimento público ou causando poluição por morte e decomposição. O controle da eutrofização, através da redução do aporte de nitrogênio é comprometida 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 ser lembrado também que os processos de tratamento de esgotos empregados atualmente no Brasil não são otimizados para a remoção de nutrientes e os efluentes finais tratados liberam grandes quantidades destes que também podem dar margem à ocorrência do processo de eutrofização.

Nos reatores biológicos das estações de tratamento de esgotos, o carbono, o nitrogênio e os fósforo, têm que estar 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 efeito 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 se encontram em excesso, não havendo necessidade de adicioná-los artificialmente, ao contrário, o problema está em removê-los. Alguns efluentes industriais, como é o caso dos efluentes de fábricas de celulose, que são compostos basicamente de carboidratos, não possuindo praticamente nitrogênio e fósforo, estes devem ser adicionados 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, a resolução Nº 20 do CONAMA/86, 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 importante parâmetro de classificação das águas naturais e 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 se reduz 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 1469.

### ***Sódio***

Todas águas naturais contêm algum sódio já que seus sais são na forma de sais altamente solúveis em água, podendo ser considerado um dos elementos mais abundantes na Terra. Ele se encontra na forma iônica ( $\text{Na}^+$ ), e na matéria das plantas e animais, já que é um elemento essencial para os organismos vivos. Aumento dos níveis na superfície da água podem provir de esgotos, efluentes industriais e uso de sais em rodovias para controlar neve e gelo. 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 altos.

Concentrações de sódio na superfície natural das águas varia 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. O limite estabelecido pela WHO para sódio nas águas potáveis é 200 mg/L. Muitas superfícies de água, incluindo aquelas que recebem efluentes, tem níveis bem abaixo de 50 mg/L. Entretanto, as concentrações das águas subterrâneas freqüentemente excedem 50 mg/L.

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

### *Surfactantes*

Analicamente, 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 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, como é o caso do percloroetileno.

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. Localiza-se às margens do Rio Tietê, a jusante da Região Metropolitana de São Paulo, recebendo 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 se espalha sobre a cidade, contaminada biologicamente e se impregnando 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 têm sido melhor desenvolvidos e há certa tendência em passarem a ser mais utilizados nos programas de controle de poluição.

Os detergentes têm sido responsabilizados também pela aceleração da eutrofização. Além de a maioria dos detergentes comerciais empregados ser rica em fósforo, sabe-se que exercem efeito

tóxico sobre o zooplâncton, predador natural das algas. Segundo este conceito, não bastaria apenas a substituição dos detergentes superfosfatados para o controle da eutrofização. Existem correntes atuais de pesquisadores que têm preferido o controle das fontes de nitrogênio para barrar processos de eutrofização, considerando que existem poucas espécies de algas fixadoras do nitrogênio atmosférico.

### **Zinco**

O zinco é também bastante utilizado em galvanoplastias na forma metálica e de sais tais como cloreto, sulfato, cianeto, etc. A presença de zinco é comum nas águas naturais, excedendo em um levantamento efetuado nos EUA a 20 mg/L em 95 dos 135 mananciais pesquisados. O zinco é um elemento essencial para o crescimento, porém, em concentrações acima de 5,0 mg/L, confere sabor à água e uma certa opalescência a águas alcalinas. Os efeitos tóxicos do zinco sobre os peixes são muito conhecidos, assim como sobre as algas. A ação desse íon metálico sobre o sistema respiratório dos peixes é semelhante à do níquel, anteriormente citada. As experiências com outros organismos aquáticos são escassas. Entretanto, é preciso ressaltar que o zinco em quantidades adequadas é um elemento essencial e benéfico para o metabolismo humano, sendo que a atividade da insulina e diversos compostos enzimáticos dependem da sua presença. A deficiência do zinco nos animais pode conduzir ao atraso no crescimento. Nos EUA, populações consumindo águas com 11 a 27 mg/L não tiveram constatada qualquer anormalidade prejudicial à saúde. Os padrões para águas reservadas ao abastecimento público indicam 5,0 mg/L como o valor máximo permissível.

Em águas superficiais, normalmente as concentrações estão na faixa de <0,001 a 0,10 mg/L. É largamente utilizado na indústria e pode entrar no meio ambiente através de processos naturais e antropogênicos, entre os quais destacam-se a produção de zinco primário, combustão de madeira, incineração de resíduos, produção de ferro e aço, efluentes domésticos. A água com alta concentração de zinco tem uma aparência leitosa e produz um sabor metálico ou adstringente quando aquecida. O zinco, por ser um elemento essencial para o ser humano, só se torna prejudicial à saúde quando ingerido em concentrações muito altas, o que é extremamente raro. Neste caso, pode acumular-se em outros tecidos do organismo humano; isso só ocorre quando as taxas de ingestão diária são elevadas.

#### □ *Variáveis Microbiológicas*

##### ***Clostridium perfringens***

Microorganismos anaeróbicos, utilizados como índices auxiliares para a determinação de contaminação da água, pois conseguem sobreviver por tempo prolongado no ambiente aquático, podendo acusar até poluições remotas. São bactérias que vivem como simbiontes no trato do intestino humano, e quando ingeridas, podem ser responsáveis por diarreias. Podem realizar reações de desnitrificação (em água), reação contrária de redução de compostos nitrogenados, transformando nitratos em amônia.

##### ***Coliformes termotolerantes***

As bactérias do grupo coliforme são consideradas os principais indicadores de contaminação fecal. O grupo coliforme é formado por um número de bactérias que inclui os generos *Klebsiella*, *Escherichia*, *Serratia*, *Erwenia* e *Enterobactéria*. Todas as bactérias coliformes são gran-negativas

manchadas, de hastes não esporuladas que estão associadas com as fezes de animais de sangue quente e com o solo.

As bactérias coliformes termotolerantes reproduzem-se ativamente a 44,5°C e são capazes de fermentar o açúcar. O uso das bactérias coliformes termotolerantes para indicar poluição sanitária mostra-se mais significativo que o uso da bactéria coliforme "total", porque as bactérias fecais estão restritas ao trato intestinal de animais de sangue quente.

A determinação da concentração dos coliformes assume importância como parâmetro indicador da possibilidade da existência de microorganismos patogênicos, responsáveis pela transmissão de doenças de veiculação hídrica, tais como febre tifóide, febre paratífóide, desintéria bacilar e cólera.

### *Cryptosporidium sp e Giardia sp*

As doenças parasitárias representam uma parcela significativa de casos de morbidade e mortalidade e, a *Giardia lamblia* e *Cryptosporidium parvum* estão entre os protozoários capazes de causar diarreias graves tanto em indivíduos imunocompetentes quanto imunodeficientes. A partir da década de 80, a preocupação com estes protozoários aumentou principalmente em relação aos casos de criptosporidiose. Dentre os vários modos de transmissão destas duas protozooses, a veiculação hídrica tem sido considerada a mais importante, sendo implicada na ocorrência de mais de cem surtos de gastroenterite por *Giardia* e *Cryptosporidium*, de acordo com relatos nos Estados Unidos, Canadá e países da Europa nos últimos 25 anos.

Nos Estados Unidos, o "Federal Register" estabelece para essas águas um limite máximo de 10 cistos por litro de água bruta. Os coliformes termotolerantes podem não ser bons indicadores da presença destes protozoários. Outro importante aspecto que justifica a avaliação dos protozoários em águas reside no fato de que estes não são eliminados pela ação do cloro.

### *Streptococos Fecais*

Os estreptococos fecais constituem um grupo de bactérias, cujo habitat normal é o trato intestinal humano e de outros animais de sangue quente. Estas bactérias não conseguem se multiplicar em águas poluídas, sendo sua presença indicativa de contaminação fecal recente, apresentando o risco de encontrar organismos patogênicos. As espécies contidas no grupo dos estreptococos fecais apresentam diferentes graus de resistência às condições ambientais. Assim, as espécies do sub-grupo dos enterococos apresentam maior resistência, possuem habilidade de crescer em pH de até 9,6, na presença de cloreto de sódio, na concentração de 6,5% e às temperaturas de 10 e 45°C. Os **enterococos** constituem um subgrupo dos estreptococos fecais no qual são incluídas as seguintes espécies: *Enterococcus faecalis*, *Enterococcus faecium*, *Enterococcus avium* e *Enterococcus gallinarum*. Estas espécies diferenciam-se dos outros estreptococos fecais pela sua capacidade de crescimento tanto a 10°C como a 45°C, em pH = 9,6 e em concentrações de 6,5% de cloreto de sódio.

Os enterococos são comumente encontrados em fezes humanas e de outros animais homeotérmicos, sendo utilizados na caracterização da qualidade microbiológica da água como indicador de contaminação fecal e da possível presença de patógenos entéricos.

Nos últimos anos, tem havido um interesse crescente em termos de utilização dos enterococos na avaliação da qualidade de águas destinadas à recreação de contato primário, tanto marinhas como doces. Esse interesse é decorrente dos resultados de extensos estudos epidemiológicos, que demonstraram a superioridade deste grupo de bactérias – em relação a outros indicadores



microbiológicos empregados para essa finalidade – no que se refere à melhor correlação observada entre as densidades dos enterococos nas águas recreacionais analisadas e a ocorrência de doenças gastrointestinais entre os nadadores. Nesse sentido, são os seguintes os limites recomendados pela “Environmental Protection Agency” dos Estados Unidos, quanto à densidade de enterococos em águas recreacionais: 35 enterococos / 100mL para águas marinhas e 33 enterococos / 100mL para águas doces, sendo esses limites, em ambos os casos, baseados na média geométrica de pelo menos cinco amostras colhidas no período de um mês.

#### ▫ *Variáveis Ecotoxicológicas*

##### *Sistema Microtox*

O resultado do teste de toxicidade aguda com bactérias luminescentes é expresso em CE20, que indica a concentração efetiva da amostra que causa 20% de redução na quantidade de luz emitida pelo microrganismo, após 15 minutos de contato a 15°C. Quanto menor este valor, maior a toxicidade da amostra. A CETESB mantém, desde 1998, o teste de toxicidade aguda com a bactéria luminescente *Vibrio fischeri*, que permite avaliar a toxicidade aguda de uma amostra de água, apesar dos valores baixos de oxigênio dissolvido. Nesse teste, a toxicidade é avaliada através da redução na quantidade de luz emitida pelo microrganismo-teste.

Quando da ocorrência de eventos caracterizando efeito Agudo ou Crônico nas amostras de água coletadas, pode-se considerar que os respectivos corpos de água que estão sendo avaliados não apresentam condições adequadas para a manutenção da vida aquática.

No ano de 2002, o teste de toxicidade crônica foi aplicado em todos os pontos da Rede de Monitoramento, onde o nível de oxigênio dissolvido manteve-se acima de 4,0 mg/L, uma vez que esta concentração é fator limitante para a ocorrência da vida aquática. Já o teste de toxicidade aguda (sistema Microtox), conforme salientado, contemplou os seguintes corpos d'água - Rios Tietê, Pinheiros, Aricanduva e Tamanduateí e Ribeirão dos Meninos. Esses recursos estão enquadrados na classe 4 e, portanto, apresentam níveis baixíssimos de OD.

##### *Teste de mutagenicidade (Ames)*

O teste de Ames foi introduzido na Rede de Monitoramento da CETESB em 1998, com o propósito de aprimorar a avaliação dos corpos de água, com relação à presença de substâncias orgânicas, tais como aminas aromáticas, hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (PAHs), entre outras, em níveis que possam causar mutagenicidade. Este teste é realizado utilizando cepas de *Salmonella typhimurium* auxotróficas para histidina, com capacidade de detectar mutações de ponto. As cepas mutantes empregadas neste teste são as linhagens TA98 e YG1042. A linhagem YG1042 detecta mutágenos que causam substituição de pares de base do DNA, sendo capaz de detectar os mesmos compostos que a TA100, mas possuindo ainda grande sensibilidade a compostos do tipo nitroarenos e aminas aromáticas. Já a linhagem TA98 detecta mutágenos que causam deslocamento do quadro de leitura do DNA.

Sua aplicação permite detectar, nos corpos de água monitorados, a presença de compostos com tais efeitos. Sendo assim, com os resultados obtidos pelo teste de Ames pode-se priorizar os locais onde se deva realizar um estudo mais detalhado das possíveis fontes de contaminação, realizando inclusive novos bioensaios, bem como determinações químicas dos compostos orgânicos possivelmente genotóxicos presentes nesses corpos de água. É importante também atentar ao fato

de que a presença desses compostos na água bruta sugere níveis de tratamento diferenciados dessa água para o abastecimento público.

***Ensaio de toxicidade***

Com vistas ao aprimoramento das informações referentes à qualidade das águas, a CETESB realiza, desde 1992, ensaios de toxicidade com organismos aquáticos. Esses ensaios consistem na determinação dos efeitos tóxicos, agudo ou crônico, causados por um ou por uma mistura de agentes químicos, sendo tais efeitos detectados por respostas fisiológicas de organismos vivos.

Na CETESB, para o monitoramento da qualidade das águas, é utilizado o ensaio de toxicidade com o organismo aquático *Ceriodaphnia dubia*. Um dos resultados desse ensaio é a avaliação do efeito agudo das águas, isto é, aquele mais severo e rápido que é caracterizado pela letalidade dos organismos dentro de um período de 48 horas. O outro resultado consiste na detecção do efeito crônico, que indica a ação de baixas concentrações de agentes químicos nas águas, o qual se traduz pela inibição da reprodução dos organismos dentro de um período de sete dias.