

PROSPECÇÃO TECNOLÓGICA: REMOÇÃO DE MIB E GEOSMINA NOS SISTEMAS DE TRATAMENTO DE ÁGUA

Lidia Harumi Endo ⁽¹⁾

Engenheira Sanitarista pela Escola de Engenharia Mauá em 1997. Pós-graduação Especialização em Gestão Ambiental pela Faculdade de Saúde Pública da USP concluída em 2000. Engenheira da área de projetos e licenciamento ambiental da EPASC Engenharia de Projetos Ambientais, do Grupo EPA Engenharia de Proteção Ambiental, de 1998 a 2011. Engenheira de Saúde Pública na FUNASA – Fundação Nacional de Saúde de 2011 a 2012. Engenheira do Departamento de Prospecção Tecnológica e Propriedade Intelectual da Sabesp – TXP desde 2013.

Endereço⁽¹⁾: R. Nicolau Gagliard, 313 - Pinheiros – São Paulo - SP - CEP: 05429-900 - Brasil - Tel: +55 (11) 3388-9460 e-mail: lendo@sabesp.com.br

RESUMO

Determinados compostos, como o MIB e a geosmina, resultantes do metabolismo de alguns tipos de cianobactérias, podem gerar águas com gosto e odor desagradáveis dificultando o seu tratamento, causando desconforto para os consumidores podendo ser alvo de reclamações. Eventos dessa natureza ocorrem em mananciais superficiais utilizados para abastecimento de água, aliado a outros fatores como existência de nutrientes - geralmente descarga de poluentes - insolação e altas temperaturas. São diversas as tecnologias empregadas no mundo para resolução de um problema que não é restrito a nenhuma área geográfica e que causa incômodo e desconfiança dos consumidores. A prospecção tecnológica é uma ferramenta que bem aplicada, possibilita monitorar a evolução do universo do conhecimento de dado segmento de mercado, permitindo apurar tecnologias inovadoras. Essa possibilidade tem importância fundamental, visto que no setor de saneamento em especial, muitas vezes as companhias de saneamento são restringidas à utilização das tecnologias disponibilizadas pelo mercado.

PALAVRAS-CHAVE: Cianobactérias, MIB, Geosmina, 2-metil isoborneol, compostos odoríferos, tratamento de água, gosto, odor.

1. INTRODUÇÃO

As águas provenientes dos sistemas de tratamento de água que utilizam como fonte os mananciais superficiais podem, em determinadas circunstâncias, conter compostos odoríferos que conferem gosto e odor desagradáveis podendo causar insatisfação e ser alvo de reclamações por parte dos consumidores, mesmo atendendo a todos os padrões de potabilidade. Para muitos consumidores, cor, gosto e odor são os únicos parâmetros para se determinar a segurança da água distribuída, desconsiderando os aspectos químicos e microbiológicos.

A Geosmina, trans-1,10-dimetil-trans-9-decalol e o MIB, 2-metil isoborneol, são os principais compostos que conferem gosto e odor de terra e mofo em águas oriundas de corpos d'água superficiais. São resultantes principalmente do metabolismo e biodegradação de alguns gêneros de cianobactérias (anteriormente conhecidas como algas azuis), e em menor proporção, de actinomicetos.

Além dos compostos odoríferos, as cianobactérias têm como subprodutos outros metabólitos e as cianotoxinas, (hepatotoxinas, citotoxinas, neurotoxinas ou dermatotoxinas) em determinados gêneros.

As cianobactérias sintetizam os compostos odoríferos durante o crescimento e esses metabólitos são liberados ou estocados dependendo da fase de crescimento e dos fatores ambientais. A maior parte do MIB e geosmina é liberada durante a morte e biodegradação destas células.

Condições eutróficas dos mananciais superficiais favorecem o aumento do MIB e da geosmina. No geral, os estudos indicam que os eventos mais significativos ocorrem quando há altas temperaturas, longos períodos de incidência de luz solar e a presença de nutrientes, principalmente o excesso de fósforo.

Há estudos que demonstram que estes episódios não se restringem aos meses quentes, tendo sido verificados mesmo em meses do inverno.

Outras condições, como o uso de algicidas podem contribuir para o aumento da concentração destes compostos, em função do extravasamento do conteúdo celular após a ruptura das membranas. Nesse sentido, medidas de aplicação de algicidas nos reservatórios devem ser adotadas com muita cautela. Vale ressaltar que segundo a Portaria do Ministério da Saúde, nº 2914/2011, é vedado o uso de algicidas para o controle do crescimento de microalgas e cianobactérias no manancial de abastecimento ou qualquer intervenção que provoque a lise das células, em função dos riscos à saúde associados às cianotoxinas.

Não há comprovação sobre danos à saúde por conta da ingestão da água com presença do MIB e/ou da geosmina. Também não foi comprovada nenhuma correlação entre a presença destes compostos com a de cianotoxinas.

Há divergência entre os diversos estudos existentes, mas no geral, são detectados (percebidos) a concentrações muito baixas, entre 6 e 10 ng/L para geosmina e 2 a 20 ng/L para 2-MIB (Freitas et al., 2008) e praticamente não são removidos por processos convencionais de tratamento de água: coagulação, decantação, filtração e cloração.

No Brasil, não há valores limite para estes compostos especificamente. No Japão, por exemplo, o padrão de qualidade da água potável para a geosmina é 10 ng/L (Q. Xue et al., 2011).

Entretanto, vale ressaltar que a Portaria nº 2914/2011 estabeleceu um VMP – valor máximo permitido de 6 unidades de intensidade para qualquer característica de gosto e odor, com exceção do cloro livre de amostra recolhida na saída do tratamento de água proveniente de manancial superficial. Foi estabelecido o prazo máximo de 24 meses a partir da data da publicação, 14/12/2011, para que as entidades sujeitas à aplicação da portaria promovam as adequações necessárias ao seu cumprimento, com relação ao monitoramento dos parâmetros gosto e odor.

2. OBJETIVO

Apresentação dos resultados da prospecção das tecnologias utilizadas no mundo concernentes ao tratamento de MIB e/ou geosmina em sistemas de tratamento de água, possibilitando o levantamento dos diferentes tipos de tratamento em estudo bem como a evolução destes. O estudo teve como foco abranger a base de dados de artigos científicos e patentes e um período de abrangência de seis anos.

3. CONTEXTUALIZAÇÃO

Algumas Estações de Tratamento de Água - ETAs que abastecem a Região Metropolitana de São Paulo enfrentam ocasionalmente dificuldades operacionais relacionadas à presença

destes compostos odoríferos nos mananciais, sendo esta a demanda apresentada pela MA da SABESP – Unidade de Negócio de Produção de Água da Metropolitana para a abordagem deste tema.

A Represa de Guarapiranga (Sistema Produtor Guarapiranga) e a Represa Taiaçupeba (Sistema Produtor Alto Tietê) ocasionalmente apresentam problemas com os dois compostos.

O Sistema Produtor Cantareira enfrentou em 2007 e em 2012 problemas relacionados à presença de MIB. No episódio ocorrido entre março e junho de 2012, foram registrados valores de MIB superiores a 70 ng/L. Neste período de cerca de três meses foram contabilizadas aproximadamente 2000 reclamações por parte dos consumidores. O pico do número de reclamações, 201 num único dia, ocorreu na semana em que foram registradas as maiores concentrações de MIB, na entrada e na saída da ETA. A Figura 1 a seguir ilustra as concentrações de entrada e de saída de MIB na ETA e os números de reclamações registrados.

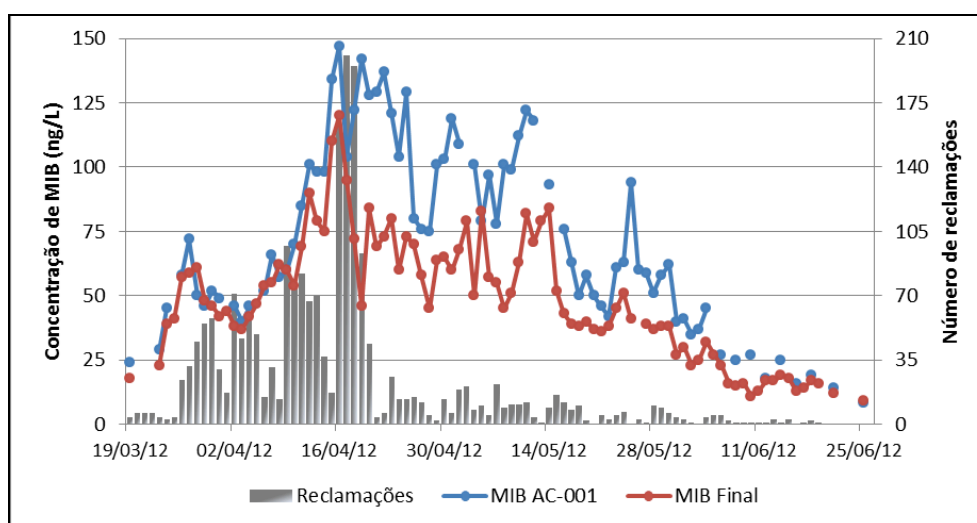


Figura 1 – Concentrações de MIB de entrada e saída da ETA Guarauá e número de reclamações registradas entre março e junho de 2012.

Para o controle deste evento houve a interrupção do sistema de pré-cloração na ETA, que poderia potencializar a geração de MIB pela lise das células, e foi dosado carvão ativado em pó no reservatório, durante cerca de dois meses. Nesse período foi aplicado em média 17 ton/dia de carvão, resultando em uma dosagem média de 6 mg/L.

Algumas outras iniciativas realizadas a serem destacadas visando o tratamento destes compostos nas unidades da companhia:

- Em 2007 foram conduzidos testes pela MLEC – Divisão de Controle Sanitário da Unidade de Negócio Leste para remoção dos compostos odoríferos na ETA Biritiba Mirim, com utilização do processo Fenton que consiste na utilização de Ferro e Peróxido de Hidrogênio (H_2O_2) os quais reagem e geram radicais de hidroxila ($OH\cdot$) que por sua vez reagem com os poluentes, oxidando-os. No geral, o pH ideal para o processo Fenton é baixo, oscilando entre 3 e 6.

Os resultados dos testes da MLEC se mostraram satisfatórios, exceto pelo fato de que constatou-se o problema de corrosão da ETA compacta construída em ferro fundido. A oxidação do ferro era agravada em função do pH baixo requerido pelo processo. O sistema não foi retomado pois a ETA não enfrentou outros surtos similares.

- Em 2013 foi realizado um experimento em escala piloto na ETA Alto da Boa Vista para redução de MIB com a aplicação de tecnologia baseada em utilização de Peróxido de Hidrogênio e Ultravioleta (UV). Os testes foram concluídos e os resultados comprovaram a eficácia do tratamento na escala estudada.

4. METODOLOGIA

a. Análise Prospectiva de Artigos Científicos

A prospecção de artigos técnicos foi realizada na base Web of Science, através do site da Web of Knowledge (www.periodicos.capes.gov.br). Na tabela a seguir são relacionadas as palavras-chave utilizadas no estudo prospectivo final de artigos.

Tabela 1: Matriz de Palavras-chave – Web of Science.

Termo 1 (tópico)	Termo 2 (tópico)	Termo 3 (tópico)	Termo 4 - NOT (tópico)		Termo 5 - NOT (área de conhecimento)
water	remov*	*methylisoborneol	Aquacultu e	sea	Agriculture
	withdraw*	*methyl isoborneol	waste\$wat er	bamboo	Marine freshwater biology
	clearance	MIB	*fish	wireless	
	eliminat*	Geosmin	*anatoxin	food	
	degrad	GSM	Hepatotoxi n	mushroom	
	reduc*	cyanobacteri* NEAR/1 metabolite*	Marine	network	
	treat*		Blood	weather prediction	
	destructio n		Rats	GSM satellite	
			Mouse	GSM transmission	

A expressão final de busca utilizada para recuperação de artigos na Web of Knowledge (WOK) base - Web of Science (WOS), com os termos relacionados na tabela 1 é apresentada a seguir.

TS=(water) AND TS=(remov* OR withdraw* OR clearance OR eliminat* OR *degrad* OR reduc* OR treat* OR destruction) AND TS=(*methylisoborneol OR *methyl isoborneol OR MIB OR geosmin OR GSM OR cyanobacteri* NEAR/1 metabolite*) NOT TS=(aquaculture OR waste\$water OR *fish OR *anatoxin OR hepatotoxin OR marine OR blood OR rats OR mouse OR sea OR bamboo OR wireless OR food OR mushroom OR network OR weather prediction OR GSM satellite OR GSM transmission) NOT SU=(agriculture OR marine freshwater biology)

Tabela 2: Resultados da busca de artigos científicos.

	últimos 20 anos	últimos 6 anos
Período apurado	01/01/1993 a 31/12/2012	01/01/2007 a 31/12/2012
Artigos recuperados	260	131
Eficiência	Não avaliado	75% (98 artigos)

Durante o processo de busca de artigos sobre o assunto na base Web of Knowledge, foram constatadas algumas particularidades que evidenciaram a necessidade de se delimitar o tema a ser estudado.

A busca foi iniciada com o tema “remoção de subprodutos de cianobactérias”. Esta mostrou-se significativamente dispersa, pelo fato de englobar além do MIB e da geosmina, substâncias como outros metabólitos e diversas cianotoxinas, entre elas neurotoxinas e hepatoxinas. A busca foi então focada para os compostos causadores de gosto e odor.

A segunda particularidade que merece destaque é o fato de que apesar do tema relacionar-se diretamente ao gosto e odor produzidos, verificou-se a necessidade de efetuar a busca identificando apenas os compostos alvo, ou seja, MIB e geosmina, caso contrário a busca resultava em uma quantidade grande de artigos, no entanto com baixa pertinência, por se tratarem de termos demasiadamente genéricos inclusive abrangendo muitos artigos da área

alimentícia. As expressões de busca inicialmente utilizadas mesmo contendo diversos termos para restrição dos resultados (recortes), retornava cerca de 330 resultados, porém com eficiência muito baixa, em torno de 50%.

Portanto objetivando melhorar a pertinência da pesquisa, a expressão final de busca gerou um universo de 131 artigos, para os 6 últimos anos, os quais apresentaram uma pertinência ao assunto de 75%, ou seja, 98 artigos.

b. Análise Prospectiva de Patentes

A prospecção de patentes relacionadas ao tema foi realizada inicialmente através do site da ElabMapper (<http://elabmapper.com.br/App>), na base USPTO – United States Patent and Trademark Office, para o mesmo período de abrangência utilizada para os artigos, ou seja, 2007 a 2012. Considerou-se palavras-chave pertinentes e a sintaxe específica desta ferramenta de busca, obtendo-se a seguinte expressão:

```
desc contemfts '((water NEAR/2 (treatment | drinking | potable | fresh)) & (T&O | ((metabolite | odor) NEAR/2 (alga | algal | algae | cyanobacteria | cyanobacterium | cyanophyta | cyanophyceae)) | methyl isoborneol | methylisoborneol | MIB | geosmin | GSM | (compound NEAR/2 (odor | smell | flavor | flavour | odour | taste | earthy | muddy))) & (remove | removal | withdraw | elimination | clearance | reduction | degradation | biodegradation | treatment | destruction))' && anodepos >= 2007
```

Das 131 patentes recuperadas, constatou-se que nenhuma patente era pertinente ao tema, o que levou à realização de nova pesquisa em outra base de dados, Derwent Innovations Index, através do Web of Knowledge, para verificar se o baixo número de patentes pertinentes para este tema na base USPTO se confirmava em outra ferramenta. A expressão de busca final utilizada abrangendo o mesmo período foi:

```
Topic=(geosmin OR MIB OR methyl isoborneol OR methylisoborneol OR cyanobacteri NEAR/1 metabolite OR musty taste) AND Topic=(water) NOT Topic=(mulberry OR blueberry OR wolfberry OR apple OR juice OR wine OR beverage OR drink OR intestine OR disease OR tumor cell OR medical preparation OR traumatology OR animal OR pet OR pest control OR leather OR personal care OR cosmetic OR laundry OR paint OR wood paint OR painting OR grouting material OR management information base OR frying OR automotive coating) NOT IPC Code=(G03F*)
```

Vale ressaltar que para cada base de dados, a pesquisa demanda um conjunto de palavras-chave que não são necessariamente idênticos, devido às peculiaridades e resultados retornados por cada base. Esta base de dados retornou uma quantidade muito menor de patentes (16), com relação à USPTO através do ElabMapper. No entanto, verificando-se a pertinência das patentes ao tema, constatou-se eficiência de 69%, ou seja, 11 patentes.

Em função da baixa recuperação de patentes para o tema, optou-se pela realização da análise de tecnologias com base somente nos artigos técnicos.

5. RESULTADOS – INDICADORES GERAIS DO TEMA

Os gráficos a seguir apresentam os principais indicadores obtidos a partir da análise dos artigos resultantes da pesquisa na base WOS.

a. Publicações por Ano

No período de 1993 a 2012, portanto abrangendo os últimos 20 anos, a expressão de busca definida permitiu o retorno de 260 artigos, conforme ilustrado na Figura 2 a seguir.

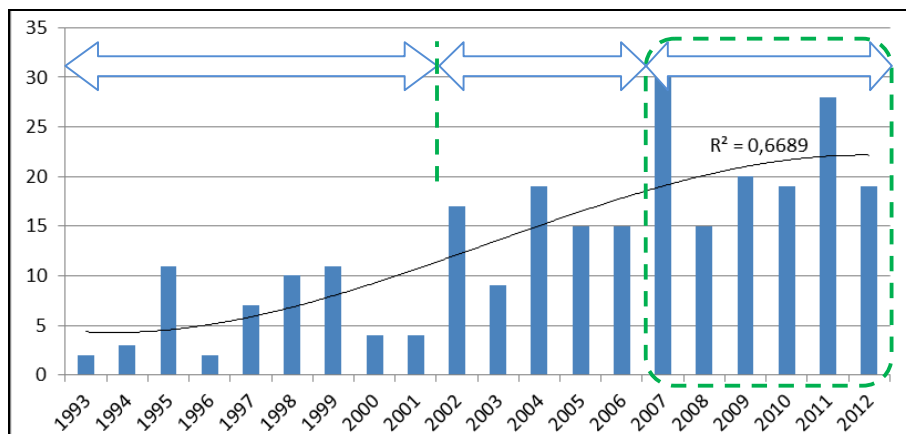


Figura 2 – Número de Publicação de Artigos por Ano no Período de 1993 a 2012

O número de artigos em todo o período analisado apresenta significativa tendência de aumento, principalmente a partir de 2002. Entre 1993 e 2001 a média foi de 6 publicações por ano, de 2002 a 2006 esse valor sobe para 15, sobretudo os últimos 6 anos, período destacado no gráfico, responde por metade da produção científica dos 20 anos, resultando numa média superior a 21 artigos por ano, demonstrando uma crescente atenção da comunidade científica a este assunto. Vale ressaltar que estes números referem-se ao total de artigos retornados, sem a verificação/validação prévia da pertinência dos mesmos ao tema.

Os 131 artigos do período de 2007 a 2012, em destaque no gráfico anterior, foram analisados quanto à pertinência ao tema, os quais resultaram em 98 publicações pertinentes, ou seja, eficiência de 75%. Estes 98 artigos são objeto das análises subsequentes. A Figura 3 a seguir ilustra a pertinência dos artigos no período destacado.

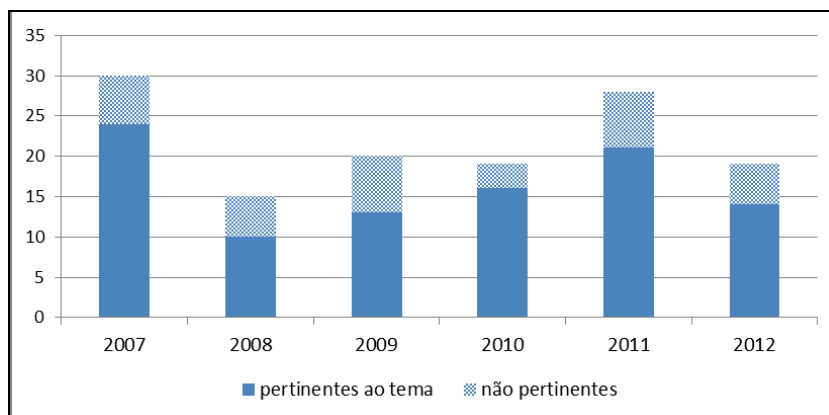


Figura 3 – Pertinência ao tema dos artigos publicados por ano (2007 a 2012)

b. Países

A Figura 4 a seguir, ilustra os países relacionados a dez ou mais artigos da produção científica objeto de estudo, ou seja, dos 98 artigos pertinentes.

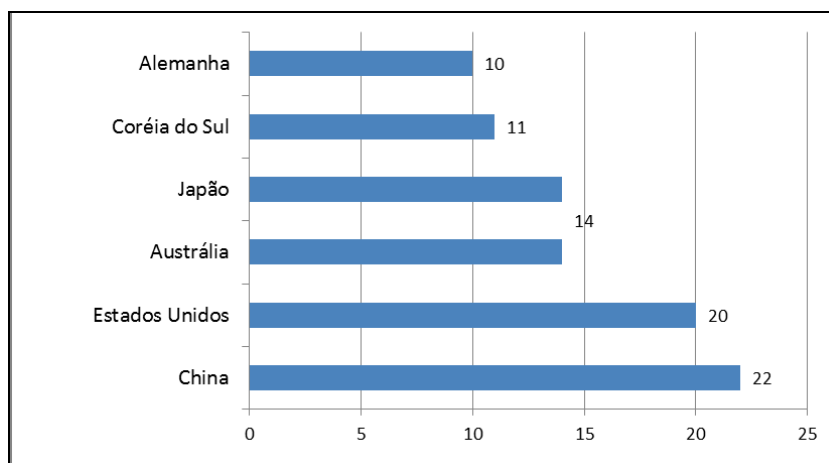


Figura 4 – Número de Artigos publicados por país (2007 a 2012)

Cada publicação pode estar relacionada a mais de um país, segundo as instituições envolvidas na elaboração do artigo. Os 98 artigos estão relacionados com 131 ocorrências de países. China, Estados Unidos, Austrália e Japão, respondem por mais da metade (53%) dos países associados às publicações do período considerado. Destacam-se ainda a Coréia do Sul e a Alemanha, com 11 e 10 publicações, respectivamente. A distribuição geográfica dos resultados apontam que este problema é alvo da comunidade científica de uma maneira geral, não sendo restrita a uma região específica do mundo.

Dentro deste contexto, o Brasil teve 2 publicações pertinentes ao tema no período.

c. Áreas de Conhecimento

As áreas de conhecimento relacionadas nas publicações dos 6 anos de interesse, com mais de dez ocorrências são ilustradas na Figura 5 a seguir.

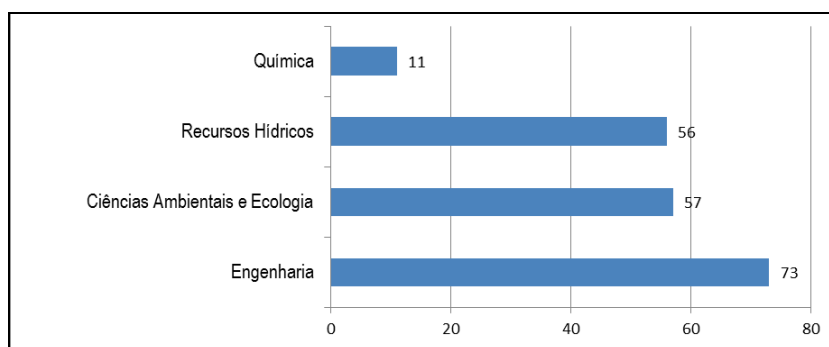


Figura 5 – Número de Artigos publicados por área de conhecimento (2007 a 2012)

Na análise deste quesito, três áreas: Engenharia, Ciências Ambientais e Ecologia e Recursos Hídricos correspondem a mais de 85% dos registros de áreas de conhecimento relacionadas aos artigos pertinentes, resultado coerente com o assunto tratado.

d. Organizações

A Figura 6 a seguir apresenta as instituições associadas a cinco ou mais artigos pertinentes publicados no período de 2007 a 2012.

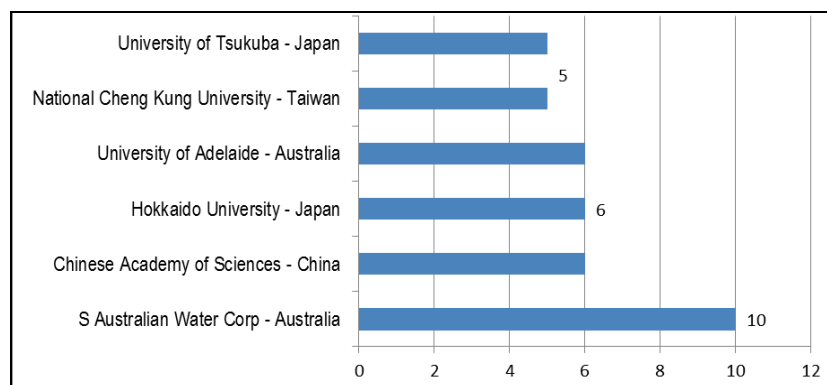


Figura 6 – Número de Artigos publicados por Instituição (2007 a 2012)

Os artigos relacionam 116 registros de instituições, sendo 46 organizações distintas. Destas, 6 delas eram relacionadas a cinco ou mais publicações, conforme ilustrado no gráfico. Estas instituições são localizadas na Austrália (2), China (1), Japão (2) e Taiwan (1), e responderam por cerca de 32% do total, indicando concentração de grande parte da produção científica em algumas instituições. Os Estados Unidos, que figuravam entre um dos países de destaque, no total de publicações, não teve nenhuma instituição com mais de 5 artigos, indicando uma pulverização dos artigos entre as instituições americanas.

Os dois estabelecimentos de ensino brasileiros retornados na busca foram: o Instituto de Pesquisas Hidráulicas da Universidade Federal do Rio Grande do Sul e o Departamento de Química da Politécnica da Universidade Federal do Paraná.

e. Periódicos

Para este quesito, dos 46 periódicos citados nos artigos pertinentes do período considerado, aqueles com quatro ou mais artigos publicados são apresentados na Figura 7 a seguir.

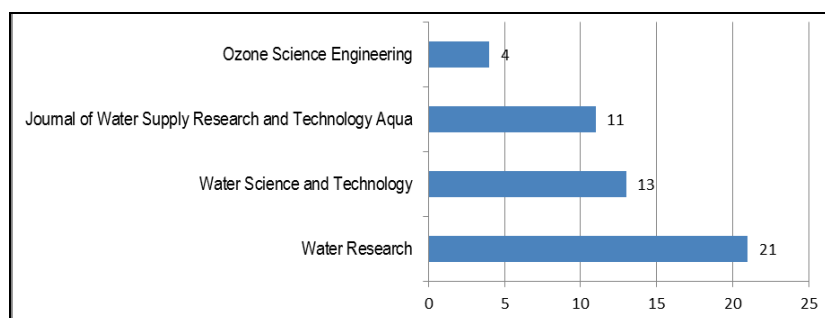


Figura 7 – Número de Artigos publicados por periódico (2007 a 2012)

Do total de artigos pertinentes, cerca de 48% foram publicados em apenas quatro periódicos: Water Research (21), Water Science and Technology (13), Journal of Water Supply: Research and Technology - Aqua (11) e Ozone Science Engineering (4). Estes dados indicam que o tema objeto trata-se de um assunto estudado pelos profissionais do ramo de saneamento e recursos hídricos.

Destaca-se que os dois periódicos brasileiros retornados na busca foram: Engenharia Sanitária e Ambiental e Química Nova, com uma publicação cada.

f. Autores

Os 98 artigos pertinentes resultaram num total de 327 autores distintos, sendo que todos aqueles envolvidos com cinco ou mais publicações para o período são apresentados na Figura 8 a seguir.

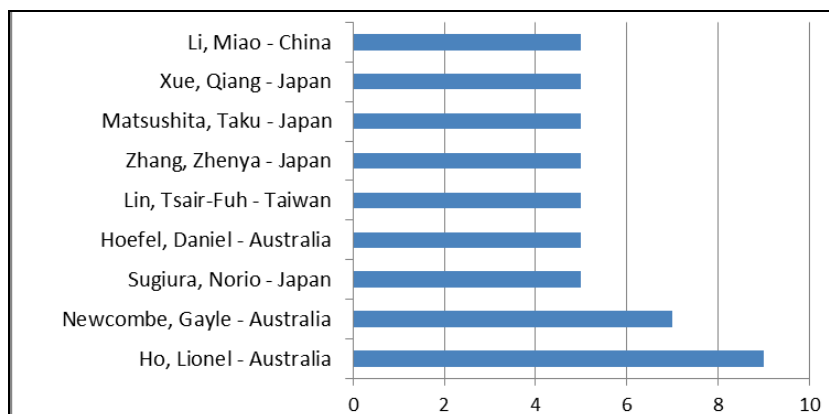


Figura 8 – Número de Artigos publicados por autor (2007 a 2012)

Verifica-se que dos 9 autores que mais se destacaram com relação as publicações citadas, 3 são da Austrália, 4 do Japão, um de Taiwan e um da China, países coincidentes com os das instituições de ensino que mais se destacaram nesse assunto nos últimos seis anos. Há uma pulverização dos artigos relativos aos Estados Unidos, pois nenhum autor destacou-se com mais de 5 artigos. Estes 9, de um total de 327 autores, estão envolvidos com grande quantidade de publicações, e responderam por cerca de 11% do total de artigos.

Os dois autores que mais se destacaram são da Austrália: Lionel Ho que publicou 9 artigos e Gayle Newcombe com 7 publicações ambos representando a empresa SA Water Corporation e a Universidade de Adelaide.

6. RESULTADOS – ANÁLISE DAS TECNOLOGIAS RELACIONADAS À REMOÇÃO DOS COMPOSTOS

Os artigos pertinentes ao tema foram classificados de acordo com sua tecnologia e subtecnologia. Nos casos em que a mesma publicação citava mais de um tipo de tecnologia/subtecnologia, estes também foram contabilizados e classificados. A Figura 9 a seguir apresenta os resultados.

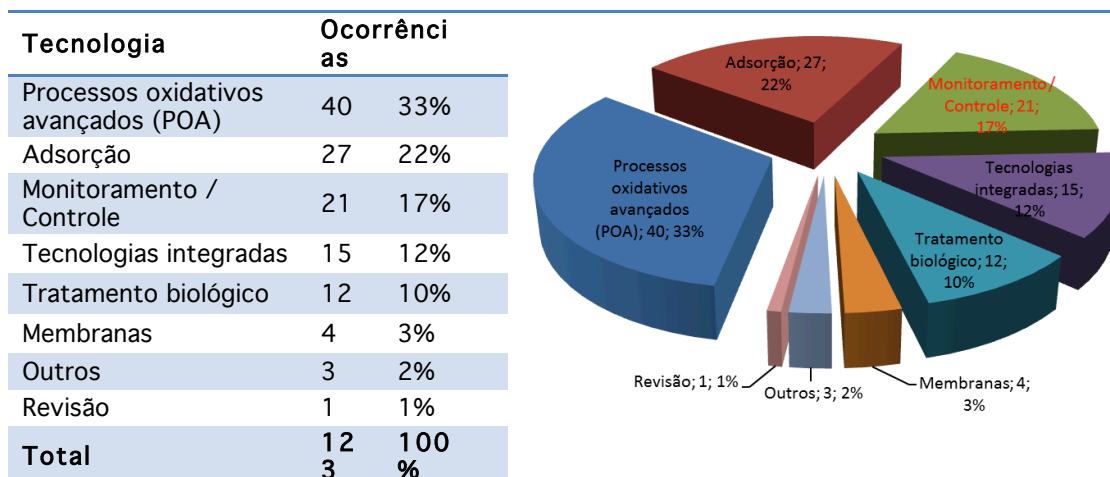


Figura 9 – Número e Porcentagem de tecnologias classificadas dos Artigos Pertinentes

Pelo fato de algumas publicações abordarem mais de uma subtecnologia, a somatória por tipo de tecnologia (123) é superior ao total de artigos pertinentes (98).

A verificação da pertinência dos artigos, incluiu uma categoria denominada “monitoramento/ controle”, isto por entender a importância do conhecimento dos fatores que interferem no aumento das substâncias indesejáveis ou das cianobactérias nos reservatórios e conseqüentemente, para possibilitar melhor definição das ações voltadas à gestão das causas da contaminação das águas, que resultariam em menores dispêndios nos processos de tratamento, e maior proteção da saúde pública. Foram incluídos nessa categoria, artigos relacionados a metodologias que permitem a análise, estimativa ou quantificação destes compostos.

Esta categoria respondeu por 21 ocorrências no período, correspondendo a 17% do total de tecnologias. A Figura 10 a seguir permite a visualização da distribuição das subtecnologias de monitoramento e controle, ao longo dos seis anos.

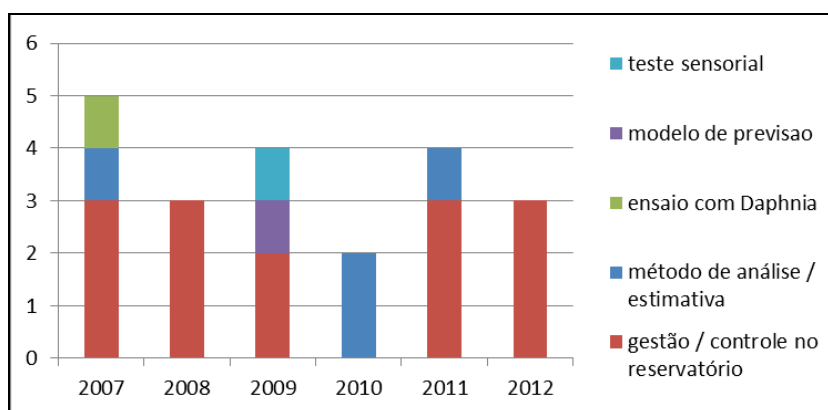


Figura 10 – Distribuição temporal das subtecnologias de Monitoramento e controle

Observa-se no gráfico a significância da categoria “gestão/controle no reservatório” durante praticamente todo o período de estudo, dando sinais da atenção da comunidade científica com relação ao controle dos parâmetros que interferem no aumento dos compostos odoríferos nos reservatórios.

Conforme Figura 9, um dos artigos, publicado em 2011, refere-se a uma revisão crítica das metodologias mais empregadas para tratamento de gosto e odor causados pelo MIB e geosmina: adsorção com emprego de GAC/PAC (carvão ativado granular/carvão ativado em

pó), processos oxidativos avançados, tratamentos biológicos e tecnologias integradas. Este artigo não foi contabilizado na soma de tecnologias para tratamento na Figura 11.

Excetuando-se as publicações do grupo “monitoramento e controle” e o artigo da revisão, é apresentada na Figura 11 a distribuição das publicações que tratam propriamente da remoção de MIB e/ou geosmina.

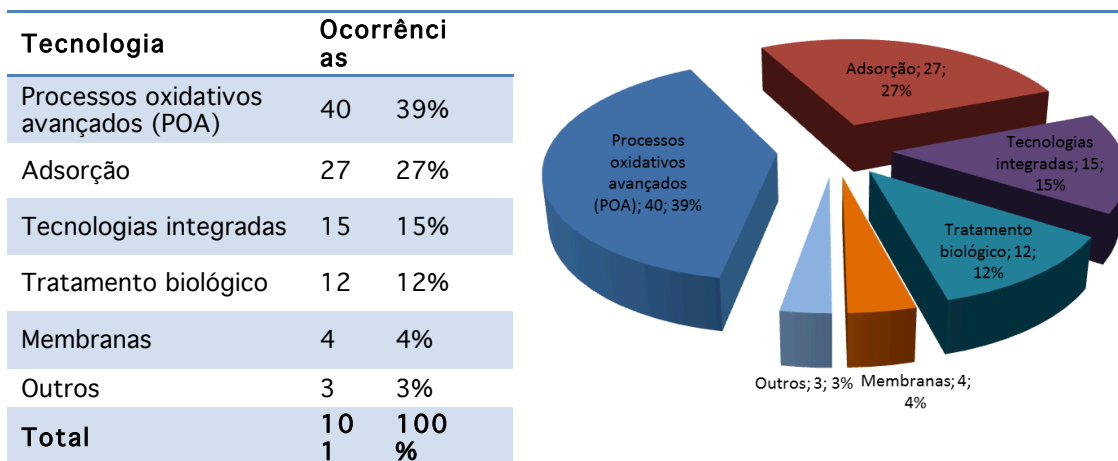


Figura 11 – Número e Porcentagem de tecnologias de tratamento classificadas

Como pode ser visualizado no gráfico, para o período de abrangência da pesquisa de publicações científicas, houve uma clara predominância das subtecnologias relacionadas aos processos oxidativos avançados (POA) com 39% do total, e as que empregam o princípio da adsorção (27%).

Além destes dois grandes grupos de tecnologias, merecem destaque as tecnologias integradas, com 15 subtecnologias estudadas, nas quais foram abordadas diferentes combinações de tecnologias e os tratamentos biológicos com outras 12 subtecnologias.

Com relação aos dois compostos de interesse, MIB e geosmina, os impactos causados são semelhantes, afetando o gosto e o odor das águas. No entanto, durante o levantamento de literatura efetuado notou-se que não há um consenso geral de que os incômodos no gosto e odor que remetem à terra era causado pela Geosmina, e o de mofo/bolor relacionado ao MIB.

Quanto aos 98 artigos pertinentes retornados na busca, do período de 2007 a 2012, nota-se que no geral, o MIB apresenta maior dificuldade de tratamento. Da totalidade dos artigos pertinentes, 52% tratam dos dois compostos, 29% somente a geosmina, e 19% somente o MIB, conforme Figura 12 a seguir. Este fato deve ser observado pois algumas ETAs enfrentam problema com ambos ou com apenas um dos compostos odoríferos, e as eficiências de tratamento são distintas para cada composto alvo.

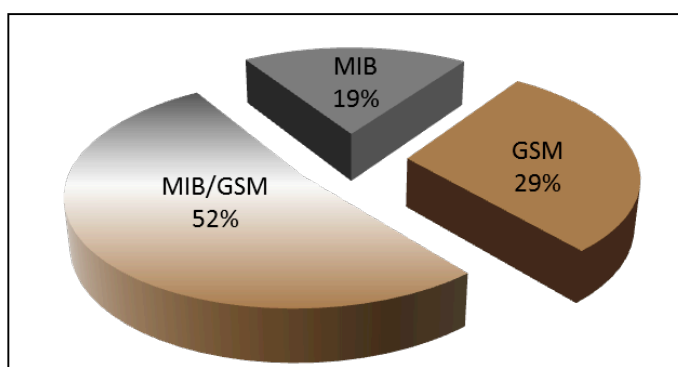


Figura 12 – Distribuição de artigos por composto a ser tratado (2007 a 2012)

a. Tecnologias de Processos Oxidativos Avançados (POA)

POA são processos baseados na geração in situ e uso da capacidade degradativa dos oxidantes químicos fortes, principalmente radicais hidroxila (OH^\cdot) para que haja a degradação do contaminante orgânico alvo através da mineralização. Estes processos podem ser foto ativados ou não.

Exemplos de POA não foto ativados:

- Fenton, que utiliza a combinação de Peróxido de Hidrogênio e íons ferrosos ($\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Fe}^{2+}$),
- Ozonização em meio alcalino (O_3),
- Ozonização com Peróxido de Hidrogênio ($\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}_2$);

Exemplos de POA foto ativados:

- combinação de irradiação ultravioleta com Peróxido de Hidrogênio ($\text{UV} + \text{H}_2\text{O}_2$),
- Foto-Fenton ($\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Fe}^{2+} + \text{UV}$),
- $\text{UV} + \text{O}_3$,
- $\text{UV} + \text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}_2$,
- Fotocatálise.

Os oxidantes fortes são necessários tendo em vista que na maioria das vezes os oxidantes comuns como Cloro, Dióxido de Cloro, Cloramina, Peróxido de Hidrogênio e Permanganato de Potássio isolados não são eficientes para o tratamento do MIB e geosmina. Ambos os compostos possuem estrutura molecular alifática, que caracteriza-se pela dificuldade para serem oxidados.

A Figura 13 ilustra a quantidade e porcentagem de diferentes subtecnologias estudadas nos artigos por categorias de processos oxidativos identificados.

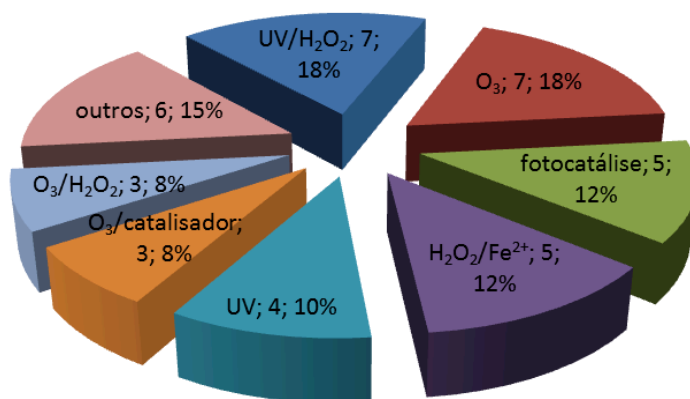


Figura 13 – Número e porcentagem de diferentes subtecnologias de POA estudadas nos artigos

A Figura 14 a seguir permite a visualização da distribuição das publicações com base nas subtecnologias predominantes, sem repetição das subtecnologias da mesma categoria ao longo dos seis anos.

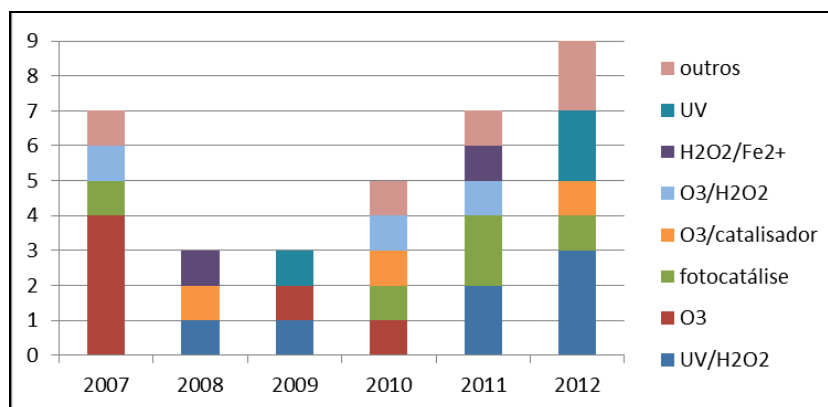


Figura 14 – Distribuição temporal das publicações de POA por subtecnologia predominante

Verifica-se na Figura 14 os diferentes tipos de POA publicadas nos artigos, e que a relevância maior em termos de quantidade, principalmente considerando os últimos anos, ocorreu com a utilização combinada do Peróxido de Hidrogênio com o UV (7 artigos) e a fotocatalise (5 artigos).

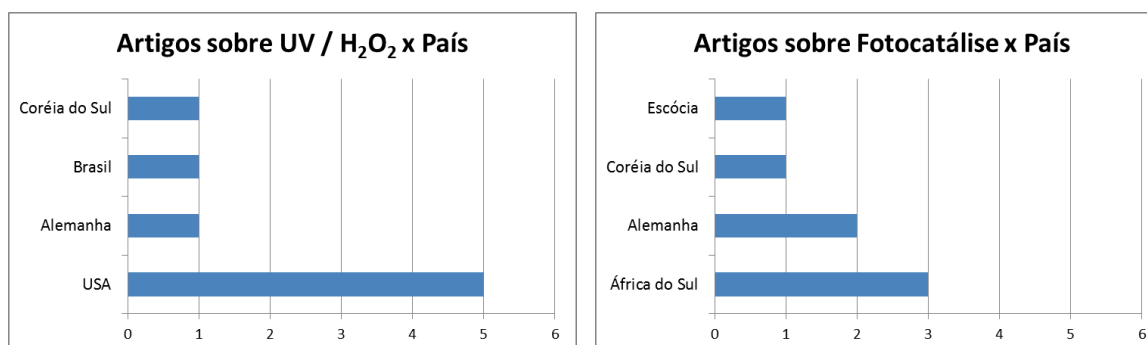


Figura 15 – Número de Artigos sobre UV/H₂O₂ e de Fotocatalise publicados por país (2007 a 2012)

Na Figura 15, observa-se que o país que teve o maior número de publicações sobre a utilização de UV/H₂O₂, foi os Estados Unidos. Das demais publicações, uma delas era brasileira, sendo que neste artigo especificamente foi comparado o uso do UV/H₂O₂ com variações do processo Fenton (H₂O₂ + Fe²⁺). O número de artigos é maior que os do Figura 14 devido à constante participação de mais de uma instituição/país na elaboração dos artigos.

Na subtecnologia baseada no uso de UV/H₂O₂, a fotólise do H₂O₂ pela radiação UV em meio aquoso, propicia a produção dos radicais OH[•]. A degradação dos compostos odoríferos ocorre principalmente pela reação com os radicais hidroxila e parcialmente pela fotólise direta do contaminante pelos raios UV.

Os artigos em geral citam que há maior dificuldade para tratamento do MIB com relação à geosmina, devido principalmente ao fato do MIB reagir mais lentamente com os radicais OH[•].

Algumas das desvantagens citadas para a utilização de UV/H₂O₂ são:

- a eficiência de remoção pode ser comprometida em função da concentração de matéria orgânica natural ou da turbidez da água;
- custos associados à implantação das modificações e dificuldade de adaptação do UV para grandes vazões de tratamento;
- custos associados aos produtos químicos empregados;

- necessidade de determinação da dosagem ideal de H₂O₂, pois estudos indicam que o excesso desse produto pode resultar no consumo dos radicais OH⁻; dificuldade operacional, para dosagem dos produtos químicos de acordo com a severidade do episódio;
- consumo de energia elétrica.

Para os artigos que focaram a fotocatalise, a predominância foi de publicações da África do Sul e da Alemanha (Figura 15).

São métodos que utilizam um catalisador sólido que visam acelerar o processo e há o emprego da luz. Geralmente utiliza-se o dióxido de Titânio (TiO₂) que funciona como um semicondutor que ao ser irradiado, por exemplo por raios UV, acabam por promover a dissociação das moléculas de água, gerando radicais altamente reativos que interagem com os poluentes orgânicos, mineralizando-os.

Bamuza-Pemu e Chirwa (2012) obtiveram eficiência de remoção de geosmina superior a 90% após 60 minutos em um sistema por batelada com concentração inicial de 220 ng/L de geosmina.

Em geral, as desvantagens da fotocatalise são:

- a eficiência de remoção pode ser comprometida em função da concentração de matéria orgânica natural ou da turbidez da água;
- custos associados à implantação das modificações;
- os custos associados aos produtos químicos empregados;
- altas concentrações dos compostos alvo, podem requerer tempos de contato longos em sistemas por bateladas ou estágios adicionais, para os sistemas de fluxo contínuo.
- consumo de energia elétrica.

b. Tecnologias de Adsorção

O segundo grupo de tecnologia mais estudado foi o de adsorção, respondendo por 27% do total de subtecnologias classificadas.

O processo de adsorção consiste basicamente na adesão de moléculas de um fluido (o adsorvido) a uma superfície sólida (o adsorvente).

Os adsorventes geralmente são materiais de alta porosidade e com grande área superficial interna que lhes conferem a propriedade de alta adsorção e são muito usados na purificação, desintoxicação, desodorização, filtração, ou remoção de grande gama de materiais líquidos e gasosos. A eficiência do material adsorvente será dependente do material escolhido como substância com alto teor de carbono, e o método de ativação do carbono. Há também adsorventes cerâmicos e sintéticos.

O carvão ativado vem sendo largamente utilizado, seja na forma em pó (PAC – carvão ativado em pó), seja na forma granular (GAC – carvão ativado granular).

O S-PAC (carvão ativado em pó superfino) tem como característica sua grande área de contato, permitindo uma redução de sua dosagem a cerca de um décimo com relação ao PAC.

O GAC tem eficácia semelhante ao do PAC, porém geralmente requer uma unidade adicional no sistema, na forma de leito filtrante, por exemplo. Apresenta a grande vantagem da possibilidade de regeneração.

As tecnologias de utilização do carvão ativado são eficientes, no entanto, essa eficácia depende da concentração de matéria orgânica natural na água. Nas águas naturais, os tamanhos das partículas e da concentração de matéria orgânica natural são muitas vezes maiores que os do MIB e da geosmina, e por consequência, a capacidade de adsorção dos mesmos pelo carvão ativado é prejudicada.

PAC; S-PAC
10; 3;
36%; 10%

Os polímeros de ciclodextrina são polímeros (de glicose) que apresentam forma toroidal de cone truncado, com uma cavidade hidrofóbica e superfície hidrofílica e é largamente utilizado na indústria farmacêutica. A adsorção ocorre pelo “encapsulamento” dos compostos (processo químico).

Segundo os artigos verificados, os polímeros de ciclodextrina usualmente apresentam eficiência maior que o GAC, principalmente para o MIB, que geralmente mostra maior dificuldade de tratamento. Sofre menor interferência pelo teor de matéria orgânica natural, também apresentando possibilidade de regeneração. Há artigos que indicam eficiência em torno de 75% para os dois compostos, outros, indicam 90% de remoção.

A distribuição de subtecnologias deste grupo de tecnologia é apresentada na Figura 16. As subtecnologias PAC e S-PAC (carvão ativado em pó superfino) foram reunidas numa mesma categoria, pelo fato desta segunda ser uma variação da primeira.

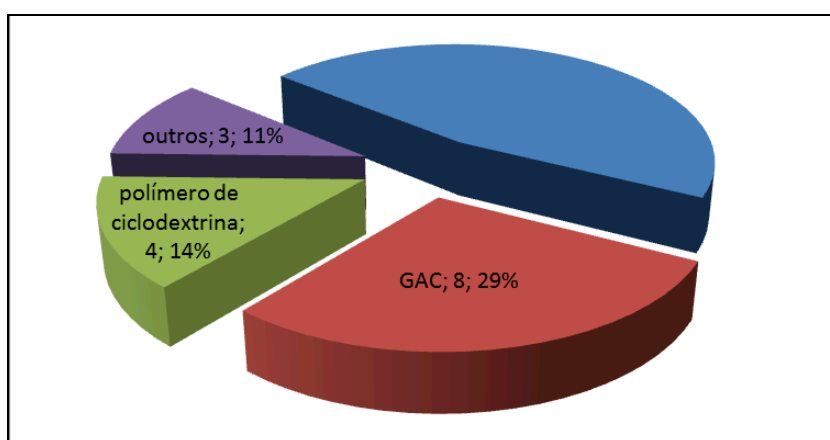


Figura 16 – Classificação das subtecnologias de Adsorção

A Figura 17 a seguir permite a visualização da distribuição das publicações em adsorção, ao longo dos seis anos.

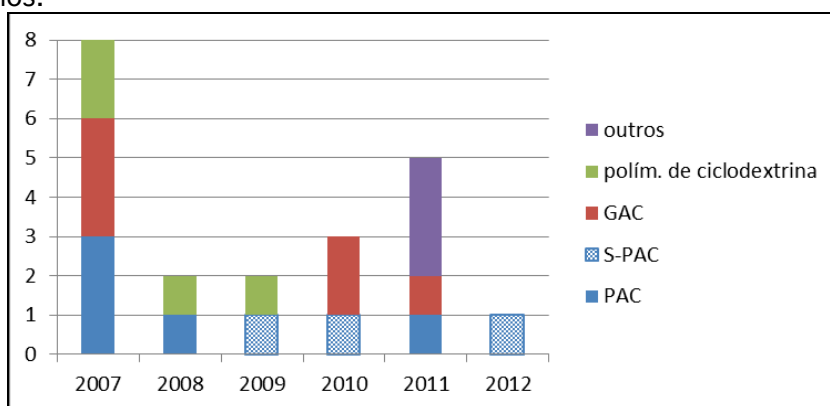


Figura 17 – Distribuição temporal da publicação dos artigos de Adsorção

Da análise do gráfico observa-se que as subtecnologias mais citadas foram o carvão ativado em pó (PAC) e carvão ativado em pó superfino (S-PAC). O GAC (carvão ativado granular) também teve um número significativo de artigos, no entanto a produção vem decrescendo ao longo dos anos.

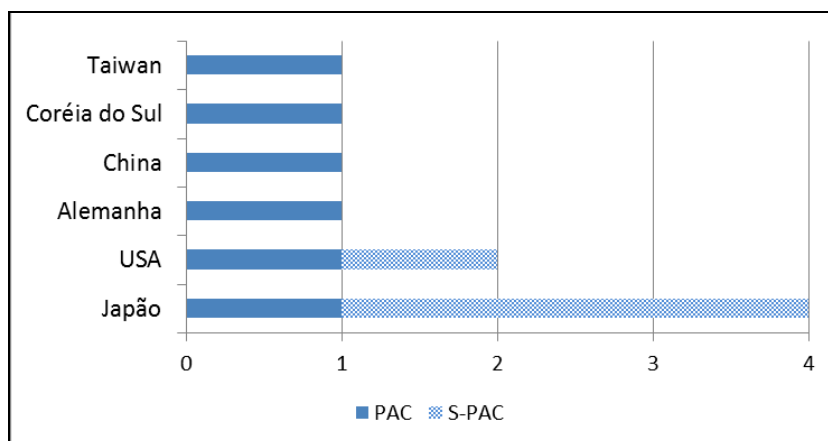


Figura 18 – Número de Artigos sobre PAC e de S-PAC publicados por país (2007 a 2012)

Pela análise da Figura 18, observa-se a predominância de artigos publicados pelo Japão, seguido dos Estados Unidos, para as subtecnologias envolvendo PAC e S-PAC.

O uso do PAC é uma das subtecnologias mais empregadas atualmente, tendo em vista sua relativa eficácia e flexibilidade.

Em linhas gerais, as vantagens dessa técnica são:

- flexibilidade devido à fácil aplicação; dosagem de acordo com a severidade do episódio; possibilidade de estudar o melhor ponto de aplicação no sistema de tratamento considerando a mistura, o tempo de contato, competitividade com matéria orgânica;
- não demanda grandes modificações no sistema existente;
- o S-PAC pela sua grande área de contato em relação ao PAC pode permitir ainda uma redução de sua dosagem a cerca de um décimo;
- a utilização de carvão ativado durante florações de cianobactérias é vantajosa com relação à pré-cloração, tendo em vista que esta última aplicada à água bruta, aliada a grande quantidade de matéria orgânica, aumenta a probabilidade de formação de compostos trihalometanos, com potencial cancerígeno, além de favorecer o rompimento das células que podem liberar toxinas.

As desvantagens para estas subtecnologias são principalmente:

- eficiência de remoção comprometida para concentrações de matéria orgânica natural da ordem de 3 a 10 mg/l, essa desvantagem também é notada para o uso do GAC;
- impossibilidade de regeneração do material adsorvente;
- problemas logísticos para ETAs de grande porte, fato que pode ser diminuído com a utilização do S-PAC.
- custos associados, principalmente para o caso do S-PAC;
- aumento na geração de lodo, este problema pode ser diminuído caso se opte pela utilização do S-PAC.

c. Artigos mais citados

Merece destaque, a análise dos artigos mais citados, no universo de publicações estudadas. A seguir, são apresentados na tabela os artigos relacionados às tecnologias de tratamento que tiveram o maior número de citações no período de 2007 a 2013, que pode apontar quais tecnologias estão recebendo maior atenção por parte da comunidade científica em geral e, portanto, podem em alguns casos, ter importância mais significativa do que da análise das tecnologias mais predominantes no período estudado.

Tabela 3: Artigos com maior número de citações no período de 2007 a 2013.

Título	Tecnologia	Subtecnologia	Autores	País	Periódico	Ano	Citações
Biodegradation rates of 2-methylisoborneol (MIB) and geosmin through sand filters and in bioreactors	Tratamento biológico	biofiltração	Ho, Lionel; Hoefel, Daniel; Bock, Franziska; Saint, Christopher P.; Newcombe, Gayle	Austrália, Alemanha	Chemosphere	2007	35
Oxidation kinetics of selected taste and odor compounds during ozonation of drinking water	Processos oxidativos avançados	ozonização	Peter, Andreas; Von Gunten, Urs	Suíça	Environmental Science & Technology	2007	31
Removal of organic contaminants from water using nanosponge cyclodextrin polyurethanes	Adsorção	polímeros de ciclodextrina	Mhlanga, Sabelo D.; Marnba, Bhekhe B.; Krause, Rui In; Malefetse, Tshepo J.	África do Sul	Journal of Chemical Technology and Biotechnology	2007	24
Photoinitiated oxidation of geosmin and 2-methylisoborneol by irradiation with 254 nm and 185 nm UV light	Processos oxidativos avançados	UV; UV/VUV	Kutschera, Kristin; Boernick, Hilmar; Worch, Eckhard	Alemanha	Water Research	2009	17
Enhancing the biofiltration of geosmin by seeding sand filter columns with a consortium of geosmin-degrading bacteria	Tratamento biológico	biofiltração	McDowall, Bridget; Hoefel, Daniel; Newcombe, Gayle; Saint, Christopher P.; Ho, Lionel	Austrália	Water Research	2009	15

Excetuando-se o fato de que artigos com mais tempo decorrido da publicação, terão claramente mais chance de terem sido citados, merecem destaque dentre os artigos do quadro, o primeiro e último artigos, que destacam tratamentos biológicos, com utilização de filtros de areia, e a terceira publicação, que trata da adsorção utilizando polímeros de ciclodextrina.

O tratamento biológico pode ter como grande vantagem o custo associado e a facilidade de manutenção com relação aos processos dependentes de produtos químicos, ou que demandam adequações constantes de dosagem.

O polímero de ciclodextrina, apresentou em alguns estudos eficiência maior que o PAC, principalmente para o MIB, que geralmente mostra maior dificuldade no tratamento, e tem como grande vantagem a possibilidade de regeneração e reutilização, evitando-se assim o aumento da geração de lodo, que é o grande inconveniente da utilização do PAC.

7. CONCLUSÃO

As tecnologias recuperadas apresentam eficiência distinta para cada um dos compostos estudados, sendo que o MIB geralmente apresenta maior dificuldade de tratamento. Os levantamentos efetuados indicam como tecnologias mais estudadas para remoção dos compostos odoríferos no período analisado, os processos oxidativos avançados e a adsorção.

Dentre as subtecnologias de POA, os mais estudados foram o UV/H₂O₂ e a fotocatalise. Para a tecnologia envolvendo a adsorção, os mais estudados foram o PAC e S-PAC.

Levando-se em consideração os artigos com maior número de citações, as tecnologias em destaque são outras: biofiltração e adsorção com polímero de ciclodextrina que merecem um aprofundamento no tema.

A escolha da tecnologia deve considerar principalmente o composto a ser tratado, o teor de matéria orgânica na água, a forma operacional e porte da ETA, adequações necessárias, custos e logística envolvida e a frequência de ocorrência dos eventos críticos.

Sobretudo, por se tratar de um problema ocasional (sazonal), a solução deve ser flexível, de resposta rápida e que não demande grandes modificações na ETA.

8. RECOMENDAÇÕES

Devem ser avaliadas as medidas de controle que visem evitar o surgimento das causas do aparecimento dos compostos odoríferos nos reservatórios de abastecimento, como: Controle da ocupação do entorno; uso racional dos mananciais; Controle dos lançamentos de cargas poluentes, principalmente os esgotos domésticos que são as grandes fontes de nutrientes para ocorrência de florações de cianobactérias; e reflorestamento de matas ciliares. As florações de cianobactérias merecem uma atenção especial, tendo em vista a possibilidade das cianobactérias produzirem além dos compostos odoríferos, as cianotoxinas.

9. REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA

1. BAMUZA-PEMU E. E., CHIRWA E. M. N. **Photocatalytic degradation of geosmin: Reaction pathway analysis**. Water SA, Vol. 38, No. 5, October 2012, p. 689 – 696.
2. BRASIL. Ministério da Saúde. **Portaria nº 2914, de 12 de dezembro de 2011**. Dispõe sobre os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade, e dá outras providências. Diário Oficial da União: República Federativa do Brasil, Poder Executivo, Brasília, DF, 12 dez. 2011. Seção 1, p. 39-46.
3. FREITAS A. M., SIRTORI C., PERALTA-ZAMORA P. G. **Avaliação do potencial de processos oxidativos avançados para remediação de águas contaminadas com geosmina e 2-MIB**. Química Nova, Vol. 31, 2008, p. 75-78.
4. SMITH J. L., BOYER G. L., ZIMBA P. V., **A review of cyanobacterial odorous and bioactive metabolites: Impacts and management alternatives in aquaculture**, Aquaculture, Volume 280, Issues 1–4, 1 August 2008, p. 5-20.
5. XUE Q., LI M., SHIMIZU K., UTSUMI M., ZHANG Z., FENG C., GAO Y., SUGIURA N., **Electrochemical degradation of geosmin using electrode of Ti/IrO₂-Pt**, Desalination, 265, 2011, p. 135–139.