



IMPORTÂNCIA DO ESTUDO DE DECAIMENTO DE MIB/GEO AO LONGO DO TEMPO EM AMOSTRAS DE ÁGUA SUPERFICIAL PARA A GESTÃO ADEQUADA NOS PROBLEMAS DE GOSTO E ODOR

Rosemeire Alves Laganaro

Química, Supervisora do Departamento de Recursos Hídricos Metropolitanos da SABESP - Companhia de Saneamento Básico do Estado de São Paulo.

Allan Saddi Arnesen

Engenheiro Sanitarista, Gerente do Departamento Acervo e Normalização Técnica da SABESP - Companhia de Saneamento Básico do Estado de São Paulo.

Patrícia Soares Silva

Química da Divisão de Tratamento de Água da ETA ABV da SABESP - Companhia de Saneamento Básico do Estado de São Paulo.

Mariza Fernanda da Silva

Técnica em Sistemas de Saneamento do Departamento de Recursos Hídricos Metropolitanos da SABESP - Companhia de Saneamento Básico do Estado de São Paulo.

Endereço⁽¹⁾: Estrada Santa Inês, Km 2 – Mandaqui – São Paulo – SP - CEP: 02639-000 - Brasil - Tel: +55 (11) 2208-0620 - e-mail: ralves2@sabesp.com.br

RESUMO

O propósito deste trabalho é apresentar resultados práticos obtidos nos ensaios de MIB (metilisoborneol) e GEO (geosmina), em diferentes variações de tempo, após a coleta das amostras, validando o prazo máximo para este ensaio, tanto com, quanto sem preservante, dando suporte aos técnicos e gestores responsáveis por sistemas para abastecimento público, em suas tomadas de decisões, tanto para otimização da rotina em seus laboratórios, quanto para mitigação de problemas com gosto e odor, permitindo maior eficácia nos resultados finais. Outro propósito é destinado a pesquisadores interessados em desenvolvimento de novas ferramentas para controle de problemas com gosto e odor, uma vez que estes utilizam os resultados obtidos no método analítico convencional para aprimoramento e calibração de seus novos equipamentos, como por exemplo, a língua eletrônica, garantindo resultados com maior exatidão para este comparativo. Houve variação significativa ao longo tempo, apenas, para o composto GEO (geosmina), a partir do 5º dia, onde observou-se tendência de decaimento do valor. Uma vez que GEO (geosmina) é mais percebido do que MIB (metilisoborneol), pelos consumidores, provocando sensação bastante desagradável ao paladar, esta informação é muito relevante para busca da solução do problema, principalmente na avaliação dos resultados após aplicação de algicidas, por exemplo, evitando que “falsos” resultados baixos sejam reportados, sugerindo melhora não existente do sistema de abastecimento.

PALAVRAS-CHAVE: MIB, GEO, Metilisoborneol, Geosmina, Gosto e Odor.

INTRODUÇÃO

Como problemas com gosto e odor são de natureza estética, e não tipicamente de saúde pública ou regulatória, a motivação para resolvê-los costuma ser lenta e insuficiente (BOOTH et al, 2011), porém características organolépticas possuem grande importância para avaliação da qualidade da água, pois os consumidores podem não conhecer o que seja pH, alcalinidade ou sólidos totais dissolvidos, mas sabem muito bem quando uma água está com gosto e/ou odor desagradáveis ou diferentes dos conhecidos habitualmente (NGUYEN et al, 1999).

A remoção de gosto e odor das águas para abastecimento público é de grande importância, pois sua presença pode fazer com que o consumidor questione sua adequação para consumo, embora não possa ser diretamente relacionado com a segurança da água.

Assim que um problema de gosto e odor aparece, dados devem ser coletados rapidamente para determinar se o problema está melhorando ou piorando, e se algum manejo, seja no reservatório ou no tratamento, precisará ser alterado. Cautela e experiência são requeridas para montar e analisar todas as informações, a fim de tomar decisões assertivas e evitar associações erradas ou ainda, seguir velhos passos ineficientes.

Os odores mais comuns encontrados em águas superficiais são terra e mofo, associados com os compostos geosmina (GEO) e 2-metilisborneol (MIB), respectivamente. Geosmina e MIB são muito similares e encontrados no mundo todo. Geosmina tem um odor terroso, de pó, palha, beterraba, e costumam ocorrer em níveis de 2 a 200 ng/L. Metilisborneol tem um odor terroso, de mato molhado, pantanoso, e costumam ocorrer em níveis de 2 a 100 ng/L. Algumas vezes, eles ocorrem juntos. Ambos são produzidos por *cianobactérias*. Os métodos analíticos têm sensibilidade em torno de 5 ng/L. Seus odores podem ser percebidos no limiar de 5-10 ng/L, para profissionais sensíveis e bem treinados (BOOTH et al, 2011).

A Companhia de Saneamento Básico do Estado de São Paulo – SABESP vem trabalhando no controle de problemas com gosto e odor, nos últimos treze anos, sendo pioneira no desenvolvimento do método analítico para o ensaio de MIB (metilisborneol) e GEO (geosmina), no Brasil. Vários avanços na metodologia analítica e no controle dos problemas causados por estes compostos foram realizados, desde então, fazendo com que a empresa tenha conseguido mitigar, consideravelmente, seus problemas com gosto e odor em seus principais sistemas para abastecimento público na Região Metropolitana de São Paulo – RMSP.

Este *expertise* em gosto e odor, mais especificamente, na metodologia analítica par MIB (metilisborneol) e GEO (geosmina), fez com que a empresa atraísse diversos profissionais e pesquisadores interessados em desenvolver novas ferramentas, mais rápidas e menos onerosas, preferencialmente, para este fim. Desta forma, os resultados dos parâmetros MIB (metilisborneol) e GEO (geosmina) encontrados na metodologia convencional, podem servir de base para comparativos de resultados obtidos de outras origens, e /ou para calibração destes novos equipamentos.

Esta parceria empresa/universidade permitiu novos estudos focados nestes parâmetros, fazendo com que os técnicos da SABESP percebessem pequenas variações de degradação em um dos compostos estudados, ao longo do tempo após a coleta das amostras utilizadas como comparativas para o trabalho. Assim, foi desenvolvido um estudo de caso, onde os resultados são apresentados a seguir.

OBJETIVO

Validar o prazo máximo para o ensaio dos compostos Metilisborneol e Geosmina, após a coleta das amostras, observando se existem reduções significativas nos residuais, que possam influenciar na tomada de decisões de remoção destes compostos, bem como utilizar seus resultados como comparativos para desenvolvimento de novas ferramentas para a gestão de problemas com gosto e odor.

MATERIAIS E MÉTODOS

A SABESP é uma das maiores empresas de saneamento do mundo, tendo sido constituída em 1973, é uma empresa de economia mista (formada por recursos financeiros público e privado). O governo do Estado de São Paulo é seu maior acionista e é quem define a política da empresa com respeito ao saneamento e aproveitamento dos recursos hídricos. Segundo essa política, a SABESP executa serviços e dá assistência técnica aos municípios.

A escolha do Sistema Produtor de Água para análise neste trabalho foi baseada em seu histórico de problemas de gosto e odor ao longo dos últimos anos, porém devido à ausência dos compostos MIB (metilisborneol) e GEO (geosmina) durante o período de estudo, foi necessária a adição de padrões de tais compostos, nas amostras de água bruta. Esta prática é necessária para que o efeito matriz seja contemplado no estudo. O Sistema Guarapiranga produz 16 m³/s e abastece 5,6 milhões de pessoas nas regiões Sul e Sudoeste da capital.

A preparação da amostra foi realizada na Estação de Tratamento de Água Rodolfo José Costa e Silva (ETA RJCS).

No Laboratório de Operação da ETA na data de 15/12/2017, foi preparada uma amostra com água bruta do Sistema Guarapiranga, antes da aplicação de qualquer produto químico (Ponto de Coleta GU001).

Preparou-se uma solução única com padrões de MIB (metilisborneol) e GEO (geosmina), focando numa concentração final de 100 ng/L de cada composto. Na prática, como demonstram os resultados a seguir, os teores foram ligeiramente maiores. O controle de qualidade para compostos expressos em nanogramas por litro (ng/L) permite uma recuperação de 30% para mais ou para menos, por serem de concentrações muito baixas.



Coletaram-se 14 amostras (em duplicata) desta solução em frascos de 40 mL, sem *headspace*, e os mesmos foram enviados no mesmo dia da coleta ao Laboratório de Análises Especiais do Departamento de Recursos Hídricos da SABESP. Neste mesmo dia foram iniciados os ensaios, os quais tiveram frequência diária, num período de 14 dias.

O método de ensaio utilizado foi o de cromatografia gasosa, acoplada ao espectrômetro de massa (CG/MS), por microextração em fase sólida (SPME), em que os componentes são retidos numa fibra polimérica, dessorvidos no injetor do cromatógrafo gasoso, introduzidos em uma coluna capilar específica (CG), e transferidos e analisados por um espectrômetro de massas. Os componentes que eluem da coluna capilar são identificados pela comparação de seus espectros com a biblioteca do equipamento, e com os tempos de retenção de seus picos em relação aos picos dos padrões injetados sob as mesmas condições da amostra.

A concentração de cada componente é medida pela relação entre sua área e a área do padrão interno, o qual tem sua concentração previamente definida. O método de referência utilizado, na época do estudo, foi o do *Standard Methods for Examination of Water and Wastewater (SMEWW) - 22th Edition 2012 - 6040D (APHA, 2012)*.

RESULTADOS

A tabela 1 e a Figura 1 apresentam os resultados do teste de variação de MIB (metilisborneol) e GEO (geosmina) ao longo do tempo decorrido entre a coleta e o ensaio. A Tabela 2 apresenta as estatísticas básicas destes resultados. Lembrando que este ensaio foi realizado com base no método de referência utilizado, na época do estudo, ou seja, no *Standard Methods for Examination of Water and Wastewater (SMEWW) - 22th Edition 2012 - 6040D (APHA, 2012)*, conforme descrito em Materiais e Métodos deste artigo, onde recomenda-se a realização do ensaio, após 14 dias da coleta, sem preservante.

Resultados				
Data da Coleta	Data da Análise	Amostra	GEO ng/L	MIB ng/L
15/12/17	15/12/17	272535/17	147,00	141,00
15/12/17	16/12/17	272536/17	141,00	137,00
15/12/17	17/12/17	272537/17	145,00	141,00
15/12/17	18/12/17	272538/17	144,00	135,00
15/12/17	19/12/17	272539/17	135,00	141,00
15/12/17	20/12/17	272540/17	127,00	133,00
15/12/17	21/12/17	272541/17	123,00	134,00
15/12/17	22/12/17	272542/17	127,00	135,00
15/12/17	23/12/17	272543/17	123,00	146,00
15/12/17	24/12/17	272544/17	118,00	138,00
15/12/17	25/12/17	272545/17	112,00	139,00
15/12/17	26/12/17	272546/17	98,00	142,00
15/12/17	27/12/17	272547/17	87,00	141,00
15/12/17	28/12/17	273382/17	76,00	134,00

Tabela 1. Resultados dos ensaios de MIB e GEO realizados entre os dias 15 e 28/12/17 para as amostras de água coletadas da solução de água bruta do Sistema Guarapiranga inoculada com estes compostos orgânicos.

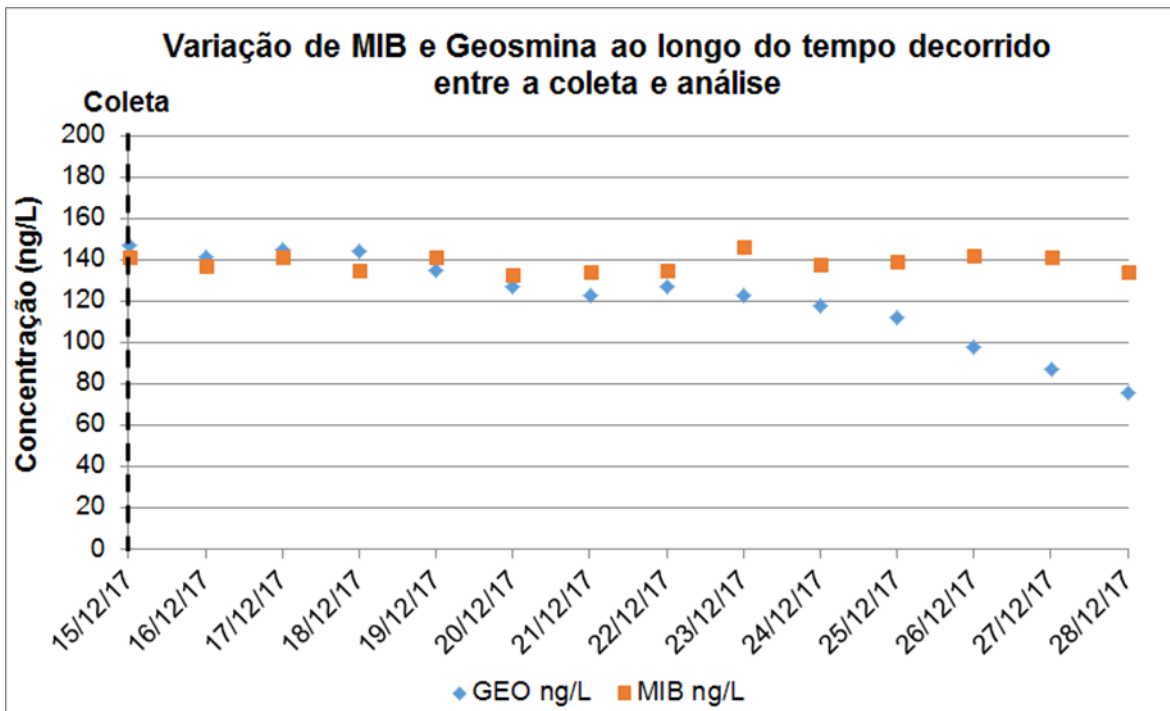


Figura 1. Resultados dos ensaios de MIB e Geosmina realizadas entre os dias 15 e 28/12/17 para as amostras de água coletadas da solução de água bruta do Sistema Guarapiranga inoculada com estes compostos orgânicos.

Variável	Média	Desv. Pad.	Variância	Coef. Var.	Mínimo	Máximo
GEO ng/L	121,64	21,93	480,86	18,03	76,00	147,00
MIB ng/L	138,36	3,84	14,71	2,77	133,00	146,00

Tabela 2. Estatísticas básicas dos resultados dos ensaios de MIB e Geosmina realizadas entre os dias 15 e 28/12/17 para as amostras de água coletadas da solução de água bruta do Sistema Guarapiranga inoculada com estes compostos orgânicos.

A análise dos resultados possibilita algumas considerações:

- A média dos valores de Metilisoborneol (138 ng/L) é muito próxima ao valor da amostra do primeiro dia de análise (141 ng/L), enquanto que a média de Geosmina (121 ng/L) é consideravelmente inferior ao valor do primeiro dia (147 ng/L);
- Com base na dispersão dos valores (Figura 1), observou-se que há um decaimento da geosmina a partir do 5º dia de análise. Para confirmar estatisticamente se a partir dos dados coletados pode-se afirmar que há um decaimento da concentração dos dois compostos (Metilisoborneol e Geosmina), foram realizados testes de hipótese *t-student* para avaliar se a $Média_{demais\ dias} < Média_{5\ primeiros\ dias}$:
 - Média dos 5 primeiros dias:
 - Metilisoborneol: 139,0 ng/L
 - Geosmina: 142,4 ng/L



- Os resultados estão apresentados a seguir:

Teste de Hipóteses - Metilisoborneol

Hipótese nula $H_0: \mu = 139,0$

Hipótese alternativa $H_1: \mu < 139,0$

Valor-T	Valor-p
-0,68	0,258

- Hipótese nula é aceita, ou seja, pode-se afirmar que, com 95% de nível de confiança, não há indícios de que a média dos demais dias (6 ao 14) seja inferior à média dos 5 primeiros dias.

Teste de Hipóteses - Geosmina

Hipótese nula $H_0: \mu = 142,4$

Hipótese alternativa $H_1: \mu < 142,4$

Valor-T	Valor-p
-5,17	0,000

- Hipótese nula é rejeitada, ou seja, pode-se afirmar que, com 95% de nível de confiança, há indícios de que a média dos demais dias (6 ao 14) seja inferior à média dos 5 primeiros dias

CONCLUSÕES

A partir dos resultados deste estudo, pode-se concluir que:

- Não se observou variação significativa para o Metilisoborneol ao longo do tempo (Coeficiente de Variação de aprox. 3%), considerando a reprodutibilidade do método de 30% para a unidade ng/L, sem tendência de decaimento ou aumento;
- Verificou-se variação significativa de Geosmina ao longo do tempo (Coeficiente de Variação de aprox. 18%), especialmente a partir do 5º dia, a partir do qual se observou tendência de decaimento;
- Para efeito de gosto e odor, é muito importante salientar que estas variações observadas nos dados de geosmina, a partir do 5º dia, já influenciam na percepção dos consumidores, pois Geosmina é mais percebido do que Metilisoborneol, o qual é considerado mais agradável ao olfato. Daí a importância de considerar este decaimento na rotina laboratorial, para que não sejam reportados “falsos” resultados para a Gestão de Recursos Hídricos, o qual pode deixar de realizar manejo no manancial, acreditando que o episódio de gosto e odor esteja cessando, por diminuição nos valores deste composto, ou considerar uma maior eficácia do algicida em uma aplicação;
- A nova versão do *Standard Methods* (23ª Ed., 2017) trouxe para o método oficial, 6040 D, uma novidade que veio de encontro aos resultados deste estudo. No item 4.a, Amostragem e Armazenamento, traz que as amostras para Metilisoborneol e Geosmina devem ser ensaiadas em até 3 dias, caso contrário, devem ser preservadas com 80 µL de uma solução de omadina de sódio 3,2 % e ensaiadas em até 7 dias, somente. Isso para inibir a atividade biológica. A Tabela 3 mostra o resultado de estudo realizado pelo APHA (2017) para verificar esta questão para Metilisoborneol e Geosmina. Porém no estudo apresentado, em água bruta, é comprovado que o laboratório pode

analisar suas amostras para Metilisoborneol e Geosmina em até 5 dias, sem preservante, ao passo que no SMEWW, 23ª Edição, somente em até 3 dias. Esta diferença de 2 dias, pode parecer pequena, a princípio, porém considerando a extensão geográfica da RMSPP, onde a distância entre os pontos de coleta e o Laboratório pode chegar até 35 Km ou mais, desconsiderando ainda, o trânsito local, esta diferença pode vir a agregar muito a otimização no laboratório, considerando o momento de recebimento da amostra até a saída de seu resultado;

- E por fim, considerar estas diferenças de resultados no tempo de realização do ensaio das amostras, permite aos pesquisadores parceiros, otimizar seus estudos no desenvolvimento de novas ferramentas para quali e quantificação de seus instrumentos, uma vez que permite maior exatidão na calibração de seus sensores para estes compostos.

TABLE 6040:III. 7-DAY HOLDING TIME STUDY FOR MIB AND GEOSMIN

Days	Deionized Water				Days	Raw Water Source			
	MIB (N = 3)		Geosmin (N = 3)			MIB (N = 3)		Geosmin (N = 3)	
	Without preservation	With omadine	Without preservation	With omadine		Without preservation	With omadine	Without preservation	With omadine
0	41	40	32	32	0	38	41	32	32
1	39	40	32	33	1	39	40	32	33
3	42	39	34	34	3	38	37	29	30
7	37	36	29	32	7	32	37	18	33

Tabela 3. Degradação de MIB e Geosmina para um estudo de 7 dias com águas deionizada e bruta.

FONTE: APHA (2017).

AGRADECIMENTOS

Os autores deste trabalho agradecem ao professor da USP, Fernando Fonseca, e ao pesquisador Guilherme Braga, pela parceria neste e em outros estudos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. NGUYEN, D., SUHADY, L., EATON, A. Faster, better, cheaper – the use of solid phase micro-extraction (SPME) for taste and odor analysis. American Water Works Association, 1999.
2. AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 22rd ed. Washington, 2012.
3. AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 23rd ed. Washington, 2017.
4. BOOTH, S.D.J. BOOTH, et al. Diagnosing taste and odor problems: source water and treatment field guide/edited by Gary A. Burlingame. American Water Works Association, 2011.