



MONITORAMENTO DE COMPOSTOS ORGÂNICOS CAUSADORES DE GOSTO E ODOR - ATUAÇÃO PIONEIRA DA SABESP NA REGIÃO METROPOLITANA DE SÃO PAULO

Fabiana M. V. Roma¹; Ellen C. Perrucci²

¹ Companhia de Saneamento Básico do Estado de São Paulo (SABESP)-Centro de Controle dos Mananciais e Barragens-Estrada Santa Inês, Km 2 – Mandaqui – São Paulo – SP - CEP: 02639-000 – Brasil.

² Companhia de Saneamento Básico do Estado de São Paulo (SABESP)-Centro de Controle dos Mananciais e Barragens-Estrada Santa Inês, Km 2 – Mandaqui – São Paulo – SP - CEP: 02639-000 – Brasil.

Palavras-Chave: Mib-Geo, SPME, Cromatografia.

Introdução

Até o início do Século XX o tratamento de água era realizado apenas por filtração o qual removiam as partículas coloidais, quais eram perceptíveis e que também poderiam trazer falta de aceitabilidade pela população. Após a Revolução Industrial, a população foi aumentando e com o início da Primeira Guerra Mundial, aumentaram-se também os padrões de aceitabilidade da água pela população, pois houve o desenvolvimento da indústria química mundial, novos quesitos de qualidade passaram a ser impostos para águas de abastecimento, principalmente no controle das concentrações de compostos químicos orgânicos e inorgânicos que pudessem prejudicar à saúde humana. Essas mudanças no tratamento fizeram com que padrões estéticos mínimos como a ausência de gosto e odor fossem requisitados pelos consumidores, embora a água sendo potável de acordo com os padrões microbiológicos, ou isenta de cor verdadeira, turbidez, de compostos orgânicos e inorgânicos, ainda assim caso seja percebido gosto e odor nela faz com que os consumidores coloquem em dúvida a credibilidade e confiabilidade da Empresa responsável pelo tratamento dessa água (FILHO, 2006).

Existem alguns fatores que ocasionam a presença de gosto e odor em águas de abastecimento, conforme (AWWA, 1987 *apud* Filho, 2006) como a presença de inorgânicos em altas concentrações como o ferro, cloreto, sulfato, gás sulfídrico; de compostos orgânicos como fenóis, nitrofenóis e demais compostos aromáticos como tetracloreto de carbono, tetracloroetileno, das características da água bruta e tratada, onde a água final com teores altos de ferro e manganês costuma causar gosto metálico na mesma; o crescimento de microrganismos nas redes de distribuição, altas concentrações de cloro utilizado como agente desinfetante, presença de compostos orgânicos de fontes biogênicas, alguns microrganismos, em especial determinadas algas como as cianofíceas (algas azuis), os actinomicetos são responsáveis pela formação de determinados compostos orgânicos que surgem pelo metabolismo dos mesmo e são liberados para o meio, sob determinadas condições que ainda não são totalmente conhecidas. Estes compostos orgânicos são responsáveis por grande parte dos casos de gosto e odor em águas de abastecimento e são os mais difíceis de serem removidos durante o processo de tratamento.

A resolução de problemas é lenta devido à falta de treinamento técnico e dificuldades na descrição das características dos consumidores. Coleta de dados inadequada e amostras não representativas prejudicam a identificação das causas (BOOTH et al., 2011).

Nas últimas duas décadas, a SABESP fez avanços significativos na detecção e controle de compostos causadores de gosto e odor, como geosmina e MIB, que são produzidos por cianobactérias e outros microrganismos presentes em mananciais. Com base na implementação de técnicas analíticas mais sensíveis e no uso de painéis sensoriais, a empresa conseguiu quantificar esses compostos em níveis muito baixos e adotar medidas preventivas. O aprimoramento dos métodos permitiu intervenções eficazes nos mananciais afetados por esses

problemas, utilizando produtos algicidas regulamentados, conforme as resoluções ambientais e monitorados por órgãos como a CETESB (ALVES, 2005).

Essas medidas, aliadas à legislação atual, como a Portaria de Consolidação nº 5, de 28 de setembro de 2017, que estabelece padrões organolépticos de potabilidade, permitiram à SABESP reduzir significativamente os episódios de gosto e odor nas águas fornecidas, promovendo maior segurança e confiança em seus mananciais de abastecimentos.

Essa expertise em gosto e odor, especialmente na metodologia analítica para MIB e GEO, atrai o interesse de profissionais e pesquisadores que buscam desenvolver ferramentas mais rápidas e de menor custo para essa finalidade. Assim, os resultados obtidos com a metodologia convencional para MIB e GEO podem ser utilizados como referência para comparação com resultados de novas tecnologias, bem como para a calibração de novos equipamentos.

Os compostos orgânicos 2-metilisoborneol (MIB) e geosmina (GEO) são os principais responsáveis pelos casos de gosto e odor nas águas, sendo que estes podem ser preparados via extração pela técnica de Microextração em Fase Sólida (SPME) e posteriormente os mesmos são analisados realizando a separação dos compostos por cromatografia gasosa (CG) e identificado por espectrometria de massas (EM). A técnica de SPME pode ser usada de duas maneiras: extração direta e *headspace*, onde o modo *headspace* é o método usado para análise de compostos voláteis de acordo com Valente (2000).

O objetivo deste trabalho é apresentar como são analisados os compostos 2-metilisoborneol e geosmina em água bruta e água potável utilizando cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas e a técnica de preparação de amostra por microextração em fase sólida (SPME).

Material e Métodos

O ensaio de MIB-GEO utiliza o método 6040 D de Cromatografia Gasosa acoplada ao Espectrômetro de Massa (CG/MS) e extração por Microextração em Fase Sólida (SPME), conforme o SMEWW, 22ª edição. Os equipamentos empregados na Sabesp para a análise destes compostos são da marca Agilent, modelos 7890A/5975C e 8890/5977, com o amostrador automático Combi Pal.

Já a análise sensorial da água pode ser feita por duas técnicas qualitativas. A primeira, descrita no *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, aquece a amostra a 40°C, dilui-a com água isenta de odor e calcula-se o Threshold Odor Number (TON) com base na menor relação entre a amostra e a água padrão (MAIA, 2012).

A segunda técnica, o painel sensorial, é rápida, de baixo custo e eficaz quando realizada por pessoas treinadas, como destaca Alves (2005). A Sabesp usa essa técnica desde 1995 para análise de gosto e odor. No painel sensorial, os analistas atribuem intensidades separadas a cada odor e gosto percebido (MAIA, 2012; ALVES, 2005).

Alves (2005) observa que, por serem pessoas os instrumentos de análise sensorial, os resultados podem variar, uma vez que as percepções sensoriais envolvem fatores subjetivos, como memórias e expectativas.

O *Flavor Profile Analysis* (FPA), desenvolvido em 1948 para alimentos e bebidas, foi adaptado para análise da água pela MWD da Califórnia nos anos 1980. Esse método, adotado por cidades como Filadélfia, envolve um grupo de analistas treinados que atribuem intensidades a odores e gostos com o auxílio de padrões de referência (ALVES, 2005). O método FPA é usado pelo Ministério da Saúde do Brasil para medir a intensidade de gosto e odor, conforme a Portaria de Consolidação nº 5, Anexo XX (MAIA, 2012).

A técnica SPME, que não usa solvente, permite a extração de compostos voláteis de líquidos ou *headspace*. O método *headspace* é empregado na identificação e quantificação de MIB e GEO (CANUTO, 2011). Em combinação com GC-MS, essa técnica é eficiente para detectar, identificar e quantificar compostos em matrizes de água, com alta sensibilidade e seletividade (EISERT et al., 1998; WATSON et al., 2000; GORECKI, 1999).

Resultados e Discussão

Os Compostos Orgânicos (semi-volátil e volátil) existem em concentrações muito baixas em amostras de água, por este motivo é necessário que estes compostos sejam concentrados nas amostras para que possa ser feita a análise. Atualmente, a pré-concentração, detecção e a análise quantitativa destes compostos requerem técnicas complexas e métodos analíticos que despendem muito tempo. Desta forma, uma excelente alternativa, dada a sua seletividade, sensibilidade e eficiência, a análise desses Compostos voláteis é feita fazendo a preparação dessas amostras pelo método de microextração em fase sólida (SPME) (WATSON, 2000).

A SPME é uma micro-técnica, desenvolvida por Arthur e Pawliszyn, em 1990 (PAWLISZYN, 1997), que consiste em processos de extração e pré-concentração de analitos que ocorrem numa escala dimensional que não é das mais usuais. Numa extração por SPME, as moléculas do analito têm que se deslocar da matriz e serem adsorvidas no polímero fixado no suporte de sílica. Com isso, resistências a transferências de massa devem ser vencidas, até estabelecer um equilíbrio de partição (ou de adsorção, para o caso de recobrimentos sólidos) do analito, entre a fibra e o meio que a envolve. Em resumo, a SPME baseia-se na cinética de transferência de massa entre fases e na termodinâmica que descreve esse equilíbrio de partição do analito entre elas. Em SPME, dois modos de extração podem ser utilizados: a extração direta (DI-SPME) e por SPME headspace (HS-SPME). Na extração direta, a fibra é imersa na amostra e os analitos são transferidos da matriz para fibra com agitação constante. E no modo headspace, os analitos são transferidos (utilizando agitação e aquecimento) para a fase gasosa, antes de atingirem a fibra (PAWLISZYN, 1997; VALENTE, 2000).

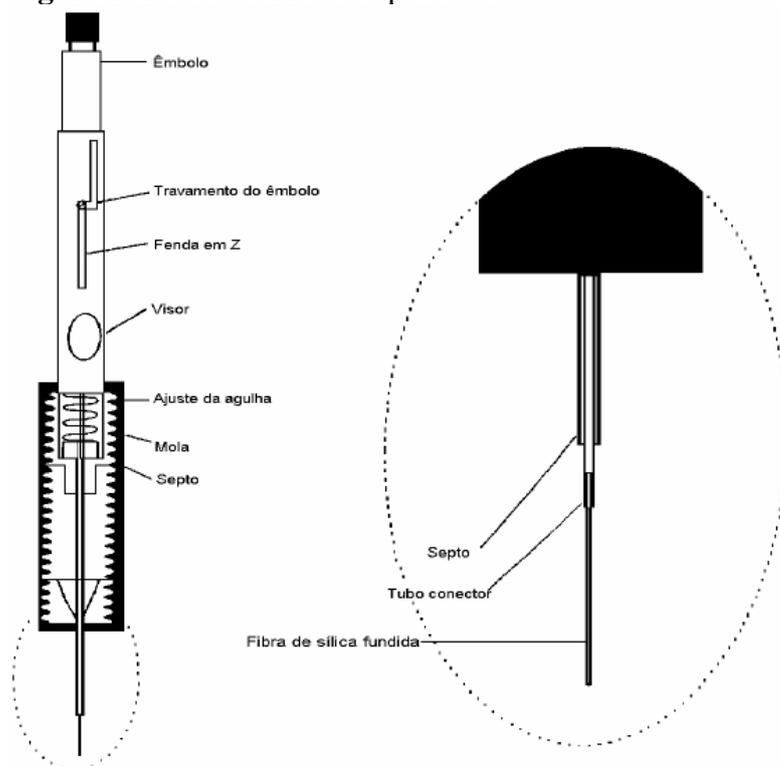
Os dispositivos SPME consistem basicamente de um pedaço de fibra de sílica fundida, com aproximadamente 13 mm de comprimento e diâmetro cerca de 160µm, recoberta com filmes de até 100 µm de espessura de fases poliméricas como em aglutinantes poliméricos. Essa fibra é colada na ponta de um microtubo de aço inox, adaptado a uma agulha hipodérmica, representado na Figura 1. Essa microtécnica em combinação com a cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas (GC-MS) é um procedimento relativamente rápido para análise de compostos presentes nas matrizes de água, possibilitando a detecção de analitos, permitindo sua identificação, quantificação e a elucidação estrutural de novas moléculas. Além disso, a seletividade deste método é conseguida por uma ampla diversidade de fibras e pelo fato de que, sendo os analitos-alvo mais voláteis que a matriz, estes volatilizam preferencialmente, podendo ser determinados sem interferentes. A sensibilidade é aumentada pelo alto poder de concentração da amostra e a eficiência é justificada pelo fato da técnica possibilitar a introdução de amostras no equipamento de GC-MS sem necessidade de pré-tratamento (WATSON, 2000; GORECKI, 1999).

Há duas etapas de manipulação na técnica de SPME:

Na primeira etapa: a fibra revestida é exposta diretamente à amostra ou ao seu *headspace* (HS). Nesta etapa ocorre a partição dos analitos alvo entre a matriz da amostra e o revestimento e tem também a etapa de sorção dos analitos.

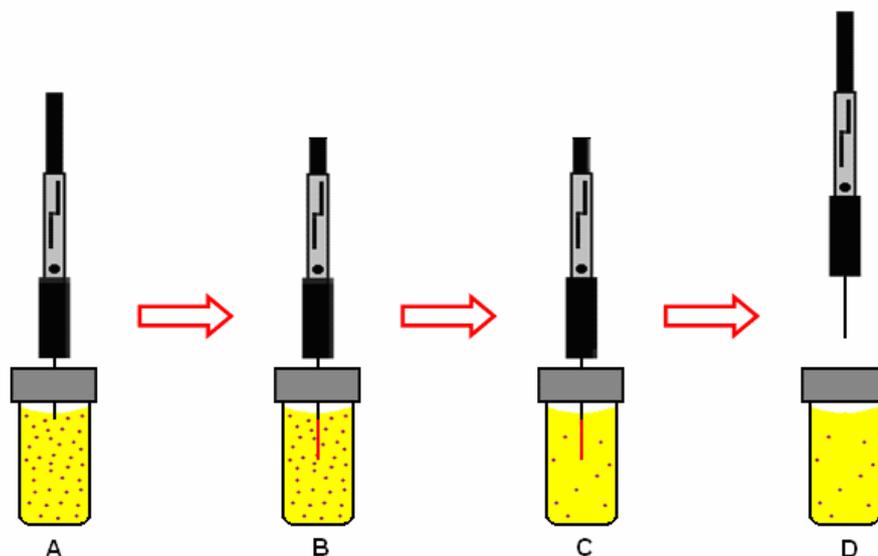
Na segunda etapa: a fibra contendo os analitos concentrados é transferida para o instrumento analítico onde ocorre a dessorção, separação e quantificação dos analitos extraídos. A etapa de dessorção dos analitos geralmente é realizada colocando a fibra no injetor aquecido do cromatógrafo, veja a figura 2 e 3 onde é possível ver o funcionamento da fibra na sorção e dessorção (BORTOLUZZI, 2007).

Figura 1 Fibra SPME no dispositivo.



Fonte: Valente, 2000

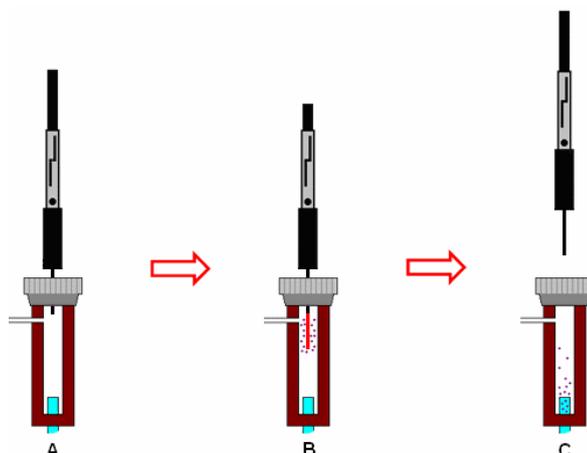
Figura 2 Representação do processo de sorção dos analitos.



Legenda: A) perfura-se o septo do frasco com a agulha; B) expõe-se a fibra revestida diretamente a amostra; C) a fibra permanece exposta até alcançar o tempo de equilíbrio e D) à fibra é recolhida para dentro da agulha e então retirada do frasco.

Fonte: Bortoluzzi, 2007

Figura 3 Representação do processo de dessorção térmica dos analitos no injetor do cromatógrafo aquecido.



Legenda: A) perfura-se o septo do injetor do cromatógrafo com a agulha; B) expõe-se a fibra revestida ao injetor do cromatógrafo aquecido para que ocorra a dessorção térmica dos analitos e C) à fibra é recolhida para dentro da agulha e então retirada do injetor do cromatógrafo.

Fonte: Bortoluzzi, 2007

O método de SPME possui algumas vantagens, como: rapidez e simplicidade - extração em uma única etapa, reduzindo o tempo de preparação da amostra em 70%; versatilidade - apresenta seletividade de diferentes analitos disponíveis, adaptável a qualquer sistema de HPLC ou GC, fácil mecanização/automação; eficiente e econômico praticamente não utilizam solventes, além de permitir em média, mais de 50 extrações por fibra. Custo operacional relativamente baixo: os dispositivos comerciais para sua aplicação são consideravelmente dispendiosos e reutilizáveis.

E, em contrapartida, as maiores desvantagens do uso de SPME, é a manutenção da técnica devido ao alto custo dos conjuntos de fibra, e a dependência pronunciada entre as massas extraídas e condições operacionais como temperatura e tempo de extração. Por isso, um estudo detalhado explorando diversas variáveis físico-químicas deve ser executado para se garantir os parâmetros ótimos para uma determinada análise, o Quadro 1 contém as principais fibras utilizadas de acordo com o tipo de composto a ser analisado (VALENTE, 2000).

A qualidade das fibras depende do fornecedor e na maioria das vezes o desempenho varia de lote para lote. Cada vez que uma fibra nova é colocada em uso é necessário fazer a otimização dela antes de seu uso. As fibras são frágeis e quebram com grande facilidade. O condicionamento térmico das fibras pode causar sangramento do revestimento. Quando a amostra apresenta uma grande porcentagem de material suspenso isto pode prejudicar a fibra durante a agitação; compostos com alta massa molecular também podem adsorver na fibra irreversivelmente, mudando as propriedades da fibra inutilizando-a, como exemplo uma amostra muito concentrada do seu composto de interesse, pode saturar a fibra e com isso a quantificação deste composto será prejudicada. A formação de bolhas de ar na superfície da fibra que muitas vezes não é possível evitar afetam a taxa de transferência de massa (BORTOLUZZI, 2007).

Quadro 1 Fibras comerciais utilizadas em SPME.

Composição Química do Recobrimento	Aplicação
Poli(dimetilsiloxano) (PDMS)	Compostos orgânicos pouco polares como VOC, PAH e BTEX
Poli(acrilato) (PA)	Compostos orgânicos polares como triazinas e fenóis
Poli(dimetilsiloxano)-divilbenzeno (PDMS-DVB)	Hidrocarbonetos aromáticos e pouco voláteis
Carboxen-poli(dimetilsiloxano) (Carboxen-PDMS)	VOC e hidrocarbonetos
Carbowax-divinilbenzeno (CW-DVB)	Compostos orgânicos polares como os álcoois

Fonte: Bortoluzzi, 2007

A escolha do revestimento apropriado é muito importante para alcançar uma boa seletividade dos analitos alvo. O princípio “semelhante dissolve semelhante” pode ser aplicado à seleção da fibra.

Os ensaios de Painel Sensorial são realizados em minoria frente aos de MIB/GEO, gerando bem menos dados no mesmo período analisado para ambos, uma vez que o ensaio de Painel requer a utilização do ser humano, como única ferramenta. Além disso, são necessárias, no mínimo, três pessoas treinadas e disponíveis ao mesmo tempo para tal, gerando, apenas, um dado para cada meia hora. Já o ensaio de MIB/GEO, devido a sua alta tecnologia, não requer mais do que um técnico disponível, gerando inúmeros dados, automaticamente, sem a necessidade da presença constante deste técnico, podendo o equipamento trabalhar até mesmo durante a noite e finais de semana.

Conclusões

Os mananciais são fontes de abastecimento público de água, e em São Paulo, a SABESP realiza o tratamento por meio de várias etapas: pré-cloração, coagulação, floculação, filtração e desinfecção, entre outras. Problemas de qualidade da água incluem poluição orgânica, eutrofização, contaminação por nitratos, acidificação, turbidez, salinização, e presença de bactérias, vírus, metais pesados e agrotóxicos. Embora consumidores não conheçam termos técnicos como pH ou sólidos totais dissolvidos, o odor da água é um indicador importante de qualidade, e o homem primitivo provavelmente rejeitaria água com cheiro suspeito.

Compostos causadores de gosto e odor, como geosmina e MIB, são produzidos por cianobactérias e outros microrganismos presentes em mananciais, conferindo sabor e odor à água em concentrações muito baixas. Esses compostos são difíceis de remover com tratamentos convencionais. A floração de cianobactérias é estimulada por condições como pH adequado, temperatura, baixa luminosidade e altas concentrações de nutrientes. Os métodos mais utilizados para remover MIB e GEO incluem adsorção e oxidação, especialmente em períodos de gosto e odor indesejados.

Na SABESP, são utilizadas técnicas de cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas e análise sensorial para medir a presença de compostos orgânicos voláteis e avaliar a qualidade da água. A pré-extração é feita por Microextração em Fase Sólida (SPME), uma técnica eficiente e rápida. A análise sensorial, embora sujeita a variações individuais, permite uma avaliação prática e de baixo custo. Quando a água é provada, cinco sensações são ativadas: dor, temperatura, mecânica, gosto e olfato, refletindo as propriedades organolépticas da água.



Referências

ALVES, R. **Técnicas de avaliação de gosto e odor em águas de abastecimento: método analítico, análise sensorial e percepção dos consumidores.** Dissertação de Mestrado - ESCOLA POLITÉCNICA DA UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO, 227 p., 2005.

ANEXO XX da Portaria de Consolidação nº 5, de 28 de Setembro de 2017 - Ministério da Saúde. Consolidação das normas sobre as ações e os serviços de saúde do Sistema Único de Saúde.

BORTOLUZZI, J. H. **Aplicação da técnica SPME-GC-MS na determinação dos Produtos voláteis gerados na degradação térmica de Polímeros.** Universidade Federal de Santa Catarina, 175p., 2007.

CANUTO, Kirley Marques; GARRUTI, Deborah dos Santos; MAGALHÃES, Hilton César Rodrigues. **Microextração em Fase Sólida: Método Analítico Prático para Extração de Compostos Voláteis de Frutas.** Embrapa Agroindústria Tropical, Fortaleza/CE, Comunicado

EISERT, R. et al. Design of an automated analysis system for the determination of organic compounds in continuous air stream using solid-phase microextraction. **Analytical Communications**, v. 35 p. 187-190, 1998.

FILHO, S. S. F; ALVES, R. **Técnicas de avaliação de gosto e odor em águas de abastecimento: método analítico, análise sensorial e percepção dos consumidores.** Eng. Sanit. Ambient., Rio de Janeiro, v.11, p.362-370, n.4, Out/Dez, 2006

GORECKI, T., YU, X. M., PAWLISZYN, J. **Theory of analyte extraction by selected porous polymer SPME fibres.** **Analyst**, v.124, p. 643-649, 1999.

MAIA, V.A.B., **Tratamentos alternativos para remoção de Mib e Geosmina.** Trabalho de conclusão de curso. Universidade de Brasília.23p. 2012.

PAWLISZYN, J. **Solid phase microextraction: Theory and practice.** New York; Toronto: J. Wiley, 1997.

SABESP. **Tratamento de água.** Disponível em: http://site.sabesp.com.br/uploads/file/asabesp_doctos/Tratamento_Agua_Impressao.pdf, Acesso em: set. 2024.

VALENTE, ALP, AUGUSTO, F **Microextração por fase sólida.** **Química Nova** 23: p. 523-530, 2000.

WATSON, SB; BROWNLEE, B, SATCHWILL, T, HARGESHEIMER, EE. Quantitative analysis of trace levels of geosmin and MIB in source and drinking water using headspace SPME. **Water Research**, v. 34, p.2818-2828, 2000.

STEPHEN 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.