TSGA

Projeto Tecnologias Sociais para a Gestão da Água

Programa de Capacitação em Gestão da Água

CURSO

MONITORAMENTO E DIAGNÓSTICO DE QUALIDADE DE ÁGUA SUPERFICIAL

TSGA

PROJETO TECNOLOGIAS SOCIAIS PARA GESTÃO DA AGUA - FASE II

COORDENADOR GERAL

Paulo Belli Filho

COORDENADOR CAPACITAÇÃO PRESENCIAL

Armando Borges de Castilhos Jr.

GRUPO DE PLANEJAMENTO, GERENCIAMENTO E EXECUÇÃO

Claudia Diavan Pereira
Valéria Veras
Hugo Adolfo Gosmann
Alexandre Ghilardi Machado
Mateus Santana Reis
Thaianna Cardoso

COORDENADORES REGIONAIS

Sung Chen Lin
Cristine Lopes de Abreu
Luiz Augusto Verona
Claudio Rocha de Miranda
Ademar Rolling

COMITE EDITORIAL

Rejane Helena Ribeiro da Costa

AUTORES DO CONTEÚDO

Alexandre Matthiensen
Adriana Lídia Santana Klock
Gizelle Cristina Bedendo
Rosemari Martini

Gestão: Execução Técnica: Patrocínio:

TSGA

Universidade Federal de Santa Catarina
Centro Tecnológico
Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental

PROGRAMA DE CAPACITAÇÃO EM

GESTÃO DA ÁGUA

Monitoramento e Diagnóstico de Qualidade de Água Superficial

Florianópolis – Santa Catarina
2014

Catalogação na fonte pela Biblioteca Universitária
da
Universidade Federal de Santa Catarina

U58m Universidade Federal de Santa Catarina. Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental.
Monitoramento e diagnóstico de qualidade de água superficial / Centro Tecnológico, Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental ; [coordenador geral Paulo Belli Filho ; autores do conteúdo: Alexandre Matthiensen...[et al.]]. – Florianópolis : [s. n.], 2014.
127 p. ; il., grafs., tabs.

ISBN: 978-85-98128-82-5

Projeto Tecnologias Sociais para Gestão da Água - Fase II. Programa de capacitação em gestão da água.
Inclui bibliografia.

1. Gestão das águas. 2. Tecnologia – Aspectos sociais. 3. Água superficial – Qualidade - Medição. I. Matthiensen, Alexandre. II. Título.

CDU: 543.3

CORREÇÃO GRAMATICAL
Rosangela Santos e Souza

CAPA, PROJETO GRÁFICO E DIAGRAMAÇÃO
Studio S • Diagramação & Arte Visual
(48) 3025-3070 - studios@studios.com.br

IMPRESSÃO
Digital Máquinas Ltda.
(48) 3879-0128 - digitalcri@ig.com.br

CONTATOS COM TSGA
www.tsga.ufsc.br
cursotsga@gmail.com
(48) 3334-4480 ou (48) 3721-7230

O PROJETO

O Projeto Tecnologias Sociais para a Gestão da Água - TSGA iniciou suas atividades em Santa Catarina apoiado pela Petrobrás, desde o ano de 2007. Sua execução é realizada pela Universidade Federal de Santa Catarina – UFSC, em conjunto com a Empresa de Pesquisa Agropecuária e Extensão Rural de Santa Catarina – EPAGRI e o Centro Nacional de Pesquisas em Suínos e Aves da Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária, CNPSA/EMBRAPA. As principais ações em desenvolvimento na atual fase são:

- Desenvolver unidades demonstrativas de tecnologias sociais para o uso eficiente da água na produção de suínos, na rizicultura, para a prática da agroecologia e para o saneamento ambiental no meio rural.
- Reversão de processos de degradação de recursos hídricos: uso e ocupação do solo visando à proteção de mananciais; recomposição de vegetação ciliar; preservação e recuperação da capacidade de carga de aqüíferos e ações de melhoria da qualidade da água;
- Promoção e práticas de uso racional de recursos hídricos: ações de racionalização do uso da água; promoção dos instrumentos de gestão de bacias: mobilização; planejamento e viabilização de usos múltiplos.

Neste contexto, um dos programas prioritários em desenvolvimento, objetiva o fortalecimento das atividades formação, capacitação, em temas relacionados com o uso eficiente da água e preservação dos recursos hídricos, com prioridade para professores, corpo técnico das comunidades e organizações parceiras do TSGA.

O presente material didático constitui uma ferramenta de apoio ao ensino e formação do publico alvo, elaborado por equipe de profissionais especialistas em suas áreas de atuação. Finalmente, visa igualmente perenizar e disseminar informações para o alcance dos objetivos do projeto TSGA, Fase II.

SUMÁRIO

INTRODUÇÃO 11
Programa de monitoramento de qualidade de água 14

PLANEJAMENTO DE UM PROGRAMA DE MONITORAMENTO 17
Introdução 17
Finalidade de um monitoramento 17
Objetivos do monitoramento da qualidade de água 19
Levantamentos preliminares 20
Descrição da área 21
Escolha dos locais e das estações de amostragens 22
Matrizes e variáveis 24
Frequência e duração das amostragens 26
Situação Ideal vs. situação real 27

COLETA E PRESERVAÇÃO DE AMOSTRAS DE ÁGUA 31
Introdução 31
Requisitos gerais 31
Considerações sobre segurança 33
Organização da coleta 34
Frascos para Coleta 35
Análises de Campo 35
Procedimento de coleta das amostras 36
Considerações 39
Preservação das amostras 40
Recomendações para coleta e preservação de amostras 42
Identificação da amostra 42
Acondicionamento e transporte das amostras 44

PARÂMETROS FÍSICOS E QUÍMICOS DA ÁGUA 45
Introdução 45
Análises em campo 45

Temperatura 48
Transparência 48
pH 49
Condutividade (Condutância Específica) 51
Oxigênio Dissolvido 51
Análises em Laboratório 54
Considerações finais 59

PARÂMETROS MICROBIOLÓGICOS DA ÁGUA 61
Introdução 61
Organismos Indicadores 61
Monitoramento Biológico 68

ANÁLISE INSTRUMENTAL AVANÇADA APLICADA À ANÁLISE DE QUALIDADE DE ÁGUAS 77
Introdução 77
Cromatografia 77
Analisador de Carbono Orgânico Total 84
Espectrometria de absorção e emissão atômica 86

CONFIABILIDADE NA QUALIDADE ANALÍTICA 93
Introdução 93
Definições e terminologias aplicadas à garantia de qualidade 95
Procedimentos de controle da qualidade 97
Calibração 103

INDEXAÇÃO AMBIENTAL 107
Introdução 107
Índice de Qualidade das Águas – IQA 108
Índice do Estado Trófico-IET 111
Índice da Comunidade Fitoplanctônica - ICF 114
Índice de Balneabilidade - IB 116

LEGISLAÇÃO PERTINENTE 117
Introdução 117
Lei das Águas (Lei Nº 9.433, de 08 de Janeiro de 1997) 118
CONAMA 120

REFERÊNCIAS UTILIZADAS 125

APRESENTAÇÃO

A palavra “qualidade”possui um conceito subjetivo que se relaciona diretamente às percepções inerentes de um indivíduo em relação aos mais diversos serviços, objetos, ou mesmo outros indivíduos. É importante lembrar que qualidade não é nem uma condição estática de um ambiente ou sistema, e nem pode ser definida pela medição ou estimativa de uma única grandeza. Aqualidade da água, que pode ser definida como a variação de um conjunto de parâmetros intrínsecos que limita seu uso, pode ser extremamente variável, tanto em tempo quanto em espaço, e requer monitoramentos de rotina para quepossa ser detectado seu padrão de variação espacial, e suas alterações ao longo do tempo.Assim, esse processo de levantamento de dados básicos é a etapa primeira e fundamental para que se possa “qualificar” as características de um ambiente. Quando há dados específicos e confiáveis disponíveis, torna-se possível elaborar e implantar políticas públicas e legislações coerentes. E somente haverá dados específicos e confiáveis disponíveis quando programas de monitoramento e diagnóstico forem bem elaborados e conduzidos.

Devido à grande importância e aos variados usos da água nas sociedades antiga e moderna, a qualidade da água também pode ser definida em função de seu destino. Usos mais nobres como, por exemplo, consumo humano e animal, requerem um controle maior de sua qualidade. Assim, a obtenção de dados consistentes e confiáveis da qualidade da água de um corpo d’água é um grande desafio, pois necessita do emprego de metodologia adequada em um processo de acompanhamento de longo prazo. Este curso visa a uma maior qualificação nos trabalhos de monitoramento e diagnóstico ambientais de águas superficiais, buscando contribuir para com a gestão dos recursos hídricos de forma mais integrada e sustentável.

ANOTAÇÕES:

1

INTRODUÇÃO

Alexandre Matthiensen

ANOTAÇÕES:

"Qualidade de água" é um termo utilizado para expressar um conjunto de parâmetros da água que a torna adequada, ou não, para possibilitar vários usos ou processos. Ou seja, a qualidade da água pode ser definida como a variação de um conjunto de parâmetros intrínsecos que limita seu uso. As necessidades em termos de quantidade e qualidade de água variam de acordo com seus diferentes usos e usuários, e nem sempre são compatíveis. As atividades de um usuário podem restringir as atividades subsequentes de outros.

A água do planeta está em constante transformação; se contamina, se purifica, se renova, é utilizada e reutilizada. A composição das águas de superfície e subterrânea depende de fatores naturais de sua bacia de drenagem (geológicos, hidrológicos, meteorológicos, topográficos e biológicos) e varia de acordo com a sazonalidade local, condições climáticas e o regime de cheias e estiagens. Grandes variações naturais na qualidade da água podem ser observadas numa bacia pequena, mesmo que esta tenha apenas um único curso d'água. Além das variações naturais, as intervenções antrópicas também possuem impacto significante na qualidade da água. Algumas dessas intervenções alteram sua quantidade (afetam o regime hidrológico, resultando em alterações no volume total de água e, consequentemente, na dinâmica do ecossistema), outras alteram sua qualidade (modificam as características da água através de atividades que resultam em contaminação ou poluição, intencional ou acidental, resultando em alteração nas concentrações dos parâmetros naturais da água ou então na adição de novos compostos químicos na bacia hidrográfica).

Pode-se dizer que água de qualidade é, hoje, uma *commodity* ambiental (uma mercadoria originada de recursos naturais em condições sustentáveis, assim como a energia, os minérios, a biodiversidade, as madeiras, etc.). O tratamento da água como uma *commodity* ambiental é vista como uma tendência global, apesar do dever de ser tratada como um problema local. Há receios de que um mercado global de commodities de água empurrará o preço dos alimentos e da indústria, principais usuários de água

de qualidade, muito acima dos valores mais elevados já observados nos dias de hoje (Kaufman, 2012). Hoje, é inquestionável que água de boa qualidade é crucial para o desenvolvimento socioeconômico sustentável.

No mundo todo, ecossistemas aquáticos estão ameaçados numa escala nunca antes vista, por uma enorme variedade de poluentes. A descarga de efluentes químicos tóxicos, a sobrexplotação de aquíferos, o transporte de poluentes atmosféricos por longas distâncias e a contaminação dos corpos d'água com nutrientes nitrogenados e fosfatados, que promovem o crescimento algal, são hoje umas das grandes causas de degradação da qualidade da água. A eutrofização acelerada é resultado do enriquecimento com nutrientes de várias origens, principalmente, de esgotos domésticos e efluentes industriais e agroindustriais, e da lixiviação de solos agriculturáveis. Ainda, práticas irresponsáveis de usos e manejos do solo, como na aplicação demasiada de agroquímicos (fertilizantes e agrotóxicos), resultando em ampla deterioração dos ecossistemas do solo e da água, incluindo a contaminação de aquíferos. A poluição orgânica bruta leva a distúrbios no balanço de oxigênio da água e, muitas vezes, é acompanhada de contaminação severa por patógenos. Os corpos d'água como lagos e rios represados são particularmente afetados. Em relação aos problemas da agroindústria, podemos destacar a salinização dos solos, a contaminação por nitratos e pesticidas, e a erosão que causa cargas elevadas de material em suspensão nos corpos d'água, como rios e córregos, resultando em assoreamento de represas.

Enquanto muitos novos problemas surgem, outros são antigos, mas apenas recentemente atingiram níveis críticos. A contaminação da água por micropoluentes orgânicos sintéticos resultantes de descargas diretas ou pela chuva, após o transporte atmosférico por longas distâncias. A umidade do ar, combinada com alguns gases produzidos pela queima de combustíveis fósseis, retorna a terra na forma de chuva ácida, causando alterações de pH em solos e corpos d'água, especialmente, lagos e reservatórios. Hoje existem traços de contaminação não apenas em águas de superfície, mas também em aquíferos subterrâneos, que também estão suscetíveis aos vazamentos de lixões, atividades mineradoras e locais de produção industrial. A extensão das atividades humanas com potencial de impacto negativo sobre o ambiente tem crescido dramaticamente durante as últimas décadas. Com isso, o aumento da importância da água para a segurança de populações e o risco de contaminação decorrente das atividades humanas faz surgir a necessidade de um controle mais rígido para o abastecimento público.

A queima de combustíveis fósseis é a grande vilã do momento e, aparentemente, tem iniciado alterações mensuráveis e, de acordo com certos autores, já irreversíveis, nos ciclos hidrogeoquímicos do planeta. O processo de alteração climática global intensificada pela ação antrópica

ANOTAÇÕES:

pode ser controverso, mas não se pode negar que trouxe um novo contexto e apresentou ao mundo uma nova escala dos problemas ambientais. Com isso, uma necessidade crescente surgiu de avaliações ambientais mais acuradas e compreensivas, nos diferentes compartimentos dos ecossistemas, dessas tendências globais de alterações e, além da parte ambiental, também se avança nas complexas inter-relações dos fatores socioeconômicos decorrentes desse processo.

Neste cenário, destaca-se a importância do monitoramento e diagnóstico da qualidade da água para a gestão dos recursos hídricos. De acordo com a Agência Nacional de Águas (ANA), o monitoramento é o conjunto de práticas que visam o acompanhamento de determinadas características de um sistema. Segundo a Organização Internacional de Padronização (*Internacional Organization for Standardization*, ISO), monitoramento é definido como:

ANOTAÇÕES:

> Monitoramento: processo programado de amostragem, medição e subsequente registro ou sinalização, ou ambos, de várias características da água, muitas vezes com a finalidade de avaliar a conformidade aos objetivos especificados.

Num monitoramento de qualidade das águas naturais são acompanhadas as alterações nas características físicas, químicas e microbiológicas da água, decorrentes de atividades antrópicas e de fenômenos naturais. As práticas relacionadas ao monitoramento incluem a coleta de dados e de amostras em locais específicos, feita em intervalos regulares de tempo, de modo a gerar informações que possam ser utilizadas para a definição das condições presentes de qualidade da água. Porém, essas definições amplas podem ser separadas em três tipos de atividades de monitoramento, que podem ser diferenciadas pelo seu tempo de duração (programas de longo prazo, curto prazo e monitoramento contínuo):

1. *Monitoramento para diagnóstico* – coleta de dados de longo prazo, com período mínimo de um ciclo sazonal completo, onde são realizadas observações e medições padronizadas do ambiente aquático, com o objetivo de definir seu *status* e suas tendências;
2. *Levantamento* – coleta de dados de curto prazo, com duração finita, geralmente menor que um ano e de forma mais intensiva, para se observar e medir a qualidade de um ambiente aquático para um objetivo específico;
3. *Monitoramento para vigilância* – é um acompanhamento contínuo, com medições e observações específicas para o propósito de manejo da quantidade e/ou qualidade de água, geralmente vinculado a atividades operacionais.

É importante perceber, nos três tipos de monitoramento acima descritos, a ênfase dada à coleta de dados ambientais para um propósito específico. Esse propósito, que é o objetivo do programa de monitoramento, deve ser o carro-chefe de todo o processo, e vamos explicitar com mais detalhes no Capítulo 2 (Planejamento de um Programa de Monitoramento).

Os padrões de qualidade de água exigidos são determinados, basicamente, pela adequação à finalidade (ou finalidades) de seu uso. Por exemplo, a água destinada ao consumo humano para dessedentação (água potável) não deve conter compostos químicos ou microrganismos que possam afetar a saúde humana, como arsênicos ou coliformes termotolerantes. Da mesma forma, uma água destinada à irrigação da agricultura deve possuir baixa salinidade, ou uma água destinada à geração de vapor em uma indústria deve possuir baixas concentrações de carbonatos, por exemplo. Outra situação onde os requisitos de qualidade de água são importantes é em relação ao descarte dos efluentes após o uso da água, onde o controle das características físicas, químicas e microbiológicas visa minimizar os impactos ambientais nos cursos d'água receptores naturais (controle da poluição). Assim, um programa de monitoramento não é uma metodologia única e estanque, mas variável de acordo com os usos e as necessidades dos usuários dessa água.

ANOTAÇÕES:

Programa de monitoramento de qualidade de água

Antes de qualquer planejamento de amostragens e análises de água, é necessário definir claramente quais informações são necessárias e quais já existem disponíveis e, com as lacunas que precisam ser preenchidas, identificar o objetivo principal do programa de monitoramento. A elaboração de um "plano de estudo" especificando o que se pretende fazer, e contendo informações detalhadas dos objetivos e das possíveis limitações do programa de monitoramento é extremamente útil. Se os objetivos e as limitações do programa são muito vagos, as lacunas de informação serão deficientemente identificadas, aumentando o risco e a probabilidade de falhas no monitoramento em produzir dados que efetivamente possam ser utilizados.

Os objetivos para o desenvolvimento de um programa de monitoramento de qualidade de água podem ser vários. Em alguns casos, esses objetivos poderão se sobrepor, fazendo com que a informação obtida para um propósito possa ser útil para outros. Monitoramentos fornecem informações que permitem que decisões racionais possam ser tomadas. Portanto, de uma forma geral, o principal objetivo de implantação de um programa de monitoramento de qualidade de água é gerar conhecimento e formar a "base" sobre a qual todo manejo de qualidade de água deve se apoiar. Assim, um programa de monitoramento bem implementado e condu-

zido vai permitir a realização de um diagnóstico do(s) corpo(s) d'água envolvido(s), identificar prioridades nos problemas atuais ou problemas emergentes, as prováveis causas dos problemas e as tendências de curto e longo prazo, auxiliar na elaboração das ações de manejo e avaliar a efetividade das ações de manejo já em andamento. Uma vez que dados suficientes tiverem sido coletados, é possível estabelecer com mais precisão quais são as condições consideradas "normais" para esse ambiente (valores considerados médios ao longo da duração do monitoramento), bem como conhecer as variações em torno dessa média e os extremos da qualidade de água que acontecem num ciclo sazonal. Esse conhecimento será gerado e expresso em termos de medições das variáveis físicas, químicas e biológicas da água e do ambiente como um todo. Com base nesse conhecimento, as prioridades locais e regionais devem ser definidas, os planos devem ser elaborados e os programas de manejo devem ser implementados.

O início de um programa de monitoramento é sempre mais difícil e complexo, e sua estruturação ideal pode se estender por meses ou mesmo anos antes do conhecimento real das claras necessidades e prioridades se fazerem presentes. As saídas em campo para coleta de dados e amostras de água podem levar dias; as análises químicas completas podem levar até uma semana; o tratamento ideal dos dados certamente levará algumas semanas, dependendo da quantidade de dados a serem trabalhados, e a interpretação e a descrição precisa dos resultados, bem como a publicação do relatório e/ou artigo, podem levar meses ou até anos. Mas é importante que o uso das informações seja sempre destacado. Não há nenhum sentido em gerar dados em um programa de monitoramento a menos que estes sejam usados. É fundamental que todo o planejamento, toda a estrutura adquirida, todo o esforço empregado na implementação e na geração dos dados de um programa de monitoramento sejam canalizados, tendo-se o foco no uso final das informações, para os propósitos específicos de seus objetivos. Assim, é ressaltada novamente a importância do bom desenvolvimento dos objetivos.

Um objetivo de longo prazo (por exemplo, o monitoramento integrado visando a proteção do meio-ambiente) pode ser plenamente descrito para um programa de monitoramento, porém o programa também deve ser estruturado e operacionalizado para alcançar objetivos específicos em curto prazo (por exemplo, monitoramento para sanar prioridades sanitárias imediatas). Com essa ideia, um programa de monitoramento da qualidade das águas deve aspirar funcionar dentro de uma estrutura maior de decisões políticas e de prioridades de manejo, funcionando de forma flexível para atingir objetivos em curto prazo, mas ainda capaz de ser desenvolvido durante longos períodos para atingir novas prioridades e preocupações maiores. Com a continuidade do programa de monitoramento, as informações geradas continuarão a retroalimentar

ANOTAÇÕES:

os programas e as ações de manejo, para que seja possível perceber a necessidade de qualquer alteração nos planos e nas prioridades do ambiente em questão. Mesmo que os objetivos e os programas de manejo estejam bem definidos, o monitoramento deve ser periodicamente revisado para se certificar de que as informações necessárias estão sendo coletadas. Conforme se adquire mais conhecimento das condições de um corpo d'água, a necessidade de informações adicionais pode ficar mais aparente. Por outro lado, pode-se também perceber que algumas informações, que demandam um esforço considerável para serem coletadas, podem ser desnecessárias, e sua descontinuidade pode ser relevante.

Outro ponto extremamente importante é a formação e manutenção de redes de monitoramento de qualidade de água, com a cooperação efetiva de agências, instituições e associações de interesse naquele corpo d'água que está sendo monitorado. A criação de redes de monitoramento minimiza os custos de operação, divide o esforço de coleta de dados e amostras de água, compartilha os dados que podem ser usados para várias finalidades e facilita sua interpretação de uma forma mais holística, levando em consideração as inter-relações das partes envolvidas, aumentando sua visibilidade e discussão em vários setores da sociedade. O contato e a cooperação com as instituições envolvidas no programa devem ser constantes, e documentos com os planos e os resultados das informações coletadas devem ser preparados e distribuídos para todos os participantes. Se os demais participantes da rede não estiverem cientes e bem informados sobre o exato escopo e andamento do programa, eles podem esperar mais resultados do que o monitoramento pode entregar e, assim, não mais darem apoio à sua continuidade.

Os elementos de um programa de monitoramento e diagnóstico da qualidade da água, elencados acima e detalhados ao longo dos textos dessa apostila, são apenas uma parte do quadro geral do manejo da quantidade e da qualidade da água, proteção ambiental e formulação de políticas públicas. Porém, é uma parte fundamental e imprescindível que precisa ser bem planejada e muito bem executada. Em suma, a avaliação do corpo d'água ou do ambiente monitorado, em função da interpretação dos dados coletados e gerados, será o fundamento sobre o qual será analisado se os objetivos do programa forem alcançados e assim, justificar a formação e manutenção da rede, o esforço empregado e o dinheiro investido.

ANOTAÇÕES:

2

PLANEJAMENTO DE UM PROGRAMA DE MONITORAMENTO

Alexandre Matthiensen

ANOTAÇÕES:

Introdução

O planejamento de um programa de monitoramento deve ser baseado em metas e objetivos claros e bem definidos, e deve, acima de tudo, assegurar que as atividades planejadas no programa sejam exequíveis, para que os objetivos sejam plenamente alcançados. Para isso, um plano de estudo escrito é útil, com a descrição clara dos objetivos e metas do programa, e a descrição completa da área na qual o monitoramento ocorrerá.

A identificação dos limites geográficos da área, bem como o uso da água presente e futuro, e as fontes de poluição presentes e futuras são informações importantes. Informações prévias existentes na região de estudo auxiliarão na descrição precisa dos objetivos do programa e na decisão de outros elementos do plano de estudo. O plano também deve conter os locais, a frequência amostral, duração do monitoramento e as variáveis a serem analisadas, com especificação se as análises serão realizadas em campo ou em laboratório. Uma estimativa orçamentária deve fazer parte do documento, bem como as fontes de financiamento. Os custos devem levar em consideração os recursos disponíveis das instituições envolvidas para todo o trabalho de campo e laboratório, o manuseio dos dados, as análises e interpretações, e a preparação e divulgação dos relatórios.

Finalidade de um monitoramento

A principal razão para se fazer um monitoramento da qualidade da água é, tradicionalmente, para saber se a qualidade observada da água é adequada ao uso que se faz dela. Entretanto, um monitoramento também envolve determinar tendências nas alterações de qualidade do ambiente aquático e como esse ambiente é afetado pela presença de descargas de contaminantes, resultantes de atividades humanas ou dos resíduos das estações de tratamento. Este tipo de monitoramento é conhecido como “diagnóstico de impacto”.

Nenhum programa de monitoramento deve ser iniciado sem que sejam analisadas criticamente as reais necessidades para a obtenção das informações de qualidade da água. Uma vez que os recursos aquáticos servem a múltiplos usos, um monitoramento deve refletir a necessidade dos dados da água para os vários usos envolvidos.

A implementação de um programa de diagnóstico e monitoramento pode focar na distribuição espacial da qualidade da água, ou em tendências de alterações ao longo do tempo, ou então, na vida aquática presente nesse ambiente. Abordar todos esses temas num único monitoramento é virtualmente impossível, ou muito custoso.

ANOTAÇÕES:

Um monitoramento da qualidade da água é baseado, fundamentalmente, sobre as propriedades físicas, químicas e biológicas da água. Porém, a simples aquisição desses dados não consiste um monitoramento. O monitoramento (e consequente diagnóstico do ambiente monitorado) é um processo de análise, interpretação e comunicação dessas propriedades da água dentro de um contexto maior de atividade e uso humano dessa água, e da conservação do ambiente natural. Não se deve nunca esquecer do objetivo final, que é o de fornecer informações úteis para o manejo.

Monitoramento e diagnóstico da qualidade da água de um curso ou um corpo d'água podem ser realizadossob várias perspectivas diferentes:

- Usos da água – a água utilizada possui características adequadas para seu uso presente e futuro, tanto em quantidade quanto em qualidade? Atinge os padrões já definidos pelas legislações?
- Influência na qualidade da água devido ao seu uso direto ou de outras atividades humanas ou processos naturais. Quais são essas influências?
- Impactos na qualidade da água;
- Controle e regulação da qualidade da água. Qual a capacidade da água em assimilar poluentes? As estratégias de controle e manejo atuais estão sendo efetivas?
- Quão diferente é, geograficamente, a qualidade da água em relação aos seus usos e influências?
- Como as tendências passadas da qualidade da água, suas influências e políticas de manejo, levaram ao status presente?
- Que fatores da qualidade da água das atividades presentes, passadas e futuras nos dão uma ideia das tendências futuras?
- Como a qualidade da água influencia outros compartimentos do ambiente, como as margens, os solos ea biota?

Esses são exemplos de tipos de objetivos, respostas ou informações buscadas com um monitoramento e diagnóstico da qualidade da água. Eles abordam a qualidade da água de diferentes perspectivas em termos das variáveis básicas e status presente, tendências temporais e diferenças espaciais, usos, impactos da poluição e necessidades de manejo para informar os tomadores de decisões e os executores das ações. Essas diferenças no interesse final do monitoramento resultarão em abordagens distintas na hora de planejar e implementar um programa de monitoramento, de selecionar as variáveis a serem mensuradas, a frequência e os locais de amostragem, as informações adicionais necessárias para a interpretação, e a forma como a informação é gerada e apresentada para atingir as necessidades particulares de cada plano.

ANOTAÇÕES:

Objetivos do monitoramento da qualidade de água

É extremamente importante que os objetivos do programa de monitoramento da qualidade da água estejam claramente indicados e documentados. O simples ato de escrevê-los num plano de estudo normalmente resulta em considerações atentas e cautelosas frente às opções possíveis. Objetivos escritos ajudam a evitar mal-entendidos entre os participantes do projeto, é o modo mais efetivo de comunicação com os financiadores, e fornece a certeza de que o programa de monitoramento foi sistematicamente pensado e planejado, além de serem fundamentais para a avaliação do cumprimento do programa.

Os objetivos podem ser gerais, como quando o monitoramento é feito para vários propósitos, ou quando ainda é prematuro preparar um objetivo altamente detalhado. De acordo com o guia de Monitoramento de Qualidade de Água UNEP/WHO, para auxiliar com o estabelecimento dos objetivos, várias questões podem ser abordadas:

- Por quê o monitoramento está sendo realizado? É para aquisição de informações básicas, para planejamento e definições de políticas públicas, para o manejo ou metodologias operacionais, para regulamentação ou conformidade ambiental, para avaliação de recursos, ou outro propósito?
- Quais informações de qualidade da água são necessárias para os vários usos? Quais as variáveis que devem ser medidas, em qualfrequência amostral e em resposta a quais eventos naturais ou antrópicos?
- O que é viável, em termos de recursos humanos e financeiros disponíveis, para o monitoramento? Não vale a pena determinar objetivos pouco realistas.
- Quem é responsável pelos diferentes elementos do monitoramento?

- Quem vai usar os dados do monitoramento, e o que se pretende fazer com essas informações? Os dados suportarão decisões de manejo, certificarão conformidade com os padrões exigidos, identificarão prioridades para ações, providenciarão alertas de futuros problemas ou detectarão falhas no conhecimento atual?

Os programas de monitoramento podem ter um único objetivo ou vários. Porém, é raro um programa de monitoramento que atenda a um único objetivo. Na prática, é mais comum os monitoramentos com objetivos múltiplos, onde os dados são usados para propósitos múltiplos.

ANOTAÇÕES:

A seguir, uma lista dos objetivos mais comuns que podem ser usados como base para um planejamento de redes de amostragens. A lista não é exaustiva, apenas alguns exemplos:

- Identificação das condições de "linha de base" (situação atual) do corpo d'água;
- Detecção de sinais de deterioração da qualidade da água;
- Identificação de corpos d'água na bacia que não apresentam os padrões de qualidade de água adequados para seu uso;
- Identificação de áreas de contaminação;
- Determinação da abrangência e efeitos de descargas residuais específicas;
- Estimativa da carga poluidora em um curso d'água;
- Avaliação da efetividade da intervenção no manejo de qualidade de água;
- Desenvolvimento de padrões limites de qualidade de água para usos específicos;
- Desenvolvimento de regulamentações cobrindo quantidade e qualidade de descargas residuais;
- Desenvolvimento de um programa de controle da poluição.

Levantamentos preliminares

Quando um novo programa é iniciado, é muito útil começar com um "projeto piloto" de pequena escala. Isso permite treinar novos membros da equipe, resultando em ganho de experiência, além de confirmar se os componentes pensados para o programa podem ser implementados conforme planejados. Também fornece informações mais realistas sobre a logística de acesso aos locais de coleta, as realidades que serão encontradas em cada local, e uma estimativa melhor do tempo gasto em cada etapa e em todo o processo de campo. É no levantamento preliminar

que as virtudes e os problemas pontuais nas metodologias de coleta de dados e amostras de água serão mais evidentes.

Em casos de lagos ou reservatórios, no levantamento preliminar é importante amostrar em pontos diferentes para se determinar se a qualidade da água pode ser determinada num único ponto, ou se o lago ou reservatório se comporta como vários corpos d'água dentro de um só, com diferentes características de qualidade de água. Se a profundidade é significante, é importante amostrar em várias profundidades para checar se existe estratificação nos parâmetros.

Descrição da área

ANOTAÇÕES:

De forma breve, a descrição do local de monitoramento deve conter a extensão da área, sua localização geográfica, a descrição dos corpos d'água de interesse presentes nessa área, alguma informação hidrológica e meteorológica local, um resumo das condições ambientais e atividades humanas que ocorre no local e que podem influenciar a qualidade da água, e um resumo dos usos atuais e potenciais da água.

Um programa de monitoramento normalmente é implementado em um curso d'água ou um corpo d'água de uma bacia de drenagem. A área de captação dessa bacia é definida como a área na qual toda a água presente e disponível no ambiente tende a fluir para um curso d'água central. Muitas vezes, um sistema de bacia hidrográfica pode ser muito grande, portanto, é conveniente dividi-lo em sub-bacias menores. Todos os elementos presentes na área da bacia de captação, incluindo seus cursos d'água associados, são unidades ecologicamente discretas, ou seja, constituem uma unidade lógica para o planejamento e o manejo do uso da água, portanto, respondem ao propósito do monitoramento.

As condições ambientais na área de captação da bacia devem ser descritas da forma mais completa possível, pois possuem efeitos diretos na qualidade da água e podem ser muito útil para explicar os dados quando estes forem interpretados e avaliados. Em resumo, registros da composição de solos, da vegetação (tanto terrestre quanto aquática), da vida selvagem, da topografia, do clima no momento da amostragem e das atividades humanas observadas no local.

Ocorrências de chuvas, e os escoamentos superficiais subsequentes a estas, são de importância vital para interpretação de dados de qualidade de água. Se existir uma estação hidrometeorológica nas proximidades, os dados devem ser computados e armazenados para futura interpretação em conjunto com os demais dados locais.

Escolha dos locais e das estações de amostragens

Como escolher onde amostrar? Aqui é feita uma separação em: escolha do local de amostragem (em função de uma influência ou interferência específica que potencialmente alteraria a qualidade da água) e escolha da estação (ponto) amostral (coordenada geográfica específica da aquisição dos dados e amostras de água). Um local de amostragem é uma área geral do corpo d'água no qual as amostras serão tomadas. Na hora de escolha dos locais de amostragem, deve ser levado em conta qualquer processo que ocorra no curso ou corpo d'água que possa afetar ou influenciar a qualidade da água no local ou à montante. Para isso, é útil o conhecimento de todo o curso d'água e dos eventos naturais e ações antrópicas (usos e descargas) que ocorrem nesse curso. Por exemplo, se uma área a ser monitorada envolve a passagem do curso d'água por um local de forte atividade agropecuária, ou pela proximidade de uma indústria que faz uso dessa água, ou por uma estação de tratamento de esgoto que devolve a água tratada para esse curso d'água, é inequívoco que as escolhas dos locais de amostragens devem ser realizadas antes e depois desses eventos de potenciais influências na qualidade da água do curso em questão.

Locais de amostragens geralmente podem ser escolhidos em um mapa ou uma imagem aérea, mas a decisão final do local preciso da estação de coleta é realizada apenas após a saída piloto a campo.

ANOTAÇÕES:

Rios

Amostragens em rios devem, como via de regra, ser realizadas em locais onde a água é suficientemente bem misturada, pois assim uma única amostra pode ser representativa. A contribuição de um afluente ou uma descarga pontual em um rio laminar pode não resultar em mistura de imediato de suas águas, e a mistura completa pode ocorrer até vários quilômetros abaixo do ponto de confluência. Como regra geral, quanto mais largo e fundo é um rio, maior a distância da zona de mistura total do ponto de confluência de duas águas diferentes. Um modo de checar essa zona de mistura é medir um parâmetro (e.g. temperatura ou pH) em vários pontos ao longo da largura do rio. Se os resultados não variarem significantemente de um ponto para outro, a estação pode ser estabelecida num ponto intermediário deles. Se os resultados forem significantemente diferentes, será necessário obter uma amostra composta, combinando amostras coletadas de vários pontos da seção do rio. Se o rio apresenta corredeiras ou quedas d'água, a mistura é acelerada.

Pontes são excelentes locais para se estabelecer uma estação de coleta, fornecendo fácil acesso ao meio de um rio. Normalmente, são de fáceis acessos e facilmente identificáveis. Uma amostra coletada de uma ponte

no meio de um canal de um rio bem misturado será adequadamente representativa de toda a água presente nesse local de amostragem.

Lagos e reservatórios

Lagos e reservatórios estão sujeitos a várias influências que afetam a qualidade de suas águas, portanto, é prudente conduzir investigações para se certificar de que as estações de amostragens são representativas do corpo d'água total. A presença de afluentes chegando em margens de lagos ou reservatórios podem gerar uma zona de maior ou menor concentração na área próxima ao encontro, pois ainda não ocorre mistura suficiente com o corpo d'água principal. Essas diferenças tendem a diminuir quanto mais se distancia do ponto de confluência.

Baías e enseadas protegidas normalmente são pobremente misturadas e podem conter água numa qualidade diferente do restante do lago. A ação do vento e a forma do lago podem influenciar na falta de homogeneidade local e, consequentemente, na qualidade da água (e.g. concentrando macro ou microalgas de superfície numa margem do lago).

Se um lago é pequeno e possui uma boa mistura horizontal, uma única estação próxima ao centro ou na parte mais profunda do lago normalmente é suficiente para a avaliação da qualidade da água de superfície em um monitoramento de longo prazo. Entretanto, se o lago é grande e possui muitas baías estreitas, mais de uma estação será necessária. Para lagos com margens irregulares, é recomendável conduzir testes preliminares para determinar se e onde as diferenças na qualidade de água ocorrem, antes de decidir pelo número de pontos amostrais.

O acesso para as estações de amostragens em lagos e reservatórios normalmente são feitos por barco, portanto, retornar ao local preciso onde foi feita a coleta anteriormente não é uma tarefa fácil. Nesses casos, além da representatividade do ponto de coleta, a fácil identificação do local exato também deve ser levada em conta na escolha do ponto.

Uma das características mais importantes de lagos e reservatórios, principalmente em zonas temperadas, é a estratificação vertical, que resulta em diferenças na qualidade de água em diferentes profundidades. Estratificação pode ser observada medindo-se a temperatura a 1m abaixo da superfície e medindo-se novamente a 1m acima do fundo. Se for observado uma diferença significante entre a leitura da superfície e do fundo (por exemplo, mais de 3ºC), existe a formação de uma "termoclina" (uma camada intermediária em que a temperatura muda rapidamente com a profundidade) e o lago ou reservatório pode se considerado estratificado, portanto, é provável que também existam diferenças

ANOTAÇÕES:

importantes nas outras variáveis de qualidade de água acima e abaixo da termoclina. Nesse caso, obviamente, mais de uma amostra é necessária para descrever a qualidade de água do lago.

Matrizes e variáveis

Num ambiente aquático há três principais matrizes que podem ser monitoradas: água, material particulado e organismos vivos. A qualidade da água e do material particulado é determinada pelas análises dos parâmetros físicos e químicos da água (Capítulo 4). Os organismos vivos podem ser monitorados por diversos outros indicadores (alguns elencados no Capítulo 5). A água é a matriz mais amplamente utilizada em monitoramentos. A matéria particulada (seston) é amplamente usada em estudos lacustres e no acompanhamento de tendências em alterações de fluxos em rios. Os monitoramentos em matriz biológica baseados em metodologias ecológicas são usados para avaliações ambientais de longo prazo.

A qualidade da água pode ser descrita por uma única variável ou por uma combinação de mais de 100 variáveis. Para muitos propósitos e usos, entretanto, a qualidade da água pode ser adequadamente descrita por menos de 20 parâmetros físicos, químicos e microbiológicos. As variáveis escolhidas dependem dos objetivos do programa de monitoramento proposto.

Uma das combinações mais simples de variáveis analisadas é a temperatura, condutividade elétrica (CE), pH, oxigênio dissolvido (OD) e sólidos totais em suspensão (SST). Pode se dizer que estas são as informações mínimas em que uma primeira abordagem poderia se basear. Programas mais complexos podem envolver análises de mais de 100 variáveis, envolvendo concentrações de metais e micropoluentes orgânicos, quantificação e composição da biota (vegetais, organismos planctônicos, bentônicos, peixes e crustáceos natantes) e material particulado (sedimento e partículas suspensas). Comunidades inteiras ou indivíduos isolados podem ser usados como indicadores de qualidade de água. Comportamento, morfologia ou fisiologia de algum organismo local específico também podem ser usados para testes de toxicidade ou estresse ambiental causados por condições adversas de qualidade de água, ou os organismos e/ou seus tecidos podem ser usados para monitoramento de contaminantes químicos no ambiente aquático. A medida biológica mais comum nas amostras de água de superfície é a determinação do pigmento clorofila do fitoplâncton, que dá uma indicação da biomassa algal, e é útil na avaliação de eutrofização de lagos, reservatórios e grandes rios, ou como um indicador de produtividade em muitas águas de superfície.

Alguns parâmetros da água são básicos e devem ser incluídos em qualquer programa de monitoramento (e.g. temperatura, pH, oxigênio dis-

ANOTAÇÕES:

solvido, condutividade elétrica, principais íons e nutrientes). Outros parâmetros são específicos de condições de poluição, portanto, não fazem sentido serem colocados como monitoramento básico. A Tabela 2.1 indica os parâmetros básicos usados em monitoramentos do programa de monitoramento ambiental global de água, da ONU.

Parâmetros mensurados	Córregos e rios	Cabeceiras de lagos	Águas subterrâneas	Estações de fluxo de rios mundiais
Descarga de água (fluxo)	X	X	X	X
Sólidos suspensos totais	X	-	-	X
Transparência	-	X	-	-
Temperatura	X	X	X	X
pH	X	X	X	X
Condutividade elétrica	X	X	X	X
Oxigênio dissolvido	X	X	X	X
Cálcio	X	X	X	X
Magnésio	X	X	X	X
Sódio	X	X	X	X
Potássio	X	X	X	X
Cloretos	X	X	X	X
Sulfatos	X	X	X	X
Alcalinidade	X	X	X	X
Nitrato	X	X	X	X
Nitrito	X	X	X	X
Amônia	X	X	X	X
Fósforo total	X	X	-	X
Fósforo dissolvido	X	X	-	X
Sílica reativa	X	X	-	X
Clorofila-*a*	X	X	-	X
Flúor	-	-	X	-
Coliformes fecais	X	X	X	-

Tabela 2.1. Parâmetros ambientais usados em programas de monitoramento básico do GEMS/WATER (*Global EnvironmentMonitoring System WaterProgramme*, da Organização das Nações Unidas).Fonte: WHO, 1991.

Frequência e duração das amostragens

O intervalo de tempo entre as coletas dos dados e das amostras de água depende do corpo d'água e de suas características. A regra geral sobre frequência amostral é que, em locais onde a qualidade da água varia consideravelmente, deve ter maior frequência do que locais onde a qualidade da água permanece relativamente constante. Em locais sem informações prévias de variações de qualidade, o levantamento preliminar também deve servir a esse propósito, iniciando-se com um cronograma fixo e, caso se mostre necessário, a frequência deve ser revisada.

ANOTAÇÕES:

Um intervalo de um mês entre a coleta de amostras em uma estação de amostragem é, normalmente, um período aceitável para um monitoramento da qualidade de água de longo prazo (por exemplo, com, pelo menos, um ano de monitoramento em um rio). Objetivos mais específicos como, por exemplo, o controle sobre emissões, pode exigir frequências amostrais maiores (quinzenais ou semanais). Em casos extremos, envolvendo risco de saúde pública, coletas de amostras com intervalos de 24h podem ser necessárias.

Quando possível, as amostragens devem ser realizadas nas mesmas estações, aproximadamente, na mesma hora do dia, pois alguns parâmetros variam com o horário devido à sua estreita relação com a comunidade biológica, que responde segundo a variação de luminosidade e temperatura ao longo do dia. Amostragens com periodicidade muito curta entre elas não devem ser usadas para determinações médias de variáveis instáveis, como pH e OD, por exemplo, que podem ter uma amplitude de variação bastante elevada durante o período de um dia. Porém, amostragens mais frequentes podem ser usadas para detecção de picos de concentração de contaminantes provenientes de um efluente, por exemplo.

Dependendo do objetivo do monitoramento, condições extremas de alteração de fluxo dos rios podem ser particularmente de interesse, pois em seu fluxo máximo (e.g. durante ou após uma intensa chuva) um rio normalmente carrega uma maior carga de material em suspensão e, consequentemente, apresentará maior turbidez e maior concentração de compostos presentes nos solos da bacia de drenagem (e.g. nutrientes de fertilizantes, coliformes, agrotóxicos, etc.). Ao mesmo tempo, se um contaminante é lançado diretamente no curso do rio em uma taxa regular, nas épocas de menor fluxo (e.g. períodos de estiagens) a concentração desse contaminante estará menos diluída, sendo mais fácil sua detecção em altas concentrações.

Em resumo, a coleta de dados e das amostras de água devem ser frequentes o suficiente para permitir um cálculo acurado das concentrações médias das variáveis incluídas no programa de monitoramento. A

frequência das amostragens necessárias para obter o nível de confiança desejável nos valores médios dos parâmetros medidos depende de medidas estatísticas, ou seja, do desvio padrão e do intervalo de confiança.

Situação Ideal vs. situação real

Frequentemente, quando em atividade de campo para coleta de dados e amostras ambientais, nos deparamos com situações inesperadas que fogem totalmente aos padrões previstos para a adequada execução do trabalho. É necessário ter em mente a máxima: imprevistos acontecem SEMPRE! Portanto, existem certas atitudes que buscam minimizar o risco desses imprevistos. É listado abaixo algumas atitudes e cuidados que podem auxiliar na preparação (principalmente) e execução do trabalho em campo. Essa lista não é exaustiva, pois por melhor que uma equipe se prepare para a realização do trabalho em campo, a máxima continua vigorando: imprevistos acontecem SEMPRE!

ANOTAÇÕES:

a) Levar sempre material de coleta e registro de dados extra: uma vez em saída de campo, muito provavelmente estaremos longe de facilidades do diaadia cujas ausências, normalmente, não são sentidas até que suas faltas ocorram. Essa é uma sensação muito comum quando se faz expedições em barcos ou em locais remotos para coleta de água e material biológico. A ausência de materiais simples como frascos e tampas extras, sacos plásticos (alternativo para coleta com frascos), baterias e pilhas reservas, papel, caneta e lápis sobressalentes, podem arruinar uma expedição de campo. A necessidade é a mãe da invenção, porém as regras restritas de cuidados sanitários com as amostras a serem analisadas, além de sua preparação e acondicionamento adequado até o laboratório, restringem muito a inventividade da improvisação.

b) Ter sempre junto material de suporte: como “imprevistos acontecem SEMPRE!”, a existência de um kit de materiais suporte “multiuso”, tais como canivete, corda, fita adesiva, arame, bem como ferramentas básicas (martelo, alicate, chave de fenda e pé-de-cabra) são altamente recomendáveis.

c) Material de proteção: uma saída para coleta de dados e amostras de água em campo nem sempre é uma “passeio”. Em muitas situações o ambiente do entorno da coleta pode ser hostil. Em alguns casos, o clima e as condições meteorológicas podem mudar rapidamente. Cuidados básicos podem ser tomados para se evitar insolação (protetor solar, chapéus, bonés), chuvas (capas de chuva, impermeáveis), insetos (repelentes, roupas de coleta), ou mesmo situações inesperadas para se chegar até o local exato da coleta, como inundações, lamaçal, etc. Em determinadas situações, a improvisação na coleta

requer maior equipamento (botas, macacões impermeáveis). Levar sempre junto uma caixa de primeiros socorros também é uma atitude que pode salvar o dia.

d) Água é uma matriz extremamente variável, tanto no tempo quanto no espaço. Portanto, o volume disponível para ser coletados também pode ser variável, sendo necessária adaptação da metodologia de coleta (uso de coletores, baldes, etc.). Ao longo do ano é comum a ocorrência de períodos de estiagens e de cheias, portanto, locais exatos de amostragens também podem ser alterados em função da disposição de volume de água suficiente, ou impossibilidade de acesso ao local correto. Nesse caso, cuidar para que a escolha do novo ponto de coleta seja ambientalmente significativa.

e) É fundamental que os pesquisadores, analistas, técnicos de campo, estagiários e operadores dos equipamentos de coleta de dados e amostras tenham absoluta certeza de como manusear TODOS os equipamentos e materiais envolvidos na coleta ANTES de perceber que não o sabem, já em campo. Um problema pior que a ocorrência de um imprevisto é a ocorrência de imperícia por parte de algum membro da equipe. A imperícia constata a inaptidão, ignorância, falta de qualificação técnica, teórica ou prática, ou ausência de conhecimentos elementares e básicos de sua atuação e profissão.

f) Normalmente, se diz que, para a correta realização de uma tarefa, são necessárias apenas três coisas: 1) atenção, 2) atenção, e 3) atenção. Uma situação de saída de campo para coleta pode ser encarada como um evento não usual, ou seja, diferente do diaadia de trabalho. A falta de atenção em situações como estas fatalmente leva à imprudência, ou seja, a situações onde se poderia prever um potencial problema, porém não se previu. A total atenção antes (na preparação) e durante (na execução) os trabalhos em campo evita o descuido, a indolência, a inobservância e a indiferença, favorecendo para que uma potencial situação de imprevisto não se torne um problema maior do que poderia vir a ser. A preparação de todo equipamento e material que será usado em campo na véspera da saída é altamente recomendada. Um *checklist* é extremamente útil para essas ocasiões. Além de evitar esquecimentos que possam comprometer a coleta, evita também o atraso do horário previsto para a saída, que pode ter reflexos mais tarde (por exemplo, no tempo para as análises dos parâmetros que devem ser mensurados posteriormente, no mesmo dia em laboratório).

g) Evitar marcar expedições em campo em véspera de feriados ou de finais de semana. Lembrar que o dia seguinte a uma saída de campo será de intensos procedimentos laboratoriais e análises de vários parâmetros, alguns imprescindíveis que sejam realizados dentro do prazo de 24 horas.

ANOTAÇÕES:

h) Alterações de última hora nunca trazem boa coisa. É altamente recomendável que não sejam alteradas as metodologias de coleta de dados e/ou de amostras, bem como de análise em curso, no meio de um programa de amostragem com prazo definido. Nem mesmo se um método melhor ou mais fácil estiver disponível. Toda metodologia analítica possui um erro embutido, e esse erro é crônico e intrínseco de cada metodologia. Alterando-se a metodologia, altera-se a dimensão e a proporção desse erro crônico embutido. Isso pode gerar problemas na avaliação, análise estatística e interpretação final dos resultados.

i) Esforço amostral: é muito importante que o esforço amostral seja máximo para a realização da coleta de dados e amostras de água nas condições e no prazo estabelecido pelo cronograma do plano/programa de monitoramento. Uma vez em campo, o tempo e os recursos financeiros empregados para tal ação já estão em andamento, portanto, a realização completa da coleta de dados e amostras de água é prioridade. A regra é não desistir frente à primeira adversidade, pois, lembrando novamente, imprevistos acontecem SEMPRE! Tentar evitá-los e saber contorná-los é mérito e denota qualidade da equipe.

j) Usar o princípio da "economia da experiência": esse tema é relativamente novo, porém seu conceito é antigo, e pode ser aplicado para todas as áreas do conhecimento humano, se considerarmos a necessidade de constante evolução dos serviços como condição *sine qua non* para o crescimento de uma forma geral. Traduzindo isso para o assunto presente, nada mais prega do que o aprendizado com os erros e imprevistos presentes e passados, e se preparar sempre melhor para a coleta em campo futura.

ANOTAÇÕES:

3

COLETA E PRESERVAÇÃO DE AMOSTRAS DE ÁGUA

Adriana L.S. Klock e Rosemari M. Mattei

ANOTAÇÕES:

Introdução

O objetivo da amostragem é coletar uma pequena porção de material em volume suficiente para ser transportado e tratado convenientemente no laboratório e que represente com precisão o material que está sendo amostrado. Isto implica que as proporções relativas ou as concentrações de todos os componentes deverão ser similares nas amostras e no material a ser amostrado, e que a amostra deve ser manipulada de tal maneira que não ocasione mudanças significativas na sua composição antes da realização das análises. Ou seja, a coleta e a preservação das amostras devem ser feitas com uso de técnicas adequadas, para que os resultados possam refletir as condições do momento em que a coleta foi realizada.

Requisitos gerais

Obter uma amostra que atenda aos requisitos do programa de amostragem e manipulá-la de tal forma que não se deteriore ou se contamine antes que chegue ao laboratório e possa ser analisada.O programa de amostragem deve ser planejado em função dos objetivos do estudo proposto, com a escolha dos pontos e do número mínimo de amostras que representem o corpo de água em observação.

Certifique-se de que todos os equipamentos para amostragem estejam limpos verificados e/ou calibrados antes do uso. Os recipientes para coleta de amostras devem estar limpos e livres de contaminantes. Encher os recipientes de amostra e evitar lavá-los com a própria amostra; esta pré-lavagem resulta em perdas de conservantes adicionados previamente e, por vezes, pode contribuir para que certos componentes possam aderir nas paredes do recipiente.

Sendo a coleta parte integrante do processo analítico e sua execução contribuindo decisivamente para os resultados, a pessoa designada para

efetuá-la deve estar devidamente treinada sobre as técnicas de amostragem e preservação, medidas de segurança, manuseio dos equipamentos usados em campo, conhecimento da localização exata dos pontos de amostragem e registro de condições atípicas nos referidos locais.O material de coleta deve receber manutenção periódica programada, para estar sempre apto ao uso. Considera-se manutenção desde a simples lavagem de um frasco até a revisão de um aparelho eletrônico.Exceto para análise de compostos orgânicos voláteis, para os quais se deve completar todo o volume do recipiente, para as demais análises (microbiológicas e químicas) deve-se deixar um espaço de ar equivalente a, aproximadamente, 1% do volume do recipiente para permitir a expansão térmica durante o transporte e mistura. Precauções especiais devem ser tomadas para amostras contendo compostos orgânicos e metais traço. Muitos destes constituintes podem estar presentes em baixas concentrações (microgramas ou nanogramas por litro), e podem ser totalmente ou parcialmente perdidos, ou ainda, facilmente contaminados quando os procedimentos de amostragem e de conservação não forem adequados.

Cuidados devem ser tomados com a amostra para garantir que os resultados analíticos obtidos representem a composição real da amostra. Os principais fatores que afetam os resultados são: a presença de material em suspensão, ou turbidez, o método escolhido para a remoção da amostra a partir do seu recipiente e as mudanças físicas e químicas ocorridas devido ao armazenamento.

Escolha cuidadosamente a técnica para a coleta de uma amostra representativa e a defina no plano de amostragem. Para metais, muitas vezes, é apropriado coletar uma amostra filtrada e outra amostra não filtrada, para diferenciar entre os metais totais e dissolvidos presentes na matriz. De antemão, determinar a quantidade de ácido necessária para baixar o pH das amostras a < 2. Adicionar a mesma quantidade relativa de ácido para todas as amostras e utilizar ácido ultrapuro para evitar a contaminação. Certifique-se que a diluição causada por acidificante é insignificante ou suficientemente reprodutível para um fator de correção de diluição.

Deve-se adotar um padrão para a identificação do frasco de amostras que contenha o código/identificação da amostra, nome do coletor da amostra, data, hora, localização exata. Use tinta à prova d'água para gravar todas as informações (de preferência na cor preta). Se possível, marcar a localização dos pontos de coleta com um GPS.Recomenda-se adotar um registro complementar da amostra em ficha/livro ou em meio eletrônico de outros dados que possam ser necessários para correlação, como a temperatura da água, as condições do tempo, o nível de água, vazão, condições pós- coleta, etc.

Antes de coletar amostras de sistemas de distribuição, deixe a torneira totalmente aberta por, pelo menos, 2 a 3 minutos antes da amostragem.

ANOTAÇÕES:

Para amostras de água subterrânea deverá ser realizada a “sangria” do poço, que consiste na obtenção de água fresca (nova) água com as características mais próximas do seu ambiente natural. Para proceder à sangria, ative a bomba e espere alguns minutos, verificando a temperatura da água que deve diminuir até estabilizar. Em casos de águas termais o efeito é contrário. Caso a temperatura não mude em 5 minutos, proceda a amostragem.Quando as amostras são coletadas a partir de um rio ou riacho, os resultados observados podem variar de acordo com a profundidade, a vazão e a distância de cada margem. Se apenas uma amostra pode ser coletada, deve-se realizá-la no meio do canal principal e numa profundidade média.

Cuidado especial deve ser tomado no transporte dos recipientes, equipamentos e reagentes, a fim de evitar quebras, danos e derramamentos. Para o transporte de reagentes e frascos de amostras vazios, recomenda-se utilizar uma caixa com engradado que permita o encaixe firme e seguro dos frascos. Equipamentos sensíveis devem ser mantidos em compartimentos revestidos para que o efeito das vibrações seja reduzido durante o transporte. Motores, caixas e outros equipamentos pesados devem ser fixados no interior do veículo, impedindo, assim, que deslizem ou vibrem.

ANOTAÇÕES:

Considerações sobre segurança

Em alguns casos, os componentes da amostra podem ser tóxicos. Sendo assim, algumas precauções devem ser tomadas durante as etapas de amostragem e manipulação de amostras, pois as substâncias tóxicas podem penetrar através da pele e dos olhos e, no caso de vapores, também através dos pulmões.

Em todas as coletas, recomenda-se utilizar luvas, e naquelas onde houver necessidade, usar macacões, aventais ou outras vestimentas de proteção. Utilizar sempre óculos de segurança para proteção dos olhos. Em casos onde vapores tóxicos possam estar presentes, coletar as amostras apenas em áreas ventiladas ou utilizar uma máscara apropriada. No laboratório, os recipientes devem ser abertos dentro de uma capela de exaustão.

Não se deve comer, beber ou fumar próximo de amostras, locais de amostragem e no laboratório. Mantenha faíscas, chamas e fontes de calor excessivo longe das amostras e locais de amostragem. Coletar amostras com segurança, evitando situações que possam levar a acidentes. Rotular adequadamente qualquer amostra conhecida ou com suspeita de ser perigosa por causa de inflamabilidade, corrosividade, toxicidade, produtos químicos oxidantes, ou radioatividade, para que as devidas precauções possam ser tomadas durante o manuseio da amostra, armazenamento e descarte.

Organização da coleta

A organização da coleta é fundamental e visa evitar prejuízos e riscos. Ela inclui:

- Localização dos pontos de amostragem e estabelecimento de um itinerário racional, levando em conta disponibilidade do laboratório para execução das análises e prazos de preservação das amostras;
- Para cada ponto deve ser preenchido um formulário de registro com um código de identificação próprio;
- O itinerário deve levar em conta os limites de tempo, de preservação das amostras (ver prazos de preservação na Tabela 3.2), a segurança do pessoal e dos equipamentos;
- Verificação, no plano de amostragem, de eventuais características especiais dos pontos de amostragem, tais como riscos de manipulação das amostras, dificuldades de acesso e correnteza, a fim de que sejam utilizados procedimentos e equipamentos adequados.
- Escolha dos frascos para coleta e estocagem das amostras.

ANOTAÇÕES:

Sugere-se a elaboração de um *checklist* antes de se partir para a coleta das amostras. Este procedimento é necessário para evitar que a equipe responsável pela coleta não possa realizá-la pela falta de algum equipamento ou material (Tabela 3.1).

LISTA DE EQUIPAMENTOS	CHECK	LISTA DE EQUIPAMENTOS	CHECK
Documentação		**Acondicionamento e transporte**	
Plano de monitoramento		Gêlo reciclável	
Mapas apropriados da área		Material de embalagem	
Caderno de campo/ ficha de coleta		Fita adesiva (vedação caixas)	
Canetas e lápis/ relógio		Etiquetas de identificação/Lacres	
Equipamentos de coleta		**Equipamentos de segurança**	
Haste de coleta		Kit de primeiros socorros	
Coletor de profundidade		Óculos de sol/proteção	
Frasco coletor		Botas de cano alto impermeáveis	
Medidores de campo		Água potável	
Caixa de luvas		Capa de chuvas	
Frascos de coleta		Filtro solar/ repelente	
Etiquetas de identificação		Antiséptico para mãos	
Descontaminação		Colete salva-vidas	
Álcool 70%		**Outros**	
Esponja e Escova		Máquina fotográfica digital/ carregador	
Solução detergente		Filmadora/ carregador	
Papel absorvente		Caixa de ferramentas	
		GPS e baterias	
		Confirmação de acesso (chaves)	
		Outros materiais específicos	

Tabela 3.1 Lista de materiais e equipamentos (*checklist*) sugeridos para coleta. Fonte: Manual Técnico para coleta de amostras de água (Ministério Público de Santa Catarina, 2009).

Frascos para Coleta

- Dependendo do tipo de coleta, os materiais podem sofrer pequenas variações. Os frascos de coleta devem ser resistentes, de vidro borosilicato (V), de vidro borosilicato âmbar (VB) ou polipropileno (PP). Devem ser quimicamente inertes e permitir uma perfeita vedação. De preferência, as tampas devem ser do tipo autolaváveis, permitindo, assim, uma maior confiabilidade na amostra. Todos os frascos devem ser rigorosamente limpos. Os frascos devem ser, preferencialmente, de boca larga, para facilitar a coleta e sua limpeza e resistentes a autoclavagem, naqueles destinados a análises microbiológicas;
- Em casos onde houver necessidade, deve ser utilizado frasco de oxigênio dissolvido, devem ser de vidro borosilicato com tampa esmerilhada e estreita (pontiaguda), com selo d'água;
- Convém levar frascos adicionais ao programado, pois podem ocorrer quebras, contaminação ou vazamento, obrigando o técnico coletor a substituir a embalagem e em alguns casos, repetir a coleta;
- Não tocar a parte interna dos frascos e do material de coleta (como tampas), nem deixá-los expostos ao pó, fumaça e outras impurezas, tais como gasolina, óleo e fumaça de exaustão de veículos, que podem ser grandes fontes de contaminação de amostras. Cinzas e fumaça de cigarro podem contaminar fortemente as amostras com metais pesados e fosfatos, entre outras substâncias.
- Recomenda-se aos coletores fazer a antissepsia nas mãos com álcool 70°GL, e não fumar, não falar ou comer durante o procedimento da coleta de amostras.
- Deve-se, também, adotar o uso de EPI's (luvas, avental, máscara, etc.) com vistas a proteção da amostra e também do próprio coletor no caso de águas suspeitas de contaminação. Deve-se utilizar um par de luvas de procedimento para cada ponto de coleta, no caso das análises físico-químicas, as luvas não deverão ser lubrificadas com talco.
- Os frascos de coleta devem permanecer abertos apenas o tempo necessário para o seu preenchimento e devem ser mantidos ao abrigo do sol.
- Os reagentes utilizados na coleta devem ter, no mínimo, grau Para Análise (P.A.) e se possível, grau ISO ou superior. Isso evita a contaminação das amostras por reagentes de baixa qualidade.

Análises de Campo

Sempre que necessário, durante a coleta devem ser realizadas as determinações do pH e da temperatura e no caso de redes de abastecimento de cloro residual. As determinações de campo devem ser realizadas em

ANOTAÇÕES:

recipientes separados daqueles que serão enviados ao laboratório, evitando-se assim possíveis contaminações.

Para a determinação de cloro residual livre e total, deve ser usado, de preferência, equipamento colorimétrico digital, ou papeis indicadores quantitativos com valores de leituras compatíveis com os estabelecidos na legislação de água para consumo.

Para a determinação do pH, quando possível, deve ser usado um pH metro portátil, caso isso não seja possível, poderá ser utilizado papel de pH de boa qualidade. A determinação da temperatura deve seguir o mesmo padrão, quando na falta de um termômetro digital portátil com certificado de calibração, poderá ser utilizado termômetro calibrado com escala entre 0°C e 50°C.

ANOTAÇÕES:

Além das determinações já citadas, se possível, podem ainda ser realizadas as seguintes análises: turbidez, condutividade, amônia e oxigênio dissolvido.

OBS:

- Todos os equipamentos utilizados devem estar calibrados e com certificado de calibração emitido por órgão competente. O técnico coletor não deve esquecer-se das soluções de calibração dos equipamentos;
- Os medidores de campo não fornecerão resultados precisos a menos que eles sejam calibrados antes de cada utilização. Em particular, oxigênio dissolvido, pH e turbidez frequentemente variam durante o dia;
- Vários analitos, tais como: cálcio, nitrito, nitrogênio amoniacal, fluoreto, etc., quando medidos através de medidores eletrônicos, podem ser apropriados para situações onde os parâmetros estão presentes em concentrações altas, mas podem estar sujeitos a interferência de outras substâncias. Então, os resultados produzidos por estes medidores de campo podem não ser comparáveis com aqueles produzidos no laboratório.

Procedimento de coleta das amostras

Quando a coleta de amostras é feita diretamente de um corpo hídrico, são recomendados os seguintes procedimentos:

- Evitar a coleta de amostras em áreas estagnadas de um corpo hídrico e locais próximos às margens;
- Remover a tampa do frasco e segurá-lo pela base, mergulhar rapidamente com a boca para baixo, de 15 a 30 cm abaixo da superfície da água, para evitar a introdução de contaminantes superficiais (Figura 3.1);

- Direcionar o frasco de modo que a boca fique em sentido contrário a correnteza;
- Se o corpo de água for estático, deverá ser criada uma corrente superficial, através da movimentação do frasco na direção horizontal (sempre para frente);
- Inclinar o frasco lentamente para cima, a fim de permitir a saída de ar e seu subsequente enchimento;
- Fechar o frasco e acondicioná-lo sob refrigeração.

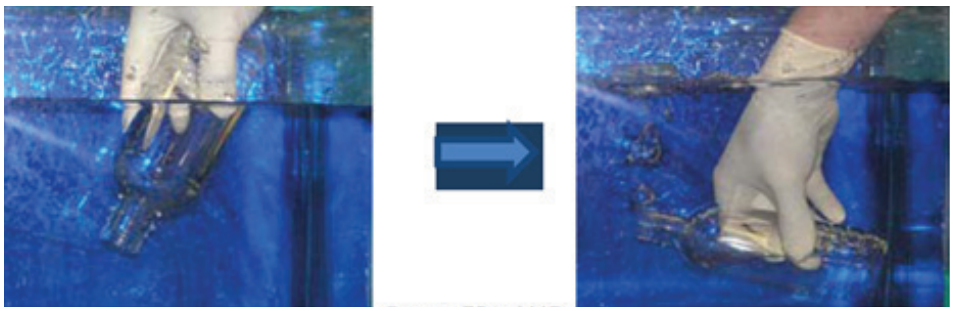

Figura 3.1 Técnica de coleta de águas superficiais diretamente com as mãos.
Fonte: EPA, 2007

Conforme as características do rio e do ponto de amostragem pode não serpossível coletar a amostra diretamente no frasco de amostragem, então se faz necessário o uso de coletores auxiliares, como balde, ou outro tipo de coletor que facilite a coleta e a segurança do técnico que está realizando a operação.

Balde de Aço Inox (Figura 3.2) - normalmente é utilizado para amostragem na superfície de corpos d'água em geral, deve ser confeccionado em aço inox AISI 316L polido, para evitar incrustações nas costuras de solda, e apresentar volume adequado para a finalidade da amostragem. Deve ser autoclavado para as coletas microbiológicas (em poços freáticos e reservatórios de água potável). Em amostragens onde não é exigida a esterilidade do balde, o mesmo deverá ser enxaguado com água do próprio local, antes da coleta propriamente dita.

Figura 3.2 Balde de aço inox (Foto: Carlos Jesus Brandão/CETESB).

ANOTAÇÕES:

Na Embrapa Suínos e Aves, foi construído um coletor auxiliar (Figura 3.3) com canos de PVC que é rosqueado ao frasco de coleta. O seu comprimento pode variar conforme a necessidade. A haste pode conter marcação com função de régua, muito útil para identificar a profundidade no ponto de coleta. A haste contém uma conexão com rosca em uma das extremidades, logo acima desta conexão é feita uma saída na forma de "L" invertido, orifício por onde a amostra irá entrar no frasco. No ato da coleta, tamparcom uma das mãos a haste na extremidade oposta a que contém o frasco coletor, ao chegar à profundidade desejada, retirar a mão e então, iniciar o enchimento do frasco pelo orifício lateral. Retirar o coletor, remover o frasco, transferir a amostra para o frasco de amostragem identificado.

ANOTAÇÕES:

Figura 3.3 Coletor em PVC
(Foto: Magda R. Mulinari/Embrapa Suínos e Aves).

Quando há interesse em organismos planctônicos, usam-se redes de plâncton(Figura 3.4)que têm a forma de um cone em malha de náilon

com diâmetro de abertura conforme o objetivo do estudo, com um copo encaixado na extremidade para a retenção dos organismos.

As características da rede (comprimento, largura, diâmetro da boca, modelo, diâmetro do poro da malha etc.) e o tipo de arrasto (horizontal, vertical, oblíquo ou estratificado) devem ser definidos de acordo com o objetivo do estudo e com as características do local, especialmente, o tamanho da abertura da malha, que vai variar em função da classe de organismos que se deseja avaliar. Deve-se lembrar que, por mais finas que sejam as malhas, a capacidade da rede em reter os organismos está limitada a uma fração do plâncton total, e não coleta toda a variedade de organismos existentes na massa d'água.

ANOTAÇÕES:

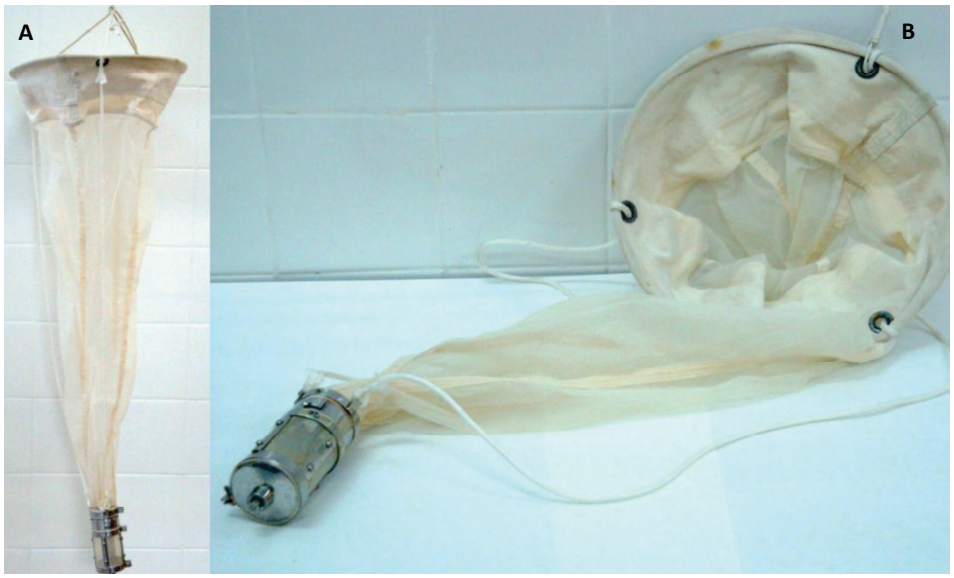

Figura 3.4 Rede de plâncton: (A) Vista frontal da rede e copo coletor; (B) Vista lateral da rede e copo coletor (Fotos: Carlos Jesus Brandão /CETESB).

Considerações

- Por questão de segurança, nunca efetue uma coleta sozinho, ou seja, a coleta deve ser constituída de uma equipe de, no mínimo, duas pessoas.
- Localize um canal direto e uniforme para amostragem;
- A não ser que especificado no plano de amostragem: evite locais de amostragem próximos a confluências ou fontes de contaminação;
- Use formas seguras de deslocamento em rios e lagos profundos onde o acesso é perigoso ou impraticável;

Preservação das amostras

As técnicas de preservação são vitais para minimizar alterações das amostras. Alguns preservativos comuns estão descritos abaixo:

- **Congelamento** – É um método de preservação que pode ser aplicado para aumentar o intervalo de tempo entre a coleta e a análise, para maior parte dos parâmetros de composição química. Não pode ser usado para a determinação de DBO e DQO, bem como do teor de sólidos filtráveis e não filtráveis ou de qualquer parâmetro nessas frações, pois os componentes dos resíduos em suspensão se alteram com o congelamento e posterior descongelamento.
- **Refrigeração** – Manter as amostras entre 1°C e 4°C preservará a maioria das características físicas, químicas e biológicas em curto prazo (< 24 horas) e como tal é recomendado para todas as amostras entre coleta e entrega para o laboratório. É recomendado para amostras microbiológicas ser refrigerada entre 2°C e 10°C. O gelo pode ser rapidamente usado para resfriar amostras para 4°C antes do transporte. As barras de gelo reutilizáveis são preferidas ao invés de gelo solto. Lembre-se: o gelo não deve entrar em contato com as amostras.
- **Adição de agentes químicos** – É um método de preservação mais conveniente, quando possível, pois oferece o maior grau de estabilização da amostra e por maior espaço de tempo. No entanto, não é possível recorrer a adições químicas em casos de determinação de parâmetros biológicos como a DBO, contagem de microrganismos etc., e em casos de ocorrência de interferências de análises químicas.

Parâmetros	Tipo de frasco[1]	Volume de amostra (mL)	Preservação	Tempo máximo de armazenamento
Acidez	Plástico ou Vidro	100	Refrigerar[1]	24 h
Alcalinidade	Plástico ou Vidro	200	Refrigerar	24 h
Amônia	Plástico ou Vidro	500	Analisar assim que possível, ou adicionar H_2SO_4 até pH<2; Refrigerar	7 d
Brometo	Plástico ou Vidro	100	Não requer	28 d
Carbono Orgânico Total	Vidro		Analisar imediatamente; ou Refrigerare adicionar HCl ou H_2SO_4 até pH<2	7 d
Cloretos	Plástico ou Vidro	50	Não requer	Sem referência

Parâmetros		Tipo de frasco[1]	Volume de amostra (mL)	Preservação	Tempo máximo de armazenamento
Cloro residual e total		Plástico ou Vidro	500	Analisar imediatamente	0,25 h
Compostos Orgânicos	Pesticidas	Vidro	1000	Refrigerar e adicionar de 1000 mg de ácido ascórbico/L se há cloro.	7 d
	Fenóis	Plástico ou Vidro	500	Adicionar H_2SO_4 até pH<2; refrigeração	28 d
Condutividade		Plástico ou Vidro	500	Refrigerar	24 h
Cor		Plástico ou Vidro	500	Refrigerar	48 h
Clorofila		Plástico ou Vidro	500	Sem filtrar; Refrigerar e manter em ambiente escuro	24 h
Cianeto total		Plástico ou Vidro	1000	Adicionar NaOH até pH>12; Refrigerar e manter em ambiente escuro	24 h
DBO		Plástico ou Vidro	1000	Refrigerar	6 h
Dióxido de carbono		Plástico ou Vidro	100	Analisar imediatamente	0,25 h
DQO		Plástico ou Vidro	100	Analisar assim que possível, ou adicionar H_2SO_4 até pH<2; Refrigerar	7d
Dureza		Plástico ou Vidro	100	Adicionar HNO_3 ou H_2SO_4 até pH<2; Refrigerar	6 meses
Fluoreto		Plástico	100	Não requer	28 d
Iodeto		Plástico ou Vidro	500	Analisar imediatamente	0,25 h
Metais em geral		Plástico ou Vidro	1000	Para metais dissolvidos, filtrar imediatamente; Adicionar HNO_3 até pH<2; Refrigerar	6 meses
Cromo VI		Plástico ou Vidro	1000	Refrigerar	24h
Mercúrio		Plástico ou Vidro	1000	Adicionar HNO_3 até pH<2; Refrigerar	28 d
Nitrato		Plástico ou Vidro	100	Analisar assim que possível; Refrigerar	48 h
Nitrito		Plástico ou Vidro	100	Analisar assim que possível; Refrigerar	48 h
Nitrogênio Orgânico, Kjeldahl		Plástico ou Vidro	500	Refrigerar e adicionar H_2SO_4 até pH<2;	7 d

Parâmetros		Tipo de frasco[1]	Volume de amostra (mL)	Preservação	Tempo máximo de armazenamento
Odor		Vidro	500	Analisar assim que possível; Refrigerar	Sem referência
Óleos e graxas		Vidro	1000	Adicionar HCl ou H_2SO_4 até pH<2; Refrigerar	28 d
Oxigênio dissolvido Winkler	Eletrodo	Vidro	300	Analisar imediatamente	0,25 h
	Frasco de DBO			A titulação pode ser retardada após acidificação	8h
pH		Plástico ou Vidro	50	Analisar imediatamente	0,25 h
Fósforo total e ortofosfato		Plástico ou Vidro	100	Adicionar H_2SO_4 até pH<2; Refrigerar	28 d
Salinidade		Vidro	240	Analisar imediatamente	0,25 h
Sílica		Plástico	200	Refrigerar (Não congelar)	28 d
Sólidos		Plástico ou Vidro	200	Refrigerar	7 d
Sulfatos		Plástico ou Vidro	100	Refrigerar	28 d
Temperatura		Plástico ou Vidro	---	Analisar imediatamente	0,25 h
Turbidez		Plástico ou Vidro	100	Analisar no mesmo dia; Refrigerar e manter em ambiente escuro	24h

Tabela 3.2 Recomendações quanto ao tipo de frasco, forma de preservação e prazo de execução de análise para cada parâmetro.Fonte: Metodologiainclusana 21ª Edição do *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, (2005) e USEPA, (1998).

Recomendações para coleta e preservação de amostras

As recomendações quanto ao tipo de frasco para coleta, quantidade de amostra necessária, forma de preservação e o prazo entre a coleta e o início de análise para os parâmetros de maior interesse são apresentados na Tabela 3.2. É possível, ainda, observar algumas pequenas diferenças entre os referenciais de alguns autores:

Identificação da amostra

Os pontos de coleta devem ser detalhadamente descritos na ficha de coleta, incluindo suas coordenadas; condições hidrológicas e geológicas; topografia; condições meteorológicas no dia da coleta e nas últimas vin-

te e quatro horas ou quarenta e oito horas, utilização da água (abastecimento público, recreação, dessedentação de animais, irrigação etc..).

Todo o procedimento da coleta deve ser documentado inclusive com fotos e a localização precisa dos pontos de coleta deve ser conseguida através de um GPS (*Global Positioning System* - Sistema de Posicionamento Global). Cada amostra (um ou mais frascos) deve ser acompanhada por uma ficha de coleta e os procedimentos de "Cadeia de Custódia" devem ser iniciados.

A "Cadeia de Custódia"é um processo de documentação da história cronológica da amostra, para garantir a idoneidade e o rastreamento das mesmas. Isto dá a confiança de que a integridade da amostra não foi comprometida, se as amostras são para fins legais ou se existe qualquer suspeita que as amostras possam ser adulteradas em qualquer etapa do processo (momento da coleta até a análise).

A ficha de coleta deve ter, no mínimo, as seguintes informações:

- Código de identificação;
- Nome do solicitante;
- Identificação do ponto de amostragem e sua localização;
- Procedência da amostra (efluente, rio, lago, etc.)
- Profundidade em que amostra foi coletada;
- Condições climáticas no momento da coleta e no período imediatamente anterior;
- Parâmetros analisados no campo e seus resultados;
- Parâmetros a serem analisados no laboratório;
- Cadeia de custódia:
  - Nome do técnico que coletou, data, hora e assinatura;
  - Nome do técnico que fez o transporte, data, hora e assinatura;
  - Nome do técnico que recebeu a amostra no laboratório, data, hora e assinatura;
  - Espaço para anotar alterações sobre quaisquer ocorrências anormais relacionadas à amostragem, bem como quaisquer condições especiais que possam fornecer dados de importância para a interpretação dos resultados.

A ficha de coleta deve acompanhar as amostra quando estas forem enviadas ao laboratório. A amostra coletada deve ser identificada adequadamente, sobre o próprio frasco, com tinta insolúvel em água, ou com etiquetas (Figura 3.5). O técnico coletor deve tomar muito cuidado na

ANOTAÇÕES:

transcrição da identificação da amostra para a ficha de coleta a fim de evitar trocas de identificação.

Figura 3.5 Exemplos de identificação de embalagens para coleta de amostras. (Foto: Adriana L. S. Klock/Epagri).

ANOTAÇÕES:

Acondicionamento e transporte das amostras

Após a coleta das amostras, as mesmas devem ser perfeitamente acondicionadas, para evitar quebras e contaminação, e transportadas ao laboratório, no tempo necessário para que sua análise ocorra dentro do prazo de validade da preservação (consultar Tabela 3.2).

O transporte das amostras deve ser realizado em caixas térmicas, que permitam o controle da temperatura e seu fechamento através de lacres. Normalmente, a temperatura de transporte é de – 4°C. Caso não seja possível o uso de caixas térmicas, pode ser utilizado caixa de isopor com gelo reciclável, buscando evitar o contato direto do gelo com as amostras.

Os seguintes procedimentos são recomendados ao preparar a amostra para transporte:

- Colocar os frascos na caixa de amostras de tal modo que fiquem firmes durante o transporte;
- Usar, preferencialmente, gelo reciclável e evitar o uso de gelo comum. Geralmente, ao se usar gelo comum, os frascos, ao final do transporte,ficam submersos na água formada pela sua fusão, o que aumenta o risco de contaminação;
- Evitar a colocação de frascos de uma mesma amostra em caixas diferentes.

As técnicas de preservação podem reduzir as taxas de degradação de um analito, mas não podem parar completamente. Todos os analitos têm um prazo de validade, que é o tempo máximo previsto entre a amostragem e a análise. Esses prazos estão dispostos na Tabela 3.2. As amostras devem ser entregues ao laboratório no tempo baseado no parâmetro a ser analisado que apresentar o menor prazo para análise.

4

PARÂMETROS FÍSICOS E QUÍMICOS DA ÁGUA

Alexandre Matthiensen

ANOTAÇÕES:

Introdução

O monitoramento das características físicas e químicas da água de superfície fornece informações cruciais para a identificação, avaliação e confrontamento dos problemas de qualidade da água. Uma vez que se obtêm dados ambientais que permitem construir uma "linha base" para aquele corpo d'água, é possível descobrir suas tendências ao longo do tempo e realizar comparações entre diferentes corpos d'água. Assim, os dados de qualidade de água podem ajudar a: 1) determinar os impactos industriais, agropecuários e de outras atividades humanas; 2) quantificar a efetividade dos planos de manejo e da política local; 3) desenvolver modelos de manejo de água; 4) priorizar a concentração dos esforços de manejo; e 5) comunicar às instituições e pessoas interessadas nesse ambiente sobre casos de poluições, preocupações sanitárias, e degradação do ecossistema.

O objetivo desse capítulo não é uma lista exaustiva de todos os parâmetros físicos e químicos de qualidade de água existentes e/ou que podem causar problemas. Muitos parâmetros são de interesse específico de uma região ou situação particular. Listamos aqui os principais parâmetros físicos e químicos que normalmente constam de um programa de monitoramento, os quais fazem parte dos dados necessários na elaboração de um diagnóstico ambiental de um corpo d'água superficial. Problemas mais específicos necessitarão de abordagens mais específicas, ondeoutros tipos de avaliações e análises podem se fazer necessárias.

Análises em campo

Muitos parâmetros físicos, químicos podem ser estimados em campo mediante o uso de aparelhos específicos. Análises em campo apresentam vantagem significante, pois são realizadas com as amostras mais "frescas" possíveis, quando suas características ainda não foram "contami-

nadas" ou "alteradas" devido ao armazenamento e transporte. Isso é de particular importância para alguns parâmetros cujas análises necessitam ser realizadas antes do tempo mínimo de transporte até o laboratório.

Alguns parâmetros necessitam ser mensurados *in situ*, ou logo após a coleta da amostra de água, como temperatura, transparência e pH. Oxigênio dissolvido pode ser mensurado em campo ou fixado (adição de reagentes) para ser medido em laboratório. Se houver preservação química da amostra, a condutividade também deve ser medidaem campo, antes da adição dos reagentes.

Em locais onde não existam laboratórios a uma distância razoável, as análises em campo podem ser a única forma viável de se obter informações confiáveis de qualidade da água. Laboratórios móveis são caros para montar e manter, enquanto laboratórios temporários se justificam apenas quando há um número muito grande de amostras e/ou o programa de monitoramento é estipulado por um tempo longo o suficiente que o justifique.

No entanto, as limitações da realização de análises em campo devem ser reconhecidas. Alguns dos métodos de campo produzem resultados menos acurados do que os produzidos em um laboratório bem equipado. Assim, os limites de detecção e a reprodutibilidade das análises de campo serão sempre "mais pobres" do que o que se pode conseguir com a metodologia de um laboratório. Ainda, é muito mais difícil implementar um programa de certificação de qualidade analítica quando as análises são feitas em campo.

Hoje em dia, muitas empresas trabalham desenvolvendo metodologias para aquisição de dados exclusivamente em campo. Esses equipamentos, sempre na forma de "kits", quase invariavelmente contêm instrumentos, vidraria, pacotes de reagentes e outros consumíveis que são específicos de cada kit. A renovação de material danificado ou quebrado, e a aquisição de novos reagentes para esses kits sempre necessita contato com o fabricante ou seu representante legal no país, e como normalmente são produzidos em países desenvolvidos, muitos países em desenvolvimento encontram dificuldade quando tentam realizar essas renovações/substituições. Dificuldades de importação, atrasos na entrega, entrega de consumíveis com data de validade muito próxima do vencimento, e preços muito caros são uns dos principais problemas. Apesar de alguns desses problemas também ocorrerem nos laboratórios padrões das instituições, sempre há uma maior flexibilidade analítica e possibilidade de aquisição de reagentes e materiais de outras fontes, ou mesmo a aquisição de material emprestado de outros laboratórios ou setores, enquanto se espera que os estoques sejam preenchidos. Hoje em dia já existem kits nacionais, como o ALFAKIT, por exemplo, produzido em Santa Cata-

ANOTAÇÕES:

rina. Alguns kits também são montados para situações específicas, como por exemplo, o WagtechPotatest® e o Oxfam-DelAguaWaterTesting Kit, de respostas rápidas para casos de emergências, locais remotos e com dificuldade de suprimento de materiais, como em situações de desastres naturais e para uso em campos de refugiados (Figura 4.1).

Wagtech Potatest Delagua Kit

Figura 4.1 Exemplos de kits de campo portáteis para análise de água.
Fonte: CAWST, 2009

Ao se usar um kit de campo, é estritamente necessário que as recomendações do fabricante do kit sejam seguidas à risca. Mesmo que as metodologias sejam seguidas cuidadosamente, é necessário (e recomendável) testar e validar antes do campo. É importante estar ciente da quantidade, extensão do uso e prazo dos kits de campo. Muitos fornecedores não mencionam o custo para compra dos consumíveis e dos serviços de calibração dos equipamentos de campo que, via de regra, não são baratos.

A facilidade na qual o procedimento de campo é conduzido dependerá de sua complexidade e, obviamente, das condições climáticas (e outras condições ambientais) no momento da análise em campo. Por exemplo, uma medição em campo que envolva um medidor multiparâmetros e eletrodos (e.g. para temperatura, pH, condutividade e oxigênio dissolvido) é relativamente muito rápida e fácil, desde que não envolva a necessidade de calibração do equipamento em campo. Por outro lado, metodologias que envolvam procedimentos colorimétricos ou titrimétricos (titulométricos), com adições de dois ou mais reagentes e reações químicas que necessitem vários minutos para acontecer, com observação de alteração de cor ou leitura fotométrica, podem apresentar dificuldades em algumas condições de campo.

O fato de uma análise ser realizada em campo, longe de um laboratório, não deve significar que seja realizada com menos cuidado, principalmente, no que se refere à confiabilidade dos resultados.

ANOTAÇÕES:

Temperatura

As variações de temperatura fazem parte do regime climático normal dos corpos d'água naturais, que apresentam variações sazonais e diárias. Em corpos d'água profundos, pode haver estratificação térmica vertical. A temperatura desempenha um papel crucial no meio aquático, condicionando as influências de uma série de outras variáveis físico-químicas e biológicas. À medida que a temperatura aumenta, diminui a viscosidade, tensão superficial, compressibilidade, calor específico, constante de ionização e solubilidade dos gases. Enquanto isso, aumentam também a condutividade térmica e a pressão de vapor. Os organismos presentes na água aumentam seu metabolismo em função do aumento das velocidades de reações químicas e enzimáticas, refletindo em processos fisiológicos e comportamentais, como alimentação, reprodução e migração.

ANOTAÇÕES:

Temperatura PRECISA ser medida no local. A temperatura da água está sempre em alteração dinâmica e gradualmente irá atingir a mesma temperatura de ar que a rodeia. Se não for possível medir a temperatura no local exato, uma amostra deve ser coletada no local e profundidade corretos e esse parâmetro medido imediatamente quando a amostra for trazida à superfície.

Normalmente, a temperatura é medida com um termômetro de vidro, preenchido com álcool/tolueno ou mercúrio, com graduação de 0,1°C, ou então, com um termômetro eletrônico, normalmente integrado aum medidor de campo de oxigênio dissolvido ou condutividade.

Transparência

A transparência é um parâmetro que varia com o efeito combinado de outros dois parâmetros: cor e turbidez. Pode ser medida rapidamente em lagos, rios e reservatórios com um equipamento muito simples, chamado Disco de Secchi (Figura 4.2). O equipamento consiste em um disco rígido, de plástico ou metal, de 20 a 30 cm de diâmetro, normalmente com quadrantes pintados de branco e preto. O disco é suspenso por uma corda graduada, e afundado na água até seu completo desaparecimento a olho nu. Quando ocorre o desaparecimento, é anotada a profundidade em que o disco sumiu, e o parâmetro é referenciado como "profundidade de Disco de Secchi" ou "profundidade de transparência", em centímetros ou metros. A partir da medição com Disco de Secchi é possível estimar a profundidade da zona fótica (profundidade de penetração vertical da luz solar na coluna d'água), que pode indicar o nível de atividade fotossintética em lagos e reservatórios. Em função da intensidade da luz, horário do dia da medição e dificuldades visuais dos operadores, alguma variação pode ocorrer. O equipamento obtém melhor resultado quando operado de um barco ou píer.

Figura 4.2 Disco de Sechhi.
Fonte: Banco de Fotos Embrapa.

ANOTAÇÕES:

pH

O Potencial Hidrogeniônico é uma grandeza físico-química que indica o grau de acidez, alcalinidade ou neutralidade de uma amostra de água. O pH possui uma influência direta sobre os ecossistemas aquáticos naturais devido a seus efeitos sobre a fisiologia de várias espécies. Seus efeitos indiretos também são importantes, pois contribuem para variações nas taxas de precipitação de elementos químicos, como metais pesados, e também afetar a solubilidade de nutrientes e outros compostos químicos. Águas muito ácidas são corrosivas, ao passo que águas muito alcalinas são incrustantes. A desinfecção por cloro é um processo de tratamento da água que é totalmente dependente do pH. Em meio ácido, a dissociação do ácido hipocloroso que forma o hipoclorito é menor, portanto, o processo é mais eficiente.

Normalmente, para os critérios de proteção à vida aquática o pH ideal situa-seentre 6,0 e 8,5. Apesar da tolerância das espécies variarem, valores de pH nessa faixa indicam uma qualidade de água considerada boa, e é uma faixa típica da maioria das bacias hidrográficas do mundo (Figura 4.3). É recomendável, porém não essencial, que as determinações de pH sejam feitas *in situ* sempre que possível. Há três métodos diferentes para medições de pH: fitas indicadoras, indicadores colorimétricos líquidos e medidores eletrônicos. O uso de fitas indicadoras de pH é simples e bara-

to, porém o método não é muito acurado e envolve análise subjetiva da cor resultante. Indicadores colorimétrico líquidos alteram a cor da amostra de acordo com o pH da água a que são misturados, e a cor resultante é comparada com cores impressas em um cartão ou com amostras-padrão líquidas. Normalmente, os métodos colorimétrico possuem precisão de 0,2 unidades de pH. A principal desvantagem é a necessidade de levar os padrões a campo para comparação. Além disso, outros parâmetros físicos e químicos da água podem interferir na coloração resultante desenvolvida com o indicador, levando a medições equivocadas.

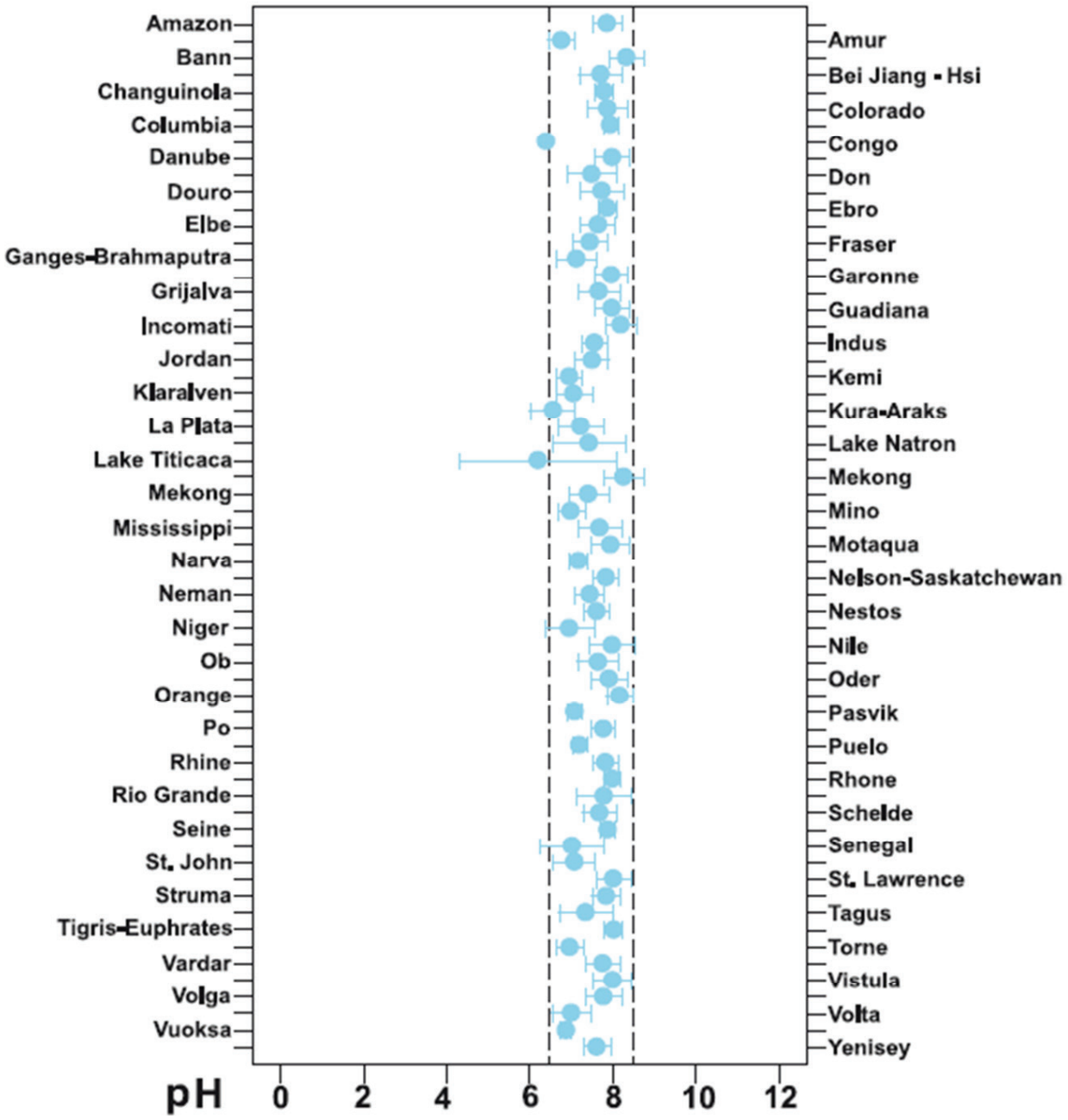

Figura 4.3 Variações de pH médio (desvio padrão ± 1) nas principais bacias hidrográficas do mundo.
Fonte: UNEP/GEMS (2008)

A medição eletrométrica (pHmetro) é mais acurada e livre de interferências. Medidores de pH de campo são portáteis, movidos a pilhas ou baterias, e dão acurácia analítica de ±0,05 unidades de pH, aceitáveis para medições em campo. Modelos mais sofisticados de pHmetros portáteis podem ter uma acurácia de até ±0,01. Porém, manutenções e calibrações nesses aparelhos são periodicamente necessárias. O pH é expresso de forma adimensional, ou seja, não apresenta unidade.

Condutividade (Condutância Específica)

A habilidade da água de conduzir eletricidade é conhecida como condutividade ou condutância específica, e depende diretamente da concentração de íons em solução presentes na água. A condutividade é medida em miliSiemens por metro (1 $mS.m^{-1}$ = 10 mS cm^{-1} = 10 mmhos. cm^{-1}). A medida deve ser realizada *in situ*, ou imediatamente após a amostra ser coletada, pois a condutividade se altera com o tempo de armazenamento, uma vez que a condutividade também é dependente da temperatura. Por isso, os medidores de condutividade são geralmente equipados com termômetros para correções automáticas de temperatura. Os condutivímetros consistem em uma célula de condutividade contendo dois eletrodos rígidos, conectados por cabos, por onde passa uma corrente elétrica, um medidor de resistência elétrica e um indicador (normalmente um galvanômetro). A temperatura da solução é crítica, pois a condutividade eletrolítica aumenta com a temperatura numa taxa de, aproximadamente, 1,9% a cada °C. Eletrodos de aço inoxidável são mais apropriados para uso no campo, pois exigem menos manutenção de troca, porém precisam ser mantidos sempre limpos após o uso e armazenados adequadamente.

A condutividade da água aumenta à medida que mais sólidos dissolvidos são adicionados. Em geral, níveis maiores que 100 mS cm^{-1} indicam ambientes aquáticos impactados.

Oxigênio Dissolvido

A concentração de oxigênio dissolvido na água depende das atividades físicas, químicas e biológicas que ocorrem nesse meio, e sua medição providencia uma boa indicação da qualidade da água. Sua origem nas águas naturais provém basicamente de duas fontes: 1) da atmosfera, pela dissolução devido à diferença de pressão parcial (Lei de Henry). O oxigênio constitui 21% da atmosfera e, portanto, exerce uma pressão de 0,21 atm na superfície da água. Como sua dissolução é dependente da temperatura, salinidade e pressão atmosférica, a sua concentração

ANOTAÇÕES:

de saturação na interface ar/água é variável de acordo com esses parâmetros. Oxigenação mecânica (e.g. presença de corredeiras e quedas d'água) aumenta essa taxa de dissolução, portanto, medições de oxigênio superficial de corpos naturais podem apresentar valores acima da saturação (supersaturação); e 2) produção de oxigênio metabólico pela fotossíntese algas e plantas aquáticas.

O oxigênio dissolvido pode ser expresso de duas formas: em mg L^{-1} ou % de saturação. Por exemplo, em água doce ao nível do mar, onde a pressão atmosférica exercida é de 0,21 atm (ou 760 mmHg), para 20°C teremos 100% de saturação de oxigênio equivalente a 9,2 mg L^{-1} (ver Tabela 4.1).

ANOTAÇÕES:

T°C	CONCENTRAÇÃO DE NaCl (mg/L)		
	0	10.000	20.000
5	12,8	11,4	10,0
10	11,3	10,1	9,0
15	10,2	9,1	8,1
20	9,2	8,3	7,4
25	8,4	7,6	6,7
30	7,6	6,9	6,1

Tabela 4.1 Concentração de saturação de oxigênio dissolvido em águas em função da temperatura e salinidade (à pressão de 760 mmHg). Fonte: Agudo, 1992.

Levando-se em conta a variação da pressão atmosférica, a saturação de oxigênio pode ser calculada pelo nomograma abaixo, e a respectiva Tabela com os fatores de correção para saturação de oxigênio a várias altitudes (Tabela 4.2).

Como Proceder: primeiro, imprima a figura do nomograma (Figura 4.4). Multiplique o valor encontrado de oxigênio (em mg L^{-1}) pelo fator de correção da altitude (pressão) encontrado na Tabela 4.2. Após esta correção, coloque uma régua na escala inferior do nomograma no valor encontrado, e encontre, na escala superior da figura, o valor medido da temperatura da água. Trace uma reta entre os dois pontos. O valor selecionado da escala ascendente da figura é seu valor de porcentagem de saturação de oxigênio.

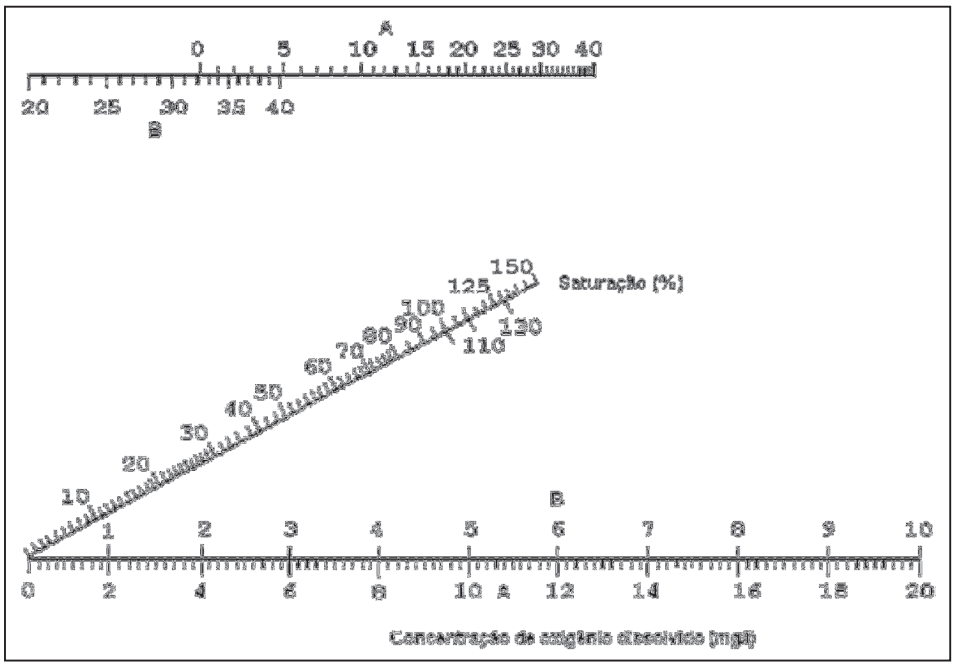

Figura 4.4 Nomograma para o cálculo de saturação de oxigênio dissolvido.
Fonte: http://www.ufpi.br/subsiteFiles/ces/arquivos/files/4-IQA_2.pdf

Fator de correção para saturação de oxigênio a várias altitudes

Altitude (m)	Pressão (mm)	Fator
0	760	1,00
100	750	1,01
200	741	1,03
300	732	1,04
400	723	1,05
500	714	1,06
600	705	1,08
700	696	1,09
800	687	1,11
900	679	1,12
1000	671	1,13
1100	663	1,15
1200	655	1,16
1300	647	1,17
1400	639	1,19
1500	631	1,20
1600	623	1,22
1700	615	1,24
1800	608	1,25
1900	601	1,26
2000	594	1,28
2100	587	1,30
2200	580	1,31
2300	573	1,33
2400	566	1,34
2500	560	1,36

Tabela 4.2 Fatores de correção para saturação de oxigênio a várias altitudes.
Fonte: http://www.ufpi.br/subsiteFiles/ces/arquivos/files/4-IQA_2.pdf

ANOTAÇÕES:

Alterações nas concentrações de oxigênio dissolvido são uma clara indicação de alterações nas condições do corpo d'água. Dois métodos principais são utilizados: método de Winkler e método eletrométrico (oxímetro), usando eletrodo de membrana. O método de Winkler requer a adição de reagentes químicos (solução de sulfato de manganês e iodeto de azida alcalino) à amostra de água imediatamente após a coleta, em frasco específico (garrafas de DBO), e sua concentração será determinada por titulação com solução de tiossulfato de sódio e solução de amido como indicador, em laboratório (até 6h depois).O método com oxímetro é adequado para determinações em campo, simples e rápido. Requer um eletrodo específico, que aplicafatores de correção para compensar salinidade e temperatura.

ANOTAÇÕES:

Normalmente, águas consideradas poluídas apresentam baixos valores de oxigênio dissolvido. Uma quantidade adequada de oxigênio dissolvido em um corpo d'água é essencial para a manutenção de processos de autodepuração em sistemas aquáticos naturais, pois também indicam a capacidade de um corpo d'água em manter a vida aquática.

Análises em Laboratório

Turbidez

Turbidez é o grau de atenuação de intensidade que um feixe de luz sofre ao atravessar a água (atenuação devido à absorção e espalhamento) em função da presença de sólidos em suspensão, como partículas inorgânicas (areia, silte e argila), e detritos orgânicos (bactérias, microalgas, plâncton em geral). As erosões de margens de rios em épocas de chuva são eventos que aumentam a turbidez das águas. Uma alta turbidez reduz a fotossíntese dos vegetais submersos e das algas, diminuindo a produtividade local e influenciando nas comunidades biológicas aquáticas.

Alcalinidade

Alcalinidade da água é a sua capacidade de neutralizar ácidos. A quantidade de um ácido forte necessária para neutralizar a alcalinidade é chamada de alcalinidade total, e reportada em $mg.L^{-1}$ de $CaCO_3$. A alcalinidade de algumas águas é devida apenas à concentração de bicarbonatos de cálcio e magnésio. O pH de tais águas não excede 8,3 e sua alcalinidade total é praticamente idêntica à sua alcalinidade de bicarbonatos. Águas com pH superior a 8,3 contêm carbonatos e, possivelmente, hidróxidos, além dos bicarbonatos.

DBO

A Demanda Bioquímica de Oxigênio de uma água é a quantidade de oxigênio necessária para oxidar a matéria orgânica por decomposição microbiana aeróbia para uma forma inorgânica estável. Através do metabolismo dos microrganismos heterotróficos, os compostos orgânicos biodegradáveis são transformados em produtos finais estáveis ou mineralizados, como água, gás carbônico, sulfatos, fosfatos, amônia, nitratos, etc. nesse processo há consumo de oxigênio da água e liberação de energia contida nas ligações químicas das moléculas decompostas. A DBO é a medida desse consumo, considerando a quantidade de oxigênio consumido durante um período determinado de tempo, em uma temperatura de incubação específica. Frequentemente, é usado um tempo de 5 dias em temperatura de 20ºC, e referido como $DBO_{5,20}$.

Os maiores aumentos de DBO em um corpo d'água são provocados por despejos de origem orgânica, que podem levar à completa depleção do oxigênio da água, com consequências para toda a biota aquática.

ANOTAÇÕES:

DQO

A Demanda Química de Oxigênio é a quantidade de oxigênio necessária para oxidação da matéria orgânica de uma amostra por meio de um agente oxidante químico. Como o dicromato de potássio ($K_2Cr_2O_7$). Os valores de DQO normalmente são maiores que os de DBO, e o teste realizado num prazo menor. A DQO é um parâmetro importante para caracterização de esgotos sanitários e efluentes industriais, sem muito uso direto em águas superficiais naturais. Pode ser útil quando usada conjuntamente com a DBO para avaliação da biodegradabilidade dos despejos. Como a DBO mede apenas a fração biodegradável, quanto mais o valor da DBO se aproximar da DQO significa que mais biodegradável será o efluente.

Cloro

O cloro é amplamente utilizado para desinfecção de água destinada ao consumo humano como fase final do processo de tratamento da água. A desinfecção química com cloro tem as vantagens de ser relativamente rápida, simples e de baixo custo. Isso também permite que um residual de cloro permaneça na água, fornecendo uma proteção adicional contra qualquer contaminação subsequente.

Quando o cloro é adicionado na água, basicamente três coisas podem acontecer:

1. Parte do cloro reage com a matéria orgânica e microrganismos patogênicos, matando-os. Essa porção de cloro adicionado é consumida;
2. Parte do cloro reage com a matéria orgânica e forma novos compostos clorados. Essa porção de cloro é denominada “cloro combinado”;
3. O excesso de cloro que não é consumido ou combinado permanece na água, e é denominado cloro livre residual.

ANOTAÇÕES:

O objetivo da cloração é adicionar quantidade de cloro suficiente para que, após a reação com a matéria orgânica presente, reste na água de 0,2 a 0,5 mg L^{-1} de cloro livre residual após meia hora de tempo de contato. Há fatores que influenciam a efetividade do cloro em seu papel de desinfetante, como concentração do cloro, tempo de contato, pH, temperatura e quantidade de matéria orgânica presente na água. Em águas naturais, pode-se encontrar a presença de cloretos. Os cloretos são os ânions Cl^-, presentes, principalmente, nas águas subterrâneas devido à percolação da água pelos solos e rochas. Nas águas superficiais, as principais fontes de cloretos são as descargas de esgotos sanitários.

Nitrogênio (nitrogênio orgânico, amônia, nitrato e nitrito)

O processo pelo qual o nitrogênio circula na natureza, pela ação de organismos vivos é conhecido como ciclo do nitrogênio (Figura 4.5). O ciclo do nitrogênio é um dos ciclos mais importantes nos ecossistemas terrestres. O nitrogênio é usado pelos seres vivos para a produção de moléculas complexas necessárias ao seu desenvolvimento tais como aminoácidos, proteínas e ácidos nucleicos.O nitrogênio pode ser encontrado nas águas nas suas formas reduzidas (nitrogênio orgânico e amoniacal) e oxidadas (nitrito e nitrato). Os compostos nitrogenados são nutrientes para os processos biológicos (depois do carbono, o nitrogênio é o elemento exigido em maior quantidade pelas células vivas). Quando presentes em grandes quantidades em águas naturais, juntamente com o fósforo e outros nutrientes, provocam o enriquecimento do meio, tornando-o eutrofizado. A eutrofização favorece o crescimento intenso de microrganismo que utilizam esses nutrientes, particularmente as microalgas que, quando em excesso, podem se tornar um problema para o ecossistema e para a utilização da água desse ambiente. No entanto, o controle da eutrofização, através da redução do aporte de nitrogênio, é extremamente difícil pela multiplicidade de fontes. Por isso, os planos de controles são, preferencialmente, direcionados aos aportes das fontes de fósforo.

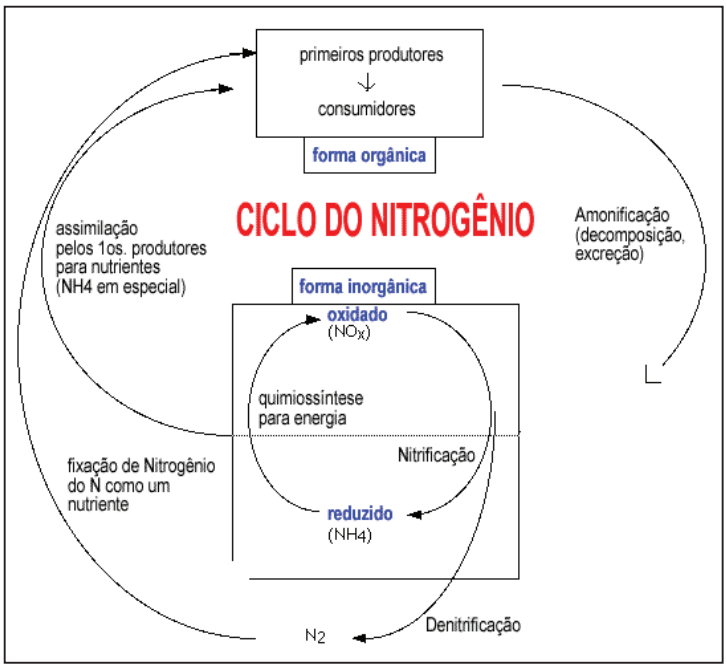

Figura 4.5 Esquema simplificado do ciclo do Nitrogênio.
Fonte: http://www.ufrrj.br/institutos/it/de/acidentes/n.htm

As fontes de nitrogênio nas águas naturais são diversas. O principal repositório de nitrogênio é a atmosfera (78% desta é composta por nitrogênio) onde se encontra sob a forma de gás (N_2); diversas bactérias e microalgas realizam a biofixação de nitrogênio atmosférico. Outros repositórios consistem em matéria orgânica, nos solos e oceanos. Os esgotos sanitários domésticos e industriais constituem uma das principais fontes, lançando nas águas nitrogênio orgânico, devido à presença de proteínas, e nitrogênio amoniacal, devido à hidrólise da ureia na água. De uma forma geral, nitratos e nitritos apresentam concentrações normalmente baixas em águas naturais. Porém, em áreas agrícolas, o escoamento das águas pluviais pelos solos fertilizados contribui muito para a presença das formas nitrogenadas na água.

As etapas de degradação da poluição orgânica podem ser associadas às formas de nitrogênio presentes na água. Em um *continuum* de uma zona de autodepuração natural de um rio, a presença de elevadas concentrações de nitrogênio orgânico estão relacionadas à zona de degradação; concentrações de nitrogênio amoniacal representam a zona de decomposição ativa; nitritos são mais presentes nas zonas de recuperação; e nitratos em regiões de água mais limpa (maior grau de oxidação). Ou seja, no geral, em uma coleta de amostras de água de um rio poluído, análises que demonstrem predominância das formas reduzidas significam que o foco de poluição se encontra próximo; se prevalecerem nitrito e nitrato, denota que as cargas de esgoto se encontram distantes.

ANOTAÇÕES:

As legislações em vigor utilizam as concentrações de nitrato, nitrito e a amônia como padrão de classificação de águas naturais e padrão de emissão de esgotos. A amônia pode ser tóxica, principalmente, para os peixes, sendo que muitas espécies não suportam concentrações acima de 5 mg L^{-1}. O excesso de nitritos e nitratos (esses últimos quando reduzidos a nitritos) em águas representa um potencial risco para a saúde, pois pode causar a metahemoglobinemia em recém-nascidos (síndrome do bebê-azul) e mesmo em adultos com deficiência enzimática particular. A quantidade de nitrito deve também ser controlada devido à possível formação de nitrosaminas carcinogênicas, pela sua reação com aminas secundárias presentes no estômago de mamíferos. A síndrome do bebê-azul ocorre porque o nitrito oxida os íons ferrosos da hemoglobina a íons férricos, gerando a metahemoglobina, que é menos eficiente na absorção e transferência de oxigênio para as células.

ANOTAÇÕES:

Fósforo

Em certos aspectos, o ciclo do fósforo na natureza é mais simples do que o ciclo do nitrogênio, pois não existem muitos compostos gasosos de fósforo e, portanto, não há passagem pela atmosfera. Outra razão para a simplicidade do ciclo do fósforo é a existência de apenas um composto de fósforo realmente importante para os seres vivos: o íon fosfato.

As plantas obtêm fósforo do ambiente absorvendo os fosfatos dissolvidos na água e no solo. Os animais obtêm fosfatos na água e no alimento.Em águas naturais, o fósforo pode estar sob três formas diferentes: fosfatos orgânicos (compondo moléculas orgânicas), ortofosfatos (radicais que, quando em combinação com cátions, formam os sais inorgânicos) e polifosfatos (polímeros de ortofosfatos, não muito importante em estudos de controle de qualidade de água, pois sofrem hidrólise, convertendo-se rapidamente em ortofosfatos em águas naturais). Assim como o nitrogênio, o fósforo constitui um dos principais nutrientes para os processos biológicos.

O fósforo aparece nas águas naturais devido, principalmente, às descargas de esgotos sanitários (matéria orgânica fecal e detergentes domésticos). Alguns efluentes industriais apresentam fósforo em quantidades excessivas (e.g. indústrias de fertilizantes, pesticidas, conservas alimentícias, abatedouros, frigoríficos, lacticínios). Águas drenadas em áreas agrícolas e urbanas também podem apresentar concentrações excessivas de fósforo.

A decomposição da matéria orgânica devolve o fósforo ao solo ou à água. Parte desse fósforo é arrastada pelas chuvas para os lagos e mares, onde acaba se incorporando às rochas. Nesse caso, o fósforo só retornará aos

ecossistemas bem mais tarde, quando essas rochas forem expostas em consequência de processos geológicos e, na superfície, forem decompostas e transformadas em solo. A outra parte do elemento recicla-se localmente no ambiente, e é utilizada pelas plantas, consumidores e decompositores, em uma escala de tempo relativamente curta.

SDT

Os sólidos dissolvidos totais em águas naturais são compostos de sais inorgânicos (principalmente cloreto de sódio, cálcio, magnésio e potássio) e pequenas quantidades de matéria orgânica, que se apresentam dissolvidas na água, por isso, relaciona-se diretamente com a condutividade da amostra de água. A medição da condutividade elétrica não nos dá informações específicas sobre os compostos químicos presentes na água, mas a concentração de sólidos dissolvidos totais pode se estimada, fazendo com que a condutividade seja uma medida indireta dos compostos químicos dissolvidos na água. A fórmula para sua transformação é:

SDT (mg L-1 ou ppm) = CE (µS cm-1) x 0,67

Os SDT presentes em água de consumo humano podem estar presentes provenientes de águas naturais, esgotos sanitários domésticos ou industriais, e escoamento de áreas urbanas e rurais. Porém, altas concentrações de SDT na água de consumo não resultarão em doença. O controle de suas concentrações por legislação tem razões organolépticas, sendo que águas com concentrações de SDT acima de 1.200 mg L^{-1} apresentarão gosto amargo ou salino; da mesma forma, águas com concentrações extremamente baixas de SDT (e.g. água da chuva) também podem ser inaceitáveis para o consumo devido à sua “falta de gosto”.

Considerações finais

Os parâmetros físicos e químicos apresentados acima são apenas uma pequena parte do rol de variáveis da qualidade da água normalmente analisadas em campo e em laboratório para corpos hídricos naturais. A escolha desses parâmetros não foi ao acaso; muitos deles fazem parte dos parâmetros considerados essenciais ou mais importantes para avaliações de qualidade de águas naturais e, juntamente com a quantificação de coliformes termotolerantes (Capítulo 5), contribuem para a elaboração de índices ambientais, particularmente, o Índice de Qualidade da Água (IQA), que será descrito em detalhes no Capítulo 8.

ANOTAÇÕES:

5

PARÂMETROS MICROBIOLÓGICOS DA ÁGUA

Alexandre Matthiensen

ANOTAÇÕES:

Introdução

A transmissão via fecal-oral é a principal rota de contaminação pela qual as bactérias patogênicas causam doença. As bactérias coliformes são o principal (e mais prático) grupo indicador de contaminação microbiológica de origem fecal. As células são capazes de sobreviver fora do corpo hospedeiro por um tempo limitado, fazendo-os, portanto, organismos indicadores ideais para testar a contaminação fecal de amostras ambientais. As bactérias coliformes podem ser facilmente cultivadas em laboratórios, e têm sido estudadas por mais de 60 anos.

Organismos Indicadores

Cada grama de fezes humana contêm, aproximadamente, 100 bilhões de bactérias ($1x10^{11}$). Essas bactérias podem incluir espécies patogênicas, tais como *Salmonella* ou *Campylobacter*, que estão sempre associadas a casos de gastroenterites. Além das bactérias, as fezes podem também conter vírus, protozoários e parasitas patogênicos.

O material fecal pode entrar no ambiente natural de várias formas diferentes: através de sistemas incompletos de tratamento de esgotos, aplicação de dejetos de animais de criação em plantações, percolação de lixiviados de lixões sanitários, vazamentos de fossas sépticas, matéria orgânica de lodo proveniente de esgotos sem tratamento, e de fezes de animais de estimação, silvestres e selvagens. Se quantidade suficiente de material fecal for ingerida, os patógenos presentes podem causar doenças no hospedeiro (ver Tabela 5.1).

As doenças diarreicas veiculadas pela água e as diarreias derivadas de alimentos preparados com água contaminada são responsáveis pela morte de 1,8 milhões de pessoas por ano no mundo. É estimado que 88% desse total podem ser atribuídos a sistemas de tratamento de água ina-

dequados e ausência de saneamento e higiene. Esses óbitos afetam, principalmente, crianças nos países não industrializados.

Porém, a grande variedade dos organismos patogênicos e, normalmente, sua pequena concentração nas águas do ambiente torna-os difícil de testar individualmente. Por isso, instituições e agências de saúde pública utilizam a presença de uma bactéria fecal, mais abundante e mais fácil de detectar, para servir como indicador da presença de contaminação fecal.

Bactérias indicadoras são organismos usados para detecção e quantificação de níveis de contaminação fecal na água. Elas não são nocivas à saúde humana, porém são usadas para indicar a presença ou ausência de risco associado à saúde humana e animal.

A EPA (*US Environmental ProtectionAgency*) lista os seguintes critérios para um organismo ser um indicador ideal de contaminação fecal:

1. O organismo deve estar presente sempre que patógenos entéricos estejam presentes;
2. O organismo deve ser útil para todos os tipos de água;
3. O organismo deve ter um tempo de sobrevivência no ambiente mais longo do que o patógeno entérico mais resistente;
4. O organismo não deve crescer na água;
5. O organismo deve ser encontrado em intestinos de animais de sangue quente.

Infecções Bacterianas			
Doença	Micróbio patogênico	Fontes de contaminação pela água	Sintomas gerais
Botulismo	*Clostridium botulinum*	Contato da água contaminada com lesões; entrada gastrointestinal pelo consumo de água contaminada ou comida contaminada (mais comum).	Boca seca, visão borrada ou dupla, dificuldade de engolir, fraqueza muscular, dificuldade respiratória, vômito e diarreia. A morte é causada por falência respiratória.
Campilobacteriose	*Campylobacter-jejuni* (maioria dos casos)	Ingestão de água contaminada com fezes.	Disenteria e febre altas. Normalmente dura entre 2 e 10 dias.
Cólera	*Vibriocholerae*	Ingestão de água contaminada pela bactéria.	Fortes diarreias aquosas, náuseas, câimbras, sangramento nasal, taquicardia, vômito e choque hipovolêmico. Em casos severos é uma das doenças fatais mais rápidas, com a morte entre 12 e 18h.
Infecção por *E.coli*	Certas cepas de *Escherichia coli*	Ingestão de água contaminada pela bactéria.	

Infecção por *M.marinum*	*Mycobacterium marinum*	Ocorre naturalmente na água por contato em piscinas ou tratadores de aquários. A infecção é rara e afeta principalmente indivíduos imunocomprometidos.	Lesões normalmente localizadas nos cotovelos, joelhos e pés (piscinas) e mãos (aquários). As lesões podem ser doloridas ou não.
Disenteria	Várias espécies do gênero *Shigella* e *Salmonella*	Ingestão de água contaminada com as bactérias.	Fezes com sangue e/ou muco e, em alguns casos, vômitos com sangue.
Legionelose (Doença do Legionário e Febre de Pontiac)	*Legionella*sp. (90% dos casos *Legionellapneumophila*)	Água contaminada; o organismo cresce em ambientes aquáticos quentes.	Febre de Pontiac causa sintomas que lembram Influenza aguda sem pneumonia. Doença do Legionário causa febre, calafrios, pneumonia, tosse, ataxia, anorexia, dor muscular, mal-estar e, ocasionalmente, diarreia e vômitos.
Leptospirose	*Leptospira*sp.	Água contaminada por urina animal contendo a bactéria.	Inicia-se com sintomas parecidos com gripe. A segunda fase envolve meningite, dano hepático (causa icterícia) e falha renal.
Otite externa	Várias espécies de bactérias e fungos.	Nadar em água contaminada pelo agente causador.	Inchaço do canal auricular resultando em dores e sensibilidade ao toque.
Salmonelose	Várias bactérias do gênero *Salmonella*.	Ingestão de água contaminada pela bactéria. É mais comum como contaminação alimentar.	Diarreia, febre, vômitos e dores abdominais.
Febre tifoide	*Salmonellatyphi*	Ingestão de água contaminada por fezes de uma pessoa infectada.	Caracterizada por febres sempre acima de 40°C, suor expressivo, diarreia, erupção cutânea (menos comum). Se não tratado, a progressão dos sintomas leva a delírios e aumento de fígado e baço, com óbito em quatro semanas.
Vibrioses	*Vibriovulnificus, V.alginolyticus, V.parahaemolyticus*	Contato de lesões com água contaminada. Também por ingestão de água contaminada ou comer ostras cruas.	Diarreia aquosa explosiva, náuseas, vômitos, dores abdominais e, ocasionalmente, febre.
Infecções Virais			
Infecção por Adenovírus	Adenovírus	Água com tratamento inadequado.	Sintomas de gripe comum, pneumonia, laringotraqueobronquite e bronquite.
Gastroenterite	Astrovírus, Calicivírus, Adenovírus Entérico, Parvovírus	Água com tratamento inadequado.	Diarreia, náusea, vômito, febre, mal-estar e dores abdominais.
SARS (Síndrome Respiratória Aguda Grave)	Coronavírus	Água com tratamento inadequado.	Febre, mialgia, letargia, sintomas gastrointestinais, tosse e laringite.
Hepatite A	HAV (Vírus da Hepatite A)	Presença na água (e na comida).	Apenas sintomas agudos (sem estágio de sintomas crônicos) e inclui fadiga, febre, dores abdominais, náusea, diarreia, perda de peso, coceira, icterícia e depressão.

Poliomielite (Polio)	Poliovírus	Contamina a água por fezes de indivíduos contaminados.	90-95% dos pacientes não apresentam sintomas; 4-8% apresentam sintomas menores, envolvendo delírio, dores de cabeça, febre, convulsões e paralisia espástica; 1% apresenta sintomas de meningite asséptica não -paralítica. O restante apresenta sintomas sérios resultando em paralisia e morte.
Infecção por Poliomavírus	Dois Poliomavírus conhecidos: JC e BK	Bastante distribuído, pode se manifestar na água. 80% da população possuem anticorpos para Poliomavírus.	Vírus BK produz uma infecção respiratória não muito severa e pode infectar rins e pacientes imunossuprimidos para transplantes. Vírus JC infecta o sistema respiratório, rins e pode causar leucoencefalopatia multifocal progressiva no cérebro, que é fatal.
Infecções por Protozoários			
Amebíase	*Entamoebahistolytica*	Esgoto,água de consumo não tratada, moscas no sistema de abastecimento.	Desconforto abdominal, fatiga, perda de peso, diarreia, inchaço, febre.
Balantidíase	*Balantidium coli*	Água com contaminação fecal.	Diarreia e constipação
Criptosporidiose	*Cryptosporidiumparvum*	Esterco animal, filtros e membranas não desinfetados, enxurradas sazonais de água.	Sintomas similares à gripe comum, diarreia aquosa, perda de apetite, perda substancial de peso, inchaço, flatulência, náusea.
Ciclosporíase	*Cyclosporacayetanensis*	Esgoto, água de consumo não tratada.	Câimbras, náuseas, vômitos, dores musculares, febre e fadiga.
Giardíase	*Giardialamblia*	Água não tratada, desinfecção incompleta, vazamentos de canos, contaminação subterrânea, acampamentos onde humanos e animais silvestres e selvagens usam as mesmas fontes de água.	Diarreia, desconforto abdominal, inchaço e flatulência.
Meningoencefalite	*Naegleriafowleri*	Água doce quente estagnada	Disfunção olfatória, eventual inabilidade de sentir cheiros e gostos, náusea, rigidez na nuca, vômitos, delírios, convulsões e, eventualmente, coma irreversível.
Microsporidiose	Microsporidia (Filo aparentado aos fungos)	A espécie *Encephalitozoonintestinalis* foi detectado em água subterrânea.	Diarreia em indivíduos imunocomprometidos.
Toxoplasmose	*Toxoplasma gondii*	Água com contaminação fecal.	Quando aguda: sintomas similares à gripe, inchaço dos gânglios linfáticos, dores musculares.
Infecções por Parasitas (Reino Animalia)			
Esquistossomose	Gênero *Schistosoma*	Água doce contaminada com certos tipos de caramujos que são vetores do *Schistosoma*.	Vermelhidão cutânea e coceira, febre, calafrios, tosse e dores musculares.
Dracunculíase	*Dracunculusmedinensis*	Água estagnada contendo as larvas do patógeno.	Reações alérgicas, urticária, náusea, vômitos, diarreia, ataque asmático.

Teníase	Gênero *Taenia*	Água de consumo contaminada com os ovos do patógeno.	Distúrbios intestinais, manifestações neurológicas, perda de peso, cisticercose.
Fasciolopsíase	*Fasciolopsisbuski*	Água de consumo contaminada com metacercária encistada do patógeno.	Distúrbios gastrointestinais, diarreia, hepatomegalia, colangite, colecistite, icterícia obstrutiva.
Himenolepíase	*Hymenolepsis nana*	Água de consumo contaminada com os ovos do patógeno.	Dores abdominais, anorexia, coceira perianal, manifestações nervosas.
Equinococose (Cisto Hidático)	*Echinococcusgranulosus*	Água de consumo contaminada com fezes (normalmente de canídeos) contendo ovos do patógeno.	Hepatomegalia, cistos hidáticos pressionando ducto biliar e vasos sanguíneos; se há rompimento dos cistos, pode causar choque anafilático.
Cenurose	*Taeniamulticeps, T.serialis, T.brauni, T.glomerata*	Água de consumo contaminada com os ovos do patógeno.	Aumento da tensão intracranial, dores de cabeça, vômitos, convulsões, hemiplegia, monoplegia, perda de coordenação muscular.
Ascaridíase	*Ascaris lumbricoides*	Água de consumo contaminada com fezes contendo ovos do patógeno.	Na maioria dos casos a doença é assintomática ou acompanha inflamações, febres e diarreias. Em casos severos, envolve a Síndrome de Löfflers (acúmulo de eosinófilos no pulmão), náuseas, vômitos, desnutrição e subdesenvolvimento.
Enterobíase	*Enterobiusvermicularis*	Água de consumo contaminada com os ovos do patógeno.	Coceira perianal, irritabilidade nervosa, hiperatividade e insônia.

Tabela 5.1 Doenças veiculadas pela água, agentes transmissores e sintomas gerais.Fonte: Bachurova, A. (2013) *Water-baseddiseases*. WHO Reports.

Nenhum dos indicadores em uso atualmente preenche todos esses critérios. Os indicadores mais amplamente usados são as bactérias do grupo coliformes, ou um subgrupo deste, conhecido por coliformes fecais ou termotolerantes, encontrados no trato intestinal de animais de sangue quente. A maior desvantagem em usar esses organismos, pelos critérios de seleção da EPA, é o fato de que, em determinadas condições, eles podem crescer em água.

Coliformes totais

Coliformes totais é um termo que se refere a um grande grupo de bactérias Gram negativas que possuem a forma de bastonetes. As bactérias Gram negativas são uma classe de bactérias que não retêm o corante Violeta de Genciana durante o protocolo de diferenciação bacteriana, conhecido como coloração Gram.

Foram usados como indicadores de contaminação fecal desde a década de 20. Porém, o grupo dos coliformes totais inclui todos os coliformes termotolerantes, as bactérias de origem fecal e algumas bactérias que podem ser isoladas do ambiente. Portanto, a presença de coliforme to-

talnuma amostra pode ou não indicar contaminação fecal. Mesmo concentrações massivas de coliformes totais não indicam necessariamente a presença de bactéria fecal, podendo estas ter origem no carreamento da matéria orgânica do solo para a água.

Em laboratório, os coliformes totais são cultivados em ou sobre um meio de cultura contendo lactose, em temperatura entre 35 e 37°C. São identificados pela produção de ácido e gás devido à fermentação da lactose.

Coliformes termotolerantes

ANOTAÇÕES:

Antigamente, conhecidos como "coliformes fecais", são denominados termotolerantes por crescerem em condições de cultivo entre 44 e 44,5°C e fermentarem a lactose, produzindo ácido e gás. Essa temperatura é o fator de diferenciação entre os subgrupos fecais (termotolerantes) e não fecais (termosensíveis). Os termotolerantes são mais úteis como indicadores de contaminação fecal. Entretanto, alguns destes organismos também podem não ter origem fecal, portanto, o termo termotolerantes é mais correto. Na prática, tem-se o consenso de que a presença desses organismos numa amostra de água "quase sempre" indica contaminação fecal. Normalmente, mais de 95% dos coliformes termotolerantes isolados de amostras de água são da bactéria intestinal *Escherichia coli*, cuja presença prova, definitivamente, a origem fecal.

Ambientes ricos em nutrientes podem apresentar crescimento de organismos coliformes termotolerantes que não são *E.coli* (por exemplo, *Klebsiellapneumoniae* e*Enterobacter*sp.). Essa possibilidade deve ser considerada quando, por exemplo, um resultado elevado é obtido de águas relativamente limpas. Em tais casos, há a necessidade de aprofundar a investigação, solicitando ao laboratório uma identificação mais específica para *E.coli*.

Escherichia coli

E.coli é uma bactéria coliforme, facultativamente anaeróbia, e normalmente encontrada no intestino grosso de animais endotérmicos (de "sangue quente"). A maioria das cepas existentes de *E.coli* não é patogênica ao ser humano, e faz parte da flora intestinal normal dos indivíduos, podendo inclusive ser benéfica, produzindo vitamina K_2 e ocupando o espaço e, consequentemente, prevenindo a colonização intestinal de organismos patogênicos. Porém alguns sorotipos podem causar intoxicação alimentar.

É um indicador mais confiável (96 a 99% de confiabilidade em águas superficiais) que coliformes termotolerantes na utilização como parâmetro de

definição de poluição fecal e risco sanitário para uso de fontes e corpos d'água. Os percentuais de ocorrência de *E.coli* e dos demais principais gêneros de coliformes termotolerantes encontrados em fezes humanas e animais estão descritos na tabela 5.2. A simplicidade e sensibilidade dos testes disponíveis justificam sua implantação como parâmetro de escolha estabelecido pela Organização Mundial da Saúde, em seu Guia para o Controle da Qualidade da Água para Consumo Humano (1995).

Animal	*E.coli*	*Klebisiella* spp.	*Enterobacter/ Citrobacter*	Número amostral
Frango	90	1	9	11
Vaca	99,9	--	0,1	15
Ovelha	97	--	3	10
Cabra	92	8	--	8
Porco	83,5	6,8	9,7	15
Cão	91	--	--	7
Gato	100	--	--	7
Cavalo	100	--	--	9
Homem	96,8	1,5	1,7	26
Média	94,5	1,9	2,6	%

Tabela 5.2 Percentuais dos gêneros de coliformes encontrados em fezes humanas e animais.Fonte: Dufour, A.P. (1977). Escherichia coli: The Fecal Coliform. Special Technical Publication 65, American Society for Testing and Materials, 48-58.

ANOTAÇÕES:

Ainda existe a necessidade de um indicador bacteriano que possa ser usado para indicar a presença de matéria fecal e, ao mesmo tempo, indique a fonte dessa matéria, ou seja, se é humana ou animal. Infelizmente, isso ainda não é possível com os testes de *E. coli*. Um grande esforço continua sendo gasto para encontrar esse indicador ideal e, apesar de diferenciações de *E.coli* patogênicas já serem possíveis em nível genético, não existe um método prático de rotina para isso. Como sugestão, é recomendado o uso de testes de coliformes totais e termotolerantes para avaliações de eficiência em processos de tratamento de água e esgoto, e testes mais específicos de *E.coli* como parâmetro de avaliação bacteriológica de fontes de água usadas para o consumo humano e animal.

Estreptococo fecal

O gênero *Streptococcus* é uma bactéria esférica Gram positiva. Assim como os coliformes, os estreptococos possuem muitas espécies que não são patogênicas, e formam parte da comunidade do microbioma humano de nossas bocas, pele, intestino e trato respiratório superior.

Os métodos de cultura em laboratório e testes de análise de sua presença na água são análogos aos testes com coliformes. Nos anos 50, houve um grande interesse nesse indicador bacteriano, pois se pensava que continham origem estritamente fecal, sendo, então, mais específico que os testes com coliformes fecais. São encontrados primariamente em fezes de animais de sangue quente, mas hoje se tem conhecimento de subtipos deste grupo associados a insetos. Com o advento dos testes com coliformes termotolerantes e, posteriormente, os testes específicos para *E. coli*, o interesse no uso dos estreptococos fecais para indicadores de contaminação em amostras de água diminuiu. Estreptococo fecal cresce em meio contendo azida de sódio, em temperatura entre 37 a 44°C, e são normalmente detectados pela redução de um corante.

ANOTAÇÕES:

Enterococos

Os enterococos são um subgrupo dos estreptococos fecais que incluem as espécies *Streptococcusfaecali*, *S. faecium*, *S. avium* e *S. gallinarum*. Esse grupo é considerado um indicador mais específico das qualidades sanitárias de águas recreacionais do que estreptococos fecais como um grupo total. Porém, são usados mais como indicadores de poluição recente (dias ou semanas).

Bactérias heterotróficas

Contagem de bactérias heterotróficas em placas inclui todos os microrganismos capazes de crescer em ou sobre um meio sólido de ágar enriquecido com nutrientes. Dois tempos e temperaturas de incubação são usados: 37ºC por 24h, para proporcionar o crescimento de bactérias de origem mamífera, e 22°C por 72h para enumerar as bactérias que são principalmente de origens ambientais. O principal valor das contagens de colônias reside na comparação dos resultados de amostras repetidas da mesma fonte. Se os níveis aumentam substancialmente dos valores considerados normais, pode ser motivo de preocupação.

Monitoramento Biológico

Como já foi dito no Capítulo 2, a qualidade da água pode ser descrita em termos de seus parâmetros físicos, químicos e biológicos. Alterações nos parâmetros físicos e químicos da água podem produzir efeitos variados nas espécies ou na comunidade de indivíduos em um ambiente. Esses efeitos podem ser graves (agudos) ou sutis (crônicos) na população das espécies do ambiente aquático. Métodos para detecção de tais alterações no ambiente também estão disponíveis, e podem indicar que o

ecossistema está em desequilíbrio e seus organismos associados podem estar em condições de estresse. Como consequência, conclusões podem ser traçadas relacionando as possíveis implicações na comunidade biológica local e os usos pretendidos para a água e até possíveis riscos à saúde humana.

As respostas das comunidades biológicas, ou de um organismo individual, podem ser monitoradas de vários modos e usadas como indicadores de efeitos no ecossistema. O conhecimento da coexistência de certas espécies em locais determinados, e de seus índices de abundância e diversidade, junto com a observação de alterações nesses índices, pode ser indicativo de efeitos adversos no ambiente. Respostas comportamentais, fisiológicas, morfológicas e/ou bioquímicas dos organismos podem ser estudadas como reações ao estresse a um estímulo adverso (por exemplo, presença de contaminantes no meio). Algumas abordagens podem ser realizadas no próprio ambiente, e outras foram desenvolvidas especificamente para experimentos em laboratório (bioensaio e testes de toxicidade).

O monitoramento biológico não deve ser encarado como uma alternativa ao monitoramento dos parâmetros físicos e químicos, mas ser usado de forma complementar. Parâmetros físicos e químicos dão uma medida precisa e imediata da condição e/ou concentração dos parâmetros mensurados no exato instante da coleta ou da análise da amostra; nos métodos biológicos e bioquímicos têm-se os efeitos das condições físicas e químicas aos quais os organismos estão ou foram expostos por um período de tempo (Figura 5.1).

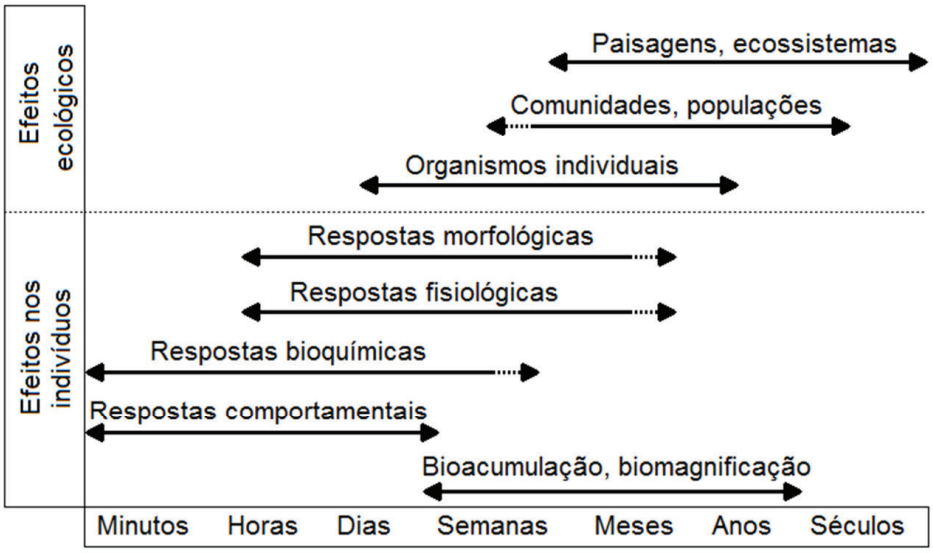

Figura 5.1 Duração estimada dos efeitos ambientais que podem ser monitorados por diferentes abordagens (Modificado de Zwart, 1995).

ANOTAÇÕES:

Esse capítulo não pretende abranger todos os métodos biológicos existentes. Limitaremo-nos à descrição de algumas informações, envolvendo os principais grupos e comunidades dos ambientes aquáticos. Será dada ênfase a metodologias padrões ou metodologias de baixo custo e que possam ser relativamente fácil de serem desenvolvidas e aplicadas localmente. A seleção do método mais adequado segue a mesma lógica já descrita anteriormente sobre a escolha dos parâmetros físicos e químicos, ou seja, é função dos objetivos do programa de monitoramento, da disponibilidade de determinado método em relação aos objetivos propostos e, obviamente, dos recursos pessoais e financeiros que o programa dispõe.

ANOTAÇÕES:

Método ecológico

É baseado na estrutura da comunidade e na presença ou ausência de espécies. Cada organismo aquático possui suas necessidades particulares em relação às condições físicas, químicas e biológicas do habitat em que vive. As condições ideaispara a vida (crescimento, desenvolvimento e reprodução) de cada espécie é chamada de "ótimo" da espécie. As alterações nessas condições resultam na redução do número de organismos, redução no número de espécies, alternância na dominância de determinada espécie, migração ou perda total de uma ou mais espécies. A presença ou ausência de determinada espécie, em relação a uma característica particular de qualidade de água, tem sido explorada no desenvolvimento de métodos ecológicos baseados em "espécies indicadoras" da qualidade ambiental.

De uma forma geral, o monitoramento ecológico envolve determinar a abundância das espécies da fauna e/ou da flora presentes num local, e observar qualquer alteração na estrutura da comunidade ao longo do tempo. As flutuações na diversidade e na abundância numérica das espécies em um habitat particular têm sido desenvolvidas em uma série de índices de estrutura de comunidades. Essas abordagens produzem índices numéricos, com os quais a magnitude do valor do índice é relacionada a uma avaliação qualitativa do ecossistema ou da qualidade da água (por exemplo, água limpa ou água poluída). Infelizmente, tais simplificações ambientais são sempre abertas a confusões e mau usos, e a importância da interpretação dos resultados desses índices por um pesquisador da área não deve ser superestimado.

Indicadores ecológicos

A degradação da qualidade da água mais estudada e mais monitorada é devido à poluição orgânica proveniente de efluentes de esgoto. Nas regiões temperadas do hemisfério norte, as comunidades de organismos

associadas a um certo grau de poluição orgânica são bem descritas e bem estudadas, e vários índices bióticos foram desenvolvidos. Os índices biológicos funcionam como uma escala que mostra a qualidade de um ambiente através da indicação do tipo de organismos presentes nele. É, normalmente, um valor entre 1 e 10, cujo intervalo corresponde a quatro qualidades de água (excelente, bom, médio e pobre). O conceito de "Índice Biótico" foi desenvolvido por William Beck, num esforço para providenciar uma medição simplificada de poluição de córregos e rios, e seus efeitos na biologia desses ambientes.

Basicamente, o avaliador inicia coletando macroinvertebrados de porções definidas da área amostral do córrego, lajeado, rio ou lago, e separa os organismos em grupos de similaridade. Macroinvertebrados aquáticos possuem características que os fazem úteis para avaliação da saúde ambiental: 1) são abundantes e encontrados em corpos d'água no mundo todo; 2) não são difíceis de coletar; e 3) desenvolvem parte ou todo seu ciclo de vida dentro d'água. Muitos desses organismos consomem o oxigênio dissolvido presente na água. Nem todos os macroinvertebrados encontrados nas amostras são listados nas tabelas de índices biológicos, pois alguns deles não dependem do oxigênio da água para sua sobrevivência. Para aqueles que dependem do oxigênio dissolvido da água, alguns preferem viver em águas com muito oxigênio, outros em águas com menos oxigênio. Com uma chave de identificação, é determinada a qual categoria ou grupo o organismo pertence, que confere a cada organismo um valor numérico. Uma planilha é usada para calcular o valor final de todos os organismos encontrados. Dependendo do valor final, são determinadas as condições da qualidade da água. Geralmente, é assumido que locais mais poluídos possuem menos oxigênio dissolvido na água (e.g. Figura 5.2).

O cálculo do Índice Biótico normalmente é simples:

$$\text{Índice Biótico} = 2(n\ \text{Classe 1}) + (n\ \text{Classe 2})$$

Onde *n* é o número de taxa observado (por exemplo, número de espécies ou grupos de organismos observados, e não o número de indivíduos). O número final é relacionado à categoria do ambiente, de acordo com uma tabela:

Córrego/Rio Limpo	10 ou mais
Poluição moderada	entre 3 e 9
Poluição severa	entre 0 e 2

ANOTAÇÕES:

Por exemplo, se em uma amostragem em um córrego forem observadas 4 espécies de organismos dos taxa da Classe 1 e 3 espécies de organismos dos taxa de Classe 2 = 2(4) + 3 = 11 = Córrego Limpo.

O Índice Biótico tende a ser mais poderoso quanto mais o investigador aumentar sua capacidade de identificação das espécies de organismos nos níveis mais baixos do grupo taxonômico (ou seja, em nível de espécie, se possível). Os índices mais precisos são resultado de trabalhos de monitoramento derivados de séries temporais enormes e, obviamente, possuem maior valor local. Por exemplo, o *Trent Biotic Index* foi desenvolvido, em 1964, para ser usado no Rio Trent, Inglaterra.

ANOTAÇÕES:

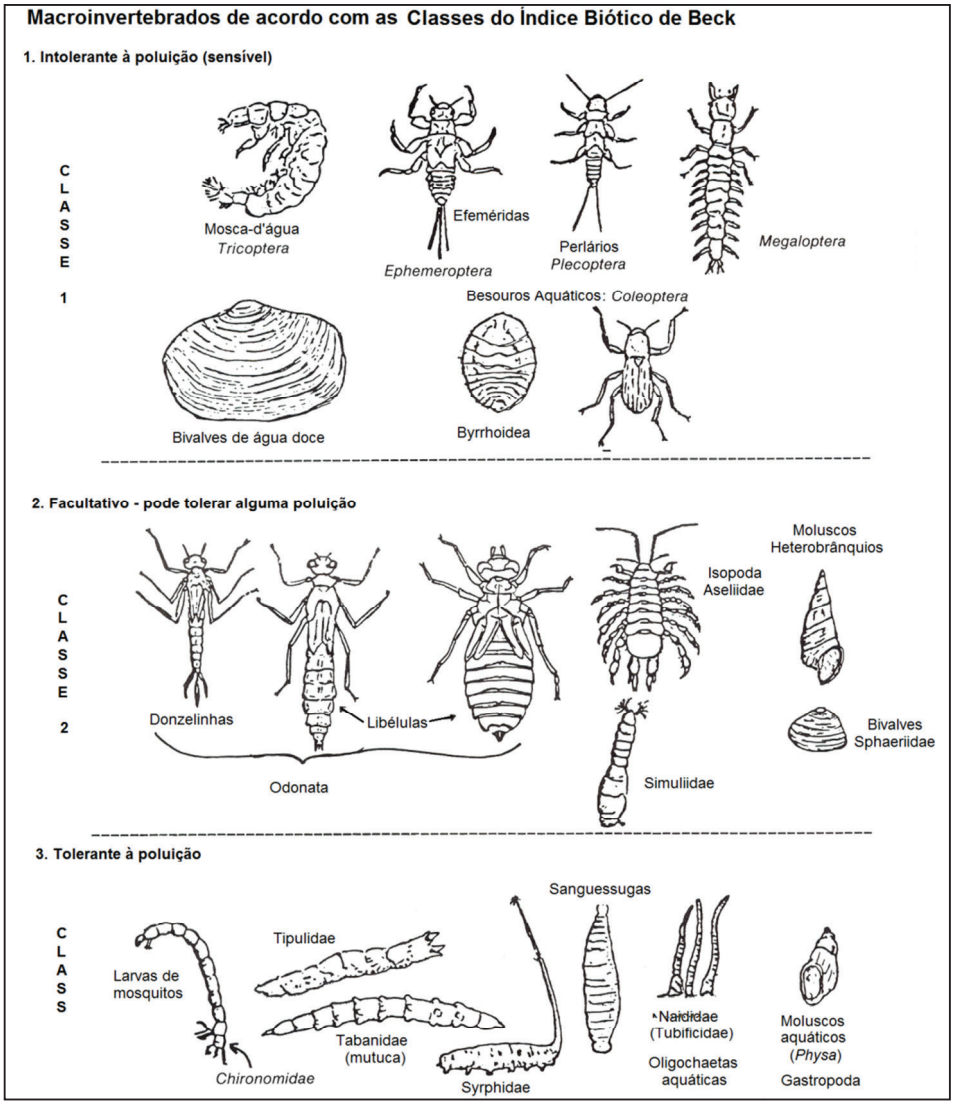

Figura 5.2 Classificação do "Índice Biótico" em função dos macroinvertebrados aquáticos encontrados no ambiente. Adaptado de Beck, 1954.

Outros organismos podem servir de indicadores ambientais, como macrófitas aquáticas e a ictiofauna (conjunto de espécies de peixes de um local).

As macrófitas envolvem grupos distintos de comunidades vegetais. São plantas aquáticas visíveis a olho nu, normalmente, são plantas vasculares flutuantes e submersas (chamadas hidrófitas) ou emersas (parcialmente na água, chamadas helófitas), porém podem incluir também algumas briófitas (musgos, hepáticas). O monitoramento de macrófitas é muito útil para a detecção de problemas de qualidade físico-química da água, como diminuição da transparência, variação da composição de sais (condutividade e salinidade), e indicador de estado trófico. Variações de regime hidrológico também podem ser detectadas pela observação desse grupo. Normalmente, são bons indicadores de alterações em médio e longo prazo.

Os peixes possuem características que os diferenciam dos demais elementos biológicos do ambiente aquático. Sua maior mobilidade e longevidade permitem detecções de alterações de habitat de longo prazo, como mudanças na profundidade e largura de um rio, velocidade da correnteza, composição granulométrica do substrato de fundo, morfologia do leito e da vegetação ripária (ribeirinha). Algumas espécies também respondem bem a presença de contaminantes na água, eutrofização e hipóxia. No Brasil, o uso de peixes como bioindicadores não é comum.

Fitoplâncton e Zooplâncton

Testes mais intensivos podem incluir organismos microscópicos. As microalgas são organismos importantes na avaliação da qualidade de água, pois refletem a dinâmica do ecossistema. O fitoplâncton é a comunidade de microrganismos, em sua maioria fotossintéticos (microalgas, cianobactérias, flagelados e outros grupos), que vive suspensa na coluna d'água. O fitoplâncton tem sido amplamente utilizado como indicador do estado trófico da água, pois responde rapidamente a alterações de vários parâmetros de qualidade de água, como temperatura, contaminação orgânica (solúvel e particulada), composição mineralógica da água, e concentração de nutrientes. Ainda, responde também às pressões hidromorfológicas do corpo d'água, que determinam o tempo de retenção da massa d'água num determinado local, a estabilidade da coluna d'água e as trocas nas taxas de renovação em lagos, reservatórios e baías. Pelo seu ciclo de vida curto, é um indicador perfeito para mudanças em curto prazo.

Além do fitoplâncton que possui vida livre na água, uma parte da comunidade fitoplanctônica vive sobre os substratos naturais e artificiais.

ANOTAÇÕES:

Normalmente, os grupos do fitoplâncton que prosperam neste habitat são as diatomáceas e as cianobactérias bentônicas. As diatomáceas é o grupo mais diverso de microalgas bentônicas, constituindo entre 80 e 90% da comunidade do perifiton (comunidade microbiológica que coloniza e vive sobre os substratos submergidos, incluindo as microalgas, bactérias, fungos e protozoários). Uma das vantagens das diatomáceas é sua resistência, que facilita sua manipulação e conservação, devido às suas frústulas (esqueleto de sílica), e cujas características morfológicas são a base de sua identificação taxonômica. Devido à sua elevada taxa de reprodução, respondem rapidamente às alterações ambientais (Figura 5.3).

Um dos indicadores de biomassa algal mais utilizados em monitoramento do estado trófico do ambiente é o pigmento fotossintético conhecido como clorofila-*a*. Na prática, as amostras de água contendo as microalgas (e outras partículas em suspensão) são filtradas e retidas em papel de filtro. As células retidas sofrem extração química em solvente (normalmente acetona ou metanol), e a absorbância do extrato contendo o pigmento dissolvido é medida em espectrofotômetro em comprimento de onda específico. A estimativa da concentração de clorofila-*a* presente na água está diretamente relacionada com a quantidade de microalgas presentes no corpo d'água. Além da concentração de clorofila-*a*, a identificação e a contagem do número de indivíduos dos grupos e espécies de microalgas presentes, por meio de microscopia óptica, são práticas comuns em monitoramentos de rios, lagos e reservatórios. O levantamento quali-quantitativo serve, ainda, como padrão de qualidade de água para fins de consumo humano.

Adicionalmente à comunidade fitoplanctônica, o zooplâncton também pode ser avaliado como um indicador ambiental, pois se comporta como um dos grupos mais importantes na teia trófica. Por zooplâncton entende-se o conjunto de protistas e animais (metazoários) heterotróficos, geralmente microscópios, que variam desde formas unicelulares até pequenos vertebrados. A distribuição, composição e abundância deste grupo são, assim como o fitoplâncton, resultado de um conjunto de fatores hidrológicos, ambientais e biológicos, e a presença ou ausência de certas espécies ou grupos em determinada região pode fornecer dados sobre a qualidade do ambiente. Por se alimentarem de microalgas e bactérias presentes no meio e, por sua vez, serem o principal alimento de organismos maiores (larvas de peixes, microcrustáceos, moluscos filtradores, etc.), têm importância fundamental no elo da teia trófica e energética do ambiente. O ciclo de vida completo na água é relativamente curto, refletindo rapidamente as mudanças naturais ou provenientes da ação antrópica, são suas principais vantagens como organismos bioindicadores de qualidade de água (Figura 5.3).

ANOTAÇÕES:

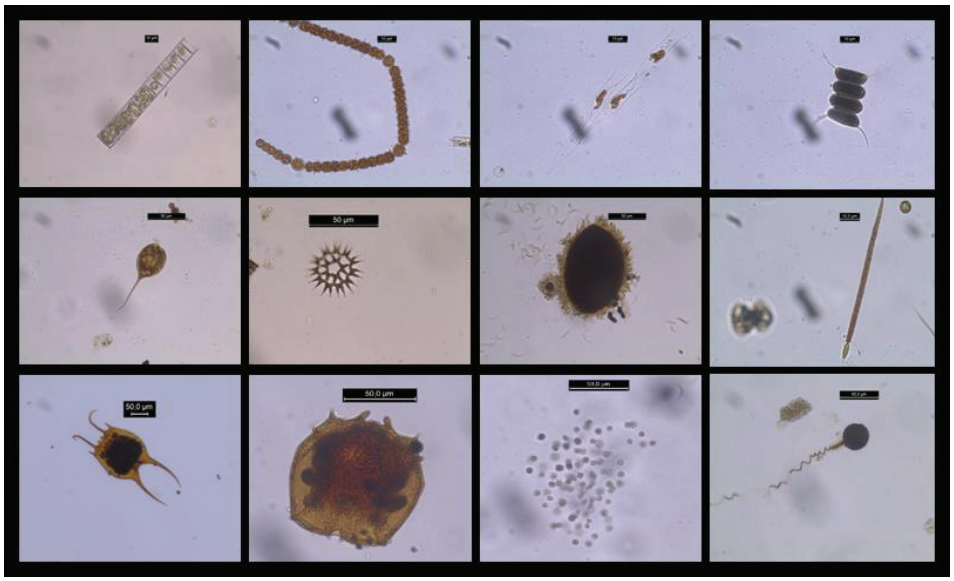

Figura 5.3 Exemplos de fito e zooplâncton de ambiente límnico. Fotomicrografias: Alexandre Matthiensen.

ANOTAÇÕES:

Estrutura da comunidade

Metodologias envolvendo avaliações da estrutura da comunidade são baseadas na quantificação (abundância numérica) de cada espécie presente no ambiente, ao invés de focar em particular em uma espécie como organismo indicador. Os índices resultantes desse tipo de análise são derivados de princípios matemáticos, e sua adequabilidade e relevância para determinada situação ambiental, para a qual são utilizados, devem ser extensivamente testadas. Os índices de estrutura da comunidade devem ser usados apenas em estudos sobre alterações no mesmo local, ao longo do tempo, ou para comparar locais com similaridades em suas características físicas e químicas. Normalmente, são aplicados em amostra de organismo de um mesmo tipo ou grupo.

Os índices mais comuns são os de diversidade, e sua aplicação é otimizada em situações de poluição física ou química, que impõe estresse generalizado aos organismos. Ecossistemas estáveis são normalmente caracterizados por alta diversidade específica, com cada espécie representada por, relativamente, poucos indivíduos. Apesar da diversidade ambiental poder ser reduzida por distúrbios ou estresses antropogênicos, algumas condições naturais também podem levar auma redução da diversidade. Por isso, é muito importante que os índices de diversidade sejam usados apenas para comparar localidades de características físico-químicas similares.

Um dos índices amplamente utilizados é o Índice de Shannon, que combina dados de riqueza de espécies ou de taxa com dados de abundância

de indivíduos. O número de espécies indica a diversidade do ecossistema e a distribuição do número de indivíduos entre as espécies indica a equitatividade (uniformidade ou homogeneidade da distribuição de abundância das espécies em uma comunidade).

Método fisiológico e bioquímico

É baseado no metabolismo da comunidade (por exemplo, produção ou consumo de oxigênio, taxas de crescimento, etc.) ou nos efeitos bioquímicos nos indivíduos ou nas comunidades (por exemplo, inibição enzimática).

ANOTAÇÕES:

- Estudo de caso - inibição da proteína fosfatase pela microcistina (toxina de cianobactéria).

Métodos toxicológicos - bioensaio controlados

É baseado na mensuração dos efeitos tóxicos (ou benéficos) nos organismos sob determinadas condições laboratoriais (por exemplo, morte, taxa de crescimento, capacidade reprodutiva), ou dos efeitos no comportamento *in situ* ou em locais controlados.

- Estudo de caso – bioensaio toxicológico em camundongos (metodologia padrão para determinação de doses efetivas de drogas).

Contaminantes em tecidos biológicos

É baseado em medições de bioacumulação de contaminantes específicos nos tecidos de organismos que vivem no ambiente contaminado (monitoramento passivo) ou que são deliberadamente expostos ao ambiente contaminado (monitoramento ativo).

Métodos histológicos e morfológicos

Baseados nas observações de alterações celulares ou morfológicas, como danos em brânquias ou lesões cutâneas.

- Estudo de caso – experimentos alergênicos em ratos com radiação UV e conteúdo de lighsticks (peróxido de hidrogênio em solvente dimetilphtalato + ácido oxálico).

6

ANÁLISE INSTRUMENTAL AVANÇADA APLICADA À ANÁLISE DE QUALIDADE DE ÁGUAS

Gizelle C. Bedendo

ANOTAÇÕES:

Introdução

A busca constante por novos conhecimentos e consequentemente, informações e ferramentas que permitam atingir esse objetivo traz evoluções e mudanças em todas as áreas. Seguindo esse paradigma, as análises de águas vêm requerendo parâmetros e novas análises diferentes das já tradicionais, sejam elas para atualizar as legislações vigentes ou mesmo para cumpri-las.

A seguir serão apresentadas técnicas instrumentais aplicadas àanálise de águas e os respectivos compostos de interesse que podem ser identificados e quantificados por cada técnica.

Cromatografia

Historicamente, a origem do termo cromatografia vem do grego "chrom", significando "cor" e "graphe", fazendo referência a escrever, o que acabou sendo traduzido por "escrita em cores". Esta origem do termo está associada ao botânico russo MikhaelSemenovichTsweet que trabalhando, principalmente, com extratos de plantas separava-as por diferença de afinidade entre solvente e fase fixa, sendo que as frações do extrato apresentavam cores distintas.

Em linhas gerais, a cromatografia é descrita como um método físico-químico de separação dos componentes de uma mistura. Esta separação é realizada através da distribuição dos componentes da mistura entre duas fases que estão em contato direto. Uma das fases permanece estacionária (fixa) enquanto a outra se move através dela. Durante a passagem da fase móvel sobre a fase estacionária, os componentes da mistura são distribuídos entre as duas fases, de tal forma que cada um dos componentes é seletivamente retido pela fase estacionária, resultando em migrações diferenciais destes componentes, ou seja, promovendo a separação dos componentes da mistura. Cabe salientar que a cromatografia pode ser utilizada tanto como ferramenta de identificação como de quantificação.

A grande área da cromatografia, basicamente, é divida em subáreas de acordo com os mecanismos de separação e as características da fase estacionária e móvel, sendo as principais subáreas a cromatografia gasosa e a cromatografia líquida. Ainda, dentro dessas divisões existem outras subdivisões, como por exemplo, a cromatografia iônica que por definição faz parte da área de cromatografia líquida.

Dado o contexto relacionado àsanálises de águas, serão abordadas somente as técnicas cromatográficas que atualmente vêm sendoaplicadas para este fim.

ANOTAÇÕES:

Cromatografia gasosa - CG

A cromatografia gasosa aplica-se para separação, com posterior identificação e quantificação, de gases ou substâncias volatilizáveis. A separação baseia-se na diferente distribuição das substâncias da amostra entre uma fase estacionária (sólida ou líquida) e uma fase móvel gasosa.

A amostra pode ser injetada no estado gasoso ou líquido, sendo que, de qualquer maneira, o sistema de injeção deve estar aquecido, idealmente 50°C a mais que o componente menos volátil, para que, ao ser inserida, a amostra seja vaporizada instantaneamente e carreada pela fase móvel (FM), o gás de arraste, para o interior da coluna cromatográfica onde ocorre a separação de acordo com as diferentes interações dos componentes da amostra entre a fase estacionária e a fase móvel. Após a separação na coluna, dado que a mesma encontra-se conectada ao sistema de detecção, os compostos são detectados e, posteriormente e simultaneamente, transformados em sinal elétrico. O registro deste sinal em função do tempo é o cromatograma, sendo que as substâncias aparecem nele como picos com área proporcional à sua massa, o que possibilita a análise quantitativa.Abaixo o esquema básico de um cromatógrafo gasoso e as partes principais que o compõem.

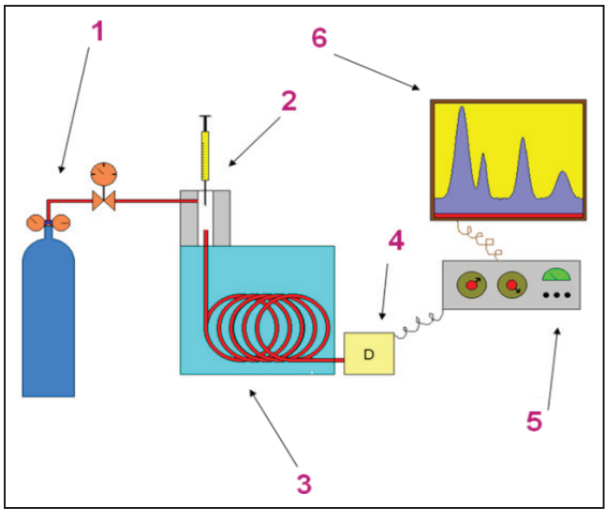

Figura 6.1 Esquema de um cromatógrafo a gás. Adaptado de http://www.ebah.com.br/content/ABAAAAa_4AE/cromatografia-gasosa, acessado em 29/08/2014.

Para melhor compreensão do sistema, é necessário entender a função de cada componente do esquema mostrado na Figura 6.1, os mesmos serão descritos a seguir.

1. Reservatório de Gás de Arraste. O gás de arraste fica contido em cilindros sob pressão. Assim, a escolha do gás de arraste independe da amostra a ser separada. O parâmetro mais importante é a sua compatibilidade com o detector (alguns detectores trabalham melhor quando se usam determinados gases). Os gases mais empregados são H_2, He e N_2 e a vazão do gás de arraste, que deve ser controlada, é constante durante a análise.
2. Sistema de Introdução de Amostra. Na CG, a seção do cromatógrafo gasoso onde é feita a introdução da amostra é o injetor (ou vaporizador). Na versão mais simples, trata-se de um bloco de metal conectado à coluna cromatográfica e à alimentação de gás de arraste. Este bloco contém um orifício com um septo, geralmente de borracha de silicone, pelo qual amostras líquidas ou gasosas podem ser injetadas com microseringas hipodérmicas. Amostras sólidas podem ser dissolvidas em um solvente adequado. O injetor deve estar aquecido a uma temperatura acima do ponto de ebulição dos componentes da amostra, para que a amostra se volatilize completa e instantaneamente e seja carregada para a coluna. Se a temperatura for excessivamente alta, pode ocorrer decomposição da amostra. A amostra deve entrar na coluna na forma de um segmento estreito, para evitar alargamento dos picos;
3. Coluna Cromatográfica e Controle de Temperatura da Coluna. Depois de injetada e vaporizada, a amostra é introduzida na coluna cromatográfica, onde é efetuada a separação. Na CG, a "afinidade" de um soluto pela FM é determinada pela volatilidade do soluto, sua pressão de vapor, que é função da estrutura do composto e da temperatura. Alterando-se a temperatura, altera-se também a pressão de vapor e, por conseguinte, a "afinidade" de uma substância pela FM.

ANOTAÇÕES:

A coluna é constituída por um invólucro cilíndrico que pode ser tubular ou capilar e pela fase estacionária (FE), que é o preenchimento da coluna. A FE pode ser um sólido adsorvente (Cromatografia Gás-Sólido) ou, mais comumente, um filme de um líquido pouco volátil, suportado sobre um sólido inerte (Cromatografia Gás-Líquido com Coluna Empacotada ou Recheada) ou sobre a própria parede do tubo (Cromatografia Gasosa de Alta Resolução). Na cromatografia gás-líquido (CGL), os dois fatores que governam a separação dos constituintes de uma amostra são:

a) A solubilidade na FE: quanto maior a solubilidade de um constituinte na FE, mais lentamente ele caminha pela coluna.

b) A volatilidade: quanto mais volátil a substância (ou, em outros termos, quanto maior a pressão de vapor), maior a sua tendência de permanecer vaporizada e mais rapidamente caminha pelo sistema.

As substâncias separadas saem da coluna dissolvidas no gás de arraste e passam por um detector que gera um sinal elétrico (Figura 6.2).

ANOTAÇÕES:

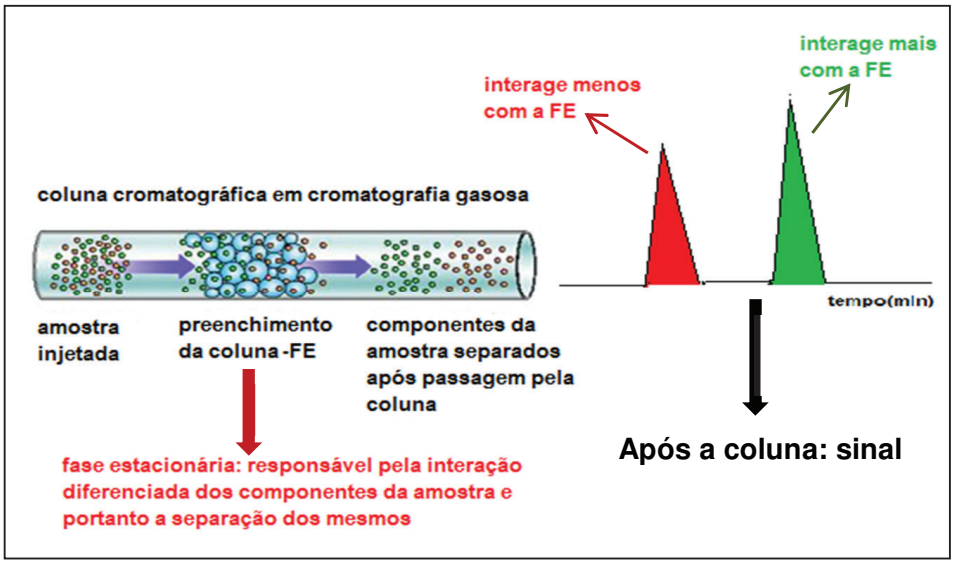

Figura 6.2. Separação dos componentes da mistura no interior da coluna cromatográfica. Adaptado e modificado a partir de http://www.ebah.com.br/content/ABAAAAa_4AE/cromatografia-gasosa, acessado em 29/08/2014.

4. O detector gera um sinal que é proporcional àmassa de analito que chega até o mesmo após a separação na coluna. Há vários tipos de detectores utilizados em cromatografia gasosa, sendo que os mesmos podem ser classificados em universais, que apresentam sinal para qualquer substância e seletivos que apresentam sinal para moléculas com função química característica (exemplo: análise de organoclorados utilizando o detector por captura de elétrons –ECD)
5. Eletrônica de tratamentos: Amplifica o sinal e purifica os ruídos para melhorar a análise, traduzindo no cromatograma o sinal amplificado e com menor efeito do ruído produzido pela linha de base, ou seja, o ruído apresentado pelo detector quando somente está passando pelo mesmo a fase móvel, que no caso é o gás de arraste.
6. Registro de sinal (Registrador ou computador): Analisa e avalia os dados obtidos no processo, apresentando os dados, primeiramente, em um gráfico denominado cromatograma que se apresenta como uma função do sinal obtido versus tempo, aqui denominado tempo de retenção que estáintimamente relacionado com a interação dos componentes da mistura com as fases estacionária e móvel. Dado que a área integrada sob o pico representado no cromatograma é

proporcional àmassa do analito injetado no cromatógrafo, é possível transformar os picos em números e por consequência determinar quantitativamente a concentração do analito na amostra injetada.

Diante do apresentado acima, vale salientar que para obtenção do resultado desejado é necessário que o cromatógrafo a ser usado apresente a configuração adequada, isto é, a seleção correta da coluna cromatográfica que apresente adequada separação dos compostos a serem analisados, assim como o detector que apresente a melhor resposta, nesse caso, sensibilidade adequada para os compostos analisados, gerando, assim, um sinal de magnitude tal que possibilite tanto a identificação quanto a quantificação, na concentração pertinente àlegislação, para os compostos analisados.

ANOTAÇÕES:

A aplicação da cromatografia gasosa, assim como sua importância, pode ser facilmente verificada para cumprimento das análises requeridas na legislação vigente CONAMA 357, Tabela III, classificação águas doces, onde se refere aos parâmetros orgânicos. A maioria dos compostos indicados nessa tabela pode ser diretamente analisada por CG com detectores por captura de elétrons ou detector por espectrometria de massas. Ainda, alguns compostos que fazem parte dessa relação são comumente analisados por cromatografia líquida, porém, é possível que após uma etapa chamada de derivatização, onde os compostos serão tornados compatíveis com a técnica de cromatografia gasosa, tais compostos possam ser também analisados por CG.

Além das análises que já fazem parte da legislação vigente, existe também a possibilidade do uso da cromatografia para análise dos chamados contaminantes emergentes, dos quais fazem parte alguns medicamentos e produtos de higiene pessoal. Compostos estes que tendem a ser incluídos nas legislações devido ao reconhecimento de seus efeitos potencialmente danosos.

Cromatografia iônica

Em linhas gerais, a cromatografia de troca iônica, que geralmente é chamada de cromatografia iônica (CI) refere-se a métodos modernos e eficientes de separação e determinação de íons com base em resinas trocadoras de íons. A cromatografia iônica foi desenvolvida em meados dos anos 1970, quando foi mostrado que misturas de cátions e ânions podem ser facilmente resolvidas em colunas de cromatografia líquida com resinas trocadoras de cátion e ânions como fases estacionárias. Nesta época, a detecção era feita por medidas de condutividade. Atualmente, outras formas de detecção estão disponíveis para a cromatografia iônica, tais como amperométrica, potenciométrica e os espectroscópicos como a fotométrica, fluorescência e refratometria. A cromatografia iônica foi consequ-

ência de troca iônica, desenvolvida durante o projeto Manhattan para a separação de cátions de terras raras de propriedades semelhantes entre si, com resinas trocadoras de cátions. Esse trabalho monumental, que forneceu a base teórica das separações de troca iônica, após a Segunda Guerra Mundial, foi estendido para muitos outros tipos de materiais. Em última análise, levou aos métodos automáticos para separação e detecção de aminoácidos e outras espécies iônicas em misturas complexas. O desenvolvimento da técnica moderna HPLC (do inglês, High PressureLiquidChromatography) começou no final dos anos 60, mas a sua aplicação na separação de espécies iônicas foi retardada pela falta de um método geral sensível para detecção das espécies iônicas eluídas, como cátions alcalinos e alcalinos terrosos e ânions haletos, acetatos e nitratos. Essa situação foi remediada em 1975, com o desenvolvimento de trabalhos na Dow ChemicalCompany de uma técnica de supressão do eluente, que tornou possível a detecção por condutividade dos íons eluídos.

Na figura 6.3,um esquema das partes que compõem o cromatógrafo iônico assim como seu funcionamento até obtenção do cromatograma.

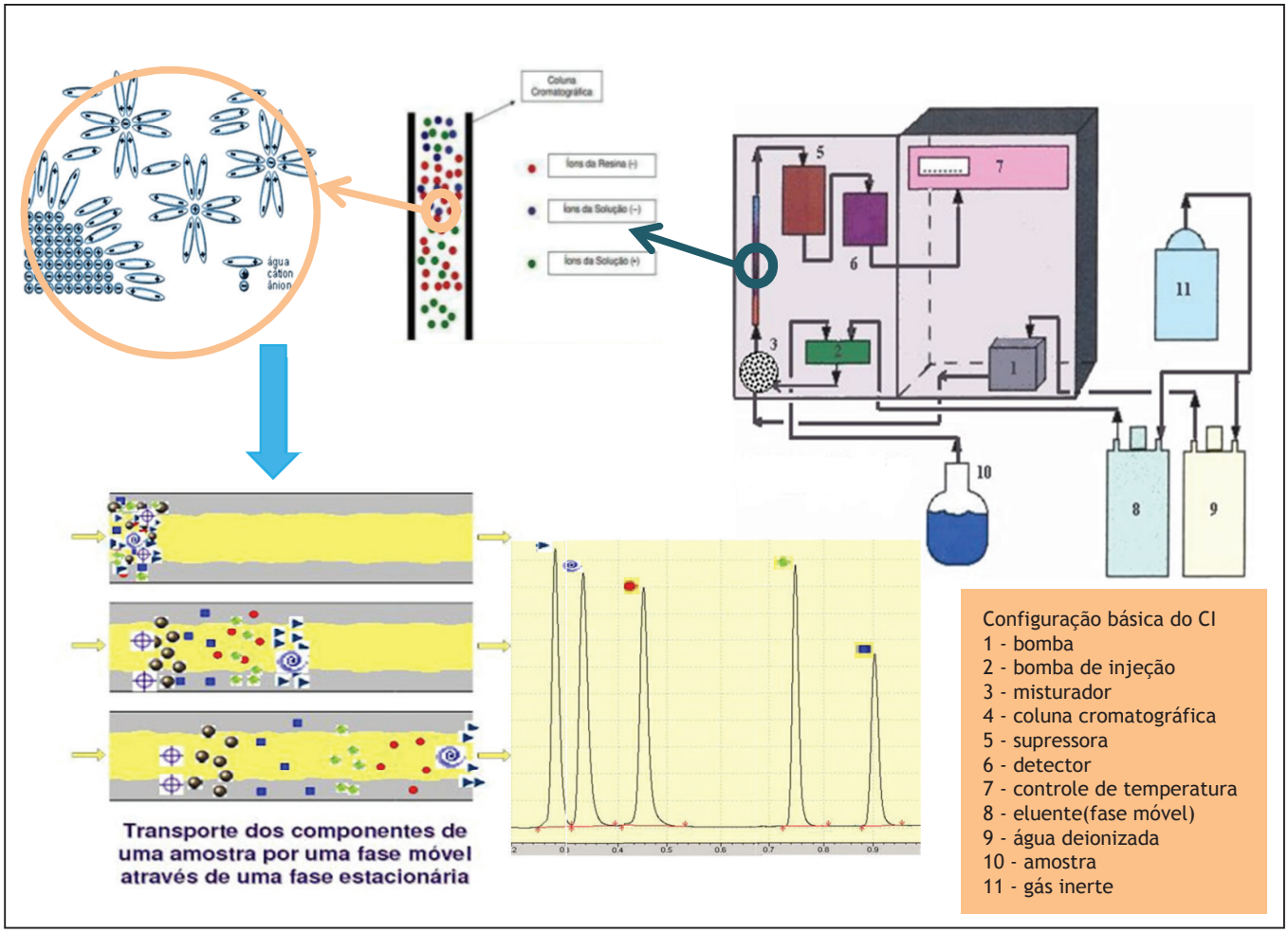

Figura 6.3 Esquema da composição de um cromatógrafo iônico e principio da técnica de cromatografia iônica. Fonte: Modificado de Páginas da WEB*

* http://images.slideplayer.com.br/7/1782138/slides/slide_3.jpg

Como mencionado, a separação dentro da coluna cromatográfica em cromatografia iônica acontece por troca iônica através de uma resina trocadora, assim, tal coluna pode apresentar seletividades diferenciadas e específicas. A coluna pode ser catiônica, para análise de cátions, ou aniônica usada para análise de ânions. A figura 6.4 representa um esquema mostrando a fase das duas colunas e o processo que ocorre durante a análise cromatográfica.

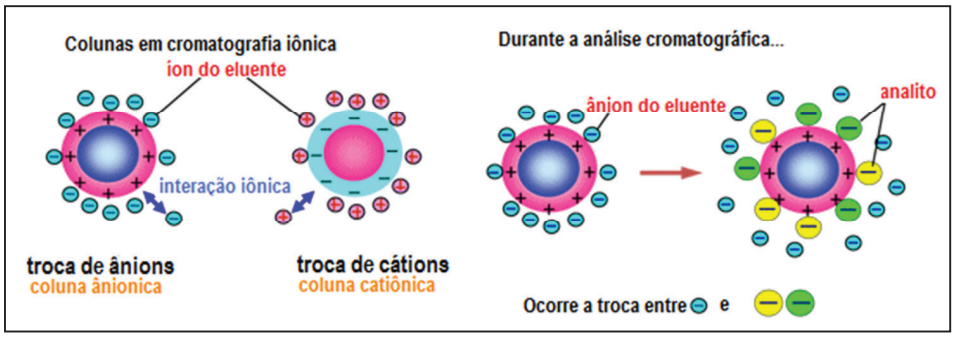

Figura 6.4 Representação esquemática das colunas cromatográficas aplicadas àcromatografia iônica e do processo de troca iônica que ocorre durante a análise cromatográfica.
Fonte: Modificado de http://www.shodex.net/index.php?lang=9&applic=1484

O desenvolvimento de diversos detectores para cromatografia iônica auxilioude forma inquestionável para o crescimento de aplicação da técnica, porém, dado o seu caráter universal, respondendo a todos os íons, o detector por condutividade térmica continua sendo o mais comumente usado para as mais diversas aplicações.

Da mesma forma que para cromatografia gasosa, para obtenção do resultado desejado se faz necessário que o cromatógrafo iônico apresente configuração adequada para análise a qual se destina, isto é, coluna cromatográfica com seletividade para os analitos em questão, supressão iônica quando necessário e detector que apresente resposta adequada com sensibilidade e precisão de resultados.

A aplicação da cromatografia iônica para análise de águas compreende alguns dos compostos que fazem parte dos parâmetros orgânicos apresentados no CONAMA 357, como por exemplo, o agrotóxico glifosato, mas aplica-se, principalmente, na determinação de parâmetros inorgânicos da referida legislação. Entre as análises mais comuns realizadas por cromatografia iônica estão análise de nitrito e nitrato, cloreto, fosfato, flúor e sulfato e também alguns cátions como íon amônio para análise de amônia.

Como é sabido, vários destes íons podem ser analisados por outras metodologias, principalmente, envolvendo o uso de espectrofotometria através de reação colorimétrica, porém a cromatografia iônica apresenta uma

ANOTAÇÕES:

vantagem ímpar, em uma mesma análise é capaz de fornecer a quantificação de vários parâmetros com confiabilidade e limites de detecção dentro do aceitável. Ainda, a automatização do processo, através da utilização de auto injetores e gerador de eluente, fazem da técnica uma opção significativamente vantajosa para aplicação em análises de águas.

Analisador de Carbono Orgânico Total

A análise de carbono orgânico em corpos de águas se faz necessáriadevido àpresença de matéria orgânica proveniente, principalmente, de fontes antrópicas. A principal fonte tem origem na descarga de esgotos sanitários. No Brasil, grande parte dos municípios não possui ou executa um tratamento adequado de esgotos.

Em um esgoto predominante doméstico, 75% dos sólidos em suspensão e 40% dos sólidos dissolvidos são de natureza orgânica. Estes compostos são constituídos, principalmente, de carbono, hidrogênio e oxigênio, além de outros elementos como nitrogênio, fósforo, enxofre, ferro, etc. Os principais grupos de substâncias orgânicas encontradas nos esgotos são carboidratos (25 a 50%), proteínas (40 a 60%) e óleos e graxas (10%). Outros compostos orgânicos sintéticos são encontrados em menor quantidade como detergentes, pesticidas, fenóis, etc.

Os esgotos provenientes de atividades industriais também apresentam efluentes predominantemente orgânicos, como são os casos dos efluentes de indústrias de celulose e papel, têxteis, químicas e petroquímicas, alimentícias e de bebidas, matadouros e frigoríficos, curtumes, usinas de açúcar e tantas outras.

A importância do controle da matéria orgânica nos corpos de água estádiretamente relacionada a um dos parâmetros fundamentais para qualidade de águas que é o oxigênio dissolvido e, portanto, há a necessidade do monitoramento e análise da mesma. Os ensaios de DBO (demanda bioquímica de oxigênio) e DQO (demanda química de oxigênio) são convencionalmente utilizados para mensurar esses parâmetros, porém é necessário salientar que ambos os ensaios são muito demorados (pelo menos 5 dias no caso da DBO e algumas horas para a DQO) enquanto que a análise de carbono orgânico total que pode ser realizada em equipamento, inclusive com auto injetor, pode ser realizada muito rapidamente e com resultados que, quando relacionados, apresentam boa estimativa para esse parâmetro.

O analisador de carbono orgânico total – COT (ou em inglês, Total OrganicCarbon - TOC) permite a análise da matéria orgânica via carbono orgânico presente na amostra. Resumidamente, o principio da análise

ANOTAÇÕES:

baseia-se na transformação de todo carbono em CO_2 através do uso de temperatura e catalisador (a mais comum é a oxidação fotocatalítica apesar de existirem outras) e a posterior medição do CO_2 que foi gerado. Para eliminar erros e o resultado apresentado ser convenientemente apenas creditado ao carbono orgânico contido na amostra, o carbono inorgânico é eliminado através de um processo de acidificação (comumente se utiliza ácido fosfórico para este fim) e o CO_2 produzido por essa reação que é proveniente de fonte inorgânica é medido e subtraído, via software, do carbono total que é medido na amostra. A medição do CO_2 é comumente realizada por um detector por infravermelho.

É mostrado na Figura 6.5, esquematicamente,um exemplo de funcionamento de um analisador de carbono, utilizando o principio de combustão em forno de alta temperatura contendo um catalisador. Sistemas mais comumente utilizados para análise de águas.

ANOTAÇÕES:

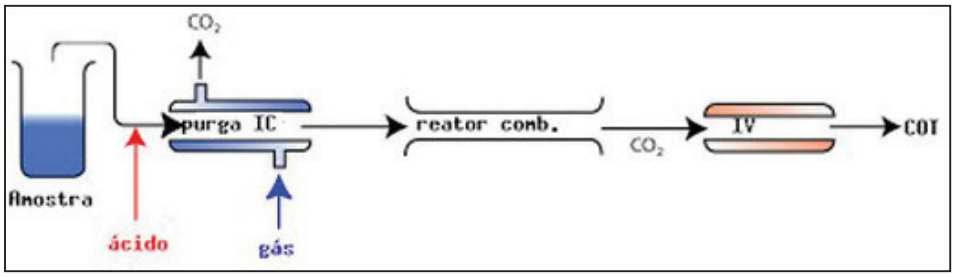

Figura 6.5 Diagrama esquemático da determinação de COT por combustão.
Fonte: http://www.c2o.pro.br/analise_agua/x906.html

Neste sistema, a amostra é misturada com ácido até pH ~2 e bombeada para um compartimento onde é borbulhado um gás inerte para liberação do CO_2 dissolvido. A amostra livre de carbonato é continuamente bombeada para um reator de combustão, onde o carbono orgânico remanescente é oxidado a CO_2 com alta temperatura, e o CO_2 liberado é quantificado pela absorção de radiação infravermelho.

Atualmente, a análise de carbono orgânico total para águas é utilizada como uma técnica complementar quando se refere a índices de qualidade de água (sistemas de monitoramento), porém o uso desta técnica é bastante ampla quando se trata da análise de água utilizada em processos.

A qualidade da água purificada utilizada por indústrias farmacêuticas e organizações de pesquisas científicas é de importância fundamental para suas atividades. Porém, uma das maiores dificuldades encontradas pelos usuários desse tipo de água é exatamente determinar a sua qualidade.

Desde a edição XXIII da Farmacopéia Americana (USP), uma série de análises de água foisubstituída pela, agora obrigatória, análise da concentração de Carbono Orgânico Total da amostra (segundo a sigla em inglês, TOC). Esta análise tem o objetivo de avaliar a contaminação da água com a presença de impurezas orgânicas (capítulo 643, USP XXIII).

A análise de TOC também é aplicável em Validação de Limpeza, usada em conjunto com outros métodos, para testar resíduos de produtos fabricados anteriormente, detergentes químicos, solventes dos produtos, degradantes e contaminantes microbiológicos.

A análise de TOC faz parte das Boas Práticas de Fabricação (Good Manufacturing Practices, GMP) e a validação de limpeza de equipamentos é exigida pela Resolução 2.10 (Resolução da Diretoria Colegiada), da Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA).

A utilização do analisador de carbono orgânico apresenta diversas vantagens frente a outros métodos, entre as quais podem ser elencadas: analisa desde água ultrapura até efluentes muito contaminados; devido ao método de oxidação em combustão catalítica, o analisador de carbono é capaz de oxidar eficientemente compostos orgânicos macromoleculares insolúveis, difíceis de decomporem assim como pequenas moléculas; possui ampla faixa de medição- detecção entre 4ppb a 25.000 ppm; dispensa o uso de reagentes químicos e ainda apresenta facilidade de operação aliada a uma resposta rápida.

ANOTAÇÕES:

Espectrometria de absorção e emissão atômica

Os metais pesados constituem-se padrões de potabilidade estabelecidos pela Portaria 2.914/11 do Ministério da Saúde. Devido aos prejuízos que, na qualidade de tóxicos, podem causar aos ecossistemas aquáticos naturais ou sistemas de tratamento biológico de esgotos, são padrões de classificações das águas naturais e de emissão de esgotos, tanto na legislação federal quanto em legislação de diversos estados brasileiros.

Não somente metais pesados, mas também metaloides como o arsênico e o mercúrio(metal de transição) têm seus limites estabelecidos pela mesma portaria, dados os efeitos reconhecidamente danosos em organismos humanos e o seu controle em águas é extremante necessário.

Os principais metais pesados, metais e semimetais analisados em água são: chumbo, bário, cádmio, arsênio, selênio, cromo hexavalente, mercúrio, níquel, zinco, alumínio, estanho, prata e cobre. Entre estes, todos os metais pesados podem ser quantificados em água através de fotometria de chama, espectrometria de absorção ou emissão atômica e por

meio de métodos clássicos de química analítica, como os colorimétricos. Porém, com o desenvolvimento de novos equipamentos e maior facilidade de acesso aos mesmos, atualmente, os métodos mais utilizados para as análises destes são a absorção atômica e a emissão atômica por plasma indutivamente acoplado.

Para facilitar a compreensão das técnicas, faz-se necessário ter uma ideia inicial do principio fundamental no qual os equipamentos estão baseados. A seguir, uma breve descrição dos princípios de emissão e absorção atômica.

Na técnica de emissão, o átomo é colocado em um ambiente com alta disponibilidade de energia a fim de serem produzidos átomos no "estado excitado". Este ambiente pode ser obtido por meio de chama, em forno de grafite, ou, mais recentemente, através de um plasma. Nas fontes de luz para absorção atômica (lâmpadas de catodo oco), o estado excitado é obtido por colisão do átomo com partículas aceleradas (elétrons ou íons). Os átomos excitados, sendo instáveis, retornam espontaneamente para o "estado fundamental", emitindo luz. O espectro de emissão de uma espécie atômica consiste numa coleção de comprimentos de onda de emissão, denominadas linhas de emissão, por causa de sua natureza discreta. A intensidade de uma linha de emissão aumenta à medida que aumenta a proporção de átomos excitados para aquele estado específico de um dado elemento, em relação à população total dos átomos daquele elemento.

Quanto àabsorção atômica, átomos no "estado fundamental" são capazes de absorver energia luminosa de um comprimento de onda específico, alcançando um "estado excitado". Aumentando-se o número de átomos presentes no caminho ótico, pode-se aumentar a quantidade de radiação absorvida.

Medindo-se a variação da quantidade de luz transmitida, pode-se realizar uma determinação quantitativa do analito presente. Na técnica de absorção atômica, fontes especiais de luz conjugadas com sistemas eficientes de seleção de comprimentos de onda permitem a determinação específica de elementos.

Entre as duas técnicas existem algumas diferenças básicas, principalmente, relacionadas às funções da chama ou plasma para o caso da emissão por plasma indutivamente acoplado. Na técnica de emissão, a chama serve para dois propósitos: (i) ela converte o aerossol da amostra em um vapor atômico (onde se encontram átomos no "estado fundamental") e (ii) excita, termicamente, estes átomos, levando-os ao "estado excitado". Quando estes átomos retornam ao estado fundamental, eles emitem a luz que é detectada pelo instrumento. A intensidade de

ANOTAÇÕES:

luz emitida está relacionada com a concentração do elemento de interesse na solução.

Na absorção atômica, a única função da chama é converter o aerossol da amostra em vapor atômico, que pode então absorver a luz proveniente de uma fonte primária. A quantidade de radiação absorvida está relacionada com a concentração do elemento de interesse na solução.

A instrumentação para absorção atômica é composta por cinco componentes básicos após a etapa de introdução de amostra:

1. A fonte de luz, que emite o espectro do elemento de interesse,
2. A "célula de absorção", na qual os átomos da amostra são produzidos,
3. O monocromador, para a dispersão da luz e seleção do comprimento de onda a ser utilizado,
4. O detector, que mede a intensidade de luz, transforma este sinal luminoso em um sinal elétrico e o amplifica.
5. Um *display (ou registrador)* que registra e mostra a leitura depois do sinal ser processado.

ANOTAÇÕES:

Existem dois tipos básicos de instrumentos para Absorção Atômica: o de feixe simples e o de feixe duplo.

Um diagrama esquemático de um equipamento de absorção atômica está mostrado na figura 6.6.

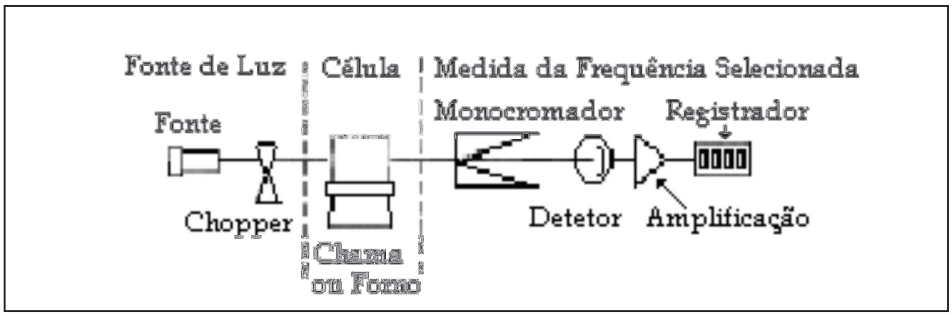

Figura 6.6 Diagrama esquemático de instrumentação para absorção atômica. Adaptado de http://www.ebah.com.br/content/ABAAAAbQwAI/absorcao-atomica?part=2

Resumidamente, a amostra é aspirada, sofre a nebulização e na chama ou forno é vaporizada, posteriormente, o elemento em estado atômico absorve energia proveniente da lâmpada de catodo oco (pode ser específica de cada elemento ou multielementar) sendo a quantidade absor-

vida medida pelo detector e mostrada como sinal elétrico, que após as devidas conversões é proporcional àconcentração do átomo na amostra.

A técnica de absorção atômica apresenta resposta rápida, boa sensibilidade e repetitividade, aliada a robustez de instrumentação, sendo a técnica mais empregada para análise de metais em águas e em diversas matrizes.

Em se tratando da espectrometria de emissão, os sistemas mais comumente usados, e que representam um significativo avanço na aérea, são sistemas que apresentam o plasma como fonte de atomização, conhecido como sistemas de ICP, do inglês InductivelyCoupledPlasma, seguido do respectivo sistema de detecção, que pode ser ótico ou por espectrometria de massas.

ANOTAÇÕES:

O uso de plasma como fonte de atomização na espectroscopia de emissão foi desenvolvido, principalmente, nos últimos 25 anos. Como resultado, o escopo da espectroscopia de emissão ótica foi consideravelmente ampliado. Um plasma pode ser definido como uma nuvem de gás parcialmente ionizado e com elevada temperatura. O gás argônio se ioniza em um campo elétrico forte por uma corrente direta ou por radiofrequência. Ambos os tipos de descarga produzem um plasma, o plasma de corrente direta (DirectCurrent Plasma-DCP) ou o plasma de acoplamento indutivo (InductivelyCoupled Plasma-ICP). Os ICP´s de argônio são reconhecidamente as fontes de excitação mais utilizadas para análises multielementares sequenciais ou simultâneas. As fontes de plasma operam com elevada temperatura (7000-15000 °K) e alta densidade eletrônica (1 – 3 x 1015 e- / cm^3). Nessas temperaturas, em que normalmente operam as fontes de ICP, há energia suficiente para dissociação de compostos com elevada energia de dissociação, como por exemplo, óxidos refratários, carbetos etc., gerando os átomos e íons necessários para que ocorram transições eletrônicas. Outro aspecto a ser considerado é que o plasma possui energia suficiente para promover a excitação da maioria dos elementos químicos, proporcionando alta sensibilidade com ampla faixalinear de trabalho e estabilidade temporal satisfatória.

Este tipo de excitação constitui um dos avanços mais significativos em toda a história da espectroscopia de emissão. A produção do espectro se dá pela nebulização da amostra em solução no interior de um plasma de argônio, que é sustentado por um campo magnético gerado por uma bobina de radiofrequência. Para formar o plasma no início da operação, o argônio é ionizado, para tornar-se condutor, com auxílio de uma centelha de alta voltagem, o que desencadeia uma avalanche de colisões com um rápido aumento de temperatura. O plasma se forma, tornando-se autossustentado. Como a temperatura pode atingir até 15000 °K, é necessária a introdução de um fluxo circular de argônio para resfriamento por meio

de uma camisa externa.A figura 6.7 mostra uma representação esquemática de um sistema de ICP com detecção ótica, denominada ICP-OES.

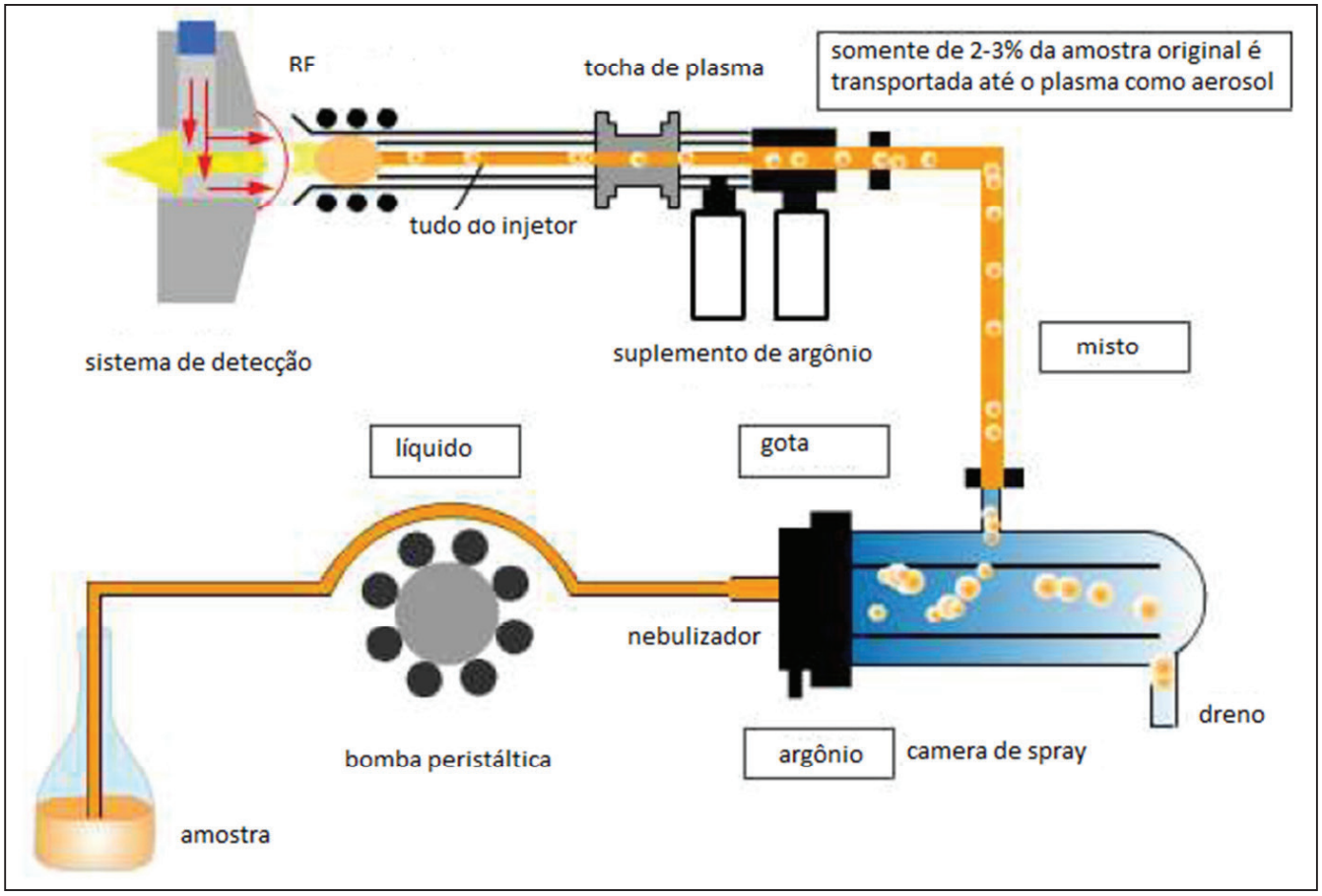

Figura 6.7 Diagrama esquemático de um sistema de ICP-OES. Ilustração adaptado da web.

De acordo com o citado anteriormente, existem dois tipos principais de detecção para os sistemas de ICP, um baseado em emissão ótica e o outro por espectrometria de massas.

O sistema de detecção ótica é baseado em um arranjo onde a separação das linhas emitidas é feita utilizando um policromador, que contém uma ou duas redes de difração. Para sistemas óticos com arranjo Czerny-Turner ou Ebert, a resolução espectral, ou seja, a capacidade de separação de comprimentos de onda aumenta com o aumento da densidade da rede de difração (número de raias por m), e percurso ótico e diminuição da fenda do policromador. Este último parâmetro causa perda da sensibilidade. Por sua vez, o aumento da densidade ótica causa redução da faixa espectral de medida. Em um sistema ótico com arranjo de Echelle utiliza-se uma rede de difração com alto ângulo de incidência e baixa densidade ótica e um prisma para a separação bidimensional de comprimentos de onda incidirão no detector de estado sólido.

Resumidamente, na espectrometria de massa com fonte de plasma, os íons gerados no plasma, excitados ou não, são introduzidos no espectrômetro e serão separados e analisados de acordo com a razão massa/carga (m/z). Os analisadores de massa podem ser de vários tipos, mas os mais comumente aplicados são o quadrupolar, setor magnético/eletrostático e o tempo de vôo (do inglês, Time ofFlight -TOF). Sendo o mais comum o analisador quadrupolar devido àsua simplicidade e ao mesmo tempo eficiência para análises quantitativas. Ainda, como a separação e análise são feitas pela razão m/z, analisadores de alta resolução permitem identificar e quantificar os isótopos dos elementos químicos.

Utilizando um sistema ICP-MS, é possível analisar a grande maioria dos elementos químicos que compõe a tabela periódica conforme figura 6.8.

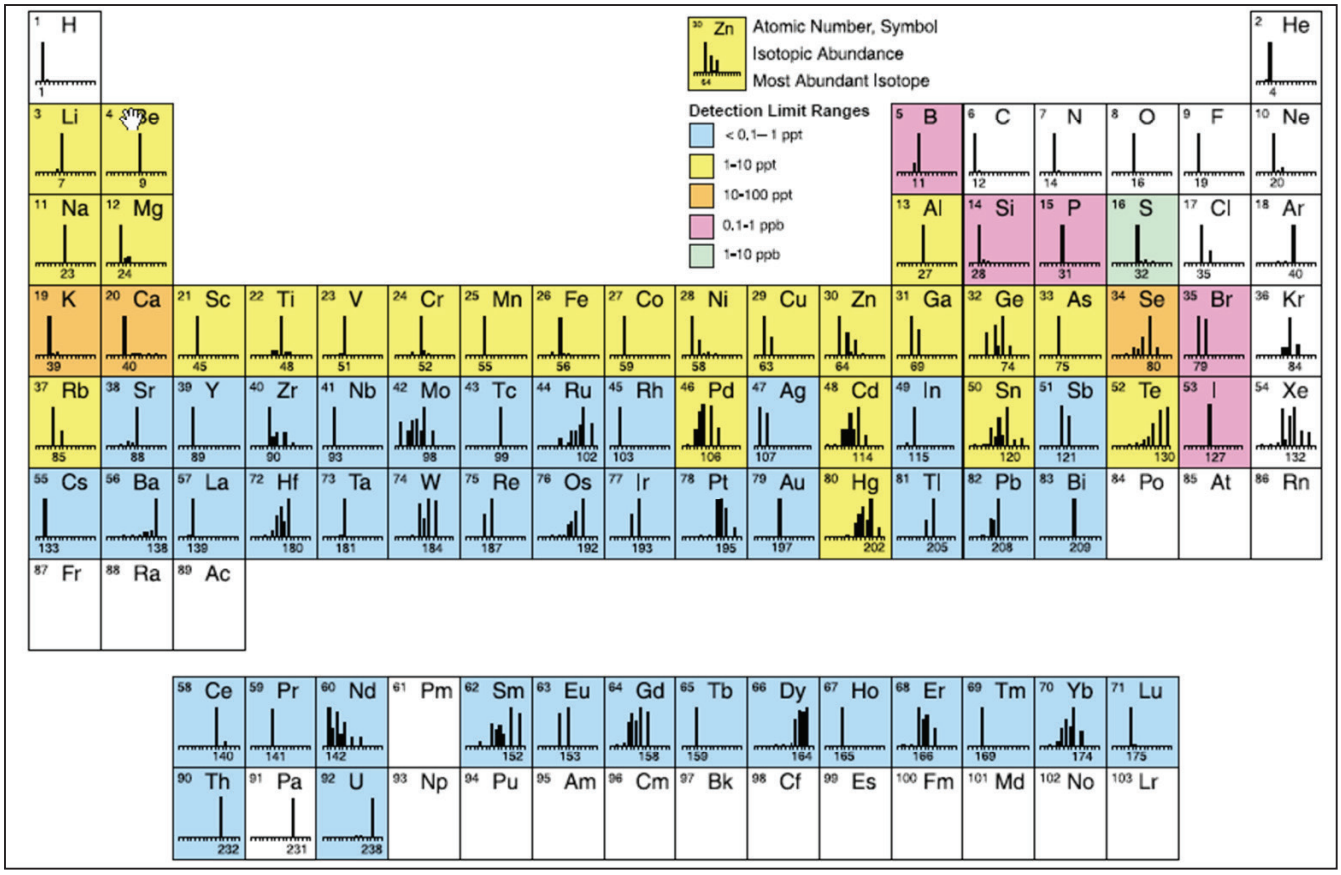

Figura 6.8 Elementos químicos e respectivos limites de detecção que podem ser analisados por um sistema de ICP-MS. Ilustração adaptada da web (http://slideplayer.com.br/slide/1249899/).

Em sistemas que utilizam como fonte o plasma, predomina uma população de átomos ionizados sobre átomos neutros, favorecendo a obtenção de limites de detecção muito mais baixos que nas outras fontes convencionais. O sistema de excitação ICP apresenta algumas vantagens sobre a absorção atômica (AAS), que podem ser assim elencadas:

1) Técnica multielementar, podendo determinar vários elementos em uma única operação, e com uma cobertura de concentração muito mais ampla. 2) Faixa linear de trabalho dos ICP-OES é usualmente de 0,1a 1000 µg/mL . A faixa de trabalho dos instrumentos de AAS é normalmente de 1 a 10 µg/mL. 3) Apresenta sensibilidade aumentada, principalmente, para elementos nos quais falham os métodos de absorção atômica (Be, B, P, Ge, Nb, Sn, La, Hf, W e U). 4) Pode-se, no caso de um instrumento de análise simultânea, aumentar a precisão com padrões internos, com um desvio padrão relativo típico de 0,1 a 1,0%. A precisão, no caso dos instrumentos de AAS de chama, é, normalmente, de 1 a 2% e, nos instrumentos de forno de 1 a 3%. 5) a ablação e outros métodos de vaporização permitem a medida rápida de muitas amostras sólidas.

Apesar da visível vantagem da técnica de ICP sobre a técnica de absorção atômica, outros fatores devem ser levados em consideração no momento da seleção de qual equipamento será adquirido, um desses fatores é quantidade e periodicidade de amostras que serão analisadas, pois um equipamento de absorção atômica é capaz de responder aos limites de concentrações constantes atualmentena legislação sem a necessidade do emprego do ICP, que além de ter o custo de aquisição de aproximadamente três vezes o valor do equipamento de absorção atômica, também tem um custo operacional/manutenção muito acima do requerido pelo ICP, já que este emprega o gás argônio na análise e em grande quantidade. Enfim, se a frequência de análise, número de amostras e número de elementos a serem quantificados forem significativos, a indicação é o sistema de ICP, do contrário um sistema de absorção atômica atende perfeitamente a demanda.

ANOTAÇÕES:

7

CONFIABILIDADE NA QUALIDADE ANALÍTICA

Adriana L.S. Klock e Rosemari M. Mattei

ANOTAÇÕES:

Introdução

A obtenção de um valor de uma variável em uma observação irá depender do processo de mensuração utilizado. A garantia de qualidade (GQ) é o programa definitivo para a operação de laboratório que especifica as medidas e estratégias necessárias para produzir dados confiáveis, com precisão, acurácia e exatidão conhecida. Esse três conceitos importantes, muitas vezes considerados sinônimos, mas de significados muito distintos no contexto estatístico, estão relacionados com os resultados desse processo.

Precisão: é a proximidade entre os valores obtidos pela repetição do processo de mensuração.

Acurácia: é a proximidade da medida relativamente ao verdadeiro valor da variável.

Exatidão: é a correção, perfeição ou ausência de erro em uma medida ou cálculo.

Assim, quanto mais acurado o processo de mensuração, mais próximo está o resultado da medida do valor verdadeiro, de modo que a acurácia está ligada à presença de tendenciosidade, enquanto a precisão diz respeito à repetitividade das medidas. Quanto maior a precisão, menor a variabilidade entre as medidas (Figura 7.1).

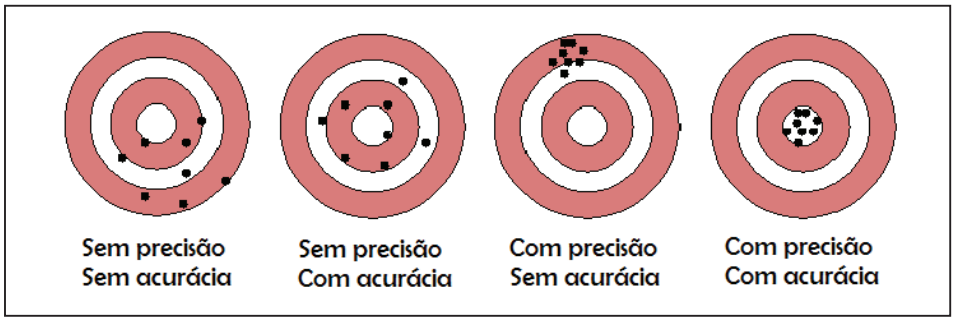

Figura 7.1 Distinção dos conceitos de precisão e acurácia. Fonte: UNICEF, 2008.

A exatidão, portanto, assume dois estados: ou todo o processo de mensuração é exato, ou não é. Uma mensuração por contagem ou a razão entre números que são múltiplos um do outro, por exemplo, irão produzir resultados exatos enquanto que uma pesagem ou uma medição de distância geralmente será inexata e terá sua acurácia dependente do aparelho de medida.

Um programa de garantia da qualidade do laboratório deve ser composto de um manual de controle de qualidade, procedimentos escritos, instruções e registros.Um laboratório pode decidir criar seus próprios procedimentos de GQ, ou pode adotar um dos protocolos estabelecidos. Neste último caso, ele pode reivindicar conformidade informal com o protocolo ou, em condições ideais, pode ser submetido a uma avaliação independente por parte de uma entidade especializada oficial, com o objetivo de obter aprovação independente de seu sistema de qualidade. Tal avaliação/aprovação independente é variavelmente conhecida como habilitação, registro ou certificação, dependendo de qual norma esteja sendo usada na avaliação. Em áreas específicas de análise, a habilitação é algumas vezes obrigatória, porém, na maioria dos casos, o laboratório é livre para decidir que espécies de medidas de GQ ele deseja adotar. O caminho pela avaliação independente tem reconhecidas vantagens, particularmente, onde os clientes do laboratório necessitem de evidência objetiva da competência técnica do laboratório.

Em termos práticos e em um modelo simplista, mediante equipe treinada e metodologias bem estabelecidas, podem-se proceder às leituras de amostras sintéticas (padrão, referência, material certificado) para monitorar os processos analíticos e verificar se os mesmos encontram-se dentro das faixas de aceitabilidade estabelecidas através do emprego da ferramenta conhecidas, entre estas a “Carta Controle”. Caso seja observada uma inconformidade com o estabelecido anteriormente, é possível identificar e corrigir o erro evitando prejuízos maiores.

Em primeira instância, faz-se necessário que a equipe seja conhecedora dos procedimentos de controle da qualidade e idealmente um integrante da equipe, devidamente habilitado, seja destacado para acompanhar e gerenciar os processos e procedimentos que visam à manutenção da GQ.

Em suma, as cartas controle e demais procedimentos de controle de qualidade consistem em um retrato do desempenho do laboratório e, portanto, são de essencial importância para que o mesmo mantenha assegurada sua qualidade.A seguir, definições, terminologias e procedimentos adotados para a garantia da qualidade de laboratórios.

ANOTAÇÕES:

Definições e terminologias aplicadas à garantia de qualidade

Algumas definições e terminologias precisam estar devidamente assimiladas por toda a equipe para que sua aplicação seja efetiva e os cuidados necessáriosexecutados e verificados constantemente. Entre os principais citam-seos que seguem.

a) Rastreabilidade: 'Propriedade do resultado de uma medição ou do valor de um padrão estar relacionado a referências estabelecidas, geralmente a padrões nacionais ou internacionais, através de uma cadeia contínua de comparações, todas com incertezas estabelecidas' (VIM, 1993).

A rastreabilidade diz respeito ao requisito de relacionar os resultados das medições aos valores de padrões ou referencias rastreáveis ao Sistema Internacional de Unidades, o SI. Isto é alcançado com o emprego de padrões primários (ou outros padrões de alto nível), que são utilizados para estabelecer padrões secundários que, por sua vez, podem ser usados como padrões em calibrações de trabalho e sistemas de medição relacionados.

A rastreabilidade é importante porque ela assegura que medições feitas em laboratórios diferentes, ou em diferentes ocasiões, sejam comparáveis. Conforme acima indicado, é uma questão de escolha vincular a rastreabilidade a referências locais ou a referências internacionais.

Medições químicas são feitas, invariavelmente, pelo cálculo do valor a partir de uma equação de medição que envolve os valores medidos de outras quantidades, tais como: massa, volume, concentração de padrões químicos etc. Para que a medição em questão seja rastreável, todas as medições associadas aos valores usados na equação de medição, usada para calcular o resultado, precisam ser também rastreáveis. Outras quantidades não presentes na equação de medição, tais como pH, temperatura etc., podem também afetar significativamente o resultado. Quando for este o caso, a rastreabilidade de medições usada para controle dessas quantidades também precisa ser rastreável a padrões de medição apropriados.

b) Material de Referência (MR): 'Material ou substância, com um ou mais valores de suas propriedades que são suficientemente homogêneos e bem estabelecidos, para ser usado na calibração de um aparelho, na avaliação de um método de medição ou na atribuição de valores a materiais' (ISO Guia 30, 1992).

Eles são usados para calibração, validação de metodologias, verificação de medições, avaliação da Incerteza de Medição e para fins de treinamento. Materiais de referência podem assumir uma variedade

ANOTAÇÕES:

de formas, incluindo MR de substâncias puras, MR de matrizes e soluções ou misturas.

Para muitos tipos de análises, a calibração pode ser realizada utilizando-se materiais de referência preparados no laboratório, a partir de produtos químicos de pureza e composição conhecidas. Alguns produtos químicos podem ser adquiridos com um certificado do fabricante declarando a pureza do material. Alternativamente, produtos químicos com pureza declarada, mas não certificada, podem ser adquiridos de fornecedores idôneos. Qualquer que seja a fonte, é responsabilidade do usuário estabelecer que a qualidade de tais materiais seja satisfatória. Algumas vezes, ensaios adicionais precisarão ser realizados pelo laboratório. Normalmente, um novo lote de um produto químico deve ser confrontado com o lote anterior. De maneira ideal, todos os produtos químicos a serem usados para fins de material de referência devem ser adquiridos de fabricantes com sistemas comprovados de GQ. Contudo, um sistema de GQ não garante automaticamente a qualidade dos produtos do fabricante, e os laboratórios devem tomar todas as medidas razoáveis para confirmar a qualidade de materiais críticos. O controle de impurezas é importante, especialmente, para a análise de traços (residual), onde eles podem causar interferências. Atenção especial deve ser dada às recomendações dos fabricantes sobre a armazenagem e prazo de validade. Além disso, é necessário cautela, já que os fornecedores nem sempre disponibilizam informações sobre todas as impurezas.

O uso de materiais de referência apropriados pode propiciar rastreabilidade essencial e permitir que os analistas demonstrem a precisão dos resultados, calibrem equipamentos e métodos, monitorem o desempenho do laboratório e validem métodos, permitindo, ainda, a comparação de métodos através do uso como padrões de transferência (de medida). O seu uso é fortemente encorajado, sempre que apropriado.

A incerteza da pureza de um material de referência de substância pura precisa ser considerada em relação à incerteza associada a outros aspectos do método. De maneira ideal, a incerteza associada a um material de referência, usado para fins de calibração, não deve contribuir em mais de um terço da incerteza de medição global.

A composição do material de referência certificado deve ser a mais próxima possível da composição das amostras. Quando existirem interferências de matriz, um método deve ser idealmente validado, usando-se um material de referência de matriz combinada, certificado de uma maneira confiável. Se um material deste tipo não estiver disponível, pode ser aceito o uso de uma amostra fortificada com o material de referência. Materiais de referência e padrões de medição devem ser manipulados de forma a protegê-los de contaminação ou degradação. Procedimentos para treinamento do pessoal devem refletir estes requisitos.

ANOTAÇÕES:

c) Material de Referência Certificado (MRC): 'Material de referência, acompanhado de um certificado, com um ou mais valores de suas propriedades certificadas por um procedimento que estabelece sua rastreabilidade à obtenção exata da unidade na qual os valores da propriedade são expressos, e cada valor certificado é acompanhado por uma incerteza para um nível de confiança estabelecido' (ISO Guia 30,1992).

d) Norma (STANDARD): Esta palavra possui uma variedade de significados distintos na língua inglesa. No passado, ela foi usada rotineiramente para se referir, primeiramente, a normas escritas amplamente adotadas, isto é, procedimentos, especificações, recomendações técnicas, etc., e em segundo lugar, a padrões químicos ou físicos usados para fins de calibração. Neste guia, para minimizar a confusão, norma é usada somente no sentido de normas escritas. O termo padrão de medida é usado para descrever padrões químicos ou físicos, usados para fins de calibração ou validação, tais como: produtos químicos de pureza estabelecida e suas correspondentes soluções de concentração conhecida; filtros UV; pesos, etc. Materiais de referência são uma (importante) categoria de padrões de medida.

e) Incerteza de medição: Parâmetro associado ao resultado de uma medida que caracteriza a dispersão dos valores que podem ser razoavelmente atribuídos ao medidor (VIM , 1993).

f) Controle da qualidade (CQ): 'As técnicas operacionais e atividades que são usadas para preencher os requisitos para qualidade. Em se tratando do controle de qualidade, a aplicação do mesmo para garantia da qualidade vai muito além da definição sendo que procedimentos para este fim devem ser adotados e mantidos, tais procedimentos são elencados e suas aplicações são discutidas a seguir.

ANOTAÇÕES:

Procedimentos de controle da qualidade

Conforme citado anteriormente, os procedimentos de controle da qualidade se aplicam para assegurar a qualidadede amostras específicas ou lotes de amostras, e incluem:

- Procedimentos de Operação Padrão
- Controle de reagentes
- Materiais de referência
- Determinação de limites de detecção e quantificação
- Análise de brancos
- Análise de amostras fortificadas

- Análises em duplicata
- Uso de amostras de controle da qualidade e gráficos de controle
- Ensaios de proficiência

Procedimentos de Operação Padrão (POP)

Cada método laboratorial é claramente descrito em um procedimento de operação padrão. Estes métodos são periodicamente revisados e atualizados.

ANOTAÇÕES:

Neste documento, também conhecido como POP, há a descrição completa da metodologia e sua confecção segue uma ordem básica (sumário, objetivo, siglas, campos de aplicação, definições, metodologia, bibliografia e anexos). O POP deve propiciar ao laboratorista a execução da metodologia sem que o mesmo permaneça em dúvida e assim, auxiliar na garantia da qualidade dos resultados. Ainda, a prática de documentos escritos auxilia, em termos de registros, a transparência e gestão do laboratório e da garantia da qualidade.

Controle de reagentes

A qualidade dos reagentes e de outros materiais consumíveis deve ser apropriada ao uso pretendido. Devem ser feitas considerações a respeito da seleção, compra, recebimento e armazenamento de reagentes.

A qualidade de qualquer reagente crítico utilizado (incluindo água) deve ser mencionada no método, juntamente com o guia sobre quaisquer precauções específicas a serem observadas na sua preparação, armazenamento e uso. Essas precauções incluem: toxicidade, inflamabilidade, estabilidade térmica ao ar e a luz e reatividade.

Reagentes e materiais de referência preparados no laboratório devem ser rotulados para identificar a substância, concentração, solvente (quando diferente da água), quaisquer precauções ou riscos especiais, restrições de uso, e data de preparação e/ou validade. A pessoa responsável pela preparação deve ser identificável a partir do rótulo ou dos registros.

O correto descarte de reagentes não afeta diretamente a qualidade da análise da amostra, contudo ele faz parte das boas práticas de laboratório e deve obedecer aos regulamentos nacionais sobre saúde e segurança, ou meio ambiente.

Quando a qualidade de um reagente for crítica para um ensaio, a qualidade de um novo lote deve ser verificada em comparação com o lote

anteriormente em uso (de saída), antes de seu emprego, desde que o lote de saída seja reconhecido como sendo ainda utilizável.

Materiais de referência

Os materiais de referência apresentam dupla função quanto à garantia de qualidade. Em um primeiro momento, estes são utilizados durante o processo de validação da metodologia e posteriormente, são utilizados para verificar a continuidade da eficiência e como parâmetro auxiliar para identificar se algum equívoco ou qualquer outro fator está influenciando na qualidade dos resultados obtidos.

Assim, ao menos um material de referência padrão deve ser analisado em cada conjunto de amostras e os resultados devem ser expressos no relatório final. As análises das amostras devem ser realizadas caso os resultados da análise do padrão (ou material de referência) obtidos estejam de acordo com o esperado e aceitável. Essa medição também já corresponde ao primeiro passo para construção da Carta Controle que, conforme mencionado anteriormente, funciona como um gráfico que expõe o desempenho do laboratório para aquele ensaio.

Determinação de limites de detecção e quantificação

O limite de detecção de um analito é muitas vezes determinado pela análise repetida de uma porção de amostras de brancos, e é a concentração de analito cuja resposta é equivalente à resposta média de brancos + 3 desvios padrão. É possível que seu valor seja diferente para diferentes tipos de amostra. Outro método de obtenção do limite de detecção que pode ser empregado para determinadas técnicas analíticas é conhecido como método visual e corresponde a quantidade que gera um sinal três vezes maior que o sinal de ruído.

O limite de quantificação é a menor concentração de analito, que pode ser determinada com um nível de incerteza aceitável, geralmente 95%. Ele deve ser estabelecido, usando-se uma amostra ou padrão de medida apropriado, isto é, ele é normalmente o ponto mais baixo na curva de calibração (excluindo o branco). Ele não deve ser determinado por extrapolação. Várias convenções assumem o limite como sendo de 5, 6 ou 10 desvios-padrão da medição do branco.

É importante salientar que, amostras que apresentem valores abaixo do limite estabelecido como limite de quantificação devem ser apresentadas como detectáveis, porém não quantificáveis devido à incerteza implícita nessa medição. Somente valores acima do limite de quantificação

ANOTAÇÕES:

são apresentados como valores numéricos, exceto isso, a representação analiticamente significativa como resultado é >LD ou >LQ, ou seja, sabe-se que é diferente de zero, porém não pode ser medido com exatidão.

Análise de brancos

É um procedimento padrão a inclusão de um branco sempre que forem executados os ensaios para análise das amostras. Usualmente, o branco passa por todo o processo que a amostra passa e serve como base para a análise caso seja necessário uma correção para a matriz e ainda, auxilia na verificação da correta aplicação da metodologia, pois caso seja observadaalguma discrepância com este, o ensaio pode ser refeito com a correção do problema encontrado.

ANOTAÇÕES:

Análise de amostras fortificadas

Após estabelecimento da metodologia, tem se definido a exatidão para a metodologia aplicada, porém cabe ao laboratorista verificar continuamente se tal exatidão não foi comprometida durante a realização do ensaio. Uma maneira simples e eficiente de realizar essa verificação é utilizando uma amostra fortificada que juntamente com as demais amostras que estão sendo analisadas passa por todo o processo de preparo de amostra. Assim, devem ser regularmente utilizadas para verificar a exatidão dos procedimentos analíticos, especialmente, aqueles que necessitem uma extensiva manipulação (várias etapas de extração, purificação, fracionamento, etc.), ou para amostras não convencionais.

Análises em duplicata

A qualidade dos resultados analíticos e a própria química analítica apoia-se extensivamente na estatística para assegurar a qualidade e a garantia dos resultados. Nesse contexto, convencionalmente, salvo raras exceções, as amostras devem ser analisadas em duplicata ou idealmente em triplicata. Esse cuidado auxilia, também, na questão da homogeneidade da amostra, promovendo um resultado com maior exatidão e precisão.

Uso de amostras de controle da qualidade e gráficos de controle

O uso de material de referência ou mesmo amostras padrão, citados anteriormente, desempenham um papel fundamental para a garantia da qualidade e gestão da mesma dentro do laboratório. Conforme mencio-

nado, juntamente com os ensaios realizados para a amostra são feitos ensaios simultaneamente para as amostras padrão ou material de referência o qual tem seu valor conhecido. Os resultados obtidos para esses ensaios podem ser compilados em um gráfico que representa o desempenho da metodologia dentro do laboratório considerando as margens de variação estatisticamente aceitável.

Assim, após todas as técnicas, vidrarias e equipamentos checados, todos os parâmetros, conhecidas as suas características, tais como exatidão, precisão, limite de detecção, etc., o laboratório estará apto a utilizar as "Cartas de Controle". Deve-se escolher uma concentração média encontrada do determinante nas amostras. Os padrões devem ser preparados e lidos concomitantemente as amostras, a partir da Solução Estoque correspondente ou material certificado.

ANOTAÇÕES:

É bom salientarque, os procedimentos e materiais utilizados nas análises dos padrões, deverão ser exatamente os mesmos das análises das amostras. Todas as leituras dos padrões (os pontos fora ou não) deverão ser lançadas nas "Cartas de Controle". Em geral, essas têm a seguinte configuração (Figura 7.2):

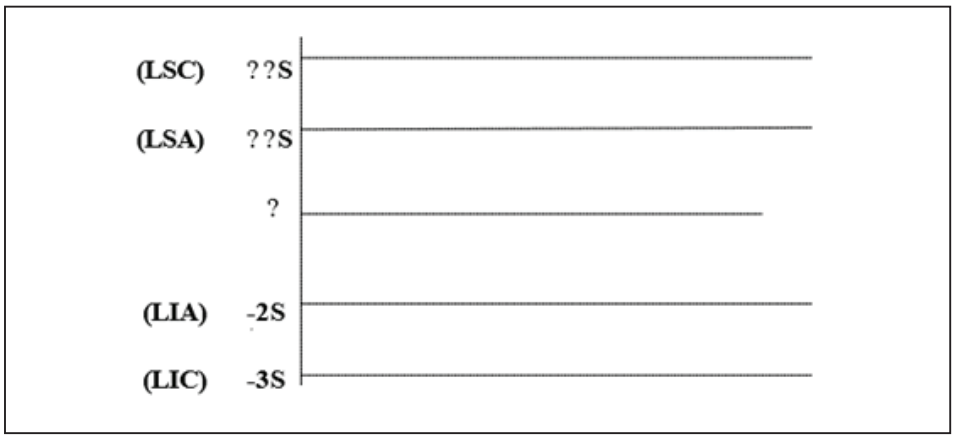

Figura 7.2. Configuração geral de Cartas de Controle.
onde: **?** = Concentração do Padrão
LSA e LIA = Limite Superior e Inferior de Alerta
LSC e LIC = Limite Superior e Inferior de Controle
S = Desvio Padrão (é o mesmo obtido nas corridas de CQA para cálculo da Precisão do Parâmetro)

Situações que podem ocorrer:

a) Se algum ponto der igual ou superior ao LSC, igual ou inferior ao LIC, solicitar novo padrão ao responsável pela qualidade analítica; se mantiver investigar a origem do erro.

b) Se 2 (dois) de 3 (três) sucessivos pontos excederem o LSA ou LIA, analisar outro padrão. Se o próximo der dentro da faixa, continuar. Se não, verificar fonte do erro.

c) Se 6 (seis) sucessivos pontos estiverem abaixo ou acima da linha central, analisar outro padrão. Se persistir, averiguar se não está se originando algum erro sistemático.

Após um número suficiente de dados de leitura, e o parâmetro demonstrou-se totalmente sob controle, isto é, nenhuma das inconformidades acima ocorreu, o valor pode ser tratado como a média dos valores encontrados, quando teremos agora, o valor real estatisticamente do padrão que está sendo feito. E o valor do desvio padrão (S) deve também ser restringido, utilizando-se o novo desvio padrão obtido da carta de controle sob essas condições.

ANOTAÇÕES:

Num trabalho conjunto da equipe de "Controle de Qualidade Analítica" e a equipe da "Rotina", consegue-se obter cartas de controle bem representativas. Essas cartas são, em suma, o retrato do laboratório, não escondendo os defeitos e mostrando suas qualidades.

Programas de Intercalibração e Certificação

O laboratório deve participar de programas de intercâmbio de amostras e de proficiência analítica. Deve atender as exigências locais de certificação.

Ensaios de proficiência: Uma das melhores maneiras para um laboratório analítico monitorar seu desempenho, com relação a seus próprios requisitos e às normas de outros laboratórios, é participar regularmente de rodadas de ensaios de proficiência. Ensaios de proficiência ajudam a destacar não só o desempenho da repetitividade e reprodutibilidade entre laboratórios, mas também a existência de erros sistemáticos, isto é, a tendência. Ensaios de proficiência e outros tipos de intercomparações são aceitos como meios importantes de monitoramento da qualidade em níveis nacional e internacional.

Os organismos de habilitação também reconhecem o benefício desse tipo de ensaios como evidência objetiva da competência do laboratório e da eficiência do processo de avaliação em si. Quando possível, os laboratórios devem selecionar rodadas de "Ensaios de Proficiência", que operem de acordo com as boas práticas internacionais e tenham transparência evidente da qualidade, p. ex. pela habilitação ou outra inspeção de parceiros . Laboratórios acreditados são normalmente solicitados a participar em ensaios de proficiência, (quando existirem roda-

das apropriadas). É importante monitorar os resultados dos ensaios de proficiência, como um meio de verificação de desempenho e tomada de ações corretivas, quando necessário.

Calibração

Calibração é um conjunto de operações que estabelece, sob condições especificadas, a relação entre valores de quantidades indicados por um instrumento de medição ou sistema de medição, ou valores representados por um material de referência, e os valores correspondentes estabelecidos por padrões. A maneira usual para realizar a calibração é submeter porções conhecidas da quantidade (p. ex: usando-se um padrão de medida ou material de referência) ao processo de medição e monitorar a resposta assim obtida. Informações mais detalhadas sobre materiais de referência são apresentadas no próximo capítulo.

ANOTAÇÕES:

Um programa geral para calibração no laboratório químico deve ser criado para assegurar que todas as medições que possuam um efeito significativo sobre os resultados do ensaio ou calibração sejam rastreáveis a um padrão de medida, de preferência, um padrão de medida nacional ou internacional, tal como um material de referência. Quando apropriado e possível, devem ser usados materiais de referência certificados. Quando padrões de medida formalmente definidos não estiverem disponíveis, um material com propriedades e estabilidade adequadas deve ser selecionado ou preparado pelo laboratório, e usado como um padrão de medida do laboratório. As propriedades requeridas desse material devem ser caracterizadas por ensaios repetidos, preferencialmente, por mais de um laboratório e usando-se uma variedade de métodos validados.

Ensaios analíticos podem ser subdivididos em classes gerais, dependendo do tipo de calibração requerida:

- Alguns ensaios analíticos dependem criticamente da medição de propriedades físicas, tais como a medição de peso em gravimetria e a medição de volume em titrimetria (volumetria). Visto que essas medições possuem um efeito significativo sobre os resultados do ensaio, é essencial um programa de calibração adequado para estas grandezas. Além disto, a calibração de dispositivos de medição usados para estabelecer a pureza ou concentração de padrões químicos, precisa ser considerada.
- Quando um ensaio for usado para medir uma propriedade empírica de uma amostra, tal como ponto de fulgor, o equipamento é muitas vezes definido num método padrão nacional ou internacional, e materiais de referência rastreáveis devem ser usados para fins de calibração, quando disponíveis. Equipamentos novos ou recentemente

adquiridos devem ser verificados pelo laboratório antes do uso para garantir a conformidade com as especificações, desempenho e dimensões requeridos.

- Instrumentos, tais como cromatógrafos e espectrômetros, que necessitem de calibração como parte integrante de sua operação normal, devem ser calibrados usando-se materiais de referência de composição conhecida (provavelmente soluções de produtos químicos puros).
- Em alguns casos, a calibração de todo o processo analítico pode ser realizada por comparação do resultado de medição de uma amostra com o resultado produzido por um material de referência adequado, que foi submetido ao mesmo processo analítico integral como a amostra. O material de referência pode ser uma mistura sintética preparada no laboratório a partir de materiais de pureza conhecida (e de preferência certificados) ou uma matriz comercial de material de referência certificado. Contudo, em tais casos, uma estreita combinação entre a amostra para ensaio e a matriz do material de referência, em termos da natureza da matriz, e a concentração do analito precisa ser assegurada.

ANOTAÇÕES:

No entanto, em muitos casos, a calibração somente é realizada no estágio final de medição. Por exemplo, a calibração de um método de cromatografia gasosa pode ser realizada utilizando-se uma série de padrões de medida, que são soluções sintéticas do analito de interesse em várias concentrações. Essa calibração não leva em conta fatores, tais como a contaminação ou perdas que ocorrem durante os estágios de preparação e extração ou derivação da amostra. Portanto, é essencial durante o processo de validação do método, explorar os problemas em potencial de contaminação e perdas, pelo manuseio de matrizes de materiais de referência ou amostras fortificadas, ao longo de todo o processo de medição, e definir o procedimento de calibração diária e as respectivas verificações de controle da qualidade.

Programas individuais de calibração devem ser estabelecidos dependendo dos requisitos específicos da análise. Além disto, pode ser necessário verificar a calibração do instrumento após qualquer parada, intencional ou não, e após algum serviço ou outra manutenção substancial. O nível e a frequência de calibração devem estar baseados na experiência anterior (histórico do equipamento) e devem ser ao menos aqueles recomendados pelo fabricante.

Procedimentos para a realização de calibrações devem ser adequadamente documentados, quer como parte integrante de métodos analíticos específicos, quer como um documento geral de calibração. A do-

cumentação deve indicar como realizar a calibração, a frequência de calibração necessária, e a ação a ser tomada no caso de falha na calibração. Intervalos de frequência para recalibração de padrões de medida física devem ser também indicados.

OBSERVAÇÃO IMPORTANTE: A garantia da qualidade dos resultados explicitada neste capítulo depende incondicionalmente do correto procedimento aplicado à coleta e a representatividade da amostra para junto com os procedimentos adotados no laboratório fornecer um resultado exato, preciso e confiável.

ANOTAÇÕES:

8

INDEXAÇÃO AMBIENTAL

Alexandre Matthiensen

ANOTAÇÕES:

Introdução

Em economia, indexação sempre se refere a um sistema de reajuste de preços, inclusive salários, de acordo com índices oficiais de variação dos preços. Os índices e indicadores ambientais nasceram como resultado da crescentepreocupação social com os aspectos ambientais do desenvolvimento. A indexação ambiental (ou uso de indicadores ambientais) é uma ferramenta com a qual se pode fazer o acompanhamento do progresso (tendências)ambiental, e que vai dar suporte às avaliações das políticas de meio ambiente atuais, e servir de informação, de uma forma mais direta e simples, ao público leigo.

No terreno da qualidade da água continental superficial, os principais desafios políticos são as preocupações em relação aos impactos da poluição das águas (eutrofização, acidificação, contaminação com compostos tóxicos) na saúde humana, no custo do tratamento para obtenção de água com qualidade para o consumo, e nos ecossistemas aquáticos (OECD, 2008). A poluição carreada de fontes agriculturais difusas é um grande problema em muitos países, assim como a garantia do suprimento de água potável segura permanentemente para toda a população. O desafio maior é proteger e restaurar todos os corpos d'água superficiais e as reservas subterrâneas para assegurar o cumprimento dos objetivos de qualidade de água para o uso da população humana e manutenção da vida aquática e dos demais ecossistemas. Ou seja, a gestão sustentável dos recursos hídricos, evitando sua degradação e sobrexplotação.

Índices de qualidade da água

Os índices de qualidade da água sistematizam um grande número de variáveis, classificando corpos hídricos em faixas de qualidade. Dessa forma, possibilitam aos órgãos responsáveis pela gestão da água a identificaçãodas áreas prioritárias de ação que mereçamalguma forma de atividade de intervenção e controle mais imediata. Alguns índices

possuem um objetivo mais específico, como índices desenvolvidos e usados pelas companhias de abastecimento de água, que fornecem informações para fins de abastecimento público, avaliando a qualidade da água do manancial.

Os indicadores ambientais são números que possibilitam a atribuição de um valor qualitativo ao ambiente. Eles traduzem um grande número de informações complexas em parâmetros mais simples de interpretar e, portanto, servem como ferramenta em processos decisórios de políticas públicas. O objetivo dos indicadores e índices ambientais é uma simplificação de uma quantidade cada vez maior de informações, de forma sistemática e acessível, para os tomadores de decisões.

ANOTAÇÕES:

Os índices de qualidade de água são amplamente usados na investigação científica, possibilitando a comparação de dados de locais distintos, porém com características semelhantes, e comparação da qualidade da água no mesmo local, ao longo do tempo. Os parâmetros de qualidade de água mensurados e usados nos índices ambientais refletem o grau de poluição e contaminação dos corpos hídricos, provenientes principalmente de ações antrópicas. A crescente produção rural, urbanização e industrialização têm, cada vez mais, comprometido a qualidade das águas de rios e reservatórios, tanto pela complexidade dos poluentes lançados, como pela deficiência dos sistemas de coleta e tratamento das águas residuais geradas.

Índice de Qualidade das Águas - IQA

O Índice de Qualidade das Águas (IQA) foi criado na década de 1970, nos Estados Unidos, pela *NationalSanitation Foundation*. A partir de 1975, começou a ser utilizado no Estado de São Paulo pela CETESB (Companhia Ambiental do Estado de São Paulo), e nas décadas seguintes, outros Estados brasileiros o adotaram, sendo hoje o principal índice de qualidade de água utilizado no país.

Uma das principais vantagens do IQA são as facilidades de comunicação com o público leigo, pois transforma dados ambientais complexos de parâmetros de um corpo d'água em uma interface agradável. Uma outra vantagem relevante é o fato de cada índice representar uma média de diversas variáveis, combinando unidades e medidas diferentes em uma única unidade. Esse artifício possibilita uma visão holística qualitativa do ambiente, além da comparação dos valores medidos em diferentes ambientes, ou num mesmo ambiente, em épocas diferentes, acompanhando eventos naturais ou de intervenções de outras naturezas ocorridas nesses ambientes.A principal crítica do uso dessa ferramenta

é a perda de informações das variáveis individuais, dificultando o entendimento de suas interações. É sabido que, apesar de fornecer uma avaliação integrada, uma indexação jamais substituirá uma avaliação detalhada da qualidade ambiental.

A criação do IQA baseou-se numa pesquisa de opinião junto a especialistas emqualidade de água do mundo todo, que indicaram as variáveis importantes para esse meio, bem como o peso relativo de cada variável. De 35 variáveis indicadoras de qualidade de água inicialmente propostas,nove foram selecionadas. Os parâmetros utilizados no cálculo do IQA são, em sua maioria, indicadores de poluição por lançamento de esgotos domésticos. Idealmente, ele é composto por nove parâmetros: temperatura da água, oxigênio dissolvido, pH, demanda bioquímica de oxigênio (DBO), nitrogênio total (ou Nitrato), fósforo total, turbidez, sólidos dissolvidos totais (SDT) e coliformes fecais (ou *E.coli*). Cada parâmetro possui um peso relativo, distribuído de acordo com uma escala de valores, que foram fixados em função da sua importância para a conformação global da qualidade da água. Para cada parâmetro existe uma curva de variação de sua qualidade, traduzindo esse valor medido no ambiente numa escala de 0 a 100 (Figura 8.1). Assim, o IQA é o produto ponderado (produtório, ou Π) das qualidades desses parâmetros que integram o índice.

ANOTAÇÕES:

A seguinte fórmula é utilizadapara seu cálculo:

$$IQA = \prod_{i=1}^{n} q_i^{w_i}$$

onde: **IQA:** Índice de Qualidade das Águas, um número entre 0 e 100;

qi: qualidade do i-ésimo parâmetro, um número entre 0 e 100, obtido da respectiva“curva média de variação de qualidade”, em função de sua concentração ou medida e,

wi: peso correspondente ao i-ésimo parâmetro, um número entre 0 e 1, atribuído emfunção da sua importância para a conformação global de qualidade, sendo que:

$$\sum_{i=1}^{n} w_i = 1$$

Onde: **n** = número de variáveis que entram no cálculo do IQA.

ANOTAÇÕES:

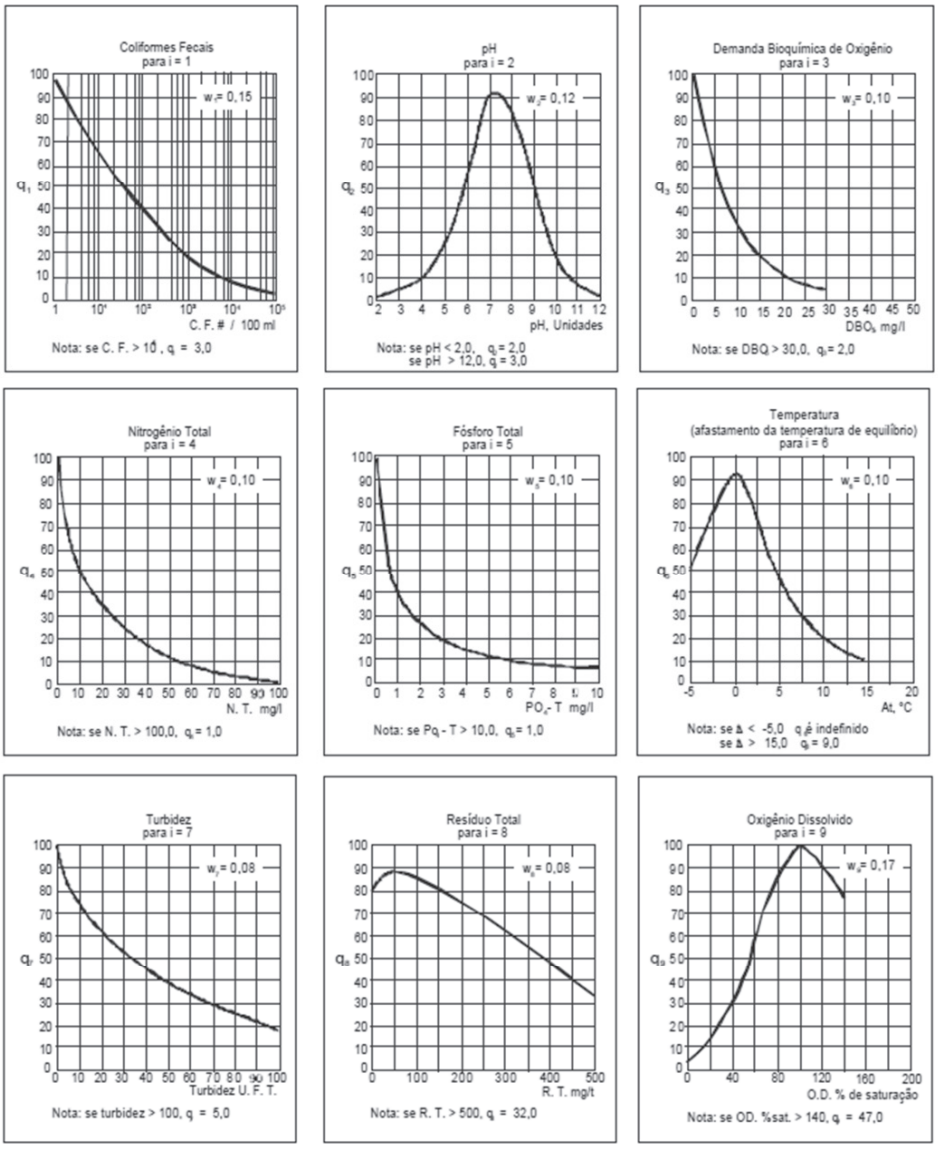

Figura 8.1 Curvas médias de variação de qualidade das águas. Fonte: CETESB, 2008.

Como resultado do cálculo, tem-se uma escala de cor que classifica e categoriza a qualidade da água do corpo d'água em estudo em cinco categorias (ótima, boa, regular, ruim e péssima) (Figura 8.2).

Categoria	Ponderação
ÓTIMA	79 < IQA ≤ 100
BOA	51 < IQA ≤ 79
REGULAR	36 < IQA ≤ 51
RUIM	19 < IQA ≤ 36
PÉSSIMA	IQA ≤ 19

Tabela 8.1 Classificação do corpo d'água.Fonte: CETESB, 2008.

Índice do Estado Trófico-IET

A palavra *trofia* significa "estado ou condição nutritiva". Por essa definição, um ambiente aquático pode apresentar-se em diferentes graus de *trofia*, ou diferentes graus de estado trófico, dependendo da concentração de nutrientes que ele apresenta. Dentro das várias classificações tróficas propostas para os ambientes aquáticos, uma classificação funcional simplificada divide os ambientes em quatro estados tróficos:

- Oligotrófico: corpos d'água limpos, de baixa produtividade, onde via de regra não ocorrem interferências indesejáveis sobre os usos da água;
- Mesotrófico: corpos d'água com produtividade intermediária, com possíveis implicações sobre a qualidade da água, mas em níveis aceitáveis, na grande maioria dos casos;
- Eutrófico: corpos d'água com alta produtividade em relação às condições naturais, geralmente apresentando baixa transparência, e frequentemente afetados por atividades antrópicas, com ocorrências de alterações indesejáveis na qualidade da água e interferências nos seus múltiplos usos;
- Hipereutrófico:corpos d'água muito afetados pelas elevadas concentrações de matéria orgânica e nutrientes (principalmente nitrogenados e fosfatados), com comprometimento de seus usos, podendo, inclusive,estar associados a episódios de ocorrências de florações de microalgas, com redução de oxigênio e mortandade de peixes e demais organismos aquáticos, com prejuízos a todo o ambiente.

O "Índice do Estado Trófico" tem por finalidade classificar corpos d'água em diferentesgraus de trofia, ou seja, avalia a qualidade da água quanto ao enriquecimento pornutrientes, ou o seu efeito relacionado ao crescimento excessivo das microalgas, ou ao aumento da quantidade de macrófitas aquáticas.

Normalmente, o cálculo do IET da água é realizado tendo como base dois parâmetros: a concentração de fósforo total da água ($IET_{(P)}$) e a concentração do pigmento fotossintetizante clorofila-*a* ($IET_{(Cl)}$), presente numa grande variedade de microrganismos fotossintetizantes. A turbidez também é um parâmetro diretamente relacionado ao grau de trofia de um ambiente, porém algumas vezes pode ter origem inorgânica (material mineral em suspensão), e não apenas pelo crescimento de microalgas no ambiente, podendo resultar em um falso-positivo.

Os resultados do $IET_{(P)}$ – com base nas medições de fósforo total – devem ser entendidoscomo uma medida do potencial de eutrofização, pois quando em grande quantidade no ambiente, este nutriente atua como um agentecausador do processo de eutrofização. A avaliação do grau de

ANOTAÇÕES:

trofiacorrespondente ao $IET_{(CL)}$ – pela estimativa da concentração de clorofila-*a* da amostra de água –, por sua vez, é uma medida da resposta do corpo hídrico ao agentecausador. Dessa forma, o índice médio engloba avaliações da causa e do efeitodeum processo de eutrofização.

É importante ter em mente que, num corpo d'água em que o processo deeutrofização já se encontra plenamente estabelecido, o estado trófico determinado pelo$IET_{(Cl)}$ certamente coincidirá com o estado trófico determinado pelo $IET_{(P)}$. Por outro lado, os corpos d'água em que o processo de eutrofização esteja limitado por algum fator ambiental (como a temperatura da água, baixa transparência, instabilidade da coluna d'água), o $IET_{(Cl)}$irárefletir esse fato, classificando o estado trófico do corpo d'água em um nível inferior àquele determinado pelo $IET_{(P)}$.

ANOTAÇÕES:

O cálculo do IET é realizado pelo cálculo do $IET_{(P)}$ e do $IET_{(Cl)}$, sendo equações diferentes usadas para ambientes lóticos (rios, córregos, lajeados) e lênticos (lagos e reservatórios):

Para ambientes lóticos:

$$IET_{(Cl)} = 10x\{6-[(-0,7-0,6x(\ln Cl\text{-}a))/\ln 2]\}-20$$

$$IET_{(P)} = 10x\{6-[(0,42-0,36x(\ln Pt))/\ln 2]\}-20$$

Para ambientes lênticos:

$$IET_{(Cl)} = 10x\{6-[(0,92-0,34x(\ln Cl\text{-}a))/\ln 2]\}$$

$$IET_{(P)} = 10x\{6-[(1,77-0,42x(\ln Pt))/\ln 2]\}$$

onde: Pt: concentração de fósforo total medida na água de superfície, em $\mu g.L^{-1}$;

Cl-*a*: concentração de clorofila-*a* medida na água de superfície, em $\mu g.L^{-1}$;

ln: logaritmo natural (logaritmo neperiano).

Idealmente, os dados de ambas as variáveis são calculados e é realizada a média aritmética simples dos índices relativos aofósforo total e àclorofila-*a*, segundo a equação:

$$IET = (IET_{(P)} + IET_{(Cl)})/2$$

Na interpretação final dos resultados, para cada ponto de coleta de amostra de água será utilizada a média geométricadas concentrações de fósforo total e clorofila-*a* para o cálculo do $IET_{(P)}$ e $IET_{(Cl)}$ anual,sendo que o IET final será o resultante da média aritmética simples dos índices anuais relativos aofósforo total e àclorofila-*a*.

Em virtude da grande variabilidade sazonal, principalmente, nos climas temperados, os processos ambientais influenciamnograu de eutrofização de um corpo d'água. Portanto, ao longo do ano, haverá épocas mais propícias ao desenvolvimento mais intenso da eutrofização, e outras épocas que esse desenvolvimento será mais limitado. Em geral, no início da primavera, com o aumento datemperatura da água, maior disponibilidade de nutrientes e melhores condições depenetração de luz na água, é comum observar-seum incremento do processo de eutrofização. A determinação dograu de eutrofização médio anual de um corpo d'água pode não identificar, de formaexplícita, as variações que ocorrem ao longo do ano. Por isso, é importante que os resultados também sejam avaliados em bases mensais para cada ponto amostral.No caso de não haver resultados para ambas as variáveis (fósforo total eclorofila-*a*), o índice serácalculado com a variável disponível, e considerado equivalente ao IET final, devendoconstar a observação informando que apenas uma das variáveis foiutilizada.

De acordo com a CETESB (2008), os valores limites estabelecidos para as diferentes classes de trofia para rios e reservatórios são descritos nas tabelas 8.2 e 8.3, respectivamente, e a tabela 8.4 apresenta a classificação do IET final.

Classificação do Estado Trófico - Rios				
Categoria (Estado Trófico)	Ponderação	Secchi - S (m)	P-total - P ($mg.m^{-3}$)	Clorofila *a* ($mg.m^{-3}$)
Ultraoligotrófico	IET ≤ 47		P ≤ 13	CL ≤ 0,74
Oligotrófico	47 < IET ≤ 52		13< P ≤ 35	0,74 < CL ≤ 1,31
Mesotrófico	52 < IET ≤ 59		35 < P ≤137	1,31 < CL ≤ 2,96
Eutrófico	59 < IET ≤ 63		137< P ≤296	2,96 < CL ≤ 4,70
Supereutrófico	63 < IET ≤ 67		296 < P ≤640	4,70 < CL ≤ 7,46
Hipereutrófico	IET> 67		640 < P	7,46 < CL

Tabela 8.2 Classificação do estado trófico para rios segundo o Índice de Carlson modificado.Fonte: CETESB, 2008.

ANOTAÇÕES:

Classificação do Estado Trófico - Reservatórios				
Categoria (Estado Trófico)	Ponderação	Secchi - S (m)	P-total - P ($mg.m^{-3}$)	Clorofila *a* ($mg.m^{-3}$)
Ultraoligotrófico	IET ≤ 47	S ≥ 2,4	P ≤ 8	CL ≤ 1,17
Oligotrófico	47 < IET ≤ 52	2,4 > S ≥ 1,7	8 < P ≤ 19	1,17 < CL ≤ 3,24
Mesotrófico	52 < IET ≤ 59	1,7 > S ≥ 1,1	19 < P ≤ 52	3,24 < CL ≤ 11,03
Eutrófico	59 < IET ≤ 63	1,1 > S ≥ 0,8	52 < P ≤ 120	11,03 < CL ≤ 30,55
Supereutrófico	63 < IET ≤ 67	0,8 > S ≥ 0,6	120 < P ≤ 233	30,55 < CL ≤ 69,05
Hipereutrófico	IET> 67	0,6 > S	233 < P	69,05 < CL

Tabela 8.3 Classificação do estado trófico para reservatórios e lagos segundo o Índice de Carlson modificado.Fonte: CETESB, 2008.

ANOTAÇÕES:

Categoria (Estado Trófico)	Ponderação
Ultraoligotrófico	0,5
Oligotrófico	1
Mesotrófico	2
Eutrófico	3
Supereutrófico	4
Hipereutrófico	5

Tabela 8.4 Classificação do IET final. Fonte: CETESB, 2008.

Índice da Comunidade Fitoplanctônica - ICF

É importante perceber que não há um indicador de qualidade de água único e padronizável para qualquer sistema hídrico. O ICF foi elaborado e proposto por técnicos da CETESB e do Instituto Botânico da Universidade Federal de São Carlos, com a intenção de desenvolver respostas rápidas na avaliação da qualidade da água, pois a identificação de grandes grupos ou a observação da espécie dominante já pode obter ações imediatas (CETESB, 2008).

O "Índice da Comunidade Fitoplanctônica" é um índice mais específico que o IET, e utiliza os dados de dominância dos grandes grupos de microalgas que compõem o fitoplâncton de uma amostra de água, dados da estimativa da densidade dos microrganismos encontrados (abundância) e o próprio IET para a classificação final daqualidade da água.

A comunidade fitoplanctônica é a base da cadeia alimentar aquática, sendo fundamental, também,para ecossistemas terrestres, pois são responsáveis por grande parte da liberação de oxigênio na atmosfera,

através da fotossíntese, um dos principais processos ecológicos que sustentar a vida. Ainda, o desenvolvimento sazonal, espacial e a sucessão das populações fitoplanctônicas são elementos de grande importância na caracterização ambiental dos sistemas aquáticos, pois a mesma pode sofrerinfluência de fatores ambientais abióticos e bióticos, como a luz, a temperatura, os nutrientes orgânicos e inorgânicos, a competição e a herbivoria, além das propriedades fisiológicas de cada espécie (Wetzel, 1993; Margalef, 1983).

Margalef(1983) considera os organismos fitoplanctônicos como "sensores das propriedades ambientais", refletindo a dinâmica do ecossistema. A composição espectral do campo de luz subaquático, a concentração e a proporção de elementos físicos e químicos são comumente reconhecidos como de grande influência sobre a estrutura e a dinâmica do fitoplâncton num corpo hídrico. Microalgas são organismos que respondem às mudanças causadas no ambiente, portanto, são considerados bioindicadores. Devido ao curto tempo de geração, as espécies fitoplanctônicas funcionam como verdadeiros sensores das mudanças ambientais, servindo, assim, como poderosa ferramenta na avaliação de alterações antrópicas ou naturais.

A habilidade e perícia na identificação e quantificação do material coletado (amostra de fitoplâncton), por meio de microscopia óptica, são essenciais para a aplicação desse índice ambiental, o qual possui validade tanto para rios quanto para lagos e reservatórios. O valor final, que gera a classificação final da qualidade da água, será simplesmente amédia aritmética dos índices parciais (Tabela 8.5).

Ponderação	Níveis	Categoria da qualidade da água
1	Não há dominância entre os grupos de Fitoplancton Densidade total < 1.000 org/ml IET < 52	ÓTIMA
2	Dominância de clorofíceas (desmidiacea) ou diatomácias Densidade total entre 1.000 a 5.000 org/ml IET entre 52 e 59	BOA
3	Dominância de clorofíceas (chlorococcales) Densidade total entre 1.000 a 10.000 org/ml IET entre 59 e 63	REGULAR
4	Dominância de cianofíceas ou euglenofíceas Densidade total maior que 10.000 org/ml IET > 63	RUIM

Tabela 8.5 Índice da Comunidade Fitoplanctônica (ICF) por Índice de Estado Trófico (IET). Fonte: CETESB, 2008.

ANOTAÇÕES:

Índice de Balneabilidade - IB

O "Índice de Balneabilidade" visa avaliar a qualidade da água para fins de recreação decontato primário, sendo aplicado normalmente em praias de águas interiores, localizadas em rios ereservatórios. Em locais onde sãorealizadas classificações mensais, o IB é calculado a partir das densidades de *E. coli*ou decoliformestermotolerantes (ver mais detalhes no Capítulo 5 – Parâmetros Microbiológicos de Qualidade de Água.

Na tabela 8.6 estão apresentadas as especificações semanais e mensais que determinam as qualificações para os locais, com suas respectivas classificações.

ANOTAÇÕES:

Categoria	Praia Semanal	Praia Mensal
ÓTIMA	Praias classificadas como EXCELENTES em 100% do ano.	Número de resultados de Coliformes Termotolerantes menores do que 250 ou *E. coli* menores do que 200 em 100% do ano.
BOA	Praias próprias em 100% do ano, exceto as classificadas como EXCELENTES em 100% do ano.	Número de resultados de Coliformes Termotolerantes menores do que 1.000 ou *E. coli* menores do que 800 em 100% do ano, exceto a condição de menores do que 250 e 200 em 100% do ano.
REGULAR	Praias classificadas como IMPRÓPRIAS em porcentagem de tempo inferior a 50% do ano.	Número de resultados de Coliformes Termotolerantes maiores do que 1.000 ou *E. coli* maiores do que 800 em porcentagem inferior a 50% do ano.
RUIM	Praias classificadas como IMPRÓPRIAS entre 25% e 50% do tempo	Número de resultados de Coliformes Termotolerantes maiores do que 1.000 ou *E. coli* maiores do que 800 em porcentagem entre 25 e 50% do ano.
PÈSSIMA	Praias classificadas como IMPRÓPRIAS em porcentagem de tempo igual ou superior a 50% do ano.	Número de resultados de coliformes Termotolerantes maiores do que 1.000 ou *E. coli* maiores do que 800 em porcentagem igual ou superior a 50% do ano.

Tabela 8.6 Índice de Balneabilidade. Fonte: CETESB, 2008.

9

LEGISLAÇÃO PERTINENTE

Alexandre Matthiensen

ANOTAÇÕES:

Introdução

É inegável que a as questões ambientais estão na centralidadeda agenda política do nosso país. Seja na gestão de recursos hídricos, sejana preservação ambiental, o Brasil tem um papel estratégico em âmbitoglobal, principalmente, em relação aos recursos hídricos, por possuirsituação privilegiada na disponibilidade desses recursos.

A formulação de políticas de gestão da água, isto é, a definição de um conjunto de medidas que permitam a utilização do recurso nas melhores condições de qualidade e quantidade, de acordo com os parâmetros físicos, econômicos, sociais e ambientais de cada região, não pode deixar de levar em conta as vertentes que ultrapassam aspectos hidrológicos da disponibilização dos recursos.A efetividade das políticas públicas e a participação dos diversos entesda sociedade, no conjunto de decisões governamentais, são instrumentosimportantes para o avanço da gestão dos recursos hídricos.

As questões econômicas e financeiras associadas à utilização da água, os problemas de administração e de direito, a articulação entre os vários níveis de intervenção e de poder político, os problemas específicos das bacias partilhadas, a análise dos processos de decisão e a participação de vários agentes e do público, constituem questões fora de um âmbito estritamente técnico e que adquirem uma importância crucial quando se pretende ter uma visão realista, integrada e global dos problemas e apoiar a formulação de políticas adequadas, inovadoras e viáveis de gestão dos recursos hídricos (Barraqué, 1997).

A multiplicidade dos agentes utilizadores da água, as suas dinâmicas distintas, os conflitos que esses vários usos podem gerar entre si e com a proteção ambiental, a necessidade de programar investimentos a médio e longo prazo para disponibilizar os recursos necessários de uma forma sustentável, são alguns dos aspectos que torna imprescindível o exercício do planejamento em nível de bacia hidrográfica.

A realização dos “Planos de Bacia Hidrográficas” e da “Política Nacional de Recursos Hídricos”é apenas um estágio de um processo complexo. Uma questão central desse processo se refere com a forma de “regionalizar” a gestão da água, isto é, a definição das competências a atribuir aos vários níveis de poder, tendo em conta que a bacia hidrográfica é a unidade adequada para o planejamento e gestão da água, mas que esta unidade natural não coincide com quaisquer fronteiras políticas ou administrativas.

Em relação às legislações pertinentes aos assuntos abordados nessa apostila, será dado ênfase na Lei Federal Nº 9.433, de 08 de Janeiro de 1997, a chamada “Lei das Águas”, e nas Resoluções CONAMA Nº 357, de 17 de Março de 2005, que dispõe sobre a classificação dos corpos d’água, e CONAMA Nº 274, de 29 de Novembro de 2000, que dispõe sobre as questões de balneabilidade.

ANOTAÇÕES:

Para uma abordagem mais completa sobre legislações nacionais tendo a água com o tema principal, a versão em PDF da publicação do Conselho Nacional de Recursos Hídricos (CNRH): “Conjunto de Normas Legais – Recursos Hídricos”, 7ª Edição, de 2011, pode ser baixada diretamente do site (http://www.cnrh.gov.br/).

Lei das Águas (Lei Nº 9.433, de 08 de Janeiro de 1997)

A preocupação com a formulação de um arcabouço legal paraa gestão dos recursos hídricos no Brasil data do início do século passado. O Decreto Nº 24.643, de 10 de Julho de 1934, que instituiu o “Código de Águas”, constituiu, até oadvento da Lei 9.433 de 1997, a base da legislação brasileira de águas. Considerado inovadorpara sua época, o Decreto contém princípios avançados, tais como o do “usuário-pagador”, cobrança eoutorga pelo uso da água.

Em 08 de janeiro de 1997, foi publicada a Lei Nº 9.433(Lei das Águas), que institui aPolítica Nacional de Recursos Hídricos,cria o Sistema Nacional de Gerenciamento deRecursos Hídricos, regulamenta o inciso XIX doart. 21 da Constituição Federal e altera o art. 1ºda Lei nº 8.001, de 13 de março de 1990, quemodificou a Lei nº 7.990, de 28 de dezembrode 1989.A Lei possui abrangência nacional, dada sua natureza de norma geral, considerando-seque o País se caracteriza por uma grande extensão territorial e heterogeneidade deaspectos naturais e socioeconômicos.

A Lei 9.433/97 constitui, atualmente, o principal diploma legal sobre a gestão de recursoshídricos no País. A base filosófica desta Lei encontra-se pautada no estabelecimento de princípios básicosque espelham os desejos da grande maioria dos atores envolvidos na sua elaboração.

Taisprincípios trazem uma tentativa de mudanças de paradigmas técnicos e institucionais, que possibilitam uma gestão integrada dos recursos hídricos. Entre eles, destacam-se:

- a adoção da bacia hidrográfica como unidade de planejamento;
- a descentralização das ações por intermédio dos "Comitês de Bacia" e "Agências de Água";
- a criação de condições para que a administração das águas ocorra de forma democrática, com ampla participação dasociedade e dos usuários.

ANOTAÇÕES:

A Lei das Águas incorporou a experiência internacional,apresentando muitas semelhanças com o sistema francês, principalmente, no que tange aosmecanismos de negociação e de formulação das diretrizes relativas ao gerenciamento derecursos hídricos, no âmbito da bacia hidrográfica, exercido pelos "Comitês de Bacia" e"Agências de Água".

Ainda, a Lei cria o Sistema Nacional de Gerenciamento de Recursos Hídricos, estruturado emcolegiados, nos quais estão presentes as três esferas do Poder Público, os usuários e asociedade civil organizada. O SNGRH é composto pelo Conselho Nacional de Recursos Hídricos, ConselhosEstaduais de Recursos Hídricos, Comitês de Bacias Hidrográficas, Agências de Água eórgãos dos poderes públicos cujas competências se relacionem com recursos hídricos.Cabe a essas entidades, a aplicação dos instrumentos de gestão previstos na Lei (outorga,cobrança, sistema de informações, planos diretores e enquadramento dos corpos de água) para atingir os objetivos propostos. Esses instrumentos possuem forte relação dedependência mútua, sendo necessário, portanto, que as estruturas administrativas dosórgãos sejam adequadas e fortalecidas com vistas a dar suporte à sua plena aplicação.

O princípio da gestão participativa e descentralizadarequer a adesão da sociedade para a sua implementação. Talvez esse seja o ponto mais difícil de mudança em uma sociedade acostumada a não participar ativamente no processo decisório do país. O SNGRH tem como objetivos a coordenação da gestãointegrada dos recursos hídricos, a arbitragem de conflitos, o planejamento, o controle, aregulamentação e a promoção da cobrança pelo uso, assim como a preservação erecuperação dos recursos hídricos.

A implementação da Lei das Águas implica modificações profundas no Estado brasileiro.Marca o início da ruptura com políticas desenvolvimentistas e fragmentadas, sendo peçafundamental para assegurar a gestão sustentável dos recursos hídricos. Os princípios nelacontidos, fundamentais para a execução do gerenciamento dos recursos hídricos, podemcausar reação junto a determinados setores da sociedade, contrárias aos avançosinsti-

tucionais, em decorrência das mudanças de paradigmas contidas em seu cerne. Dentreelas, a mudança conceitual na definição da área de intervenção pública, que passa a ser abacia hidrográfica considerada a unidade de planejamento; a mudança cultural do relacionamento entre as diferentes instâncias governamentais e a sociedade e, finalmente,a realização de uma efetiva descentralização a ser promovida pelo setor público.

Para que a Lei cumpra a sua finalidade, é vital que haja a disseminação, para a sociedadecomo um todo, do conhecimento e da percepção da importância do processo de suaimplementação(KETTELHUT et al, 1999).

ANOTAÇÕES:

CONAMA

O Conselho Nacional do Meio Ambiente – CONAMA é o órgão consultivo e deliberativo do Sistema Nacional do Meio Ambiente – SISNAMA, e foi instituído pela Lei 6.938/81, que dispõe sobre a Política Nacional do Meio Ambiente, regulamentada pelo Decreto 99.274/90.

Entre inúmeras outras atribuições, é da competência do CONAMA:

- Estabelecer normas, critérios e padrões relativos ao controle e à manutenção da qualidade do meio ambiente, com vistas ao uso racional dos recursos ambientais, principalmente os hídricos;
- Estabelecer a sistemática de monitoramento, avaliação e cumprimento das normas ambientais;
- Incentivar a criação, a estruturação e o fortalecimento institucional dos Conselhos Estaduais e Municipais de Meio Ambiente e Gestão de Recursos Ambientais e dos Comitês de Bacia Hidrográfica.

O CONAMA age mediante vários atos, nos quais, entre outros, estão presente as Resoluções, quando se trata de deliberação vinculada a diretrizes e normas técnicas, critérios e padrões relativos à proteção ambiental e ao uso sustentável dos recursos ambientais. Dentre essas Resoluções se encontram as Resoluções CONAMA Nº 357, de 17 de Março de 2005, a CONAMA Nº 274, de 29 de Novembro de 2000 e a CONAMA N° 430, de 13 de Maio de 2011.

CONAMA 357

A Resolução CONAMA Nº 357/2005 dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seuenquadramento, bem como estabelece ascondições e os padrões de lançamento de efluentes, além de outras providências.

O enquadramento dos corpos d'água é o estabelecimento do nível de qualidade de água (classe) a ser alcançado ou mantido em um segmento de corpo d'água ao longo do tempo. Mais que uma simples classificação, deve ser visto como um instrumento de planejamento, pois deve estar baseado não necessariamente no seu estado atual, mas nos níveis de qualidade que deveriam possuir ou ser mantidos nos corpos d'água para atender às necessidades estabelecidas pela comunidade, levando em conta as suas prioridades de uso.

O enquadramento dos corpos de água visa a:

I - assegurar às águas qualidade compatível com os usos mais exigentes a que forem destinadas;

II - diminuir os custos de combate à poluição das águas, mediante ações preventivas permanentes.

O enquadramento deve levar em consideração os usos preponderantes do trecho a ser enquadrado, visando assegurar às águas qualidade compatível com os usos mais exigentes a que forem destinadas, permitindo ações preventivas de combate à poluição e fornecer elementos para a fixação do valor para efeito de cobrança pelo uso dos recursos hídricos. As metas de qualidade de água são definidas no "Plano de Bacia", e deverão buscar a melhoria do nível de qualidade do corpo de água, superficial ou subterrâneo, num prazo definido pelo seu respectivo comitê.

A classe do enquadramento a ser alcançada no futuro, para um determinado corpo d'água, deverá ser estabelecida através de um processo de discussão pela sociedade, para firmar um pacto nesse sentido, levando em conta os usos prioritários definidos para as suas águas. A discussão e o estabelecimento desse pacto ocorrerão dentro do fórum estabelecido pela Lei das Águas: o Comitê da Bacia Hidrográfica. A aprovação final do enquadramento acontecerá no âmbito dos Conselhos Estaduais ou do Conselho Nacional de Recursos Hídricos, conforme o domínio do corpo de água.

Para a implementação deste instrumento da Lei das Águas, foram estabelecidos procedimentos com base nas normas definidas na legislação ambiental específica, como na Resolução Nº 357/2005 do CONAMA, que classifica as águas doces, salobras e salinas do território nacional, segundo seus usos preponderantes. Também o Conselho Nacional de Recursos Hídricos - CNRH aprovou a Resolução nº 12/2000, de 19 de julho de 2000, que estabeleceu procedimentos para o enquadramento de corpos de água, seguindo os preceitos da Lei das Águas.

A classificação dos corpos d'água é realizada com base nas tabelas de valores dos parâmetros inorgânicos e orgânicos de qualidade de água, encontradas no corpo do texto da própria Resolução.

ANOTAÇÕES:

CONAMA 274

A Resolução CONAMA Nº 274, de 29 de Novembro de 2000, revisa os critérios de balneabilidade de corpos d'água brasileiros.

Balneabilidade é a medida das condições sanitárias das águas destinadas à recreação de contato primário. As análises microbiológicas das amostras de água coletadas nos dias e locais de maior afluência do público são testadas para coliformes termotolerantes, *Escherichia coli* e/ou Enterococos (no caso de águas marinhas). Quando da utilização de mais de um indicador biológico, as águas terão as suas condições avaliadas de acordo com o critério mais restritivo.

ANOTAÇÕES:

É grande o risco de contaminação humana por doenças em águas impróprias. A presença de coliformes (e.g. *E. coli*), em número superior a 2.000 NMP.100mL^{-1} é um indicativo da possibilidade de existência de microrganismos patogênicos na água, e podem acarretar doenças como: febre tifóide, febre paratifóide, cólera, disenteria, amebíase, otite infecciosa, poliomielite e hepatite infecciosa (ver Capítulo 5 – Parâmetros Microbiológicos da Qualidade da Água).

O monitoramento da balneabilidade é normalmente realizado nos meses de verão, período de maior procura dos corpos d´água para banho e recreação. O aumento populacional e as chuvas intensas influenciam negativamente na qualidade das águas, pois incrementam o lançamento direto ou indireto de esgotos.

A partir dos resultados das análises de coliformes em5 semanas consecutivas, são emitidos resultados na forma de boletins semanais, que informam a qualidade das águas quanto à balneabilidade, que pode ser enquadrada nas categorias «PRÓPRIA» ou «IMPRÓPRIA» para recreação de contato primário. A categoria PRÓPRIA pode ser subdividida em classes: EXCELENTE, MUITO BOA e SATISFATÓRIA.Placas indicando o resultado do monitoramento são afixadas pelo órgão responsável nos locais monitorados, alertando os banhistas para que evitem os locais impróprios para banho. Boletins semanais são publicados em jornais, internet, e ocasionalmente comentados em rádio e televisão.

A Resolução CONAMA Nº 274/2000 apresenta os critérios quantitativos referentes à colimetria, definindo concentrações, frequências encontradas, existência de incidências anormais de enfermidades transmissíveis por via hídrica, presença de despejos sólidos ou líquidos na área de recreação, presença de florações de microalgas, e faixas de pH ideal para a atividade.

CONAMA 430

A Resolução CONAMA Nº 430/2011 complementa e altera a Resolução CONAMA Nº 357/2005, e dispõe sobre as condições, parâmetros, padrões e diretrizes de lançamentos de efluentes em corpos de água receptores.

A Resolução CONAMA Nº 357/2005 foi resultado de um processo de aproximadamente dois anos de discussão em relação ao disposto na antiga Resolução Conama Nº 20 de 1986. Apesar disso, este processo de discussão ainda deixou questões para complementação posterior (previsto no Art. 44 da Resolução Nº 357, que explicita a necessidade de complementação das condições e padrões de lançamentos de efluentes definidos na mesma), um dos objetos da elaboração da Resolução 430.

ANOTAÇÕES:

Essa complementação teve a participação dos mais diversos setores dentre os quais representantes de governos estaduais, MMA, IBAMA, Ministério das Cidades, ANA, ANVISA, entidades da sociedade civil, laboratórios de análises, consultores, empresas do setor de saneamento e indústrias.O processo de discussão dos novos parâmetros e diretrizes da resolução manteve a histórica construção participativa da legislação ambiental do país, reconhecidamente moderna e abrangente, o que é sempre louvável.

Os seguintes temas foram tratados em cinco subgrupos: 1) Novos parâmetros da Tabela X (do Art. 34 da Resolução CONAMA Nº 357/2005); 2) Parâmetros para efluentes do setor de Saneamento; 3) Ecotoxicidade; 4) Efluentes dos Serviços de Saúde; e 5) Gestão de Efluentes.

Os principais pontos de destaque desta resolução complementar são:

1 – Foi detalhada com maior clareza a definição da aplicação da nova resolução para lançamento direto de efluentes;

2 – Foram incluídas algumas definições, muitas delas da área da ecotoxicologia, como:

- I - Capacidade de suporte do corpo receptor: valor máximo de determinado poluente que o corpo hídrico pode receber, sem comprometer a qualidade da água e seus usos determinados pela classe de enquadramento;
- II - Concentração de Efeito Não Observado (CENO): maior concentração do efluente que não causa efeito deletério estatisticamente significativo na sobrevivência e reprodução dos organismos, em um determinado tempo de exposição, nas condições de ensaio;
- III - Concentração do Efluente no Corpo Receptor (CECR), expressa em porcentagem:

- a) para corpos receptores confinados por calhas (rio, córregos, etc.): CECR = [(vazão do efluente) / (vazão do efluente + vazão de referência do corpo receptor)] x 100.
- b) para áreas marinhas, estuarinas e lagos a CECR é estabelecida com base em estudo da dispersão física do efluente no corpo hídrico receptor, sendo a CECR limitada pela zona de mistura definida pelo órgão ambiental;

- IV - Concentração Letal Mediana (CL50) ou Concentração Efetiva Mediana (CE50): é aconcentração do efluente que causa efeito agudo (letalidade ou imobilidade) a 50% dos organismos,em determinado período de exposição, nas condições de ensaio;
- ...
- VIII - Fator de Toxicidade - FT: número adimensional que expressa a menor diluição do efluente que não causa efeito deletério agudo aos organismos, num determinado período de exposição, nas condições de ensaio;
- ...
- XIII - Testes de ecotoxicidade: métodos utilizados para detectar e avaliar a capacidade de um agente tóxico provocar efeito nocivo, utilizando bioindicadores dos grandes grupos de uma cadeia ecológica.

ANOTAÇÕES:

REFERÊNCIAS UTILIZADAS

APHA (2005).American Public Health Association.Standard methods for the examination of water and wastewater, 21st ed. Washington.

ANVISA (2005). REBLAS. Guia Para Qualidade em Química Analítica – Uma assistência a Habilitação. Série Acreditação 1. Brasília.

AGUDO, E.G. (1992). Demanda Química de Oxigênio". Curso Fundamentos Químicos do Saneamento. Universidade Mackenzie, São Paulo.

BARRAQUÉ, B. (1997). As Políticas da Água na Europa. Perspectivas Ecológicas, Instituto Piaget, Lisboa, Portugal.

BARTRAM, J. &BALLANCE, R. (1996) (Eds). Water Quality Monitoring – a practical guide to the design and implementation of freshwater quality studies and monitoring programmes. UNEP/WHO, E&FN Spon, 383p.

BRASIL (1997).

CARLSON, R. E. (1977). A trophic state índex for lakes. Limnology and oceanography, 361 march 1977, v. 22(2). Limnological research center, University of Minnesota, Minneapolis.

CAWST (2009).Introduction to Drinking Water Quality Testing – a CAWST training manual. Centre for Affordable Water and Sanitation Technology. Calgary, Alberta, Canada, 180p.

CETESB (2008). Índice de qualidade de águas, critérios de avaliação da qualidade e dos sedimentos e indicador de controle de fontes. Qualidade das águas interiores do Estado de São Paulo. Apêndice B. São Paulo.

CETESB (2011). Guia nacional de coleta e preservação de amostras: água, sedimento, comunidades aquáticas e efluentes líquidos / Companhia Ambiental do Estado de São Paulo, São Paulo.

CNRH (2011). Conjunto de Normas Legais – Recursos Hídricos, 7ª Ed. Conselho Nacional de Recursos Hídricos, Brasília, DF. Site: http://www.cnrh.gov.br/.

COLLINS, C.H.; BRAGA, G.L.; BONATO, P.S. (2006).Fundamentos de Cromatografia. Editora da UNICAMP.

CORCORAN, E., NELLEMAN, C., BAKER, E., BOS, R., OSBORN, D., SAVELLI, H. (Eds.) (2010). Sick Water? – the central role of wastewater management in sustainable development. A Rapid Response Assessment.UNEP/UN-HABITAT, BirkelandTrykkeri AS, Norway, 88p.

ANOTAÇÕES:

TSGA

ANOTAÇÕES:

EDEN S. & HEATH, D..(1995). Field Manual for Water Quality Sampling. Arizona Water Resources Research Center, Arizona Department Of Environmental Quality, 106p.

EMBRAPA – Manual de procedimentos de amostragem e análise físico-químicade água. Lucilia Maria Parron; Daphne Heloisa de Freitas Muniz; Claudia Mara Pereira. Embrapa Florestas, 2011.

ENDHAM, M.; DENNEY, R.C.; BARNES, J.; THOMAS, M. J.; VOGEL, K. (2002).AnáliseQuímicaQuantitativa, Ed. LTC, Rio de Janeiro.

EPA (2007).Environment Protection Authority.EPA Guidelines: Regulatory monitoring and testing Water and wastewater sampling, 35 p.

FORMOSO, M. L. L.; TRESCASES, J. J.; DUTRA, C. V.; GOMES, C. B. (1984). Técnicas Analíticas Instrumentais Aplicadas a Geologia. Ed. Edgard BlücherLtda, São Paulo – SP.

HADDAD, P.R. &JACKSON, P.E. (1990).Ion Chromatography – Principles and Applications, 1ª Ed. Journal Chormatography Library Vol. 46, ElsieverVerlag, Amsterdam.)

ISO/BIPM/IEC/IFCC/IUPAC/IUPAP/OIML - International vocabulary of basic and general terms in metrology (VIM) - 2nd edition, 1993

ISO Guide 30 - Terms and definitions used in connection with reference materials, 1992.

KETTELHUT, J.T.S., REIS, D.E.C.C., RIZZO, H.G. & ANJOS, E.F.S. (1999).A lei das águas e sua regulamentação. Anais do 20º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária, Rio de Janeiro.

MARGALEF, R. (1983) Limnologia. Editora Omega, Barcelona. 1100p

METCALF & EDDY, Inc. (1991) Wastewater Engineering: Treatment, Disposal, Reuse. McGraw-Hill InternationalEditions, 3rd ed., New York.

Ministério Público de Santa Catarina - Manual Técnico para coleta de amostras de água, Coleção Suporte Técnico-Jurídico, Florianópolis, 2009.

MOTTA, G. P. M. Controle de qualidade analítica (C.Q.A.) aplicado a laboratórios de controle de qualidade de água, 19º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, 19º CONGRESSO BRASILEIRO DE EGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL, Anais... Fóz do Iguaçu: ABES, p. 1-12, 1997.

NBR 9898 – Preservação e técnicas de amostragem de efluentes líquidos e corpos receptores – Jun., 1987.

NOLLET, L.M.L. &DE GELDER, L.S.P. (2014) (Eds.).Handbook of Water Analysis. 3rd Ed. CRC Press/Taylor & Francis Group, 979p.

PALANIAPPAN, M., GLEICK, P.H., ALLEN, L., COHEN, M.J., CHRISTIAN-SMITH, J., SMITH, C., ROSS, N. (Ed.) (2010).Clearing the Waters – a focus on water quality solutions. UNEP/Pacific Institute, 81p.

OECD (2008).Key Environmental Indicators.Organisation for Economic Development and Co-operation, Environment Directorate, Paris, França.

SKOOG, HOLLER & NIEMAN (1998). Principles of Instrumental Analysis, 5ª Ed. Saunders College Publishing.

UNEP/GEMS (2007).Global Drinking Water Quality Index and Sensitivity Analysis Report.United Nations Environment Programme/Global Environment Monitoring System/Water Programme Office, Burlington, Ontario, Canada, 60p.

UNEP/GEMS (2008).Water Quality for Ecosystem and Human Health.2nd Ed. United Nations Environment Programme/Global Environment Monitoring System/ Water Programme Office, Burlington, Ontario, Canada, 130p.

UNICEF (2008).UNICEF Handbook on Water Quality.Water, Environment and Sanitation Section Programme Division, United Nations Children's Fund, New York, USA, 191p.

WETZEL, R. G. (1993). Limnologia. Fundação CalousteGulbenkian, lisboa. 909p

WHO/UNICEF (2012).Rapid Assessment of Drinking-water Quality – a handbook for implementation.World Health Organization/UNICEF, 148p.

ZAGATTO, P.A.; LORENZETTI, M.L.; LAMPARELLI, M.C.; SALVADOR, M.E.P.; MENEGON Jr., N. &BERTOLETTI, E. (1999). Aperfeiçoamento de um índice de qualidade de águas. Acta Limnologica Brasiliensis, 11: 111-126.

ANOTAÇÕES:

Sites Sugeridos

ABRH – Associação Brasileira de Recursos Hídricos: http://www.abrh.org.br.

ANA – Agência Nacional da Águas: http://www2.ana.gov.br.

CETESB - Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental: http://www.cetesb.sp.gov.br.

CNRH – Conselho Nacional de Recursos Hídricos: http://www.cnrh.gov.br/

CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente: http://www.mma.gov.br/port/conama.

Environmental Protection Agency (EPA): http://www.epa.gov.

FATMA – Fundação do Meio Ambiente: http://www.fatma.sc.gov.br/

FUNASA – Fundação Nacional da Saúde: http://www.funasa.gov.br/

UNESCO – United Nations Education, Scientific and Cultural Organization: http://www.unesco.org/new/en/natural-sciences/environment/water/

U.S. Pharmacopeial Convention: http://www.usp.org/

Water for the Ages: filmes sobre "Água" na Internet: http://waterfortheages.org/water-films/

Leitura Complementar Sugerida

Ball, P. (1999). H2O – a biography of water. Weidenfeld& Nicolson, The Orion Publishing Group, 387p.

Barlow, M. & Clarke, T. (2003). Ouro Azul – Como as grandes corporações estão se apoderando da água doce de nosso planeta. M.Books do Brasil Editora Ltda, 331p.