

FACULDADE DE SAÚDE PÚBLICA

IVANA ALVES DA CUNHA RIBEIRO

TECNOLOGIA DE NANOBOLHAS NO CONTROLE DE ODOR DE ÁGUAS
SUPERFICIAIS POLUÍDAS

São Paulo

2021

IVANA ALVES DA CUNHA RIBEIRO

TECNOLOGIA DE NANOBOLHAS NO CONTROLE DE ODOR DE ÁGUAS
SUPERFICIAIS POLUÍDAS

Dissertação apresentada para o Mestrado
Ambiente, Saúde e Sustentabilidade.

Orientador: Prof. Dr. Pedro Caetano
Sanches Mancuso

Versão Revisada

São Paulo

2021

Catálogo da Publicação

Ficha elaborada pelo Sistema de Geração Automática a partir de dados fornecidos pelo(a) autor(a)
Bibliotecária da FSP/USP: Maria do Carmo Alvarez - CRB-8/4359

Ribeiro, Ivana Alves da Cunha

Tecnologia de Nanobolhas no Controle de Odor de Águas Superficiais Poluídas / Ivana Alves da Cunha Ribeiro; orientadora Prof.Dr. Pedro Caetano Sanches Mancuso; coorientadora Paula Andreia Dagostino Vilela. -- São Paulo, 2021.

109 p.

Dissertação (Mestrado) -- Faculdade de Saúde Pública da Universidade de São Paulo, 2021.

1. Nanobolhas. 2. Controle de Odor. 3. Águas Superficiais Contaminadas. I. Mancuso, Prof.Dr. Pedro Caetano Sanches , orient. II. Vilela, Paula Andreia Dagostino, coorient. III. Título.

IVANA ALVES DA CUNHA RIBEIRO

TECNOLOGIA DE NANOBOLHAS NO CONTROLE DE ODOR DE ÁGUAS
SUPERFICIAIS POLUÍDAS

Dissertação apresentada para o Mestrado
Ambiente, Saúde e Sustentabilidade.
Orientador: Prof. Dr. Pedro Caetano
Sanches Mancuso

Data da aprovação: 30 de Novembro de 2021.

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Pedro Caetano Sanches Mancuso
Faculdade de Saúde Pública

Dr. Samar Steiner
Faculdade de Saúde Pública

Prof. Dr. José Luiz Negrão Mucci
Faculdade de Saúde Pública

Prof. Dr. Murilo Damato
Faculdade de Saúde Pública

AGRADECIMENTOS

A meus pais, especialmente, a minha mãe, minha eterna orientadora.

Ao Professor Doutor Pedro Caetano Sanches Mancuso, pela orientação, disponibilidade e incentivo à realização deste trabalho.

À Dra. Paula Andréia Dagostino Vilela, pela coorientação e por me fazer acreditar que seria possível concretizar este sonho.

E a meu marido, João Carlos Vilela, que sempre apoiou, ajudou, demonstrou interesse e contribuiu para a realização deste trabalho.

RESUMO

RIBEIRO, I.A.C. **Tecnologia de nanobolhas no controle de odor de águas superficiais poluídas** (Dissertação de Mestrado). São Paulo: Faculdade de Saúde Pública da USP, 2021.

A tecnologia de nanobolhas é capaz de transformar uma simples gota em milhões de pequenas bolhas, com isso, aumentando a superfície de contato e resultando na destruição de contaminantes por meio de uma rápida reação química. O sistema de nanobolhas, quando aplicado, tem grande poder de penetração, agindo rapidamente sobre a contaminação de solos ou da água graças ao seu minúsculo tamanho e à sua enorme superfície de contato. O objetivo geral do presente trabalho foi o de estudar e analisar a redução do odor após a aplicação da tecnologia das nanobolhas em um canal do rio Pinheiros. Dentre os objetivos específicos, destacaram-se a análise da eficiência do sistema de NB na remoção de odor e os benefícios secundários da aplicação dessa tecnologia e seu potencial tecnológico. A iniciativa de estudar o processo de nanobolhas é atribuída, principalmente, a importantes peculiaridades nas suas propriedades físicas, químicas e físico-químicas, bem como ao potencial tecnológico de utilização nas mais distintas áreas, entre as quais se incluem a flotação avançada de poluentes aquosos e aplicações na medicina, na limpeza de superfícies, na indústria da mineração, em sistemas de geração de energia, na agricultura, na aceleração do metabolismo em espécies animais e vegetais, entre outras práticas. Os métodos de geração, caracterização e aplicações das nanobolhas se constituem em áreas de pesquisas emergentes e em acelerado crescimento, especialmente nas últimas duas décadas. Os resultados obtidos com esta linha de pesquisa contribuirão para estudos que busquem uma tecnologia adicional às já estudadas e testadas para a limpeza do rio Pinheiros, pois a utilização dessa tecnologia, nos testes realizados no canal do rio Pinheiros, mostrou resultados bastante promissores, apresentando facilidades operacionais e controle dos parâmetros que influenciam na geração de gases odoríferos com baixo custo, quando comparado com o das tecnologias convencionais utilizando apenas energia, e não produtos químicos e sem geração de lodo.

Mediante a aplicação da tecnologia de nanobolhas em águas poluídas, foi analisado o potencial dessas bolhas para reduzir odores, assim como a viabilização de uma diferente rota de tratamento de águas superficiais poluídas para sistemas com altas vazões, velocidades e altas concentrações de sólidos

Palavras-chave: Nanobolhas. Controle de odor. Águas superficiais contaminadas.

ABSTRACT

RIBEIRO, I.A.C. **Nanobubbles technology applied to odor control of polluted surface waters** (Master's Thesis). São Paulo: School of Public Health, USP, 2021.

Nanobubbles (NB) technology can transform a single drop into millions of small bubbles, increasing the contact surface and resulting in the destruction of contaminants through a fast-chemical reaction. Due to nanobubbles tiny size, the nanobubble system has a great penetrating power and its huge contact surface acts quickly on soil or water contamination. The general objective of the present work will be to study and to analyze the smell reduction after the application of nanobubble technology in a channel of the Pinheiro River. Among the specific objectives, we would like to highlight the NB system efficiency analysis related to smell removal, as well as the secondary benefits of applying this technology and its technological potential. The initiative to study the nanobubble process is mainly attributed to important peculiarities in its physical, chemical and physicochemical properties, as well as related to the technological potential of its use in different areas, including aqueous pollutants' advanced flotation, applications in medicine, surface cleaning, in the mining industry, in energy generation systems, in agriculture, in the acceleration of metabolism in animal and plant species, among others. The methods of generation, characterization, and application of nanobubbles have emerged and is growing rapidly in the research areas, mainly in the last two decades. The results obtained with this study will contribute with researchers that seek additional technologies, among those already been studied, to be tested for cleaning the Pinheiros River. The use of this technology has already been tested in the Pinheiros River Channel, showing very promising results, presenting operational facilities and control of parameters that influence the generation of odoriferous gases with low cost when compared to conventional technologies based only on energy, without the use of chemicals and without generating sludge. Through the application of nanobubble technology in polluted water, the potential of these bubbles to reduce smell will be analyzed to enable a different route of polluted surface water treatment for systems with high flow rates and high concentrations of solids.

Keywords: Nanobubbles. Odor control. Polluted surface waters.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Rio Pinheiros com seu Trajeto Sinuoso e suas Planícies de Inundação...	22
Figura 2 - Usina Elevatória de Traição	22
Figura 3 - Estrutura metálica do rio Pinheiros	25
Figura 4 - <i>Culex quinquefasciatus</i> - mosquito do canal do rio Pinheiros	25
Figura 5 - Antes da aplicação do teste	26
Figura 6 - Depois da aplicação do teste	27
Figura 7 - Comportamento em água de macro, micro e nanobolhas.	28
Figura 8 - Aparato, sistema e método de geração de nanobolhas a partir de gases e soluções	43
Figura 9 - Rio Pinheiros.....	43
Figura 10 - Equipamento SBNANO2 instalado em um contêiner	44
Figura 11 - Vista lateral do contêiner mostrando as tubulações de entrada e saída no gerador de nanobolhas SBNANO2	44
Figura 12 - Representação gráfica do ciclo do enxofre	47
Figura 13 - Dispersão do odor do rio Pinheiros	53
Figura 14 - Canal instalado na UET	57
Figura 15 - Variação da concentração de H ₂ S dentro e fora da lagoa e do oxigênio nos dias de coleta	60
Figura 16 - Esquema de testes do canal do rio Pinheiros	67

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 - Parâmetro analisado x Método/Equipamento utilizado para análise.....	66
Quadro 2 - Parâmetros Básicos Analisados.....	69

LISTA DE GRÁFICOS

Gráfico 1 – Comparativo Água Bruna (P1) X Água Tratada (P2) – Oxigênio Dissolvido	71
Gráfico 2 – Comparativo Água Bruta (P1) X Água Tratada (P2) – Temperatura.....	72
Gráfico 3 – Comparativo Água Bruta (P1) X Água Tratada (P2) – pH.....	73
Gráfico 4 – Água Tratada (P2) - Comparativo Oxigênio Dissolvido X pH.....	73
Gráfico 5 – Água Bruta (P1) - Oxigênio Dissolvido X pH.....	74
Gráfico 6 – Comparativo Água Bruta (P1) X Água Tratada (P2) - ORP	75
Gráfico 7 – Água Tratada (P2) - Comparativo ORP X Oxigênio Dissolvido	75

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Relação entre concentração de sulfetos e pH.....	63
---	----

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	15
2	OBJETIVOS	17
2.1	OBJETIVO GERAL.....	17
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	17
3	PROBLEMATIZAÇÃO DA PESQUISA	18
3.1	RELEVÂNCIA DO TEMA PARA A SAÚDE PÚBLICA E AMBIENTAL	18
4	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	21
4.1	RIO PINHEIROS.....	21
4.2	AS NANOBOLHAS	27
4.2.1	Conceitos básicos	27
4.2.2	Propriedades físico-químicas das nanobolhas	29
4.2.3	Estabilidade das nanobolhas	30
4.2.4	Estabilidade de NBs dispersas	31
4.2.5	Métodos de geração de nanobolhas	35
4.2.6	Aplicações da nanobolhas	38
4.2.7	Formação de MBs e NBs na flotação por ar dissolvido	41
4.2.8	Tecnologia Aplicada – Gerador de NBs	41
4.3	ODORES	45
4.3.1	Definição de Odor	45
4.3.2	Geração do Odor	45
4.3.3	O ciclo do enxofre	46
4.3.4	Efeitos causados pelo H₂S na saúde humana	47
4.3.5	Emissão, transporte e recepção dos odores	50
4.3.6	Análises dos compostos odorantes	51
4.3.7	O odor do Rio Pinheiros	52
4.3.8	Depoimentos sobre o odor do rio Pinheiros	53

5	ABORDAGEM METODOLÓGICA	56
5.1	PRIMEIRA ETAPA.....	56
5.2	SEGUNDA ETAPA	56
5.2.1	Local dos testes.....	56
5.2.2	Método selecionado para análise dos compostos odorante	57
5.2.3	Parâmetros avaliados para análise dos compostos odorantes	58
5.2.4	Testes Atuais no Canal do rio Pinheiros	66
6	ANÁLISE DE DADOS E RESULTADOS DE TESTES E DISCUSSÃO.....	68
6.1	OXIGÊNIO DISSOLVIDO	70
6.2	TEMPERATURA.....	71
6.3	POTENCIAL HIDROGENIÔNICO	72
6.4	POTENCIAL DE OXIRREDUÇÃO.....	74
7	CONCLUSÃO E RECOMENDAÇÕES.....	76
	REFERÊNCIAS.....	79
	APÊNDICE A - PROTOCOLO DE PESQUISA.....	86

1 INTRODUÇÃO

O rio Pinheiros é fortemente identificado com a cidade de São Paulo, além de ser um dos mais importantes cursos d'água da região. Apesar de hoje estar poluído e com forte odor proveniente da geração de gás sulfídrico, ele já desempenhou um papel importante ao deslocamento das primeiras populações no planalto paulista. Parte do volume do rio, em época remota, era bombeada para a represa Bilings, localizada na região de São Bernardo, cuja água acionava a usina Henry Borden, localizada no alto da serra de Santos, todavia a poluição cada vez maior do Pinheiros fez com que a operação fosse interrompida pelo Estado, em 1992.

O odor proveniente da geração de gás sulfídrico é produzido pelo sulfeto de hidrogênio servindo, inclusive, como indicador de condições de anaerobiose. Para a formação do H_2S , sob condições anaeróbicas, é necessário que os micro-organismos presentes no esgoto tenham consumido todo o oxigênio dissolvido, fase aeróbica, e todo o oxigênio combinado com o nitrogênio, fase anóxica, para depois utilizar o oxigênio presente nos sulfatos e, com isso, produzir os sulfetos. Para tanto, o esgoto deve possuir grande quantidade de matéria orgânica biodegradável de fácil assimilação para que os micro-organismos utilizem o oxigênio para a decomposição desta matéria. A maior parte das substâncias odoríficas resulta da decomposição anaeróbica da matéria orgânica contendo enxofre e nitrogênio. Muitos estudos e testes de tecnologias foram e têm sido realizados no sentido de desenvolver processos de limpeza do rio Pinheiros, sendo possível destacar a eletrocoagulação, processos biológicos (bactérias e fungos), flotação com ar dissolvido, processo biológico (enzimas e surfactantes) e a oxidação (VILELA, 2009). Na prática, algumas alternativas se mostraram ineficientes, de alto custo e não foram eficazes para reduzir a poluição.

Resultados de testes realizados no canal artificial da Empresa Metropolitana de Água e Energia Elétrica (EMAE) utilizaram água bombeada do rio Pinheiros entre a EE Traição e EE Pedreira, imediatamente após a Traição, com aplicação de gerador piloto de ar (10 e-6 mm), no período de 25/4/17 a 26/4/18. E, de acordo com Vilela (2019), os resultados superaram as expectativas dos pesquisadores. Após o uso do gerador de NBs, com relação às características organolépticas, pode-se destacar que a água, antes carregada de poluição, ficou sem odor, sem cor, sem geração de lodo

e houve o enriquecimento do meio em O₂. As análises laboratoriais revelaram, ainda, outros resultados positivos, com significativa redução de contaminantes. Adicionalmente a outros testes que ocorreram em paralelo a esse, em um corpo híbrido superficial bastante poluído, foi possível concluir que a tecnologia é extremamente viável do ponto de vista técnico e econômico.

Os métodos de geração, caracterização e aplicações das nanobolhas (NBs) se constituem em áreas de pesquisas emergentes e em acelerado crescimento, especialmente nas últimas duas décadas. Este interesse é atribuído, principalmente, a importantes peculiaridades nas suas propriedades físicas, químicas e físico-químicas, bem como ao potencial tecnológico nas mais distintas áreas (ETCHEPARE, 2016).

Nesse contexto, esta linha de pesquisa constitui-se em uma ferramenta útil para a gestão e tomada de decisão no que tange à aplicação da tecnologia de NBs em tratamentos de águas superficiais poluídas, para sistemas com altas vazões, velocidades e concentrações de sólidos, bem como para análise da redução do odor.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

O presente projeto de pesquisa teve como objetivo geral estudar e analisar a redução do odor em corpos de água superficiais altamente poluídos, aplicando-se ar sob forma de nanobolhas (NB).

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Os objetivos específicos foram:

- Analisar a eficiência da tecnologia empregada (NB) na remoção de odor em águas superficiais poluídas.
- Verificar os benefícios secundários da aplicação da tecnologia de NB.
- Avaliar a tecnologia, do ponto de vista de inovação tecnológica.
- Produzir um Protocolo de Monitoramento para controle de odor, assim como para controle da qualidade da água em águas superficiais contaminadas depois da aplicação de nanobolhas de ar.

3 PROBLEMATIZAÇÃO DA PESQUISA

3.1 RELEVÂNCIA DO TEMA PARA A SAÚDE PÚBLICA E AMBIENTAL

O principal processo de geração de odores decorre da presença de sulfetos nos esgotos, principalmente, por atividade biológica. Em algumas situações, sua produção não resulta da atividade química ou biológica, mas da introdução de fatores externos, como os despejos industriais.

Uma causa importante dos maus odores nas coleções de águas superficiais poluídas por esgotos municipais é atribuída à geração do sulfeto de hidrogênio, H₂S. Embora esse gás seja o composto odorante predominante nos esgotos municipais, não é possível caracterizá-lo como o único causador do problema (WEF/ASCE, 1995 *apud* MANCUSO, 2019), havendo outros compostos como as mercaptanas, sulfetos orgânicos e aminas que podem também gerar odores desagradáveis.

A preocupação com odores devido ao gás sulfídrico existe em relação aos seus níveis, por isso existem instrumentos de medida padrões e limites para aferição de emissão de odor (WEF/ASCE, 1995 *apud* MANCUSO, 2019).

Nos Estados Unidos, a maior parte das referências legais à questão do odor baseia-se no conceito de *incômodo*, isto é, de odores que interferem no bem-estar das pessoas e com o valor de propriedade, sendo que alguns estados desse país estabeleceram legislação própria a respeito disso (MAHIN *et al.*, 2000 *apud* MANCUSO, 2019).

No Brasil, a problemática da emissão de odores provenientes de fontes de poluição, como corpos de água receptores de despejos domésticos ou industriais, plantas industriais, usinas de tratamento de resíduos sólidos e estações de tratamento de esgotos, ainda não foi regulamentada de forma específica.

No tocante ao gás sulfídrico, existe legislação, em âmbito estadual, para o controle da emissão desse gás pela água. Trata-se do Decreto n.º 8.468, de 8 de setembro de 1976, do Estado de São Paulo, que, em seu artigo 19, restringe o limite de lançamento de sulfeto em sistemas de esgoto a 1 mg/L.

Segundo experiências levadas a efeito pela Sabesp, nos esgotos da rede coletora de Santos e São Vicente, no ano de 1990, apenas concentrações superiores

a 1,0 mg/L, na massa líquida desprendem odores procedentes do gás sulfídrico na atmosfera local (GASI *et al.*, 1983).

Nesse cenário, a motivação desta linha de pesquisa foi analisar o impacto da redução de odor mediante a aplicação da tecnologia da NBs de ar em corpos de água superficiais poluídos e contribuir com a avaliação de uma alternativa para o tratamento das águas superficiais poluídas. A redução do odor no rio Pinheiros contribuirá para a melhoria da qualidade de vida da população de São Paulo, que diariamente é afetada por esse problema, pois tais gases podem levar a estresses psicológicos, insônias, perdas de apetite, entre outros problemas (BRENNAN,1993) relativos ao odor.

A principal preocupação com odor é quanto ao incômodo olfativo que ele causa, mesmo quando presente no ar em concentrações muito baixas. Levantamentos indicam que a maioria das reclamações ambientais sobre poluição na atualidade é relativa a odores, o que se explica, em parte, por ser um tipo de poluição com efeitos imediatos sobre as pessoas (SCHWAB, 2003 *apud* SALES *et al.*, 2019). Os odores, segundo C. McGinley, M. McGinley e Mann (2000 *apud* SALES *et al.*, 2019), correspondem a 70% das reclamações relacionadas à poluição atmosférica. Por conseguinte, é imperativo estudos para avaliar esse tipo de poluição, assim como também buscar soluções alternativas para essa problemática (MANCUSO, 2019).

Outro ponto a considerar ao estudar a tecnologia de geração de NBs no controle de odor de águas superficiais contaminadas é que resultados de testes de campos e testes preliminares, realizados em abril de 2017, superaram as expectativas dos pesquisadores (VILELA, 2019). Após a aplicação da tecnologia da NBs de ar no canal de testes, com o efluente do rio Pinheiros, com relação às características organolépticas, pode-se destacar que o efluente, antes carregado de poluição, ficou sem odor, sem cor, com ausência de lodo e houve o enriquecimento do meio em O₂. As análises laboratoriais revelaram, ainda, outros resultados positivos com significativa redução de contaminantes (VILELA, 2019).

Em paralelo, verificou-se, conforme os resultados dos testes de campos realizados pelo Centro de Apoio à Faculdade de Saúde Pública da Universidade de São Paulo (CEAP) e pela empresa SB Geologia e Engenharia Ltda., que a emissão de mau cheiro pelo rio, em determinados trechos e épocas do ano, estava relacionada à má oxigenação de sua água e da conseqüente formação de gás sulfídrico em condições anaeróbicas.

Este fenômeno, provocado por micro-organismos anaeróbios, só ocorre em águas naturais nas quais o oxigênio dissolvido (OD) é muito baixo e o potencial de oxirredução (POR) é reduzido para faixas negativas. De acordo com Mancuso *et al.* (2020), a elevação do OD e do POR resultado da aplicação de nanobolhas elimina o problema.

Esses resultados de testes vêm ao encontro do objetivo desta pesquisa de estudar e analisar a redução do odor após a aplicação da tecnologia das NBs em um canal do rio Pinheiros

Além do exposto, apresenta-se a seguir as demais justificativas para o desenvolvimento deste trabalho acadêmico:

1. A problemática das tecnologias atuais dos sistemas de tratamentos de águas residuárias disponíveis para sistemas com altas vazões, velocidades e concentrações de sólidos, que apresentam algumas desvantagens, tais como geração de lodo, alto custo de energia, a necessidade de espaço físico, etc.
2. Os efeitos dos odores à saúde humana,
3. Inovação tecnológica por se tratar de inovações de processos quanto ao tratamento de águas superficiais contaminadas.

4 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

4.1 RIO PINHEIROS

Os jesuítas entraram pela atual região sul da cidade pelo rio Grande, que desaguava no Guarapiranga para formar o rio Pinheiros. Deste local, onde se encontrava o aldeamento de Santo Amaro, fundado em 1560, por Anchieta, era possível, na época das chuvas, alcançar de barco o rio Tietê, entrar no Tamanduateí, para aportar na aldeia de São Paulo. Às margens do Pinheiros, antes ocupadas por exuberante Mata Atlântica, onde abundavam as palmeiras do tipo jerivá, as chácaras substituíram a vegetação original. A várzea do rio Pinheiros foi uma região de chácaras produtoras de verduras, legumes e frutas consumidas na região de Santo Amaro e exportadoras até para São Paulo (na época, Santo Amaro era um município independente). No passado, os rios Grande, Jurubatuba e Pinheiros formavam único rio, com nascentes situadas na Serra do Mar e com a foz no rio Tietê (PINHEIROS, 2015)

A construção do barramento que deu origem à represa Billings, na década de 1920, criou uma ruptura em seu curso natural, o que descaracterizou a noção de continuidade dos corpos hídricos. O rio era bastante sinuoso, inundando as várzeas adjacentes na época das chuvas; para diminuir esse impacto, o leito começou a ser retificado a partir de 1928 e só foi terminado no início da década de 1950 (WIKIPÉDIA, 2019).

Figura 1 - Rio Pinheiros com seu Trajeto Sinuoso e suas Planícies de Inundação.



Fonte: Arquivo AES Eletropaulo (1930)

O objetivo dessas obras era acabar com as inundações, canalizar as águas e direcioná-las para a Represa Billings, invertendo o sentido do rio, com a Usina Elevatória de Traição. A obra de canalização do rio Pinheiros foi iniciada ao final da década de 1930 e concluída em 1957.

Figura 2 - Usina Elevatória de Traição



Fonte: EMAE - Empresa Metropolitana de Água e Energia Elétrica (2016)

A partir de então, as chácaras começaram a ser substituídas pelos loteamentos de bairros operários e pelas fábricas que se instalaram ao longo do rio, junto com a Estrada de Ferro Sorocabana, que foi inaugurada em 1957, na margem leste do rio, que hoje é a Linha 9 da CPTM, ou Linha Esmeralda.

Entre 1920 e 1950, a São Paulo Tramway Light & Power Co Ltd., companhia de serviços urbanos de capital inglês com sede no Canadá, obteve a autorização do governo federal para o "Projeto Serra", que previa a inversão do curso do rio Pinheiros (canalizado), a barragem de seu afluente, o rio Grande, formando a represa Billings para que, por uma queda de 750 metros pela Serra do Mar, pudesse alimentar a Usina Hidroelétrica de Henri Borden, ao nível do mar (ANGENBUCH, 1971).

O "Projeto Serra", da Light, compreendia todo um conjunto de obras: o canal (com a reversão das águas do rio Pinheiros), as barragens, a Billings e a Usina Henri Borden (em Cubatão). A Usina Hidrelétrica Henry Borden receberia, então, água do rio Tietê pelo rio Pinheiros e pela Billings, aproveitando o grande desnível da Serra do Mar para gerar energia elétrica e ainda supunha a preexistência da represa de Guarapiranga, mais antiga, que fora construída para a regularização da vazão Pinheiros/Tietê (SEABRA, 1987; OSEKI, 1992).

Além do canal Pinheiros, da construção das Usinas Elevatórias de Traição e de Pedreira e do alteamento da barragem de Parnaíba, o Projeto Serra envolveu a execução de outras obras hidráulicas, maiores e menores, como a construção da Estrutura de Retiro, próxima à foz do rio Pinheiros, de diques de fechamento do Reservatório Billings, como o Dique do Marcolino, e da barragem de Pirapora, a jusante da Barragem de Parnaíba. Essa última tinha por objetivo reter, além das águas vertidas pela Barragem de Parnaíba, as contribuições fluviais de jusante desta, sendo a mais importante a do rio Juqueri (VILELA, 2009).

A inversão do rio Pinheiros foi um grande impacto ocasionado por ação antrópica que descaracterizou a paisagem do rio, além de ter forte influência nas mudanças ocorridas na vida aquática (PROJETO POMAR, 2012).

Com o final das obras de retificação e canalização das margens do rio na década de 1950, houve um enxugamento da área de várzea, e esta foi centro da especulação imobiliária. Por consequência desse enxugamento e dessa ocupação antrópica, o rio foi sendo isolado do convívio da população, antes mesmo de suas águas chegarem ao grau de poluição por meio da construção da Via Marginal do rio Pinheiros, em 1970 (Via Professor Simão Faiguenboim), que completou o processo de degradação da região do entorno do Pinheiros. O rio Pinheiros tornou-se o

principal suporte para a circulação de pessoas e mercadorias no quadrante sul da cidade.

Com inúmeras transformações, suas margens perderam a vegetação natural e as matas ciliares; na faixa que restou, foram implantados interceptores e emissários de esgoto, cabos de telecomunicação, estradas de serviços, oleodutos e linhas de transmissão de energia. Por fim, o sistema passou a receber a entrada de matéria, que culminou por comprometer sua qualidade de água e determinou a extinção da fauna local (PROJETO POMAR, 2012).

A água do rio Pinheiros era um insumo bastante utilizado nas indústrias metalúrgicas e químicas que se espalhavam na região. Na ausência de leis e controles ambientais, o rio, também, tornou-se destino dos esgotos domésticos, que, descarregados em pequenos córregos, acabavam desaguando no rio Pinheiros. Entre os anos 1950 e 1980, substâncias tóxicas de todos os tipos, metais pesados e lodos de efluentes passaram a acumular-se no fundo do rio.

Em 1992, o bombeamento para a Billings foi proibido pela Resolução Conjunta SMA/SES 03/92, atualizada pela Resolução SEE-SMA-SRHSO-I de 13/03/96, para proteger o reservatório de poluição. Hoje, só é permitido o bombeamento para a Billings em eventos de chuva intensa, quando há perigo de enchente. Ainda hoje, segundo dados da SABESP, cerca de 290 indústrias e 400 mil famílias jogam seus dejetos no rio (ROSE, 2015).

A poluição do rio Pinheiros afeta a vida das pessoas que moram e trabalham na região. A decomposição dos dejetos domésticos leva à formação do gás sulfídrico, principal responsável pelo mau odor do rio, que pode ser sentido na Marginal Pinheiros, na Linha 9 da CPTM, na ciclovia na margem do rio e, por exemplo, no Shopping Cidade Jardim (RIOS E RUAS, 2019).

Além dos problemas do odor proveniente do desprendimento de gases, que ofendem o olfato e as estruturas metálicas, existe o risco decorrente da grande presença de mosquitos da espécie *Culex quinquefasciatus* em todo o curso do rio. Supõe-se que a proliferação de mosquitos seja causada pela escassez de peixes, predadores naturais da larva do mosquito (KOBRA, 2012).

A presença do gás sulfídrico é também responsável pela corrosão em estruturas metálicas e de concreto das construções existentes próximas aos focos geradores (MANCUSO, 2019).

A corrosão em tubulações de concreto é um problema importante, sendo que algumas condições favorecem esse processo: altas temperaturas em esgotos domésticos, longos períodos de retenção do esgoto nas tubulações e altas concentrações de sulfato, provenientes da lixiviação de minerais nas águas e de numerosas descargas industriais (MCARTY; SAWYER, 1978).

Figura 3 - Estrutura metálica do rio Pinheiros



Fonte: Mancuso (2012, p.19)

Figura 4 - *Culex quinquefasciatus* - mosquito do canal do rio Pinheiros



Fonte: Mancuso (2012.p.20)

Muitos estudos e testes de tecnologias foram e têm sido realizados no sentido de desenvolver processos de limpeza do rio Pinheiros, sendo possível destacar a eletrocoagulação, processos biológicos (bactérias e fungos), flotação com ar dissolvido, processo biológico (enzimas e surfactantes) e a oxidação (VILELA, 2009).

A partir de 1998 foram estudadas várias alternativas tecnológicas para despoluição do rio Pinheiros, sendo que a alternativa adotada foi a flotação em fluxo, pois representa um menor custo de investimento e um custo de operação passível de ser pago pela geração de energia elétrica adicional da Usina Henry Borden. (EMAE, 2008).

Dentre essas tecnologias estudadas, destaca-se o processo de flotação por ar dissolvido, que consiste na adição de produtos químicos que agregam sujeira na

forma de flocos; estes são forçados para cima com a ajuda de microbolhas de ar (VILELA, 2009).

Em 2011, o governo paralisou a despoluição do rio pelo método da flotação. Lançada dez anos antes, a ideia consistia em reunir a sujeira em flocos na superfície para depois removê-la. Na prática, mostrou-se uma alternativa ineficiente e de alto custo, pois não foi capaz de reduzir a poluição (ADMINISTRADORES, 2019). Foram gastos R\$ 160 milhões em investimentos públicos, divididos entre Petrobras e governo paulista (FOLHA DE SÃO PAULO-COTIDIANO, 2019). Se esse procedimento alcançasse êxito, o plano era levar água limpa do Pinheiros para a represa Billings, o maior reservatório da Grande São Paulo (GERAQUE; GALLO, 2012).

Um teste mais recente foi o realizado em abril de 2017, com a aplicação de NBs de ar. Os testes aconteceram no canal da Empresa Metropolitana de Água e Energia Elétrica (EMAE), com água bombeada do rio Pinheiros entre a EE Traição e EE Pedreira, imediatamente após a Traição. Foi utilizado como equipamento um gerador piloto de ar (10 e-6 mm) no período compreendido de 25/4/17 a 26/4/17.

Os resultados dos testes superaram as expectativas dos pesquisadores. Após o uso do gerador de NBs, relacionado às características organolépticas, pôde-se detectar que a água, antes carregada de poluição, ficou sem odor, sem cor, não houve geração de lodo e ocorreu um grande enriquecimento do meio em concentração de O₂. As análises laboratoriais revelaram, ainda, outros resultados positivos, com significativa redução de contaminantes (VILELA, 2019).

Figura 5 - Antes da aplicação do teste



Fonte: Mancuso (2018)

Figura 6 - Depois da aplicação do teste



Fonte: Mancuso (2018)

4.2 AS NANOBOLHAS

4.2.1 Conceitos básicos

Bolhas são cavidades cheias de gás dentro de líquidos e sólidos. Em líquidos, elas têm pressão de equilíbrio interna igual à do ambiente externo. Cada bolha é cercada por uma interface que possui propriedades diferentes da solução em massa. Elas podem ser produzidas por diferentes métodos e têm sido utilizadas para solubilização de lamas, purificação de água, tratamento de águas residuais, administração de fármacos e como agente de contraste juntamente com ultrassons, conforme os trabalhos desenvolvidos por Agarwal *et al.* (2011).

As bolhas de gases, em particular de ar, oxigênio e ozônio, são, tradicionalmente, empregadas em diversos processos e operações unitárias de tratamento de água e esgoto. Separação por flotação e aeração visando ao tratamento biológico ou degradação de poluentes orgânicos são métodos amplamente conhecidos por sanitaristas (MANCUSO *et al.*, 2020).

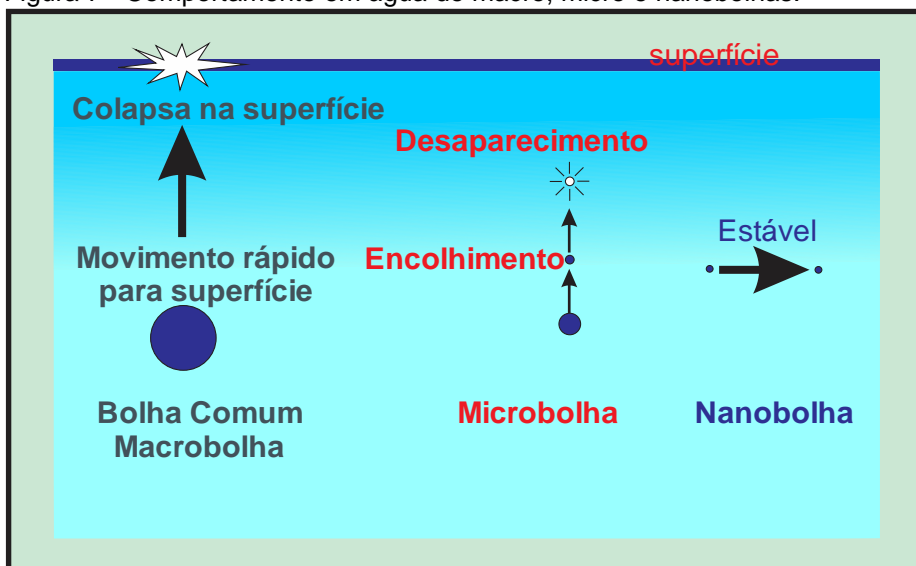
Microbolhas e nanobolhas são pequenas bolhas com diâmetro entre 10-50 mm e < 200 nm e têm sido exploradas em várias aplicações, apresentando características que as fazem especiais em relação às bolhas ordinárias, ou macrobolhas devido ao seu reduzido diâmetro, conforme Mancuso (2020).

A figura 7 mostra as principais diferenças entre macro, micro e nanobolhas. A formação de macro e microbolhas é governada pela equação de Young-Laplace. Macrobolhas sobem à superfície rapidamente e explodem, enquanto as microbolhas sobem a uma taxa menor e, por causa desse tempo extra, a transferência de gás da microbolha para o líquido é maior. Com a perda substancial de massa gasosa, as microbolhas encolhem e desaparecem depois de algumas horas.

Segundo Takahashi e Chiba (2007), as nanobolhas permanecem por longos períodos de tempo em água e não explodem de uma só vez como as microbolhas. Além disso, elas têm menor flutuabilidade, ou seja, não têm propensão a subir em solução – bolhas menores que 5 μm de diâmetro não sobem.

Etchepare (2016) observa que as NBs não flutuam em direção à superfície nem se rompem rapidamente e podem durar por várias horas ou até alguns meses. Deslocam-se com menor velocidade e são mais estáveis do que as bolhas maiores. Elas têm propriedades de inchamento e encolhimento diferentes das macrobolhas. A interface das nanobolhas consiste em ligações de hidrogênio mais fortes, o que diminui sua difusão ajudando a manter uma cinética de equilíbrio adequada em relação às suas altas pressões internas.

Figura 7 - Comportamento em água de macro, micro e nanobolhas.



Fonte: Agarwal *et al.* (2011)

As pesquisas sobre NBs são relativamente recentes, porém em acelerado crescimento, especialmente na última década. Elas se apresentam basicamente sob três formas:

1. NBs de superfície, formadas na interface sólido-líquida, como “calotas” esféricas e com raios de curvatura entre 100-1000 nm (PARKER; CLAEISSON; ATTARD, 1994; ISHIDA *et al.*, 2000; LOU *et al.*, 2000; ZHANG *et al.*, 2004; AGARWAL, 2005; BORKENT *et al.*, 2010; HAMPTON; NGUYEN, 2010; TYRRELL; ATTARD, 2011).

2. “Nanopanquecas”, para utilizar a denominação dada por Seddon *et al.* (2012), elas adquirem estruturas quase-bidimensionais em uma interface sólido-líquida, com largura de centenas de nanômetros, mas altura inferior a 2 nm.

3. NBs dispersas (*bulk*), no seio de soluções aquosas, com forma praticamente esférica e raios de curvatura entre 50-100 nm, e afetadas pelo movimento Browniano (SETTE; WANDERLINGH, 1962; JIN *et al.*, 2008; OHGAKI *et al.*, 2010; USHIKUBO *et al.*, 2010; LIU *et al.*, 2013; CALGAROTO; WILBERG; RUBIO, 2014; AN; LIU; CRAIG, 2015).

Entre os tipos de nanobolhas supracitados, o campo de investigação sobre as NBs de superfície é o mais consistente e amplamente estudado. As NBs dispersas que são objeto desta linha de pesquisa se constituem em um tema de pesquisa mais recente, em desenvolvimento e com elevado potencial tecnológico.

A primeira evidência experimental das NBs de superfície foi reportada por Ishida *et al.* (2000) e Lou *et al.* (2000), que obtiveram imagens de NBs em diferentes substratos utilizando Microscopia de Força Atômica (AFM). Seis anos mais tarde, Ishida e Higashitani (2006) demonstraram que as forças de interação de longo alcance entre duas superfícies hidrofóbicas eram, de fato, relacionadas à presença de NBs de superfície. A existência de nanobolhas foi também observada, experimentalmente, por Chaplin (2018), em superfícies atômicas lisas, utilizando-se da Microscopia de Força Atômica (AFM). A invenção dessa técnica de varredura por sonda em modo intermitente permitiu a visualização direta das NBs de superfície. Nas imagens de AFM obtidas por esse experimento, elas aparecem como esferas brilhantes e permanecem estáveis por horas (MANCUSO *et al.*, 2021).

Já com relação às nanobolhas dispersas, elas têm sido caracterizadas utilizando as técnicas de espalhamento de luz dinâmico (*dynamic light scattering – DLS*), difração a *laser*, medição de massa ressonante (ZHOU *et al.*, 2016 *apud* ETCHEPARE, 2016) e por análise de rastreamento de nanopartículas (*nanoparticle tracking analysis – NTA*) (LIU *et al.*, 2013 *apud* ETCHEPARE, 2016).

4.2.2 Propriedades físico-químicas das nanobolhas

As NBs consistem em um sistema com formação físico-química muito eficiente que transforma, por meio da oxidação, o agente poluente orgânico em meio

líquido, em água e gás carbônico. Entre as várias particularidades das NBs, pode-se citar que as NBs, quando aplicadas, têm grande poder de penetração e conseguem deslocar-se no solo, agindo rapidamente sobre a contaminação de solos ou da água devido ao seu minúsculo tamanho e à sua enorme superfície de contato. Daí a sua capacidade também de despoluição de lagoas e enseadas. O sistema possui carga elétrica e acaba assumindo um comportamento de partícula, portanto, é extremamente estável. A tecnologia promove alteração dos padrões físico-químicos, aumenta a saturação de oxigênio no meio, dessa forma, podendo chegar a concentrações de dezenas de miligramas de oxigênio dissolvido no meio (CEAP - FSP, 2018).

4.2.3 Estabilidade das nanobolhas

Entre as características das NBs, pode-se enfatizar sua elevada área superficial (área de superfície em relação ao volume) e a grande estagnação em fase líquida, o que aumenta a dissolução dos gases (MANCUSO *et al.*, 2020).

A estabilidade das NBs no meio permite que o tratamento apresente uma melhora após o período de aplicação, ainda que não haja nenhuma ação adicional. Comumente, esse processo acontece de uma forma muito lenta, mas, com o uso de sistemas próprios, pode ganhar grande rapidez.

As NBs possuem pressões internas extremamente elevadas, que teoricamente forçam a dissolução do gás no meio, além do limite de concentração em condições normais de temperatura e pressão (CNTp). O sistema de nanobolhas pode ser aplicado de várias formas porque as NBs são somente um veículo. Quando íons se ligam à interface gás/líquido, ocorre uma estabilização como NBs de longa duração. Na ausência desses íons ligados, após vários minutos, ocorrem o colapso completo e a dissolução de parte das NBs formadas (TAKAHASHI, 2005 *apud* ETCHEPARE, 2016).

Diversos autores relatam que, quando as bolhas colapsam, ocorre a geração de radicais livres devido à alta densidade de íons na interface gás-líquido, imediatamente antes do colapso (MANCUSO, 2020).

O colapso de uma nanobolha libera muita energia, e, ao nível molecular, são gerados incríveis 40 kHz de ondas supersônicas e calor instantâneo entre

4.000~6.000°C. No último estágio do colapso, a pressão e a temperatura do gás, dentro da nanobolha, são tão altas que uma luz é emitida. Este fenômeno de emissão de luz é conhecido como luminescência.

Ao considerar os efeitos oxidantes e destrutivos das implosões naturais das NBs e também todos os diversos tipos de lodos provenientes de águas residuárias, pode-se esperar um efeito significativo e positivo na redução dos volumes gerados de lodos. Isso executado, relativamente, para maior eficiência geral é um dos melhores resultados obtidos pelo sistema de tratamento (CASAGRANDE, 2018).

Estudos sobre a longevidade de NBs estabilizadas, com tamanho aproximado de 200 nanômetros em amostras de água engarrafada, mostraram sua presença em quantidade significativa após vários meses do processo de infusão e engarrafamento (TAKAHASHI, 2005 *apud* ETCHEPARE, 2016). De acordo com Casagrande (2018), uma das razões prováveis para a longa duração das NBs é que a interface gás/líquido tenha uma carga negativa que introduz uma força oposta à tensão superficial, diminuindo ou impedindo o desaparecimento das bolhas.

4.2.4 Estabilidade de NBs dispersas

As NBs dispersas constituem um tema de pesquisa mais recente, em desenvolvimento e com um elevado potencial tecnológico (ETCHEPARE, 2016). Ainda se desenvolvem estudos científicos para explicar como é possível a estabilidade das NBs, visto que todo o gás fornecido em uma microbolha resta contido em uma NB, relativamente estável e com um diâmetro mil vezes menor.

As NBs, com diâmetro entre 20 e 1.000 nm ($1 \text{ nm} = 10^{-6} \text{ mm}$), que são objeto desta linha de pesquisa, não apresentam flutuabilidade e são caracterizadas por apresentar movimento browniano e movimentação acelerada. Em função de as NBs serem muito pequenas, a sua força de flutuabilidade também é muito pequena. Conseqüentemente, as NBs dispersas ascendem em uma velocidade muito baixa até a superfície livre. Uma bolha com raio de 100 nm possui uma velocidade de ascensão, devido à flutuabilidade, de 20-30 $\text{nm}\cdot\text{s}^{-1}$ (HENRY *et al.*, 2008).

As NBs dispersas percorrem maiores volumes nos meios, apresentam maior área superficial – portanto, maior superfície de contato – e, também, maior taxa de estabilidade, podendo alcançar a estabilidade de meses em meios líquidos.

As NBs dispersas diferem-se das NBs de superfície de duas maneiras importantes (SEDDON *et al.*, 2012 *apud* ETCHEPARE, 2016). A primeira diferença é devido à curvatura das NBs dispersa ser muito inferior à curvatura das NBs de superfície; e a segunda diferença é o fato das NBs dispersas serem “móveis”, enquanto que as NBs de superfície serem frequentemente imóveis.

Com relação ao raio de curvatura das NBs (CRAIG, 2011 *apud* ETCHEPARE, 2016), considera-se que a curvatura das NBs de superfície é relativamente baixa para o tamanho delas devido aos altos ângulos de contato que formam com as respectivas superfícies de substratos, enquanto que o tamanho das NBs dispersas é diretamente refletido em suas curvaturas. Ou seja, para um determinado volume, uma NB dispersa possui um raio de curvatura muito inferior. Dessa forma, as NBs dispersas possuem pressões de Laplace (internas) maiores do que as NBs de superfície com um mesmo volume, o que favorece a dissolução dessas bolhas.

À luz da teoria da termodinâmica clássica, as nanobolhas não poderiam existir ou ser termodinamicamente estáveis. O cálculo teórico baseado na equação de Young-Laplace (Equação 1) indica que a nanobolha não existe devido à limitação no seu raio de curvatura.

$$P = P_l + 4\sigma / d_b \quad (1)$$

Onde:

P é a pressão do gás, P_l é a pressão do líquido, σ é a tensão superficial do líquido e d_b é o diâmetro da bolha.

Se considerar como exemplo uma nanobolha de raio 100 nm (tensão superficial água/ar = 72 mN/m e pressão atmosférica na água circundante = 105 N m⁻²), verificar-se-á que essa nanobolha apresenta uma pressão interna de 1,5 Mpa(1). Nesta condição de pressão, as nanobolhas colapsariam em um curtíssimo espaço de tempo. Ljunggren e Eriksson (1997) calcularam a transferência de massa entre o gás da bolha e o líquido circundante e, considerando a equação 1, concluem que o tempo de vida de uma bolha de gás de 100 nm de raio seria de 100 s. Paradoxalmente, existem relatos teóricos sobre a existência de nanobolhas com tempo de vida de dias. Ushikubo *et al.* (2010) observaram o efeito da composição da bolha (ar ou O₂) e também sobre a concentração de O₂ dissolvido na água em

condições de repouso e relataram a presença de nanobolhas de O₂ no meio, mesmo após 15 dias de sua produção em água contendo 36,9 mg.L⁻¹ de O₂.

Existem outros fatores que explicam a estabilidade das NBs. De acordo com Seddon *et al.* (2012), as NBs dispersas são estáveis devido à ação combinada de um número de fatores necessários para conferir estabilidade cinética. Um dos fatores está ligado à saturação de gás na água, que diminui a taxa de transferência do gás da bolha para o líquido. O grau de “metaestabilidade” pode ser atingido quando as bolhas se formam a partir de uma solução supersaturada (SEDDON *et al.*, 2012). E isso pode ocorrer se um grande número de NBs é produzido. Assim, a dissolução das menores NBs dispersas levaria a solução a tornar-se supersaturada com respeito à pressão atmosférica. Quando a concentração de NBs dispersas é reduzida (pelo aumento da distância de separação delas), elas deixam de ser estáveis (ETCHEPARE, 2016).

Outro fator que explica a estabilidade das NBs está ligado à mobilidade das NBs dispersas. As NBs dispersas podem colidir mais facilmente com as paredes do recipiente que as contém, ou umas com as outras, portanto, coalescendo ou ascendendo e rompendo-se na interface líquido/ar, resultando em maior instabilidade. Essa mobilidade das NBs dispersas requer, portanto, uma estabilidade contra a coalescência com outras bolhas ou interfaces (SEDDON *et al.*, 2012). De acordo com Jin *et al.* (2007 *apud* ETCHEPARE, 2016), a presença de material adsorvido na interface ar/líquido pode reduzir ou se opor à tensão superficial e, portanto, diminuir ou remover a força motriz para dissolução. Esse material também pode proteger as NBs contra colisões em paredes, contra outras NBs e contra a interface livre. (DUCKER, 2009 *apud* ETCHEPARE, 2016). A coalescência entre as NBs e as suas interações são contrapostas pelas forças eletrostáticas e hidrodinâmicas repulsivas. A repulsão eletrostática de dupla camada emerge à medida que a interface ar/água é carregada negativamente (CREUX *et al.*, 2007), enquanto que a repulsão hidrodinâmica é oriunda do movimento browniano das NBs dispersas. Gurung *et al.* (2016) observam que, além da carga elétrica da NB na sua superfície, um maior potencial zeta leva à maior estabilidade das bolhas. O potencial zeta mostrou um valor em torno de -20mV para nanobolhas compostas por ar, enquanto que, para bolhas contendo O₂, o valor relatado foi em torno de -40mV. O valor do potencial negativo indica que as bolhas são negativamente carregadas em água e que a repulsão

eletrostática ajudaria a explicar a não coalescência das bolhas e sua maior estabilidade e tempo de vida (MANCUSO *et al.*, 2021).

De acordo com Mancuso *et al.* (2021), o potencial zeta é o potencial elétrico na camada de cisalhamento, sendo que seu valor é determinado pela quantidade de íons e de sua valência neste plano. A partir da camada de cisalhamento, a diminuição do potencial decai exponencialmente com a distância. Quanto maior o potencial zeta, mais provável será que a suspensão reste estável, pois as partículas carregadas se repelem umas às outras, e essa força supera as forças de Van der Waals, que promovem agregação. Potencial zeta mais elevado implica dispersão mais estável e valores baixos podem indicar instabilidade coloidal que pode levar à agregação.

O potencial zeta muda com a concentração de eletrólitos, com a concentração de íons que determinam o potencial hidrogeniônico e com a concentração de surfactantes.

Meegoda *et al.* (2018) estudaram a influência de diversos fatores como pH, composição do gás e a concentração de sal (NaCl) na distribuição do tamanho das nanobolhas formadas e quanto ao seu potencial zeta. Os resultados apontam que o tamanho, assim como o potencial zeta das bolhas, depende das propriedades do gás, principalmente de sua solubilidade em água. O nitrogênio, gás menos solúvel, apresentou os menores tamanhos de bolha, enquanto o ozônio, mais solúvel, produziu as maiores bolhas. Em ordem de magnitude, observou-se que o potencial zeta variou decrescentemente, como segue: ozônio, ar e nitrogênio (MANCUSO *et al.*, 2021).

O efeito do pH no potencial zeta das nanobolhas foi semelhante ao observado por Takahashi (2005), para microbolhas, ou seja, a intensidade negativa do potencial aumenta conforme o aumento do pH do meio, isto é, bolhas menores foram geradas em soluções mais básicas, enquanto que soluções ácidas geraram bolhas maiores e menos estáveis. Com relação à temperatura, pode-se considerar que o potencial zeta diminuiu com o aumento da temperatura, embora o tamanho das bolhas não se altere. Já o aumento da concentração de NaCl em solução provocou a diminuição da intensidade desse potencial, enquanto aumentou o tamanho da bolha gerada (MANCUSO *et al.*, 2021).

Os efeitos das influências da concentração de OH^- , do pH, do aumento da temperatura e da concentração de sais no potencial zeta estão diretamente ligados à carga elétrica desenvolvida na superfície da nanobolha (interface gás-líquido).

Dados experimentais mostram que bolhas em água, com ausência de qualquer surfactante, são carregadas negativamente, e o mecanismo de carga tem sido atribuído ao excesso de íons OH^- na interface, quando comparado à presença de H^+ . (TAKAHASHI, 2005). Adicionalmente, Takahashi (2005) elucida que os íons são atraídos para a interface carregada por H^+ e OH^- , criando uma dupla camada elétrica na interface e próximo à interface gás-água em solução aquosa de NaCl.

4.2.5 Métodos de geração de nanobolhas

Nanobolhas são preferencialmente formadas na superfície de partículas hidrofóbicas. Sua formação pode ser induzida de várias maneiras, dependendo de fatores intrínsecos ou externos, conforme descrito por Demangeat (2015).

Os métodos de geração das NBs também se constituem em áreas de pesquisa emergentes e em acelerado crescimento, especialmente nas últimas duas décadas. Esse interesse é atribuído, principalmente, a importantes peculiaridades nas suas propriedades físicas, químicas e físico-químicas, bem como ao potencial tecnológico nas mais distintas áreas.

Diversos autores têm estudado o processo de geração de NBs mediante os mais variados métodos e sistemas. Neste contexto, a geração de NBs tem sido feita pelos seguintes métodos principais (ETCHEPARE, 2016).

4.2.5.1 Troca de solvente

A técnica de troca de solvente consiste na indução de uma condição de supersaturação de gás na interface de uma superfície hidrofóbica com a água e em um dos primeiros métodos utilizados no meio científico para geração de NBs de superfície (LOU *et al.*, 2000; PAXTON *et al.*, 2004; ZHANG *et al.*, 2005; ZHANG; KHAN; DUCKER, 2007; HAMPTON; DONOSE; NGUYEN, 2008; ZHANG *et al.*, 2009; CRAIG, 2011; TYRRELL; ATTARD, 2011; ZHANG *et al.*, 2012). Para geração de NBs são utilizados solventes miscíveis em água e com grande solubilidade de gases atmosféricos, sendo o etanol o mais comumente empregado devido à sua grande disponibilidade e alta pureza. Este método é utilizado somente em âmbito de

laboratório, em estudos básicos sobre as NBs, não tendo sido reportadas aplicações em maior escala ou industrialmente (ETCHEPARE, 2016).

4.2.5.2 Nanomembranas

Um método alternativo de geração de NBs é o emprego de membranas nanoporosas, gerando nanobolhas com diâmetros médios de 100 nm. Um grupo de pesquisa britânico (ZIMMERMAN *et al.*, 2008; ZIMMERMAN *et al.*, 2011) descreveu essa técnica como sendo um mecanismo energético eficiente para a geração de NBs que teria o mesmo tamanho dos poros das membranas utilizadas na dispersão (ETCHEPARE, 2016).

4.2.5.3 Cavitação

De acordo com Mancuso *et al.* (2021), a formação de nanobolhas é, muitas vezes, conseguida quando uma fase líquida homogênea que é mudada em decorrência da redução repentina da pressão abaixo de um valor crítico, fenômeno conhecido por cavitação. De acordo com Westwater (1964), cavitação é o processo de formação, crescimento e subsequente colapso de cavidades de gás e/ou vapor em um fluido líquido. Alguns autores reportam que, no momento que uma cavidade colapsa, as pressões locais podem atingir valores da ordem de 100-5000 atm, e a temperatura pode alcançar valores entre 1000 – 5000°C (BRENNEN, 1995; MCNAMARA; DIDENKO; SUSLICK, 1999; GOGATE; PANDIT, 2001; DIDENKO; SUSLICK, 2002; FLANNIGAN; SUSLICK, 2005; LOHSE, 2005).

Esse processo envolve a criação de novas interfaces gás/líquido, sendo necessário ultrapassar determinada barreira energética, na qual o primeiro estágio é definido como nucleação. Este ganho energético causa uma flutuação local de pressão ou um aumento na velocidade de fluxo a partir de dispositivos hidráulicos, o que ocasiona a redução da pressão local abaixo da pressão de vapor do líquido, conforme Etchepare (2016).

Conforme Mancuso *et al.* (2021), a cavitação pode ser classificada em quatro categorias: hidrodinâmica – causada pelo fluxo de fluidos; acústica – causada por um

campo acústico; óptica – gerada pela dissipação local de energia originada por fótons de um *laser*, por exemplo; e induzida por partículas – provocada por núcleos físicos elementares, conforme descrito por Wu *et al.* (2012).

De acordo com Fan *et al.* (2010a), de todos os tipos de cavitação, as cavitações acústica e hidrodinâmica são as mais fáceis de escalonar, operar e controlar por condições geométricas e operacionais, especialmente a velocidade de fluido. Os autores sugerem que a cavitação hidrodinâmica é um dos métodos mais baratos e energeticamente eficientes de gerar cavitação com equipamentos simples e de baixo custo de manutenção (ETCHEPARE, 2016).

Segundo Tsuge (2010), nanobolhas são geralmente geradas hidrodinamicamente, usando-se os seguintes métodos:

- Dissolução de gases em líquidos, comprimindo-se os fluxos de gás em líquidos e, em seguida, liberando-se essas misturas através de bicos nanométricos para criar nanobolhas.
- Injeção de gases à baixa pressão em líquidos e quebra do gás em bolhas por focalização, oscilação de fluidos ou vibração mecânica.

Diversos são os dispositivos hidráulicos utilizados na cavitação. Entre eles é possível citar os tubos de cavitação utilizados na cavitação hidrodinâmica, discos de orifício, válvulas de agulha, bocais e tubos Venturi. Os tubos Venturi são os dispositivos mais utilizados e apresentam as seguintes vantagens de utilização frente aos demais dispositivos, conforme Etchepare (2016):

- Menor suscetibilidade ao entupimento (redução e expansão gradual de diâmetro antes e depois da garganta do Venturi, respectivamente) em escala industrial.
- A perda de carga dos outros dispositivos pode ser de 3 a 4 vezes maior do que a do Venturi, o que resulta num baixo impacto na capacidade da bomba em uma planta industrial.
- A capacidade de variação do comprimento da garganta do Venturi permite que a pressão crítica possa ser mantida para propiciar a expansão de núcleos de gás no fluido.

Segundo Mancuso *et al.* (2021), a redução de pressão no tubo de Venturi pode ser conseguida aumentando-se a velocidade do líquido na zona convergente

cônica do tubo devido ao seu diâmetro estreito. No sistema gerador do tipo Venturi, o gás e o líquido são passados simultaneamente através do tubo para gerar a bolha.

Quando o fluido pressurizado é introduzido na parte tubular, a velocidade do fluxo líquido, na garganta do cilíndrico, torna-se maior, enquanto a pressão se torna menor em comparação com a seção de entrada, resultando em cavitação, de acordo com Fan *et al.* (2010).

4.2.6 Aplicações da nanobolhas

As propriedades e particularidades das NBs têm levado a um grande aumento do número de aplicações nas mais distintas áreas, nos últimos dez anos. Tais características têm ampliado o número de aplicações na medicina, na limpeza de superfícies, na indústria da mineração, em sistemas de geração de energia, na agricultura, na aceleração do metabolismo em espécies animais e vegetais, na remoção de poluentes, na flotação avançada de poluentes aquosos e o consequente tratamento das águas residuárias e em outras áreas diversas (LUKIANOVA-HLEB; MUTONGA; LAPOTKO, 2012 *apud* ETCHEPARE, 2016; LUKIANOVA-HLEB *et al.*, 2014 *apud* ETCHEPARE, 2016; EBINA *et al.*, 2013 *apud* ETCHEPARE, 2016; LIU *et al.*, 2013 *apud* ETCHEPARE, 2016; TAKAHASHI; CHIBA, 2007 *apud* ETCHEPARE, 2016; CRAIG, 2009, LIU; CRAIG, 2008 *apud* ETCHEPARE, 2016; CAVALLI, R. *et al.*, 2015 *apud* ETCHEPARE, 2016; EBINA *et al.*, 2013 *apud* ETCHEPARE, 2016; LIU, S. *et al.*, 2013 *apud* ETCHEPARE, 2016, AGARWAL *et al.*, 2011 *apud* ETCHEPARE, 2016; FRAIM; JAKHETE, 2015 *apud* ETCHEPARE, 2016). Segue, na forma de lista, uma subdivisão das aplicações que foram exploradas e/ou reportadas até o momento na literatura. De acordo com Etchepare (2016), essa subdivisão foi feita devido à grande diversidade das aplicações das NBs.

- Aceleração de metabolismo vegetal e de crustáceos (TAKAHASHI; CHIBA, 2007 *apud* ETCHEPARE, 2016; EBINA *et al.*, 2013 *apud* ETCHEPARE, 2016; LIU *et al.*, 2013 *apud* ETCHEPARE, 2016).
- Limpeza e desincrustação de superfícies sólidas (CRAIG, 2009 *apud* ETCHEPARE, 2016; LIU; CRAIG, 2008 *apud* ETCHEPARE, 2016; WU

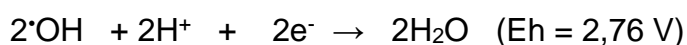
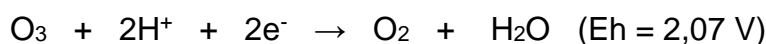
et al., 2008 *apud* ETCHEPARE, 2016; YANG; DUISTERWINKEL, 2011 *apud* ETCHEPARE, 2016; USHIDA; HASEGAWA; TAKAHASHI *et al.*, 2012 *apud* ETCHEPARE, 2016).

- Agentes de contraste em ultrassonografia (XING *et al.*, 2010 *apud* ETCHEPARE, 2016; MAI *et al.*, 2013 *apud* ETCHEPARE, 2016; PERERA *et al.*, 2014 *apud* ETCHEPARE, 2016; RANGHARAJAN *et al.*, 2015 *apud* ETCHEPARE, 2016).
- Desinfecção utilizando gás ozônio (CHEN, 2009 *apud* ETCHEPARE, 2016; CHIBA; TAKAHASHI, 2012 *apud* ETCHEPARE, 2016).
- Carreadores de drogas em células cancerígenas (LUKIANOVA-HLEB *et al.*, 2012, 2014 *apud* ETCHEPARE, 2016).
- Melhoria de eficiência em sistemas energéticos (POLMAN, 2013 *apud* ETCHEPARE, 2016; CHAN, *et al.*, 2015 *apud* ETCHEPARE, 2016; HOU *et al.*, 2015 *apud* ETCHEPARE, 2016; OH; HAN; KIM, 2015 *apud* ETCHEPARE, 2016).
- Carreadores de genes (CAVALLI *et al.*, 2012 *apud* ETCHEPARE, 2016; CAVALLI; BISAZZA; LEMBO, 2013 *apud* ETCHEPARE, 2016; CAVALLI, *et al.*, 2015 *apud* ETCHEPARE, 2016).
- Detecção de malária (LUKIANOVA-HLEB *et al.*, 2014 *apud* ETCHEPARE, 2016).
- Microfluídica (ZHANG; CRAIG, 2006; HAMPTON; NGUYEN, 2010 *apud* ETCHEPARE, 2016; ZIMMERMAN; TESAŘ; BANDULASENA, 2011 *apud* ETCHEPARE, 2016; USHIDA *et al.*, 2012).
- Processamento mineral por flotação (FAN *et al.*, 2010 *apud* ETCHEPARE, 2016; SOBHAY, 2013 *apud* ETCHEPARE, 2016; AHMADI *et al.*, 2014 *apud* ETCHEPARE, 2016; CALGAROTO; AZEVEDO; RUBIO, 2015).
- Tratamento periodontal (HAYAKUMO *et al.*, 2013, 2014 *apud* ETCHEPARE, 2016).
- Prevenção de sufocamento (KHEIR *et al.*, 2012 *apud* ETCHEPARE, 2016).

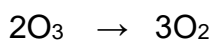
- Imagem molecular por ultrassom (YIN *et al.*, 2012 *apud* ETCHEPARE, 2016).
- Tratamento de águas e efluentes líquidos e biorremediação (TSAI *et al.*, 2007 *apud* ETCHEPARE, 2016; TASAKI *et al.*, 2009 *apud* ETCHEPARE, 2016; YAMASAKI; SAKATA; CHUHJOH, 2010 *apud* ETCHEPARE, 2016; AGARWAL; LIU, 2011 *apud* ETCHEPARE, 2016; KERFOOT, 2014 *apud* ETCHEPARE, 2016; LI *et al.*, 2014 *apud* ETCHEPARE, 2016; FRAIM; JAKHETE, 2015 *apud* ETCHEPARE, 2016; KERFOOT, 2015 *apud* ETCHEPARE, 2016).

Para Mancuso *et al.* (2021), no tratamento de água, a aeração desempenha um papel importante, pois o suprimento de oxigênio é um fundamental componente de sustentação de vida para seres aquáticos e substrato de reação bioquímica no tratamento aeróbico. Alguns estudos têm sido conduzidos sobre o efeito dos processos de aeração no tratamento biológico de água e esgoto, remediação de água subterrânea e agricultura. Os principais objetivos da maioria desses estudos são melhorar a eficiência de aeração para otimizar a degradação da matéria orgânica, a taxa de crescimento microbiano, a germinação de sementes e as taxas de crescimento. As nanobolhas (NBs) e microbolhas (MBs) também podem ser usadas diretamente para a oxidação de contaminantes, como é o caso das bolhas contendo ozônio. Esse gás é um forte oxidante que degrada contaminantes através de reações na fase gasosa e aquosa, atuando de três maneiras: diretamente, na oxidação das ligações insaturadas carbono-carbono da molécula do contaminante; degradando-se em oxigênio que intensifica a biodegradação natural ou oxidação biológica; ou indiretamente, degradando-se em radicais hidroxila altamente reativos, que por sua vez oxidam as moléculas orgânicas (USEPA, 2009). As principais reações envolvidas no processo de ozonização são:

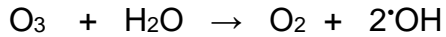
Oxidação



Decomposição



Formação de radical hidroxila



4.2.7 Formação de MBs e NBs na flotação por ar dissolvido

No tocante à aplicação de NBs dispersas no tratamento por flotação, quanto à sua aplicação flotação, pode-se considerar, de acordo com Mancuso *et al.* (2021), que a separação sólido-líquido é o primeiro passo em qualquer sistema de tratamento de águas poluídas; e o processo de flotação é amplamente aceito como o método de separação mais confiável e prático usado para remover suspensões que contêm gorduras, óleos e graxas misturados com sólidos suspensos orgânicos de baixa densidade e coloides. O mecanismo de separação é baseado na adsorção de bolhas de gás (durante a subida) sobre a superfície de partículas finamente suspensas, o que reduz a gravidade específica efetiva das partículas e faz com que os contaminantes subam até a superfície. Essa técnica é frequentemente usada para separar partículas extremamente finas da solução, as quais não possuem uma taxa de sedimentação significativa.

4.2.8 Tecnologia Aplicada – Gerador de NBs

Nos testes realizados anteriormente e citados na continuidade deste estudo, o processo de cavitação para a geração das nanobolhas foi utilizado. Nesse caso, o fluido foi acelerado a fim de gerar mais microbolhas usando uma pequena quantidade de energia.

- Testes preliminares realizados no Rio Pinheiros de 2017.
- Testes de campo, que ocorreram em paralelo ao de 2017, em um rio poluído, que foram realizados pelo Centro de Apoio à Faculdade de Saúde Pública da Universidade de São Paulo (CEAP) e pela empresa detentora da tecnologia, a S & B – Steiner & Barbara Geologia e Engenharia Ltda.

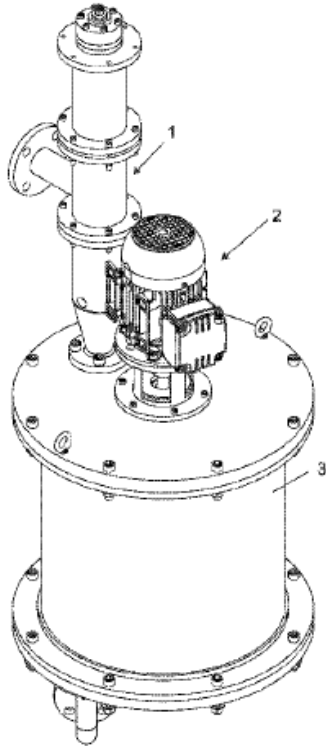
É sabido que cavitação hidrodinâmica ocorre quando a pressão num ponto em um líquido é momentaneamente reduzida abaixo da sua pressão de vapor devido à alta velocidade de fluxo. Através da redução de pressão por meio de Venturi, dá-se

a variação da velocidade do fluxo, e a elevação da turbulência da mistura gás-líquido provoca o colapso de macrobolhas, transformando-as em microbolhas, aumentando a estabilidade com o aumento da tensão superficial das estruturas geradas.

O gerador de NBs utilizado está representado na figura 8. Para explicar seu funcionamento, pode-se observar que ele possui um tubo Venturi acoplado à sua porção superior que gera, a partir de uma fonte líquida/gasosa, uma solução líquida contendo macro, micro e nanobolhas. Essa solução gerada no Venturi é enviada ao interior do gerador de NBs. Este possui um rotor que é girado por um motor elétrico e está posicionado longitudinalmente na câmara do aparato. Na base do rotor, há acoplado uma hélice que, ao girar, produz uma força inercial centrífuga na solução presente que é direcionada para colidir contra um anel circular permeável para a passagem de fluidos não condensáveis. A solução líquida, ao transpassar pelo anel permeável, produz soluções fluidas de elevada concentração de NBs com características estáveis e propriedades paramagnéticas ideais ao tratamento biológico de águas contaminadas, utilizando o efeito de elevação de ar para difundir água contaminada misturada com microbolhas ao longo dos canais de testes, de modo a fornecer oxigênio dissolvido para as bactérias que decompõem a matéria orgânica e também para prevenir o acúmulo de lodo no fundo desses canais.

O gerador de NBs compreende um primeiro estágio de cavitação (1), um motor elétrico (2) de acionamento do segundo estágio de cavitação hidrodinâmica (3), e saída da mistura gás/líquida (3A) para utilização em processos de tratamento de efluentes e afins. De acordo com as características descritas nesse gerador, que foi o primeiro patenteado no Brasil, o equipamento possui maior eficiência na ordem técnica, operacional e econômica relacionada aos processos atuais de tratamento e de aeração em processo de descontaminação de águas residuárias domésticas e de processos industriais em estações de tratamentos de efluentes.

Figura 8 - Aparato, sistema e método de geração de nanobolhas a partir de gases e soluções



Fonte: Pedido Internacional Publicado sob o Tratado de Cooperação em Matéria de Patentes (PCT) (2017)

De acordo com CEAP – FSP (2018), os testes preliminares realizados com a aplicação de NBs de ar, em abril de 2017, no Rio Pinheiros, tiveram resultados excelentes e reforçaram a necessidade de se aprofundar nas pesquisas, visto que, a fim de atender às necessidades atuais no gerenciamento de águas residuárias contaminadas, é necessário desenvolver uma infraestrutura sustentável com eficiência, rapidez e melhor custo-benefício, além de garantir a sustentabilidade, pois não há adição de insumos químicos no processo de tratamento.

Figura 9 - Rio Pinheiros



Fonte: Jornal USP (2019)

Em paralelo a esses testes, com o objetivo de estudar o impacto da aplicação de nanobolhas de ar em corpos de água superficiais bastante poluídos, um sistema piloto de tratamento foi montado em um *container*, que foi instalado junto a um corpo hídrico superficial bastante poluído (Figuras 10 e 11). Esse sistema operou durante oito meses, trabalhando oito horas por dia e foi concebido pelo Centro de Apoio à Faculdade de Saúde Pública da Universidade de São Paulo (CEAP) e pela empresa S & B. De acordo com os autores desse artigo técnico, a conclusão desse teste de campo foi que a tecnologia de geração de NBs de ar é extremamente viável do ponto de vista técnico e também do ponto de vista de custos. As figuras 10 e 11 ilustram o sistema piloto desenvolvido.

Figura 10 - Equipamento SBNANO2 instalado em um contêiner



Fonte: CEAP – FSP (2018)

Figura 11 - Vista lateral do contêiner mostrando as tubulações de entrada e saída no gerador de nanobolhas SBNANO2



Fonte: CEAP – FSP (2018)

4.3 ODORES

4.3.1 Definição de Odor

Odor é a sensação que resulta da recepção de estímulos pelo sistema sensorial olfativo, constituído por dois subsistemas: o epitélio olfativo e o nervo trigeminal.

As estruturas química e física e as características moleculares da maior parte das substâncias odorantes produzem estímulos que são enviados às células sensoriais olfativas responsáveis pelo *cheiro*.

O sistema sensorial olfativo é extremamente complexo, além do que a resposta das pessoas aos odores é variável. Essa variabilidade resulta das diferentes percepções dos odores. Aceitar ou rejeitar um determinado odor depende muito de experiências anteriores, das circunstâncias nas quais o odor é determinado, da idade, da saúde e da atitude do receptor (MANCUSO, 2019).

Segundo Belli Filho e De Melo Lisboa (1998), odor é uma mistura de moléculas voláteis, de origem orgânica ou mineral, com propriedades físico-químicas distintas que afetam sensorialmente a mucosa nasal. Conforme Pagé e Guy (2000 *apud* QUADROS, 2004), o DNA humano possui um gene responsável pela audição; três, pela visão; 12, pelo paladar; e mil, pelo olfato, sendo que 50 milhões de células receptoras que existem na cavidade nasal são capazes de detectar mais de 10 mil odores que são encontrados na natureza. Os efeitos dos odores na saúde humana são os mais diversos, dependendo do tipo de odorante e da sua concentração.

Para Le Cloirec (1991) e Fernandez (1997) (*apud* CARMO JÚNIOR, 2005), a sensação provocada por um odor pode ser qualitativa (sua natureza específica), hedonística (agradável ou desagradável) e intensidade.

4.3.2 Geração do Odor

Os odores são gerados por misturas complexas de moléculas químicas com enxofre (H_2S , mercaptanas), nitrogênio (NH_3 e aminas), fenóis, aldeídos, cetonas, alcoóis e ácidos orgânicos (BELLI FILHO *et al.*, 2001).

Segundo trabalhos de diversos autores e citando os trabalhos de Gasi (1994), da Companhia de Saneamento Básico do Estado de São Paulo (SABESP) e de Takashi (1983), um importante fator da exalação de odores pelas águas residuárias é a geração de sulfetos, principalmente o sulfeto de hidrogênio (H_2S). De acordo com Liliamtis e Mancuso (2003), o processo de geração de odores nos esgotos tem origem na presença de sulfetos, principalmente em decorrência da atividade biológica, que também favorece a produção de gases não derivados de sulfetos, que podem ser odoríferos ou não.

Esse artigo faz referência a um estudo que foi desenvolvido com base em uma pesquisa com a população do município de Pereira Barreto, cujo resultado foi utilizado para identificar e analisar os problemas causados pela geração de maus odores na rede coletora de esgotos local, devido à formação do sulfeto de hidrogênio. De acordo com os resultados da pesquisa, o odor descrito como de "ovo podre", pela maioria dos indivíduos pesquisados, é atribuído ao gás sulfídrico (H_2S), que, como foi visto, é o principal responsável pela exalação de odores desagradáveis nas estações de tratamento de esgotos.

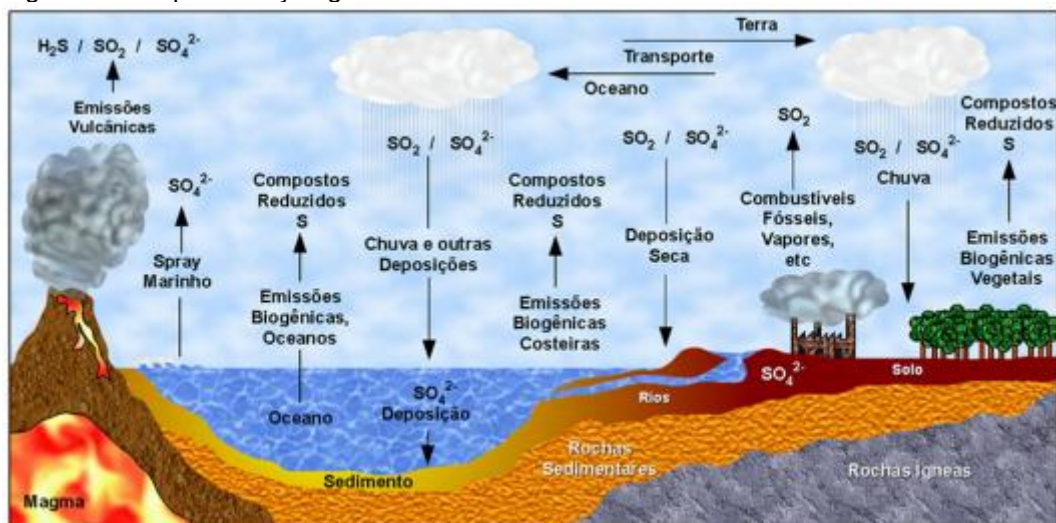
4.3.3 O ciclo do enxofre

O enxofre é um elemento essencial à vida na Terra, sendo alguns de seus compostos de grande importância biológica. Alguns organismos vivos, incluindo plantas, assimilam espécies contendo enxofre, enquanto que, ao mesmo tempo, várias formas de enxofre são emitidas como produto final de seus metabolismos (MARTINS *et al.*, 2003 *apud* GRASEL, 2014). O ciclo do enxofre (Figura 12) pode ser compreendido como um conjunto de transformações entre as espécies de enxofre presentes na litosfera, hidrosfera, biosfera e atmosfera. Pode-se assumir que o planeta Terra é um sistema fechado em termos de fluxo de massa, sem entrada ou saída de material (MARTINS *et al.*, 2003 *apud* GRASEL, 2014). As principais espécies gasosas que chegam à atmosfera são o SO_2 , produto principalmente da combustão e erupções vulcânicas, o H_2S , emitido por águas ou regiões úmidas do continente que

contêm pouco oxigênio e dimetilsulfeto emitido por fitoplânctons existentes na superfície dos oceanos.

Na água, a forma do enxofre mais comum dissolvida é o sulfato (SO_4^-). No processo de redução de sulfato (SO_4^-) a sulfeto (S_2^-), parte deste, ao reagir com íons metálicos, é fixado na litosfera, na forma de rochas e sedimentos (MARTINS *et al.*, 2003 *apud* GRASEL, 2014).

Figura 12 - Representação gráfica do ciclo do enxofre



Fonte: Adaptado de Martins e Andrade (2002 *apud* GRASEL, 2014, p.18)

4.3.4 Efeitos causados pelo H_2S na saúde humana

O Sulfeto de Hidrogênio (H_2S), também conhecido como ácido sulfídrico, possui odor de ovo podre quando em solução aquosa. Em seu estado natural, que é o gasoso, é incolor, inflamável, corrosivo e venenoso.

O H_2S dissolve-se em água e óleo e pode ser liberado quando esses líquidos são aquecidos, despressurizados ou agitados. O H_2S entra em combustão e explode facilmente e, durante a queima, ocorre emissão de dióxido de enxofre, que é outro gás tóxico e de cheiro forte e irritante (AZEVEDO *et al.*, 1999).

Por ser um forte irritante do sistema respiratório superior e inferior, o enxofre pode causar sensação de queimadura, tosse, respiração difícil, dor de cabeça e náusea. Exposição contínua a baixas concentrações (15-20 ppm) pode causar irritação das membranas mucosas e conjuntiva dos olhos. Exposições a concentrações elevadas (200-300 ppm) podem causar dificuldades respiratórias,

levando a desmaio ou coma. A inalação é fatal se ocorrer por mais de 30 minutos, a concentrações superiores a 700 ppm. A exposição contínua, mesmo a baixas concentrações, pode acarretar numa fadiga olfativa, dificultando a detecção de odores (LINDEGÁS, 2004 *apud* GRASEL, 2014). A exposição a concentrações maiores de 8 ppm, por um período maior de dois meses, pode causar náuseas, dor de cabeça, falta de ar, distúrbios do sono, irritação nos olhos e na garganta (LINDEGÁS, 2004 *apud* GRASEL, 2014).

Os efeitos dos odores na saúde humana são os mais diversos, dependendo do tipo de odorante e da sua concentração. Segundo Álvares Jr. (2002 *apud* CARMO JÚNIOR, 2005), foram documentados os seguintes sintomas relacionados a odores: náuseas, vômitos e dores de cabeça; falta de fôlego e tosse; distúrbios no sono e no apetite; irritação nos olhos, nariz e garganta; inquietação, tristeza e depressão; redução da sensação de bem-estar e do prazer de realização de atividades cotidianas, como comer, passear, etc. Existem ainda evidências de que certos odores podem induzir alterações fisiológicas e morfológicas, sobretudo, do sistema respiratório cardiovascular.

Odores em baixas concentrações estão mais relacionados com a tensão psicológica que produzem do que a danos que eles possam acarretar para o organismo. Em situações extremas, odores ofensivos podem levar à deterioração pessoal e da autoestima da comunidade, interferindo no relacionamento humano, desencorajando investimento de capital, baixo *status* socioeconômico e inibindo o crescimento. Além disso, odores podem levar a situações de estresse, causando aumento da pressão arterial e, conseqüentemente, problemas cardíacos. Os odores podem resultar em depreciação de valores das propriedades, queda na arrecadação de impostos e nas vendas (METCALF; EDDY, 1991 *apud* CARMO JÚNIOR, 2005).

A poluição atmosférica causada pelo sulfeto de hidrogênio pode ter origem na natureza e nos segmentos industriais. Na natureza, o H₂S é proveniente dos campos de petróleo e gás natural, das águas subterrâneas, das zonas pantanosas, das jazidas de sal, de carvão, de minérios sulfetados e da erupção de vulcões. Nos segmentos industriais é proveniente de processos de remoção química ou de lavagem de gases ácidos, de sistemas de tratamento de efluentes, de fermentações, etc. (MAINIER; VIOLA, 2005 *apud* GRASEL, 2014).

Os odores provenientes dos sistemas de esgotos urbanos e dos corpos receptores constituem-se numa questão extremamente complexa e pouco abordada no campo da saúde pública e ambiental (MANCUSO, 2019).

A literatura especializada relata que seres humanos submetidos, de forma contínua, aos agentes causadores dos odores provenientes dos esgotos podem ter seus aparelhos olfativos danificados (GASI *et al.*, 1983). Embora os indicadores convencionais não o levem em consideração, é senso comum que sua presença intervém de forma negativa na saúde e na qualidade de vida da população. Além dos aspectos objetivos, pode-se citar o componente psicológico que, invariavelmente, acompanha as reações da população contra maus odores (MANCUSO, 2019). O guia de primeiros socorros para o sulfeto de hidrogênio da Environmental Protection Agency, EPA (2001 *apud* LILIAMTIS, 2003) menciona que a toxicidade do H₂S ocorre por inalação e por contato com pele e olhos.

Os sintomas decorrentes de uma exposição aguda incluem: taquicardia, bradicardia, hipotensão, cianose, palpitações cardíacas e arritmias cardíacas, dispneia, taquipneia, bronquites, edema pulmonar, depressão respiratória e até paralisia respiratória. Os efeitos neurológicos incluem: vertigem, irritabilidade, sonolência, fraqueza, confusão, delírio, amnésia, dor de cabeça, suores, tontura, câimbra muscular, tremor, salivação excessiva, tosse, convulsões e até o estado de coma. Náusea, vômito e diarreia são sintomas frequentes. A exposição ao gás sulfídrico pode também provocar irritação da pele, lacrimejamento, diminuição na capacidade de perceber odores, fotofobia e visão embaçada (MANCUSO, 2019).

De acordo com Liliamtis e Mancuso (2012), apesar da carência de publicações específicas, existe uma preocupação crescente com relação à exposição de humanos aos odores provenientes dos sistemas de esgotos domésticos. A problemática da emissão de odores provenientes de fontes de poluição, como plantas industriais, usinas de tratamento de resíduos sólidos e estações de tratamento de esgotos, não tem sido estudada de forma sistemática, em que pese a existência do limite de lançamento de sulfetos em sistema de esgotos de 1,0 mg/L, em consonância ao artigo 19-A do Decreto Estadual de São Paulo n.º 8.468, de 8 de setembro de 1976. As soluções de engenharia que têm sido propostas para este problema são: injeção de ar, aplicação de oxigênio, adição de cloro, adição de peróxido de hidrogênio, adição de permanganato de potássio, adição de sais de ferro, aumento do pH, adição de

antraquinona, adição de ozônio, agentes mascarantes, lavagem de gases, adsorção em carvão ativado, biofiltros, enclausuramento, incineração, ventilação, radiação ultravioleta, barreiras de descargas dielétricas, fotocatalise heterogênea e a aplicação de nitrato de amônia (LLIAMTIS; MANCUSO, 2003).

4.3.5 Emissão, transporte e recepção dos odores

No estudo dos odores, três fatores devem ser considerados: sua emissão, seu transporte e sua recepção. Com relação à emissão, a WPCF (1979 *apud* MANCUSO, 2019) menciona que os emissores ou vetores de odor podem ser partículas aéreas ou objetos estacionários: edificações, por exemplo. Essas estruturas, por um processo de adsorção, podem permanecer, por vários anos, como fontes secundárias de emissão de odores. Edifícios que abrigam um processo industrial malcheiroso continuarão a emitir odores por paredes aparentemente limpas.

Da mesma forma, peças de roupas costumam reter cheiros, apesar de lavadas com detergentes. Dutos de ventilação em sistemas fechados frequentemente tornam-se emissores de odor.

O transporte do odor gerado por substâncias com certos níveis de pressão de vapor é feito pelas correntes de ar atmosférico, enquanto sua recepção se deve aos sentidos olfativos. Apesar de menos sensíveis que o dos animais e insetos, sob tensão, os sentidos olfativos dos homens são capazes de detectar até odores de natureza subliminar.

Outra característica desses sentidos é serem mais sensíveis que os sentidos responsáveis pelo paladar na identificação de substâncias. Na verdade, o ser humano é menos sensível a odores incomuns, ou desconhecidos, do que àqueles que lhe desagradam ou atemorizam (WPCF, 1979 *apud* MANCUSO, 2019).

A percepção dos odores depende da concentração da substância odorífera, da distância da emissão, da intensidade das correntes de ar e das condições do indivíduo receptor. Por sua vez, a recepção de odor pelo sistema olfativo ocorre por adsorção, ou seja, por mecanismos de fenômenos de superfície (BRAILE, 1983 *apud* MANCUSO, 2019); e, segundo a WPCF (1979 *apud* MANCUSO, 2019), o sistema olfativo de algumas pessoas demora mais do que o de outras para adsorver substâncias odoríferas no estado de vapor ou gasoso (MANCUSO, 2019).

Em áreas rurais, os odores dissipam-se no ar com mais facilidade, pois a acentuada dispersão geográfica dos assentamentos populacionais, normalmente, reduz as reações da comunidade frente aos problemas dos maus odores. No entanto, em locais onde existe maior adensamento populacional, o controle de odor é uma tarefa que implica constante preocupação (ISSET, 2000 *apud* MANCUSO, 2019).

4.3.6 Análises dos compostos odorantes

Relativamente à análise de compostos odorantes, pode-se considerar que existem três tipos de análises de compostos odorantes que podem ser utilizados como rota metodológica.

1. A olfatometria, que é a avaliação da resposta de um júri a um estímulo olfativo referente a um odor. De acordo com Belli Filho e Lisboa (1998), este método está fundamentado na importância das mucosas olfativas, como os únicos captadores disponíveis para avaliação dos odores. O júri olfatométrico é a denominação que se dá a um conjunto de pessoas selecionadas e treinadas para expressar a sua opinião/impressão a respeito da presença ou ausência de odor nas amostras de gases analisadas. Para avaliar a eficiência de um sistema de tratamento de gases odorantes pela técnica olfatométrica é necessário o uso dessa técnica antes e depois do tratamento dos gases. Para analisar a percepção ambiental referente a incômodos olfativos é necessário método de pesquisa, mediante questionamentos da população, para avaliar a existência de incômodo ocasionado pelo odor à comunidade. Residentes de um local selecionado são perguntados sobre a percepção de odor em determinado momento e o seu grau de incômodo. Essa pesquisa serve para quantificar o incômodo causado pelo odor, medir o índice de incômodo dos residentes em uma área definida para investigação (CARMO JÚNIOR, 2005).

2. O nariz eletrônico, que utiliza uma rede de sensores gasosos não seletivos, que simulam os receptores biológicos do nariz humano. Os sinais emitidos pelos sensores permitem associar uma forma característica ou assinatura espectral a determinado odor (LAURENT, 1993 *apud* BELLI FILHO; LISBOA, 1998). Esse método possibilita, por um lado, obter, de maneira rápida, a impressão da mistura contida nos compostos odorantes; e, por outro lado, assinalar uma variação de intensidade odorante frequentemente medida em controle de qualidade ambiental.

3. Os métodos físico-químicos, que consistem em análises físico-químicas que têm por objetivo identificar e quantificar as substâncias presentes numa corrente gasosa ou no ar com odor. Em certas situações, em estudos de poluição atmosférica, uma pré-concentração é necessária devido aos patamares de baixas concentrações (parte por milhão ou bilhão) observadas no ar ambiente (BELLI FILHO; LISBOA, 1998). Esse método possibilita identificar os compostos odorantes da mistura gasosa (SILVA, 2007).

4.3.7 O odor do Rio Pinheiros

O cheiro de ovo podre do rio Pinheiros – uma espécie de cartão postal às avessas da cidade – pode causar enjoo e dor de cabeça por consequência do sulfeto de hidrogênio, servindo, inclusive, como indicador de condições de anaerobiose. Para a formação do H_2S , sob condições anaeróbicas, é necessário que os micro-organismos presentes no esgoto tenham consumido todo o oxigênio dissolvido, fase aeróbica, e todo o oxigênio combinado com o nitrogênio, fase anóxica, para depois utilizar o oxigênio presente nos sulfatos e, com isso, produzir os sulfetos. Para tanto, o esgoto deve possuir grande quantidade de matéria orgânica biodegradável de fácil assimilação para que os micro-organismos utilizem o oxigênio para a decomposição dessa matéria. A maior parte das substâncias odoríficas resulta da decomposição anaeróbica da matéria orgânica contendo enxofre e nitrogênio (COHIM; KIPERSTOK; MEIRELES, 2005 *apud* MANCUSO, 2019).

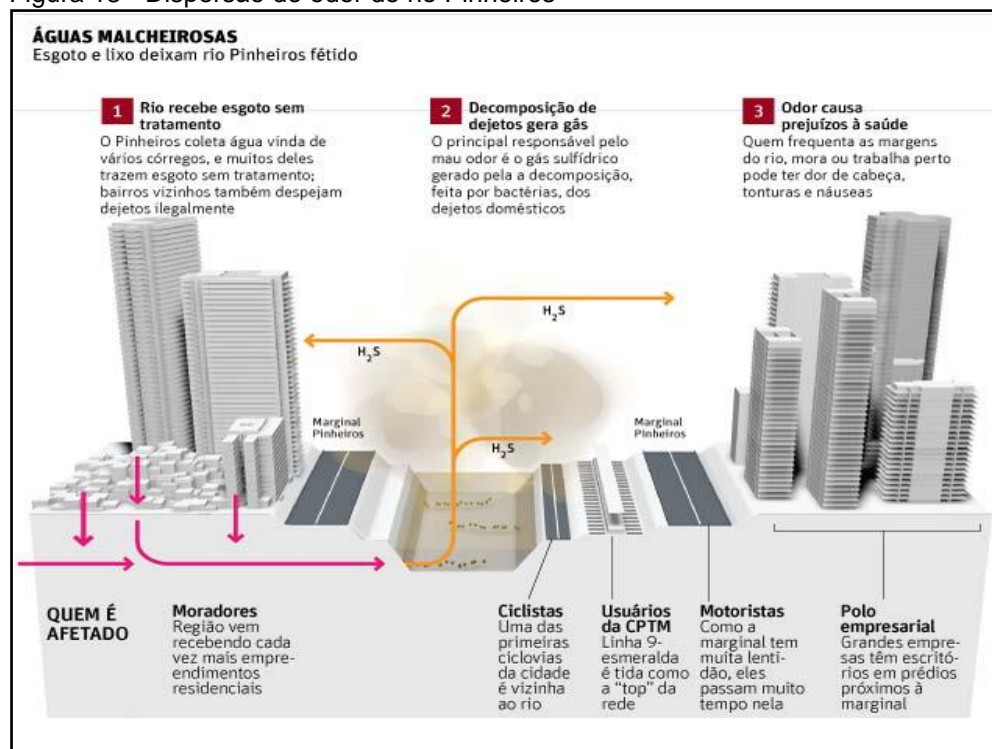
Mais forte em dias quentes, o mau cheiro é culpa do esgoto em decomposição no rio, assevera Mancuso (2019), professor da Faculdade de Saúde Pública da USP. O odor, afirma, é causado pelo gás sulfídrico. Com o passar do tempo, as pessoas podem acostumar-se, mas os efeitos à saúde continuam os mesmos. E, dada à lotação da margem do rio, o que não falta é gente no entorno do rio para sofrer. “Naquela região, o cheiro não incomoda apenas quem está ali na beirada; quem trabalha na Berrini, por exemplo, pode até ter dores de cabeça e não associar uma coisa a outra.” (MANCUSO, 2019).

Mancuso (2019) aduz não ser apenas uma solução cosmética, pois as pessoas sofrem com os efeitos do mau cheiro. O mau cheiro incomoda quem trabalha e vive na vizinhança, uma das áreas mais nobres da capital paulista e alvo do mercado

imobiliário. Onipresente, o odor atinge a marginal Pinheiros, a linha de trem e a ciclovia, afetando diretamente o bem-estar das pessoas que transitam na região. A maior parte das substâncias odoríficas resulta da decomposição anaeróbica da matéria orgânica contendo enxofre e nitrogênio.

"O Tietê, aliás, é menos fedorento que o Pinheiros justamente por isso: no primeiro, as águas se movimentam mais. No Pinheiros, ficam praticamente paradas" (GERAQUE; GALLO, 2012).

Figura 13 - Dispersão do odor do rio Pinheiros



Fonte: Geraque e Gallo (2012).

4.3.8 Depoimentos sobre o odor do rio Pinheiros

Apresenta-se, a seguir, alguns depoimentos extraídos da mídia Folha Uol.¹

1. "O gás sulfídrico [resultado da decomposição do esgoto] anestesia a pessoa. Depois de um tempo, o cheiro passa a não ser mais percebido. Mas isso não significa que o impacto para a saúde tenha cessado." (MANCUSO, 2012).

¹ Disponível em: <http://www1.folha.uol.com.br/cotidiano/1073077-odor-do-rio-pinheiros-em-sp-pode-causar-enjoo-e-dor-de-cabeca.shtml>. Acesso em: 18 abr. 2019.

2. Além do mau cheiro, o gás sulfídrico que é exalado do rio pode trazer riscos à saúde. “Ele é altamente corrosivo e tóxico e pode levar a óbito, inclusive”, afirma professora da USP, Patrícia Matai (MATAI, 2012).

3. Do ponto de vista paisagístico, não há o que fazer para eliminar o odor:

Não há planta que elimine. Eu já senti o cheiro dentro do shopping. Não é sempre, mas em dias de verão, com muito calor, chega lá dentro. Os corredores do shopping e as lojas têm aromatizantes. Segundo o estabelecimento, as essências não são para combater o mau cheiro, mas para dar identidade ao local. (TORDIM, 2012).

4. Maria João expressa-se na mesma direção: “Cheiro, afirma ela, não é problema para os empreendimentos da região. O shopping está bombando, ninguém deixa de ir lá. Não acho que atrapalhe as vendas.” (JOÃO, 2012).

5. Para o ramo imobiliário, a avaliação é a mesma: “Hoje, em São Paulo, para morar, o que é bom ou tem barulho de avião ou cheiro de rio. Não tem escapatória”, diz Frederica Garabedian, corretora de imóveis de “altíssimo” padrão. “Ninguém deixa de comprar um apartamento no condomínio Cidade Jardim por causa do cheiro, diz ela. No local, diz Frederica, um imóvel vale R\$ 3 milhões, ‘o menor’.” (GARABEDIAN, 2012).

6. “Se existe algo comum ao entorno no rio Pinheiros é o mau cheiro. Passageiros de trens, usuários da ciclovia à margem do rio, executivos – não há quem não sinta nem deixe de reclamar do fedor. Os piores dias são os de calor, afirmam todos.” (GERAQUE; GALLO, 2012).

7. “É um cheiro péssimo. Mas vão tratar só o cheiro, não o rio todo?” (DOMENECH, 2012).

8. “Tenho que segurar a respiração às vezes, ou pedalar mais devagar”, diz o professor de 39 anos, que, na tarde ensolarada de terça-feira, andava de bicicleta na ciclovia da marginal Pinheiros, hábito que adquiriu há um ano, para emagrecer. (MARTINS, 2012). Onde ele andava, era entre as estações Vila Olímpia e Berrini, na linha 9 - esmeralda da CPTM (Companhia Paulista de Trens Metropolitanos), o rio exalava cheiro de esgoto que, com o vento, chegava a causar engulho.

9. Alexandre Bragadim, 37, analista de TI, diz que “o pior é quando o trem abre a porta e o fedor vem de uma vez”. Ele mora no Tatuapé, na zona leste, e trabalha na marginal; o local é seu caminho diário (BRAGADIM, 2012).

10. “Melhor era investir em limpar o rio, em vez de tirar o cheiro”, diz a empresária Francis Tordin, 34 anos, dona de uma loja no Shopping Eldorado. Assim, diz, dois problemas seriam resolvidos de uma vez (TORDIM, 2012).

5 ABORDAGEM METODOLÓGICA

Para um melhor entendimento, da metodologia empregada na pesquisa, apresenta-se a seguir a metodologia adotada.

5.1 PRIMEIRA ETAPA

A primeira etapa consistiu na revisão bibliográfica desse estudo acadêmico mediante consultas a estudos técnicos, incluindo abordagem de conceitos, artigos publicados em periódicos científicos, artigos publicados em periódicos nacionais e internacionais, livros, teses, dissertações e anais de congressos.

5.2 SEGUNDA ETAPA

Apresenta-se a seguir a descrição e análise dos testes efetuados em campo.

5.2.1 Local dos testes

O local selecionado para a realização dos testes foi um canal artificial, que foi construído para testes anteriores pela Empresa Metropolitana de Água e Energia Elétrica (EMAE), localizado junto à Usina Elevatória de Traição.

Esse canal simula, em escala reduzida, as condições hidráulicas do próprio canal do rio Pinheiros, ou seja, o trecho do rio com origem na Usina de Traição e desague na represa Billings, e possui as seguintes características: 50 m de extensão, largura livre de 1 m e profundidade de 0,6 m.

O canal de teste recebeu a água bombeada do canal do rio Pinheiros, que foi encaminhada ao gerador de nanobolhas e, posteriormente, descarregada no canal do rio Pinheiros.

Figura 14 - Canal instalado na UET



Fonte: Elaboração própria

5.2.2 Método selecionado para análise dos compostos odorante

O método selecionado para a análise de compostos odorantes foi o método físico-químico em função da disponibilidade de inúmeras análises laboratoriais de diversos parâmetros que foram analisados no canal do rio Pinheiros.

Os métodos padronizados para o exame de água e esgoto (STANDARD METHODS FOR THE EXAMINATION OF WATER AND WASTEWATER, 2017) são aceitos pelos laboratórios acreditados e são referências críticas para qualquer laboratório envolvido na análise de água. Esses métodos são abrangentes e cobrem todos os aspectos das técnicas de análise de água e esgoto.

As análises para a determinação dos parâmetros selecionados foram realizadas de acordo com os procedimentos estabelecidos pela Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (SMEWW), American Water Works Association (AWWA), American Public Health Association (APHA) e Water Pollution Control Federation (WPCF). A coleta e preservação das amostras seguiram o estabelecido pela CETESB, no Guia Nacional de Coleta e Preservação de amostras de água no estado de São Paulo.

Os parâmetros analisados durante 30 dias foram selecionados considerando-se a geração do odor.

Tanto os testes como as análises foram realizados com apoio e suporte técnico da Empresa Metropolitana de Água e Energia Elétrica (EMAE) e da empresa S & B – Steiner & Barbara, detentora da tecnologia de gerador de nanobolhas.

5.2.3 Parâmetros avaliados para análise dos compostos odorantes

Os parâmetros definidos para serem analisados foram alguns dos indicadores para os rios classe 4 e os mais significativos para análise dos compostos odorantes de modo a poder avaliar a tecnologia testada e seus resultados. Foram eles: Oxigênio Dissolvido, Potencial Hidrogeniônico, Potencial de Oxirredução e a Temperatura. Essa escolha foi baseada nas justificativas técnicas inerentes de cada parâmetro, conforme detalhado na sequência:

1. Oxigênio Dissolvido

Oxigênio dissolvido (OD) é um fator limitante para a manutenção da vida aquática e de processos de autodepuração nos sistemas aquáticos naturais e nas estações de tratamento de esgotos. Durante a degradação da matéria orgânica, as bactérias fazem uso do oxigênio nos seus processos respiratórios, assim, podendo ocasionar uma redução de sua concentração no meio (SILVA, 2007).

Uma das causas mais frequentes de mortandade de fauna e flora aquáticas é a queda na concentração de oxigênio nos corpos d'água. O valor mínimo de oxigênio dissolvido presente em meio aquoso capaz de garantir a preservação da vida aquática, estabelecido pela Resolução CONAMA n.º 357/05, é de 5 mg/L, mas existe uma variação na tolerância de espécie para espécie. De maneira geral, os valores de OD inferiores a 2 mg/L pertencem a uma condição perigosa denominada hipóxia, ou seja, baixa concentração de oxigênio dissolvido na água (SILVA, 2007).

A concentração de oxigênio presente na água varia de acordo com a pressão atmosférica (altitude) e com a temperatura do meio. Águas com temperaturas mais baixas têm maior capacidade de dissolver oxigênio; já em maiores altitudes, em que é menor a pressão atmosférica, o oxigênio dissolvido apresenta menor solubilidade. A concentração de saturação de oxigênio na água, a uma temperatura de 200°C, é de 9,2 mg/L. A supersaturação, que ocorre a partir da obtenção de valores superiores, pode indicar presença de algas em determinado corpo hídrico (SILVA, 2007).

A importância de monitorar diariamente as concentrações de OD, nos pontos de coleta, está baseada no fato de identificar a presença de OD, que poderia ocasionar a liberação de odores devido à formação de sulfeto via redução dissimilatória de sulfato. A presença de oxigênio em pequenas concentrações ($0,1 \text{ mgO}_2 \text{ L}^{-1}$) pode criar condições microaeróbias, com comunidades de micro-organismos capazes de oxidar parcialmente o sulfeto a SO (JENICEK *et al.*, 2010 *apud* LIMA *et al.*, 2015; DÍAZ *et al.*, 2011 *apud* LIMA *et al.*, 2015; RAMOS, 2013, 2014 *apud* LIMA *et al.*, 2015).

Conforme EPA (1985 *apud* SILVA, 2007), a concentração crítica de oxigênio dissolvido no esgoto ($0,1$ a $1,0 \text{ mg/L}$) pode ocasionar redução de sulfato, e, acima de $1,0 \text{ mg/L}$ de OD, a redução do sulfato é eliminada devido ao aumento do potencial.

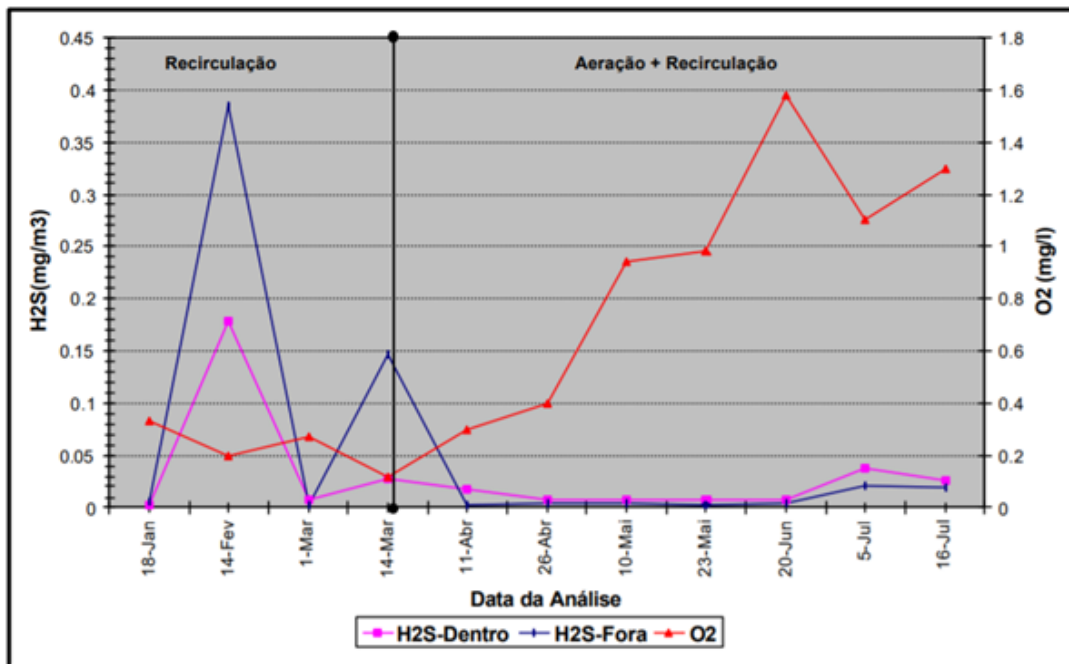
Na ausência de oxigênio dissolvido e nitratos, o sulfato serve como fonte de oxigênio (ou, mais corretamente, como aceptor de elétron) para a oxidação bioquímica produzida por bactérias anaeróbicas. Em condições anaeróbicas, o íon sulfato é reduzido a íon sulfeto para estabelecer o equilíbrio com o íon hidrogênio para formar o sulfeto de hidrogênio de acordo com a constante de ionização primária ($9,1 \times 10^{-8}$) (SAWYER *et al.*, 1994 *apud* TSUTIYA; ALÉM SOBRINHO, 2000).

Os sulfetos nunca são formados em água com oxigênio dissolvido. Experiências anteriores na SABESP mostram que oxigênio entre $0,5 \text{ mg/l}$ e 1 mg/l de O_2 dissolvido nos esgotos é suficiente para inibir a geração de sulfetos (AZEVEDO, 1999).

Toma-se como exemplo uma lagoa de estabilização, assim, para que se consiga uma operação do processo de estabilização livre de qualquer odor indesejável, é necessário que se tenha um suprimento de oxigênio nas lagoas, que, segundo Britto (1994), deve ser de $8 \text{ kg de O}_2/\text{acre}/\text{dia}$. Para Brito (1994), conforme as fontes preferenciais de oxigênio vão sendo exauridas, os organismos vão lançando mão de outras fontes mais propícias, que são, por ordem: OD, nitratos, sulfatos e fosfatos. Entretanto a utilização dos sulfatos como fonte de oxigênio leva à formação de gás sulfídrico, que é causador de odor com características de ovo podre (MARTIN; LAFFORT, 1991).

De acordo com Truppel (2002), na figura a seguir, observa-se que, apesar da pequena taxa de aeração empregada, a quantidade de oxigênio no sistema foi suficiente para reduzir em 94% a formação do H_2S , assim, estando em conformidade com o pesquisado por Azevedo (1999).

Figura 15 - Variação da concentração de H₂S dentro e fora da lagoa e do oxigênio nos dias de coleta



Fonte: Truppel (2002, p. 187).

Conforme a Environmental Protection Agency - U.S.EPA (1985), a produção de sulfeto depende, ainda, das seguintes condições ambientais: concentração de sulfato; oxigênio dissolvido; área superficial; e tempo de detenção. A concentração crítica de oxigênio dissolvido no esgoto (0,1 a 1,0mg/L) pode ocasionar redução de sulfato. Porém, acima de 1,0mg/L de OD, a redução do sulfato é eliminada devido ao aumento do potencial redox e à inibição do *desulfovibrio*, comumente chamadas de bactérias redutoras de sulfato, que podem converter o sulfato em sulfeto (U.S.EPA,1985).

De acordo com o artigo sobre o Controle de Odores em esgotos, publicado na revista DAEE (1984), a presença de certos tipos de gases no esgoto depende do oxigênio disponível. Quando o oxigênio está disponível, a degradação biológica através de processos aeróbicos toma lugar e o gás predominante liberado é o dióxido de carbono. Quando o oxigênio não está presente, a degradação biológica se dá através de processos anaeróbico, e os gases predominantemente liberados são sulfetos e metano (GASl *et al.*, 1984).

2. Potencial Hidrogeniônico

O pH significa "Potencial Hidrogeniônico", uma escala logarítmica que mede o grau de acidez, neutralidade ou alcalinidade de determinada solução. O controle do pH é importante quando se objetiva a remoção de sulfetos, pois, com o pH em torno de 7,0, cerca de 50% da concentração de íons aparecem dissociados (HS^-) e 50%, na forma não dissociada (H_2S), caracterizando-se como de baixa e alta toxicidade, respectivamente (CHERNICHARO, 2007; SOUZA, 2010 *apud* SILVA, 2007). É importante salientar que variações em alguns parâmetros no esgoto podem aumentar ou mesmo reduzir o valor das emissões de sulfeto de hidrogênio. Por exemplo, a um valor de pH 7,0, aproximadamente, 47% dos sulfetos estão sob a forma molecular, portanto, odorante (SILVA, 2007).

A legislação ambiental, Resolução Conama n.º 357, define que as águas devem permanecer em uma faixa de 6 a 9 unidades de pH para que se garanta a proteção da vida aquática. A existência de um desequilíbrio entre as cargas de hidroxila e de hidrogênio pode gerar efeitos sobre a fisiologia de espécies e a solubilidade de nutrientes contidos em soluções. O pH tem um papel importante, pois um aumento na concentração do íon hidrogênio (decréscimo do pH) causará um deslocamento do equilíbrio, assim, favorecendo a formação do H_2S . Nessas condições, pode-se inferir que a sulfatorredução é o mais significativo mecanismo de geração de H_2S no esgoto, embora esse composto não seja a única fonte (MANCUSO, 2019).

Os dois maiores odores inorgânicos são ácidos sulfídricos e amônia. Odores orgânicos são, geralmente, o resultado de atividade biológica que decompõe a matéria orgânica e forma uma variedade imensa de gases mal-odorantes, inclusive, indols, escalotes, mercaptanas e aminas (WEF, 1999).

O H_2S é produzido por redução do íon SO_4^- através de organismos sulfatorredutores. Esses organismos desenvolvem-se em baixos potenciais de oxirredução (ORP), -0,20 a -0,30 V, faixa de pH entre 6 e 9, e temperaturas próximas a 30°C (WPCF 1979).

A temperatura e o pH são os maiores fatores na produção de um gás odorante em função de afetar a solubilidade de muitas substâncias. Quanto mais elevada a temperatura, a concentração de equilíbrio de H_2S no ar aumenta, isto é, de acordo com o valor da concentração de H_2S em solução (URICH, 1999)

No estudo de Leite *et al.* (2001 *apud* Silva, 2007), a influência do pH na produção de sulfetos, pois foi avaliado o comportamento das formas de enxofre em lagoas de estabilização rasas (uma facultativa e três de maturação), localizadas junto à jusante de um tanque séptico, para estimular o potencial de corrosão, a toxicidade da massa líquida e a ocorrência de odores desagradáveis devido à produção de gás sulfídrico. Verificou-se que o aumento no teor de sulfeto no tanque séptico (e a respectiva diminuição de concentração de sulfato) pode ser atribuído, principalmente, ao processo de redução dissimilatória de sulfato, pois o meio se encontrava anaeróbico e rico em matéria orgânica. Apesar da presença de sulfeto na massa líquida, durante a realização do experimento, não foi notada a ocorrência de odores desagradáveis provenientes de compostos sulfurados, tendo em vista o pH nunca ter sido inferior a 7,5. O comportamento das espécies de enxofre foi influenciado, sobretudo, pelo pH do meio, tendo sido verificado que os teores de sulfeto diminuíram na proporção em que o pH aumentou ao longo das unidades do sistema (de 7,79 para 8,44) devido ao aumento da atividade fotossintética das algas.

O sulfeto dissolvido (SD) é a soma de $\text{H}_2\text{S} + \text{HS}^- + \text{S}_2^{2-}$, e essas formas do sulfeto dependem do pH. O S_2^{2-} é predominante em pH 12 e, pelo fato do pH não ter sido em nenhum momento maior que 9, pode-se inferir que esta forma do enxofre não está presente no esgoto ((SILVA, 2007).

Silva (2007) salienta que variações em alguns parâmetros no esgoto podem aumentar ou até reduzir o valor das emissões de sulfeto de hidrogênio. Por exemplo, a um valor de pH 7,0, aproximadamente, 47% dos sulfetos estão sobre a forma molecular, portanto, odorante (Tabela 1). Então, qualquer alteração em parâmetros como temperatura do efluente e pH influi no particionamento líquido-ar dos gases. Os valores de pH nas águas residuárias analisadas variaram entre 6,60 e 7,71 (afluente da ETE); 6,51 e 7,56 (afluente do RA -CAESB); 6,00 e 6,81 (efluente do CAESB); e 7,4 e 8,50 (efluentes das lagoas). Pode-se observar que, no efluente do reator, o odor é mais ofensivo que nas lagoas, provavelmente, devido às condições anaeróbicas no reator.

Tabela 1 – Relação entre concentração de sulfetos e pH

pH	%H ₂ S (odorante)	%HS ⁻ (não odorante)
4,0	99,9	0,1
5,0	98,9	1,1
6,0	90,1	9,9
7,0	47,7	52,3
7,5	22,5	77,5
8,0	8,3	91,7
8,5	2,8	97,2
9,0	0,9	99,1

Fonte: Silva (2007, p.111)

A redução de amônia em uma lagoa de tratamento pode ser associada a fatores relacionados com a atividade algal, bem como a situações de ocorrência de pH em valores elevados. A variação do pH é um fenômeno muito interessante, facilmente constatado, e que permite verificar as modificações que se processam no decorrer da oxidação biológica. Um importante aspecto observado por Truppel (2002) foi o efeito do metabolismo das algas sobre o pH, que opera em direção oposta ao metabolismo das bactérias. Compostos odoríferos abrangem moléculas orgânicas ou inorgânicas. No metabolismo das bactérias, o CO₂ e a amônia são removidos, assim, dando origem à formação de ácidos orgânicos. Uma parte de CO₂ se une quimicamente com a água e baixa o pH. Na fotossíntese, as algas removem o CO₂ da água e elevam o pH. Na síntese das proteínas, segundo Britto (1994), as algas removem amônia da água e baixam o valor do pH. Nas condições encontradas no estudo, pode-se afirmar que a atividade das algas foi o principal mecanismo de remoção da amônia na lagoa de São Ludgero, enquanto que a volatilização da amônia não ocorreu em função dos baixos valores de pH verificados durante o estudo.

Como parâmetro de referência, Gutierrez *et al.* (2014) dosaram 520 gNaOH.m⁻³ de esgoto no início de uma linha de recalque de esgoto bruto por cerca de 6 horas, elevando o pH no ponto de aplicação para 11,5 e, na saída da linha de recalque, para 10,5 durante 4 horas. Esse efeito foi suficiente para garantir uma redução de 67% na concentração dos sulfetos dissolvidos durante uma semana.

3. Temperatura

A temperatura favorece a emissão de H₂S, pois ela é inversamente proporcional à solubilidade do gás. Segundo Pomeroy e Bowlus (1946 *apud* EPA, 1985), o sulfato

e a matéria orgânica são utilizados pelas bactérias redutoras numa razão de aproximadamente 2:1, dependendo do material orgânico. Caso o sulfato esteja em abundância, a taxa de geração de sulfeto será proporcional à concentração da matéria orgânica e/ou nutrientes e, caso contrário, será proporcional à concentração de sulfato. Conforme esses autores, a taxa de produção de sulfeto no esgoto é aumentada em 7% a cada grau Celsius de elevação da temperatura até 30°C. Porém, quando a temperatura do esgoto aumenta, a solubilidade do sulfeto de hidrogênio diminui, o que favorece a emissão de H₂S (SILVA, 2007).

De acordo com Jordão e Pessoa (1995), a temperatura é o fator mais atuante, pois a decomposição que ocorre pelas bactérias depende, igualmente, da temperatura e a eficiência de uma lagoa está ligada diretamente com a temperatura. Segundo os autores, a velocidade de decomposição do esgoto aumenta com a temperatura, sendo a faixa ideal para a atividade biológica de 25°C a 35°C. Medri (1997) considera que temperaturas superiores a 20°C são as mais indicadas para processos facultativos.

De acordo com Truppel (2002), outro fator observado está relacionado com a temperatura, pois ela tem influência direta na concentração do valor do H₂S. O aumento da temperatura influenciou no aumento do H₂S no seu estudo na lagoa de tratamento de esgotos sanitários de uma comunidade de 3.200 habitantes, no sul do Brasil.

Conforme artigo sobre o Controle de Odores em esgotos, publicado na revista DAEE (1984), quanto à temperatura, os esgotos com excessiva infiltração ou afluência de água fria, geralmente, tornam-se menos ativas as bactérias responsáveis pela produção de gás nos esgotos. Sob tais circunstâncias, as bactérias que usam o oxigênio disponível operam as taxas mais baixas, o esgoto permanece “fresco” por causa da presença de oxigênio e a produção dos gases é mínima. Os esgotos à temperatura de 10°C a 16°C produzem e liberam menos gases perigosos do que os esgotos a temperaturas de 16°C a 24°C (GASI *et al.*, 1984).

4. Potencial de Oxirredução (ORP)

Potencial eletroquímico, potencial de redução, potencial redox, potencial de oxirredução, potencial de eletrodo ou ORP (*Oxidation Reduction Potential*) é a espontaneidade, ou a tendência de uma espécie química adquirir elétrons e, desse modo, ser reduzida (WIKIPEDIA, 2020). O valor é medido em volts (V) ou milivolts

(mV). Cada espécie possui um potencial redox intrínseco: e quanto mais positivo for esse valor, maior a tendência da espécie para adquirir elétrons e ser reduzida.

Em soluções aquosas, o potencial de redução é uma medida da tendência da solução de ganhar ou perder elétrons com a inserção de novas espécies. Uma solução com potencial de redução maior que o das novas espécies a serem inseridas apresenta uma tendência a ganhar elétrons das novas espécies.

A medida de potencial de redução é sempre realizada em relação a um eletrodo de referência. O eletrodo padrão de hidrogênio foi escolhido arbitrariamente para ser 0 mV. Assim, as tabelas de potencial de redução são todas construídas tendo como referência o eletrodo padrão de hidrogênio. Porém, como é muito difícil utilizar esse tipo de eletrodo em laboratórios, atualmente, o Ag/AgCl é o mais utilizado.

Para realizar a correção dos valores de ORP para que os valores sejam dados em relação ao eletrodo de hidrogênio, é preciso usar dados de potencial de redução tabelados em relação à temperatura e à concentração do Cloreto de Potássio (KCl). Há compostos químicos que são oxidantes fortes e frequentemente são utilizados para reagir com os compostos causadores de odor e corrosão e transformá-los por meio de reações de oxirredução. A aplicabilidade dos diferentes oxidantes químicos no controle da emissão de odores, no entanto, depende de vários fatores, incluindo o potencial de oxirredução do esgoto (valores menores que -100 mV possibilitam a aplicação de técnicas de oxidação química), o tempo de reação, o custo/disponibilidade dos produtos químicos e questões de segurança no manuseio/armazenamento das substâncias (WERF, 2007).

O peróxido de hidrogênio (H_2O_2) é um exemplo de oxidante forte que reage com compostos reduzidos existentes no esgoto, incluindo as espécies de sulfetos dissolvidos (Ex.: HS^-). O cloro também é um oxidante que pode ser utilizado para o controle das concentrações de sulfetos dissolvidos no esgoto. Ele pode ser adicionado na forma de solução aquosa (por exemplo, hipoclorito de sódio – NaClO) ou diretamente na forma gasosa (Cl_2). O cloro possui um longo histórico de eficácia (WALTRIP; SNYDER, 1985; MOODY; RIEK, 1999 *apud* ZHANG *et al.*, 2008; WERF, 2007).

Vários sais de metais (ferro, zinco, chumbo, cromo, cádmio, níquel e cobre) também podem reagir com os sulfetos dissolvidos para formar precipitados relativamente insolúveis ou espécies oxidadas, que evitam o desprendimento de

H₂S(g) e, conseqüentemente, a emissão de odores. O ferro é o metal mais utilizado devido à sua disponibilidade e às restrições ambientais relacionadas ao uso de outros metais (BRANT; SOUZA; CHERNICHARO, 2017).

De acordo com o artigo sobre o Controle de Odores em esgotos, publicado na revista DAEE (1984), o H₂S é produzido por redução de íon SO₄⁻, através de organismos sulfatorredutores. Esses organismos desenvolvem-se, em baixos potenciais de oxirredução (ORP), -0,20 a -0,30, faixa de pH entre 6 e 9, e temperaturas próximas de 30°C. O ORP de esgoto fresco é muito elevado para que haja formação significativa de H₂S nos primeiros dias. Entretanto, como o limo aeróbico e os depósitos de iodo têm ORP menor que o esgoto, surgem condições favoráveis para o aparecimento de H₂S. Se estiverem presentes, de forma bem distribuída, íons de nitrato e oxigênio dissolvido, o ORP é elevado e a formação de H₂S é inibida.

Os métodos utilizados para determinação dos parâmetros medidos em campo (oxigênio dissolvido, pH, temperatura, ORP) estão descritos no quadro 1.

Quadro 1 - Parâmetro analisado x Método/Equipamento utilizado para análise

Parâmetro	Método/Equipamento
Potencial Hidrogeniônico (pH)	Equipamento multiparâmetro Sauber
Temperatura (°C)	Equipamento multiparâmetro Sauber
Oxigênio dissolvido (mg/L)	Equipamento multiparâmetro Sauber
Potencial de Oxirredução	Equipamento multiparâmetro Sauber

Fonte: Elaboração própria

5.2.4 Testes Atuais no Canal do rio Pinheiros

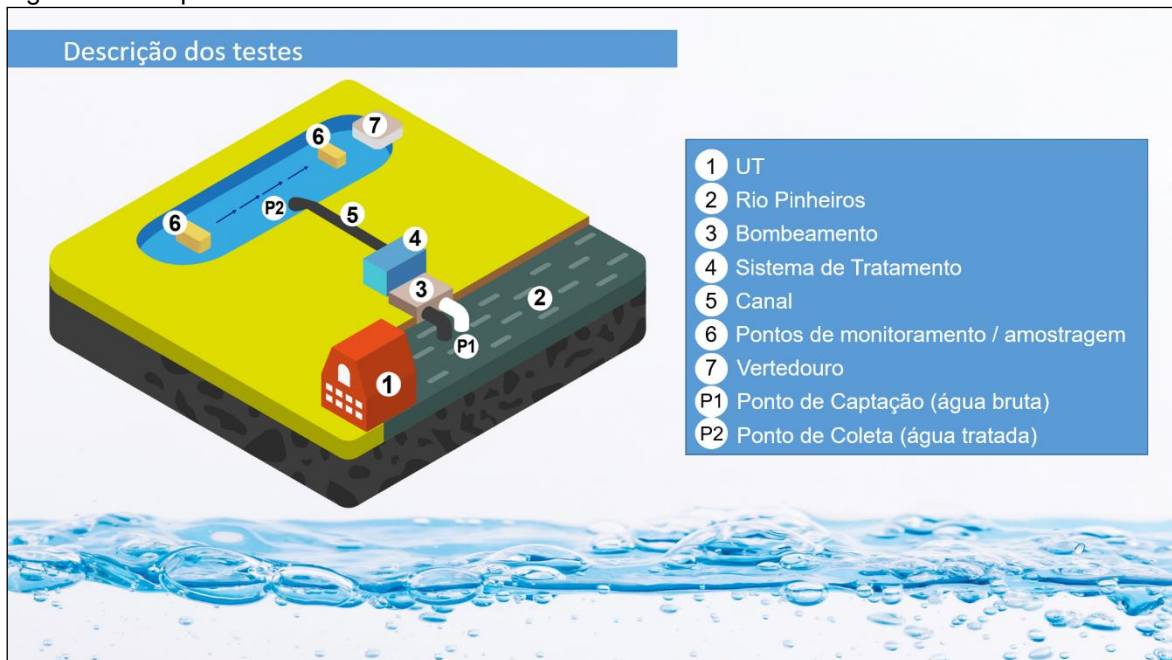
A seguir, detalha-se a metodologia aplicada para a realização dos testes atuais, escopo desta pesquisa. Um sistema de tratamento, com o gerador de NBs de ar foi montado em um *container*, que foi instalado junto ao canal do rio Pinheiros. O bombeamento do canal do rio Pinheiros para o canal de teste foi contínuo (24h) e com uma vazão de 100 L/h, e o sistema foi concebido pelo Centro de Apoio à Faculdade de Saúde Pública da Universidade de São Paulo (CEAP) e pela empresa SB Engenharia.

A água bombeada do rio Pinheiros passou pelo gerador de NBs e foi direcionada ao canal de testes onde permaneceu por 2 horas. Após esse tempo de

detenção, seguiu novamente para o canal do rio Pinheiros pelo vertedouro do canal de concreto.

O plano de Amostragem que incluiu a coleta e posterior análise foram realizadas manualmente uma vez ao dia, em dois pontos denominados P1, P2, em que P1 era a água bruta; e P2 era a água tratada. Os pontos P1 e P2 estavam localizados respectivamente no canal do rio Pinheiros e no canal de água tratada para análise em tempo real de parâmetros de oxigênio dissolvido (OD), potencial hidrogeniônico (pH), potencial de oxirredução (POR) e temperatura (T).

Figura 16 - Esquema de testes do canal do rio Pinheiros




Fonte: Elaboração própria

6 ANÁLISE DE DADOS E RESULTADOS DE TESTES E DISCUSSÃO

Apresenta-se, a seguir, análise e discussão dos resultados dos testes que foram efetuados no período de quatro semanas.

Quadro 2 - Parâmetros Básicos Analisados

Projeto EMAE/CEAP 

Processo	Variável	Unidade	Agosto / 2019 (10 dias)										Setembro (20 dias)																	Média			
			22/8	23/8	24/8	25/8	26/8	27/8	28/8	29/8	30/8	31/08	1/9	2/9	3/9	4/9	5/9	6/9	7/9	8/9	9/9	10/9	11/9	12/9	13/9	14/9	15/9	16/9	17/9	18/9	19/9	20/9	\bar{X}
(P1) Água Bruta	Oxigênio Dissolvido	mg/l	1,94	1,31	1,36	0,84	0,88	1,34	1,28	1,31	1,51	---	1,71	1,55	1,46	---	---	1,12	1,41	1,35	1,05	1,19	0,22	0,39	0,96	0,89	1,33	1,31	0,91	1,03	0,98	1,70	1,82
	Temperatura	°C	18,2	19,1	20,2	19,8	20,4	19,9	20,2	20,0	20,0	23,4	21,2	19,4	18,4	19,1	19,4	19,5	18,4	18,2	18,1	18,4	22,3	22,1	22,7	25,4	25,1	24,1	22,5	23,9	25,6	24,3	21,25
	POR	mV	-118	-131	-96	-104	-109	-106	-109	-109	-104	-112	-116	-89	-87	-96	-79	-89	-112	-107	-92	-98	-89	-109	-109	-117	-118	-141	-151	-125	158	-151	-135
	pH	pH	7,05	7,12	7,07	7,25	7,03	7,08	7,10	7,06	7,05	7,09	7,04	7,12	7,10	7,04	6,99	6,70	6,84	6,85	6,81	6,84	6,90	6,84	6,83	6,78	7,03	6,96	6,78	6,99	6,94	6,81	6,93
(P2) Água Tratada (Saída do Canal)	Oxigênio Dissolvido	mg/l	16,27	17,62	18,91	16,71	16,52	15,90	17,31	16,40	14,88	16,81	15,76	16,59	19,15	20,40	18,93	22,51	19,21	26,16	22,32	22,71	17,79	18,69	16,34	17,26	15,37	17,12	16,58	17,20	18,63	13,20	14,74
	Temperatura	°C	18,8	20,2	20,3	20,1	22,0	20,1	22,4	20,8	21,00	22,9	23,0	19,8	20,3	20,7	21,6	20,6	18,4	19,2	18,8	19,6	23,9	24,7	23,7	25,3	24,9	26,7	23,4	25,2	26,8	26,8	22,8
	ORP	mV	112	119	89	91	106	111	139	91	87	92	88	166	188	193	174	127	185	161	120	174	105	92	126	105	83	79	44	67	40	62	87
	pH	pH	7,00	7,07	6,99	7,29	7,12	6,98	7,09	6,95	6,96	6,90	6,99	7,28	7,07	6,95	6,87	6,96	6,98	7,00	6,95	6,98	6,87	6,88	6,91	7,00	7,02	6,91	7,00	6,95	6,81	6,81	6,91

Fonte: Projeto EMAE/CEAP/S&B Geologia e Engenharia

6.1 OXIGÊNIO DISSOLVIDO

Com relação ao oxigênio dissolvido, ao observar o valor médio entre todos aqueles obtidos, verificou-se um aumento de 405,0% na concentração de oxigênio dissolvido na água, após a aplicação das NBs de ar (Gráfico 1).

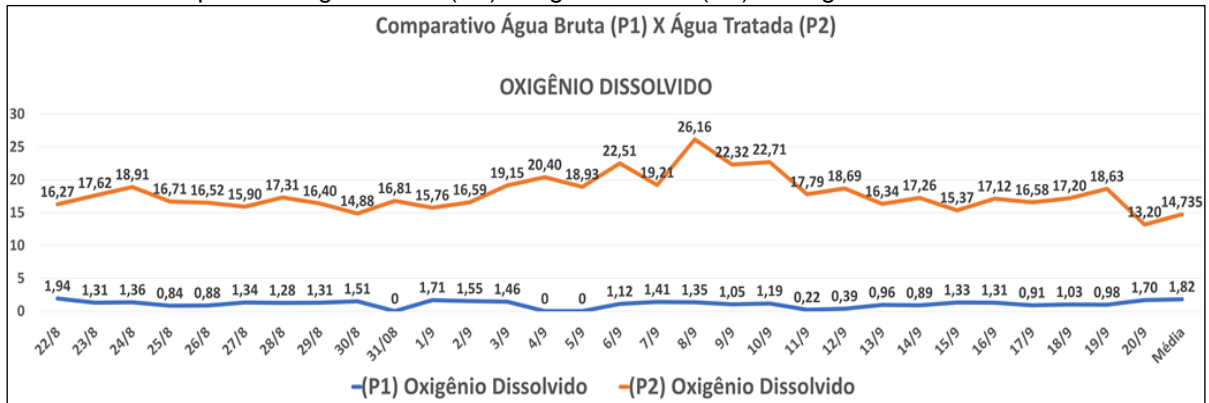
Ainda no gráfico 1, pode-se observar que, no dia 08/09/2019, o aumento de concentração de oxigênio dissolvido foi de 969,0% quando comparado com os valores anteriores à aplicação das NBs de ar. Entretanto, em 20/9/2019, detectou-se o menor valor de concentração de OD do período dos testes de campo, com um aumento de concentração de 388,23%, assim como o maior valor de temperatura registrado, ao longo desse mesmo período, de 26,8°C, ou seja, mesmo o valor mínimo de concentrações de OD revelou-se bastante alto para inibir a redução do sulfato a sulfeto e para garantir a preservação da vida aquática.

De acordo com as informações de literaturas já discutidas nesta linha de pesquisa, é possível citar três premissas básicas relacionadas à geração de sulfetos e à preservação da vida aquática:

- Em esgotos com concentração de OD, não há geração de sulfeto.
- A vida aquática é garantida a partir de concentrações de 5 mg/L O₂ de OD.
- Valores de OD inferiores a 2 mg/L pertencem a uma condição perigosa denominada hipóxia, ou seja, baixa concentração de oxigênio dissolvido na água.

Como demonstrado no gráfico 1, o oxigênio ficou disponível em todo o período de testes após a aplicação das NBs de ar, ocorrendo, portanto, a degradação biológica. O gás liberado, predominantemente, foi o dióxido de carbono, ao invés de sulfetos e metano, que conferem odor às águas.

Gráfico 1 – Comparativo Água Bruta (P1) X Água Tratada (P2) – Oxigênio Dissolvido



Fonte: Elaboração própria

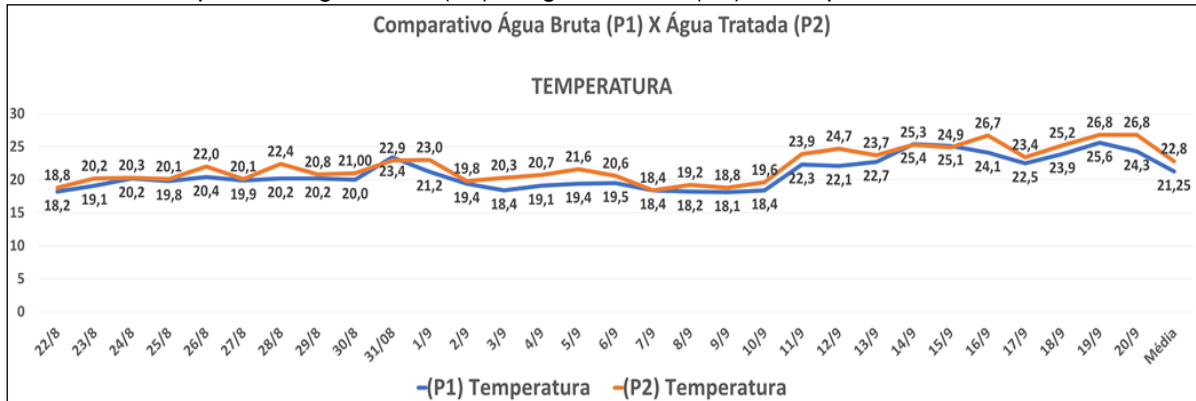
6.2 TEMPERATURA

Com relação à temperatura, observa-se, no gráfico 2, que o valor médio entre todos os valores obtidos foi de aproximadamente 23,0°C, o que representa 7°C de acréscimo quando comparada a temperatura anterior ao processo de aplicação das NBs. Diversas literaturas classificam a faixa ideal para a atividade biológica de 25°C a 35°C. No presente teste, os 7°C de acréscimo da temperatura deixaram a faixa de temperatura próxima da faixa ideal, o que favorece o resultado dos testes com relação ao odor.

A temperatura é um dos fatores que mais influencia na velocidade de uma reação; e a taxa de produção de sulfeto no esgoto é aumentada em 7% a cada grau Celsius de aumento de temperatura até 30°C, ou seja, com o aumento da temperatura, maior será a concentração de equilíbrio de H₂S no ar.

Assim os testes de campo mostraram que a aplicação das NBs não refletiu consideravelmente no aumento da temperatura, que também está sujeita a diversos fatores externos, desde processos naturais, antrópicos ambientais até variações sazonais da temperatura ambiente. Nesse sentido, considerando a conclusão de testes anteriores realizados em águas contaminadas, é possível inferir que, em esgotos com excessiva infiltração ou afluência de água fria, geralmente, as bactérias responsáveis pela produção de gás tornam-se menos ativas. Nessas circunstâncias, as bactérias que usam o oxigênio disponível operam a taxas mais baixas de temperatura e o esgoto permanece “fresco” por causa da presença de oxigênio e a produção dos gases odorantes é mínima.

Gráfico 2 – Comparativo Água Bruta (P1) X Água Tratada (P2) – Temperatura



Fonte: Elaboração Própria

6.3 POTENCIAL HIDROGENIÔNICO

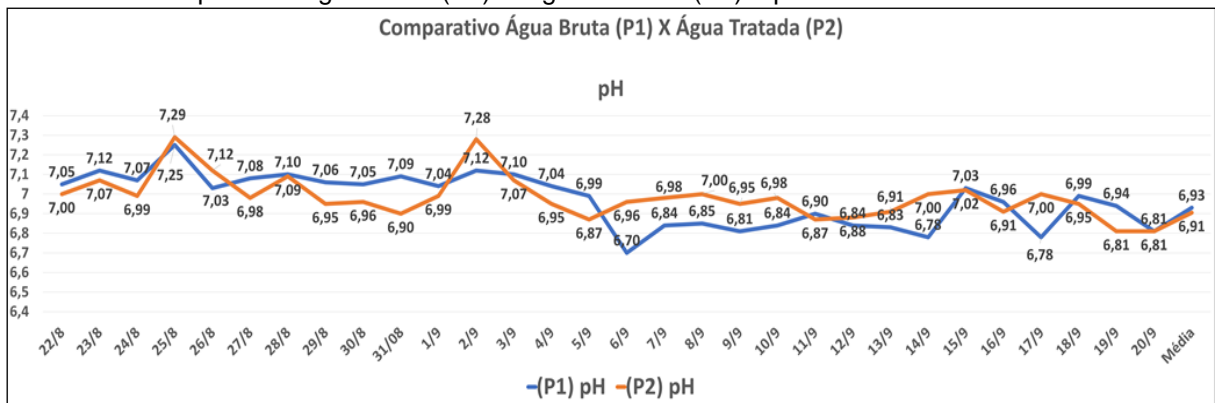
Com relação ao pH, verificou-se, de acordo com os resultados e com o demonstrado no gráfico 3, que o valor médio após a aplicação da NBs de ar, entre todos os valores obtidos foi de aproximadamente 7,0, o que representa praticamente o mesmo valor do pH da água antes do processo de aplicação das NBs. De acordo com a Resolução Conama n.º 357, que define, entre outros parâmetros, uma faixa de pH de enquadramento entre 6 a 9, esse resultado, portanto, está de acordo com o estabelecido pela referida legislação.

Sabe-se que a existência de um desequilíbrio entre as cargas de hidroxila e de hidrogênio podem gerar efeitos sobre os nutrientes e também sobre a fisiologia de espécies, por isso o pH tem um papel importante na geração de odor, pois um decréscimo do pH, pode causar um deslocamento do equilíbrio e favorecer a formação do H₂S, que irá gerar odor, mesmo que essa não seja a única fonte de geração. Pelos gráficos 4 e 5, pode-se verificar que houve pouca flutuabilidade dos valores de pH medidos antes e depois da aplicação das NBs.

A diferença de parâmetros pode ser notada na análise comparativa de OD com o pH na água após a aplicação da NBs (Gráfico 4). No gráfico 4, da água tratada, vê-se que a concentração de OD é em média 404,67% superior quando comparada ao OD do gráfico 5, que é referente à água bruta sem a aplicação da NBs. No caso da água tratada, detectou-se que haverá o favorecimento do aumento da atividade fotossintética das algas, o que vai levar a uma redução da concentração de sulfetos.

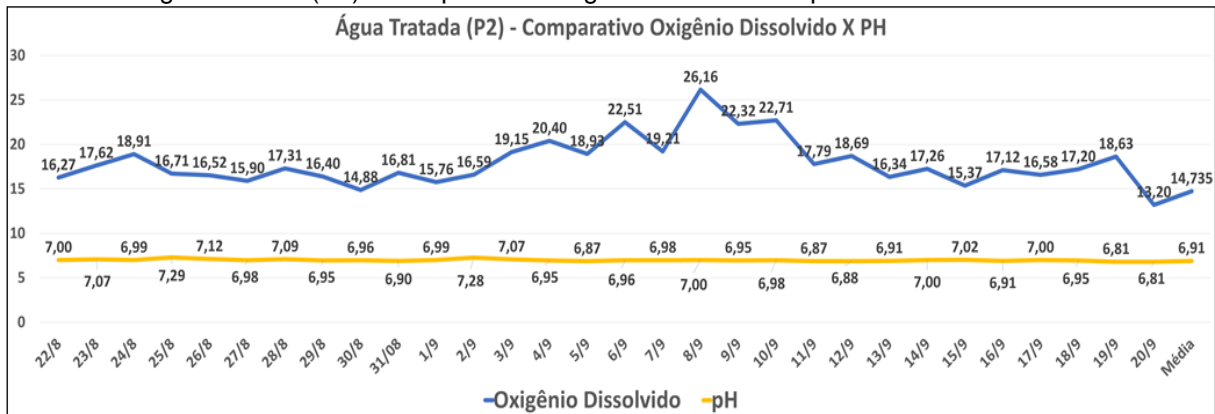
Esse pH médio em torno de 7,0 também favorece o resultado dos testes com relação ao odor, pois o sulfeto dissolvido (SD) é a soma de $H_2S + HS^- + S_2^-$ e essas formas do sulfeto dependem do pH. O S_2^- é predominante em $pH > 12$ e, pelo gráfico, observa-se que não houve em nenhum período dos testes, após a aplicação das NBs, um pH maior que 8, portanto, esta forma do enxofre não esteve presente na água após a aplicação das NBs de ar. O comportamento das espécies de enxofre é influenciado, sobretudo, pelo pH do meio.

Gráfico 3 – Comparativo Água Bruta (P1) X Água Tratada (P2) – pH



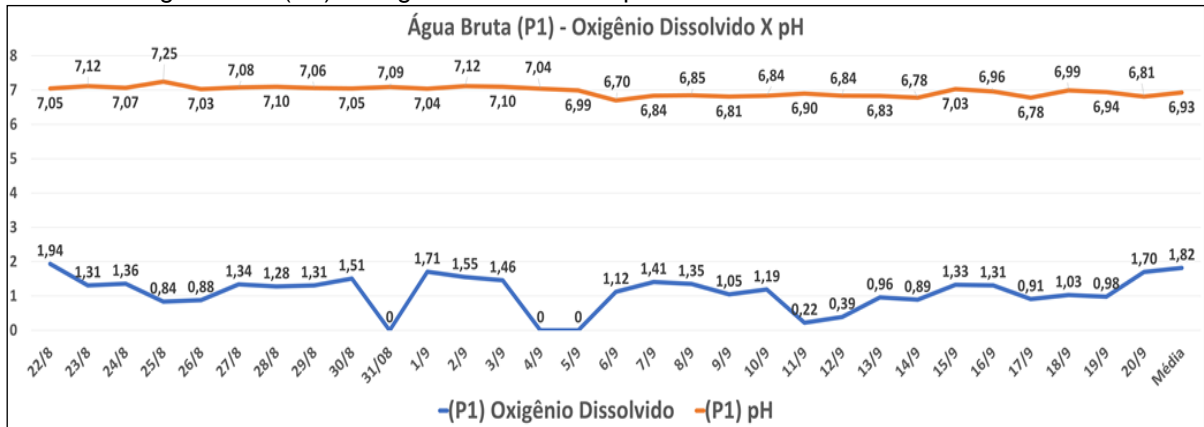
Fonte: Elaboração própria

Gráfico 4 – Água Tratada (P2) - Comparativo Oxigênio Dissolvido X pH



Fonte: Elaboração própria

Gráfico 5 – Água Bruta (P1) - Oxigênio Dissolvido X pH



Fonte: Elaboração própria

6.4 POTENCIAL DE OXIRREDUÇÃO

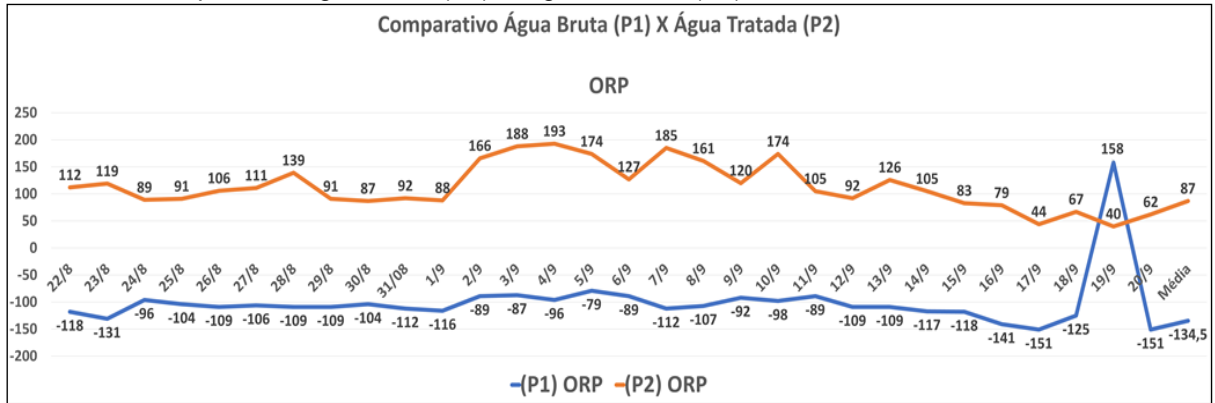
Com relação ao ORP, foi possível observar, de acordo com os resultados dos testes e como demonstrado no gráfico 6, o valor médio entre todos os valores obtidos foi de aproximadamente 87,0, o que significa que, que houve um acréscimo de ORP na água tratada após a aplicação das NBs de ar de aproximadamente $4,8 \times 10^3$ %.

É sabido que o sulfeto é produzido por redução de íon SO_4^- , através de organismos sulfatorredutores e que esses organismos se desenvolvem em baixos potenciais de oxirredução (ORP), -0,20 a -0,30. O aumento do potencial redox de -134,5 para 87 após a aplicação da NBs de ar garante a inibição do *desulfovibrio*, comumente chamadas de bactérias redutoras de sulfato, que podem converter o sulfato em sulfeto. Outro ponto positivo e que se precisa ser considerado ao falarmos de tratamento de águas superficiais poluídas através da aplicação das NBs de ar, é que não há geração de lodo nem o depósito de lodo. Comumente, o lodo tem ORP menor que o esgoto e gera mais uma condição favorável para o aparecimento de H_2S .

Os valores de oxigênio dissolvido e ORP podem ser vistos no gráfico 7. Nas águas após a aplicação de NBs de ar, o valor médio de ORP foi 87mV e de OD foi 14,74mg/L. Durante os 30 dias do período dos testes, como é possível observar no gráfico, que, por exemplo, no dia 10/09, foi um dos dias com mais concentração de OD num total de 22,72mg/l, o ORP também teve um dos valores mais elevados do período, que foi de 174,0 mV, ou seja, o resultado da interação dos dois indicadores após a aplicação das NBs de ar geram condições favoráveis para eliminação de gases odorantes.

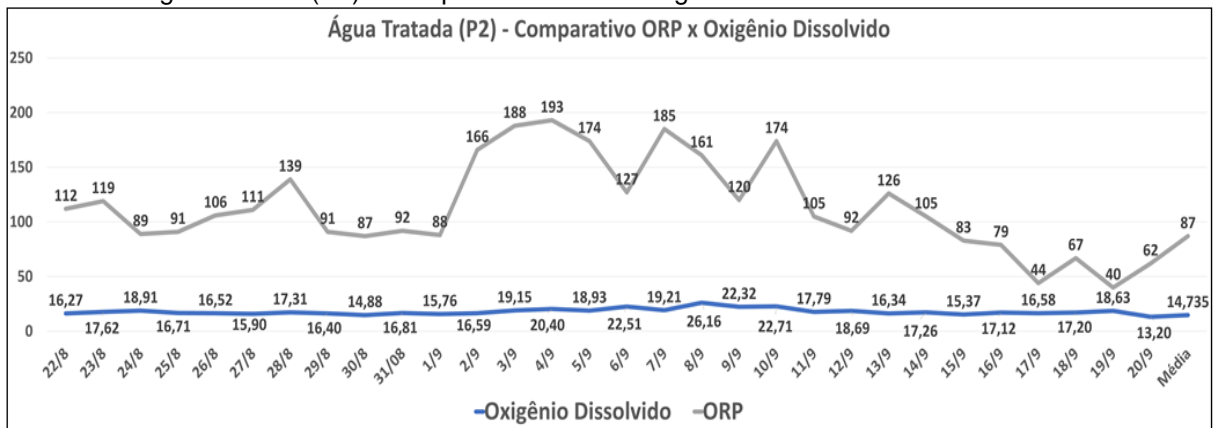
Finalizando, é oportuno salientar que não existe tecnologia capaz de substituir as tradicionais medidas de saneamento básico de interceptação, coleta, tratamento e disposição final de esgotos domésticos e industriais.

Gráfico 6 – Comparativo Água Bruta (P1) X Água Tratada (P2) - ORP



Fonte: Elaboração própria

Gráfico 7 – Água Tratada (P2) - Comparativo ORP X Oxigênio Dissolvido



Fonte: Elaboração própria

7 CONCLUSÃO E RECOMENDAÇÕES

Este trabalho apresentou uma alternativa de tratamento quanto às emissões odorantes mediante a aplicação de tecnologia de NBs, descrita anteriormente. Foram realizados testes de campo observando-se a eficiência do tratamento com relação aos parâmetros responsáveis pela emissão de H₂S e que impactam na capacidade odorante: OD, ORP temperatura e pH.

Em todos os parâmetros discutidos, observou-se a melhoria das condições para a promoção de uma consistente redução permanente do odor. Entre os resultados constados, ressalta-se que, com relação à temperatura, esta se manteve em uma média de 23°C, permanecendo abaixo da faixa ideal para uma melhor atividade biológica e que, mesmo considerando alterações que possam ocorrer por influência do regime climático, da profundidade até o despejo de resíduos, não houve um aumento ou a diminuição excessiva e/ou instantânea que poderia alterar as características da água, ou afetar diretamente a fauna e a flora do meio aquático.

Com relação ao OD, houve um aumento de concentração de 405,0% na água após a aplicação das NBs de ar. Para o parâmetro do pH, que influencia diretamente o comportamento das espécies de enxofre, este se manteve dentro dos valores que favorecem a sua inibição.

No tocante ao ORP, o valor médio entre todos os valores obtidos foi de aproximadamente 87,0, sendo um valor alto que garante a inibição de bactérias redutoras de sulfato, que poderiam converter o sulfato em sulfeto. Conforme a literatura, em esgotos com concentração de OD, não há geração de sulfetos, assim como altos potenciais de oxirredução eliminam a produção do sulfeto, que é produzido por redução de íon SO₄, através de organismos sulfatorredutores e que esses organismos se desenvolvem em baixos potenciais de oxirredução (ORP), -0,20 a -0,30.

Em termos de inovação tecnologia, a tecnologia de NB para controle de odores é bastante promissora, apontando para a substituição dos tradicionais métodos de controle de odores devido à emissão de gás sulfídrico, em águas superficiais fortemente poluídas, com aplicação de nitratos e aplicação de oxigênio puro.

Do ponto de vista econômico, é importante salientar que o único insumo que a utilização dessa tecnologia requer é a energia elétrica, não necessitando de qualquer tipo de produto químico. Esse fato é extremamente importante caso se queira comparar com processos alternativos. Em experimentos anteriores levados a efeito em outro corpo de água, foram observados os seguintes dados:

Vazão tratada: 5,0m³/s

Custo operacional (opex): R\$0,10/m³

Investimento (capex): como esse componente econômico depende das condições locais, como tipo de terreno, disponibilidade de energia, condições de segurança, entre outros, ele é extremamente variável. Entretanto, como não há necessidade de construção de depósito para produtos químicos – presente em alternativas concorrentes – o capex relacionado a esses investimentos é menor que o de outras tecnologias.

RECOMENDAÇÕES

Recomenda-se aprofundarem pesquisas com a aplicação das NBs em águas superficiais contaminadas. O problema do odor é uma questão complexa, pouco abordado no campo da saúde pública e ambiental e que está apenas emergindo. Atualmente, há uma exigência da população por melhores condições e qualidade de vida. A sociedade tem demonstrado uma preocupação crescente com relação às questões ambientais, com a exposição aos odores e à poluição atmosférica. A questão do odor deve ser estudada de forma sistemática. Em função dos testes realizados, a alternativa da aplicação das NBs de ar é potencialmente viável e promissora, apresentando facilidades operacionais e controle dos parâmetros que influenciam na geração de gases odoríferos.

O baixo custo dessa tecnologia, quando comparado com o de tecnologias convencionais – por utilizar apenas energia elétrica e ar –, a não geração de lodo, o aumento imediato do potencial de oxirredução, a não utilização de produtos químicos e equipamentos de alta vazão, que ocupam pequenas áreas, são apenas algumas das suas vantagens adicionais.

A recomendação de se aprofundarem pesquisas com a aplicação das NBs em águas superficiais contaminadas é devido à necessidade de entendimento dos benefícios secundários dessa tecnologia, principalmente no que tange à formação de subprodutos ou geração de resíduos, temas essenciais aplicados a processo de tratamento de águas residuárias.

REFERÊNCIAS

- ADMINISTRADORES. **Rio Pinheiros História e Degradação**. Disponível em: <https://administradores.com.br/artigos/rio-pinheiros-historia-e-degradacao>. Acesso em: 18 abr. 2019.
- AGARWAL, A.; NG, W.J.; LIU, Y. Principle and applications of microbubble and nanobubble technology for water treatment. **Chemosphere**, v.84, p.1175-1180, 2011. doi: 10.1016/j.chemosphere.2011.05.054.
- ALEM SOBRINHO P. A.; TSUTIYA, M. T. **Coleta e transporte de Esgoto Sanitário**. 2. ed. São Paulo: Departamento de Engenharia Hidráulica e Sanitária da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 2000.
- ALLEN, E.; WITHERSPOON, J.; REGAN, M. **Using dispersion modeling techniques to predict odor impacts to surrounding communities from wastewater treatment plants**. San Diego, Califórnia: Air & Waste Management Associations'S 91st Annual Meeting & Exhibition, 1998.
- ALVES, HB. *et al.* Precipitação química e cloração para combate a maus odores em estações de tratamento de esgoto anaeróbias. **Revista Técnica da Sanepar**, v. 21, n.21, p.19-32, 2004.
- AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION - APHA. **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**. Washington: American Public Health Association, 2005.
- AN, H.; LIU, G.; CRAIG, V.S.J. Wetting of nanophases: Nanobubbles, nanodroplets and micropancakes on hydrophobic surfaces. **Adv. Colloid Interface Sci.**, v.222, p.9-17, 2015. doi: 10.1016/j.cis.2014.07.008.
- ANÁLISE ESTATÍSTICA. **Tratamento e análise de dados**. Disponível em: <http://analise-estatistica.pt/servicos/tratamento-e-analise-de-dados>. Acesso em: 4 maio 2019.
- APHA; AWWA; WEF. **Standard Methods for the examinations of water and wastewater**. 21. ed. Washington: APHA/AWWA/WEF 1999.
- AZEVEDO, A.D.P. *et al.* Redução do odor através da aplicação de nitrato de amônio. *In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL*, 17., Natal. **Anais...** Natal: ABES, 1993. p.693-704.
- BELLI FILHO, P. *et al.* **Tratamento de Odores em Sistemas de Esgoto Sanitários**. Belo Horizonte: Segrac, 2001.
- BELLI FILLHO, P. *et al.* Gestão de odores e biodezodorização em um sistema de tratamento de esgoto sanitário. *In: XXVII CONGRESSO INTERAMERICANO DE INGENIERIA SANITARIA Y AMBIENTAL*. **Anais...** Porto Alegre: [s.n.], 2000.

BELLI FILHO, P.; LISBOA, H.M. Avaliação de emissões odorantes. **Revista de Engenharia Sanitária e Ambiental**, v.3, n.4, p.101-106, 1998.

BICHARA, M.J. Odores – parte I Aspectos básicos. **Meio Ambiente Industrial**, n.6, p.64- 67, 1997.

BRAILE, P. M.; CAVALCANTI, J. E. W. A. **Manual de tratamento de águas residuárias industriais**. São Paulo: CETESB- Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental, 1993.

BRANDEBURGO, P.A. Odores - avaliação da percepção de odores por colaboradores de uma indústria de papel e celulose. **2012. 183fls. Monografia (Graduação em Engenharia Sanitária e Ambiental) – UESC, Florianópolis, 2012.**

BRANDT, E.; SOUZA, M.F.; CHERNICHARO, C.A.L. Alternativa para o controle de odores e corrosão em sistemas de coleta e tratamento de esgoto. **Eng. Sanit Ambient**, v.22, n.4, p.611-623, jul./ago. 2017. doi: 10.1590/S1413-41522017145398

BRENNAN, B. Odour nuisance. **Water and Waste Treatment**, v.36, p.30-33, 1993.

BROSTEL, R.C.; SOUZA, M.A.A. Uma proposta para avaliação do grau de impacto ambiental provocado por estações de tratamento de esgotos. *In: 23º CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL – ABES. Anais...* Campo Grande, MS: [s.n.] 2005.

CEAP FSP. **Aplicação de nanobolhas de gás em ambiente hídrico lântico e lótico para verificação do comportamento da taxa de sedimentação e de lodo bem como sua influência na performance de máquinas e equipamento de bombeamento. Estudo de caso no canal do Rio Pinheiros**. São Paulo: [s.n.], 2018.

CHIBA, K.; TAKAHASHI, M. **Method of forming nanobubbles**. 2007a. Patente. US20070189972 A1.

CHIBA, K.; TAKAHASHI, M. **Oxygen Nanobubble Water and Method of Producing the Same**. 2007b. Patente. US20070286795 A1.

CHIBA, K.; TAKAHASHI, M. **Ozone water and production method**. 2012. Patente. US 8,137,703.

CHO, S.H. *et al.* Ultrasonic formation of nanobubbles and their zeta-potentials in aqueous electrolyte and surfactant solutions. **Colloids**, 2005.

COMPANHIA DE SANEAMENTO BÁSICO DO ESTADO DE SÃO PAULO (Sabesp). **Aplicação de nitrato de amônia para controle de odor na rede coletora de esgotos de Santos e São Vicente**. São Paulo: Sabesp, 1987.

ETCHEPARE, R.G. **Geração, caracterização e aplicações das nano bolhas na remoção de poluentes aquosos e reuso de água por flotação**. 2016.

Tese (Doutorado em Engenharia) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2016.

FANTASTIC PROPERTIES OF NANO-BUBBLES. **Kaneo Chiba & Masayoshi Tkahashi**. Disponível em: <https://www.slideshare.net/MarkLobban/nanobubble>. Acesso em: 18 abr. 2019.

EPA U.S. **Environmental Protection Agency**. Guide field storage o biosolids and other organic by-products used in agriculture and for soil resource management. EPA/832-B-00-007, july, 2000a. Chapter 2 – Odor. Acesso em 01 de dezembro de 2019, Online. Disponível na Internet <http://www.epa.gov/owm/bio/fsguide/appa.pdf>.

EPA U.S. **Environmental Protection Agency**. Guide field storage o biosolids and otherorganic by-products used in agriculture and for soil resource management. EPA/832-B-00-007, july, 2000b. Appendix A – Odor Characterization, assessment and sampling. Acesso em 01 de dezembro de 2019, Online. Disponível na Internet <http://www.epa.gov/owm/bio/fsguide/appa.pdf>.

FOLHA DE SÃO PAULO-COTIDIANO. **Despoluição exige eliminar despejo de esgoto doméstico de São Paulo**. Disponível em: <https://www1.folha.uol.com.br/paywall/signup.shtml?https://www1.folha.uol.com.br/ftp/cotidiano/35840-despoluicao-exige-eliminar-despejo-de-esgoto-domestico.shtml>. Acesso em: 18 abr. 2019.

FOLHA UOL. **Odor do Rio Pinheiros pode causar enjôo e dor de cabeça**. Disponível em: <http://www1.folha.uol.com.br/cotidiano/1073077-odor-do-rio-pinheiros-em-sp-pode-causar-enjoo-e-dor-de-cabeca.shtml>. Acesso em: 18 abr. 2019.

GASI, T.M.T. *et al*. Controle de odores em sistemas de esgotos. **Revista DAE**, v.44, n.137, p.122-143, jun. 1984.

GRASEL, A.M. **Determinação de sulfeto de hidrogênio nas proximidades de estações de tratamento de esgoto em Curitiba - PrR, Brasil**. 2014. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) - Universidade Federal do Paraná, Curitiba 2014.

GERAQUE, E.; GALLO, R. Odor de ovo podre do rio pode causar enjojo e dor de cabeça. **Folha de São Paulo**, 2012.

ISO. **Norma ISO 20480-1:2017 - Fine bubble technology - General principles for usage and measurement of fine bubbles - Part 1: Terminology**, 2017. Disponível em: <https://www.iso.org/standard/68187.html>. Acesso em: 18 abr. 2019.

JORDÃO, E. P. e Pessoa, C. A. (1995). **Tratamento de Esgotos Domésticos**. Associação Brasileira de Engenharia Sanitária e Ambiental – ABES, Brasil 683p.

KOBRA, E. **Pollution Rio Pinheiros. 2012**. Disponível em: <https://www.flickr.com/photos/studiokobra/7622946450>. Acesso em: 18 abr. 2019.

LANGENBUCH, J.R.A. **Cidade da Light 1899-1930**. São Paulo: Eletropaulo, 1990. v.1.

LEITE, V.D. *et al.* Estimativa do potencial de corrosão e toxicidade e ocorrência de odores desagradáveis devido às espécies de enxofre presentes em águas residuárias. *In: 21º CONGRESSO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL – ABES. Anais...* João Pessoa, Paraíba: [s.n.], 2001.

LILIAMTIS, T.B.; MANCUSO, P.C.S. A geração de maus odores na rede coletora de esgotos do município de Pereira Barreto: um problema de saúde pública. **Saúde e Sociedade**, v.12, n.2, p.86-93, jul.-dez. 2003.

LILIAMTIS, T.B.; MANCUSO, P.C.S. A aplicação de nitrato de amônio para o controle de odores em sistemas de coleta de esgotos sanitários. **Revista Brasileira de Ciências Ambientais**, n. 2, p.37-45, 2004.

LIMA, J. *et al.* **Controle e remoção de sulfetos em reatores anaeróbios tratando esgoto sanitário control and removal of sulfides in anaerobic reactors treating sewage**. 2015. Disponível em: http://revistadae.com.br/artigos/artigo_edicao_202_n_1640.pdf. Acesso em: 1º maio 2019.

LISBOA, H.M.; SCHIRMER, W.N. Determinação da taxa de emissão de gases inorgânicos odorantes (gás sulfídrico e amônia) a partir de lagoas de tratamento de efluentes utilizando câmara dinâmica de fluxo – caso de uma refinaria de petróleo. *In: 23º CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL – ABES. Anais...* Campo Grande, MS: [s.n.], 2005.

LISBOA, H.de M.; PAGE, T.; GUY, C. Gestão de odores: Fundamentos do nariz eletrônico. **Revista Engenharia Sanitária e Ambiental**, v.14, n.1, p.9-18, jan./mar. 2009.

LOPES, E.S. Modelagem da emissão de sulfeto de hidrogênio em ETE considerando os mecanismos de remoção por biodegradação e oxidação química. *In: 23º CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL – ABES. Anais...* Campo Grande, MS: [s.n.], 2005.

LORA, E.E.S. **Prevenção e controle da poluição nos setores energéticos, industrial e de transporte**. 2.ed. Rio de Janeiro: Interciência, 2002.

LUDUVICE, M.; NEDER, K.D.; PINTO, M.T. Utilização de lagoas rasas no pós-tratamento de efluentes de reatores anaeróbios de fluxo ascendente (UASB). *In: CHERNICHARO, C.A.L. (Coord.). Pós-Tratamento de Efluentes de reatores Anaeróbios*. Belo Horizonte: Programa de Pesquisa em Saneamento Básico – PROSAB, 2000, p.43-56.

LYRA, D.G.P. **Caracterização e simulação das emissões atmosféricas de uma estação de tratamento de efluentes**. 2001. 139fls. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2001.

MANCUSO, P. C. S. **A questão dos odores no rio Tietê em Santana do Parnayba.** [S.L: s.n.], 2019a.

MANCUSO, P. C. S. **Forum Rio Pinheiros: o futuro passado a limpo.** Disponível em:
<https://smastr16.blob.core.windows.net/pomarurbano/2011/10/PedroMancuso.pdf>.
 Acesso em: 18 abr. 2019b.

MANCUSO, P. C. S. **Complexo Tietê/Pinheiros/Billings/Guarapiranga, Apresentação de alguns problemas identificados nesses corpos hídricos pela equipe do Centro de Apoio à FSP da USP (CEAP/FSP/USP), como contribuição para suas soluções.** 2018. Disponível em:
<https://www.institutodeengenharia.org.br/site/wp-content/uploads/2018/08/IEAGOSTO-2018.pdf>. Acesso em: 18 abr. 2019.

MANCUSO, P. C. S. *et al.* Aeração por nanobolhas. *In:* MANCUSO, P. C. S. *et al.* **Reuso de Água Potável como Estratégia para a Escassez.** São Paulo: Manole, 2021. p. 263-283.

MATAI, P. **O odor do Rio Pinheiros.** 2012. Disponível em:
 Audio: <http://radio.estadao.com.br/audios/audio.php?idGuidSelect=67EE5333F2A14C66AA52BE9E2C857A17>. Acesso em: 18 abr. 2019.

NANOCOM. **Nanotecnologia para descontaminar a água e o solo.** Disponível em:
<http://nanocom.com.br/inovacao/nanotecnologia-para-descontaminar-a-agua-e-o-solo>. Acesso em: 27 jul. 2018.

MEDRI, W. **Modelagem e otimização de sistemas de lagoas de estabilização para tratamento de dejetos de suínos.** 1997. 205p. Tese (Doutorado em Engenharia de Produção) - Universidade Federal de Santa Catarina.

ORGANIZAÇÃO MUNDIAL DA PROPRIEDADE INTELECTUAL (OMPI). **Tratado de Cooperação em Matéria de Patentes (PCT).** Genebra: OMP, 15.jun. 2017.

RIBEIRO, J.T. Controle de odores em sistema de esgoto sanitário. *In:* NUVOLARI, A. (Coord.). **Esgoto sanitário: coleta, transporte, tratamento e reuso agrícola.** São Paulo: [s.n.], 2003. p.485-520.

RIOS E RUAS. **Odor do Rio Pinheiros pode causar enjoô e dor de cabeça.** Disponível em: <https://rioseruas.wordpress.com/2012/04/08/odor-do-rio-pinheiros-em-sp-pode-causar-enjoo-e-dor-de-cabeca/>. Acesso em: 18 abr. 2019.

RIZZO, A.C.L.; LEITE, S.G.F. **Produção de sulfeto em reator do tipo UASB e sua potencial aplicação na remoção de metais pesados efluentes.** 2004. Disponível em: www.cetem.gov.br/publicação/CETEM_STA_32_II.pdf. Acesso em: 26 mar. 2007.

RUDIO, F. V. **Introdução ao projeto de pesquisa científica**. 13. ed. Petrópolis: Vozes, 1989.

SÁ, L.M. **Avaliação de metodologias para a quantificação da emissão de sulfeto de hidrogênio proveniente de estações de tratamento de esgotos**. 2004. 168fls. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) - Universidade Federal do Espírito Santo, Espírito Santo, 2004.

SÁ, L.M. *et al.* Modelagem da emissão de sulfeto de hidrogênio proveniente de estações de tratamento de esgotos. *In: 23º CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL – ABES. Anais...* Campo Grande, MS: [s.n.] 2005.

SALES E.M. *et al.* Odores provenientes de graves problemas ambientais. *In: COBEQ. Anais...* Florianópolis: COBEQ, 2014.

SÃO PAULO. MPSP - Ministério Público do Estado de São Paulo. **Relatório elaborado pelo Grupo de Trabalho, para selecionar propostas e implementar, por meio de teste em escala piloto, projetos de despoluição do Rio Pinheiros**. São Paulo: Resolução SMA Nº 21, de 17 de março de 2014. Disponível em: http://www.mpsp.mp.br/portal/page/portal/cao_urbanismo_e_meio_ambiente/legislacao/leg_estadual/leg_est_resolucoes. Acesso em: 18 abr. 2019.

SÃO PAULO (Estado). **Decreto Estadual N. 8.468, de 8 de setembro de 1976**. Aprova o Regulamento da Lei n. 997, de 31 de maio de 1976, que dispõe sobre a Prevenção e o Controle da Poluição do Meio Ambiente. Art. 19-A: Estabelece critérios para o lançamento de efluentes de qualquer fonte poluidora em sistemas de esgotos. Disponível em: http://www.ambiente.sp.gov.br/leis_internet/76_8468.zip. Acesso em: 18 out. 2002.

SILVA, A.B. **Avaliação da produção de odor na estação de tratamento de esgoto Paranoá e seus problemas associados**. 2007. 111fls. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Ambiental e Recursos Hídricos) – UNB, Brasília, 2007.

SILVA, A.L.S. **Turbidez da água**. 2007. Disponível em: <https://www.infoescola.com/quimica/turbidez-da-agua/>. Acesso em: 4 maio 2019.

TAKAHASHI, A. **Sulfetos em interceptores de esgotos: ocorrência, medidas preventivas e corretivas**. 1983. 169 fols. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1983.

TRUPPEL, A. **Redução de Odores de uma lagoa de estabilização de esgoto sanitário e avaliação da qualidade de seu efluente**. 2002. 137fls. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2002.

TRUPPEL, A. *et al.* Redução de odores e avaliação da qualidade do efluente da lagoa facultativa do SAMAE de São Ludgero - SC. *In: 22º CONGRESSO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL – ABES. Anais...* Joinville, 2003.

TYRRELL, J.W. G.; ATTARD, P. Images of nanobubbles on hydrophobic surfaces and their interactions. **SOCAR Proc.**, p.75-79. 2011. doi:10.5510/OGP20110200070.

USHIDA, A. *et al.* Drag reduction effect of nanobubble mixture flows through micro-orifices and capillaries. **Exp. Therm. Fluid Sci.**, v.39, p.54–59, 2012. doi:10.1016/j.expthermflusci.2012.01.008.

VILELA, P.A.D. **Pinheiros ganhará teste com nanobolhas.** Disponível em: <https://jornal.usp.br/ciencias/ciencias-da-saude/rio-pinheiros-ganhara-teste-com-nanobolhas-para-combater-poluicao/>. Acesso em: 18 abr. 2019a.

VILELA, P.A.D. **Teste na zona sul de São Paulo não terá uso de produto químico nem geração de resíduo.** São Paulo: Arte/Folhapress, 2019. Disponível em: <http://www1.folha.uol.com.br/cotidiano/1073077-odor-do-rio-pinheiros-em-sp-pode-causar-enjoo-e-dor-de-cabeca.shtml>. Acesso em: 18 abr. 2019b.

VILELA, P.A.D. **Reuso de Água do Rio Pinheiros Como Elemento de Recuperação da Represa Billings.** 2009. Tese (Doutorado em Saúde Pública) - Universidade de São Paulo, 2009.

VILLAS, M.; BANDERALI, M.; SOLVE, AG. **Como e porque medir a Condutividade Elétrica (CE).** 2013. Disponível em: <https://www.agsolve.com.br/noticias/como-e-porque-medir-a-condutividade-eletrica-ce-com-sondas-multiparametros>. Acesso: 1º maio 2019.

WALTRIP, D.; SNYDER, E.G. Elimination of odor at six major wastewater treatment plants. **Journal (Water Pollution Control Federation)**, v.57, n.10, p.1027-1032, 1985.

WATER ENVIRONMENTAL FEDERATION (WEF). Manual of Practice N° 22 and American Society of civil Engineers (ASCE). **Manuals and Reports on Engineering Practice N° 82 – Odor control in water treatment plant**, 1995.

ZHANG, X.H.; MAEDA, N.; CRAIG, V.S.J. Physical properties of nanobubbles on hydrophobic surfaces in water and aqueous solutions. **Langmuir**, v.22, p.5025-35, 2006. doi:10.1021/la0601814.

APÊNDICE A - PROTOCOLO DE PESQUISA

APLICAÇÃO DE NANOBOLHAS DE AR PARA CONTROLE DE ODORES E PARA MELHORIA DA QUALIDADE DE ÁGUAS SUPERFICIAIS POLUÍDAS

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	88
2	OBJETIVO E JUSTIFICATIVA.....	88
3	METODOLOGIA.....	88
3.1	ESCOLHA DOS PONTOS DE MONITORAMENTO.....	89
3.2	ESCOLHA DOS PARÂMETROS.....	90
3.2.1	Para Monitoramento do Controle de ODOR	90
3.2.2	Para monitoramento da melhoria do padrão da qualidade de água	93
3.3	PLANO DE AMOSTRAGEM.....	97
3.3.1	Plano de amostragem para verificação da eficácia da aplicação da tecnologia de NBs de ar para a redução de odor	98
3.3.2	Plano de amostragem para monitoramento de padrões de qualidade da água	99
3.4	MÉTODOS ANALÍTICOS	100
3.4.1	Métodos analíticos para verificação da eficácia da aplicação da tecnologia de NBs de ar para a redução de odor	102
3.4.2	Métodos analíticos para verificação da melhoria da qualidade da água após a aplicação de NBs de ar - coletas de amostras de água superficial	104
3.5	ANÁLISES ESTATÍSTICAS DOS RESULTADOS.....	105
3.6	INDICADORES DE DESEMPENHO	106
3.7	RESULTADOS ESPERADOS	106

3.8	PROPOSTA DE CRONOGRAMA PARA UMA PESQUISA DESENVOLVIDA COM BASE NESTE PROTOCOLO.....	107
4	CONCLUSÃO	107
	REFERÊNCIAS	108

1 INTRODUÇÃO

Corpos de água poluídos desprendem gases com maus odores que têm origem nos produtos voláteis presentes na massa líquida. Via de regra, corpos de água superficiais que atravessam áreas urbanizadas cujos esgotos não são coletados apresentam essa característica, dessa forma, causando fortes impactos na população ribeirinha.

Evidentemente, esses impactos são evitáveis por meio da coleta dos esgotos gerados, com isso, impedindo seu acesso à água; todavia, onde isso não ocorre, tratamento *in loco* tem sido usado para minimização dos gases gerados com relativo sucesso.

Entre esses métodos, a aplicação de ar na forma de nanobolhas tem apresentado resultados promissores, expondo-se aqui um protocolo para pesquisas dessa natureza, assim como para a melhoria da qualidade da água em geral.

2 OBJETIVO E JUSTIFICATIVA

O objetivo deste protocolo de pesquisa foi a elaboração e a implantação de uma metodologia de monitoramento para verificação da eficácia da tecnologia das NBs utilizada como uma ferramenta na redução de odor em corpos de água contaminados, assim como a melhoria da qualidade da água em geral

Este protocolo aborda, entre outras variáveis, o quantitativo mínimo de amostras, a frequência de amostragem, os parâmetros a serem analisados, bem como as orientações para a seleção dos pontos de coleta. Dessa forma, poderá ser passível de reprodução em qualquer corpo d'água contaminado, desde que aplicada nas mesmas condições.

Com isso, pretende-se sistematizar procedimentos práticos de forma a possibilitar, a posteriores pesquisas, que possam ser comparáveis usando-se aeração por nanobolhas.

3 METODOLOGIA

A metodologia proposta para monitoramento do controle pela aplicação de nanobolhas de ar foi embasada nos subitens a seguir:

- escolha dos pontos de monitoramento;
- escolha dos parâmetros de controle;
- plano de amostragem;
- métodos analíticos;
- análise estatística dos resultados;
- indicadores de desempenho;
- resultados esperados;
- proposta de cronograma para desenvolvimento de uma pesquisa desenvolvida com base neste protocolo.

3.1 ESCOLHA DOS PONTOS DE MONITORAMENTO

O monitoramento da qualidade da água pode ser definido como procedimento programado de sua amostragem, mensuração e subsequente registro de diversas características com vistas à avaliação da conformidade da água ao uso pretendido (BARTRAM; BALLANCE, 1996).

Constitui, portanto, importante mecanismo de controle dos processos de tratamento empregados e detecção de qualquer comprometimento da qualidade da água pré e pós-tratamento (WORLD HEALTH ORGANIZATION, 2011).

De acordo com a Diretriz Nacional do Plano de Amostragem da Vigilância da Qualidade da Água para Consumo Humano (2016), para implantação de um plano de monitoramento é necessário considerar os recursos disponíveis, como rede de laboratórios, transporte para coleta de amostras, equipamentos para análises de campo e, principalmente, a definição dos parâmetros a serem monitorados, respectivo número de amostras e frequência de amostragem, formas de abastecimento a serem monitoradas e respectivos pontos de coletas de amostras.

Os pontos de monitoramento possibilitam o conhecimento das condições reinantes nos corpos d'água contaminados selecionados. Em se tratando da análise de água e esgoto para os parâmetros operacionais e de qualidade de água que

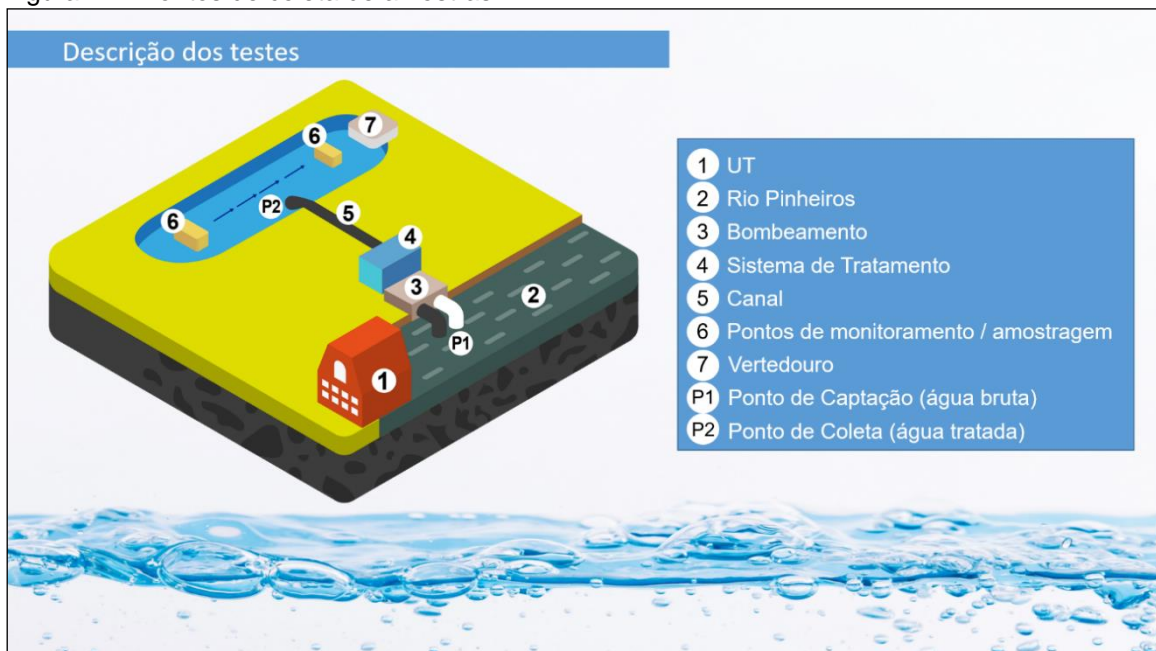
influenciam no odor, como OD, T, POR e PH, é importante considerar, no mínimo, dois pontos de amostragem, um para a água bruta e outro após o tratamento, como descrito na sequência.

Ponto P1: deve estar localizado no corpo d'água, a montante da tomada de água para o sistema de tratamento e próximo ao ponto de captação de água bruta.

Ponto P2: deve estar localizado a jusante do tratamento dos efluentes e antes do lançamento do efluente tratado para o corpo receptor.

No tocante aos parâmetros operacionais e de padrões de qualidade de água, como DBO, DQO Carbono Orgânico Total, Fósforo, Série de Nitrogênio, deve-se adicionar mais um ponto de monitoramento – Ponto P6, conforme figura 1.

Figura 17 - Pontos de coleta de amostras



Fonte: Autoria Própria

3.2 ESCOLHA DOS PARÂMETROS

3.2.1 Para Monitoramento do Controle de ODOR

Os seguintes parâmetros devem obrigatoriamente fazer parte do controle para verificação da eficácia da tecnologia das NBs aplicada para redução do odor: Temperatura, pH, potencial de oxirredução (ORP) e oxigênio dissolvido (OD).

Temperatura

A temperatura é um dos fatores que influenciam na velocidade de uma reação. A taxa de produção de sulfeto no esgoto é aumentada em 7% a cada grau Celsius de incremento de temperatura até 30°C, ou seja, com o aumento da temperatura, maior será a concentração de equilíbrio de H₂S no ar.

A temperatura favorece a emissão de H₂S, sendo ela inversamente proporcional à solubilidade do gás. Segundo Pomeroy e Bowlus (1946 *apud* EPA, 1985), o sulfato e a matéria orgânica são utilizados pelas bactérias redutoras numa razão de aproximadamente 2:1, dependendo do material orgânico. Caso o sulfato esteja em abundância, a taxa de geração de sulfeto será proporcional à concentração da matéria orgânica e/ou de nutrientes; e, caso contrário, proporcional à concentração de sulfato.

pH

A existência de um desequilíbrio entre as cargas de hidroxila e de hidrogênio pode gerar efeitos sobre os nutrientes e sobre a fisiologia de espécies. Por isso, o pH tem um papel importante na geração de odor, pois um decréscimo nesse parâmetro pode causar um deslocamento do equilíbrio, dessa forma, favorecendo a formação do H₂S, que irá gerar odor, mesmo que essa não seja a única fonte de geração.

O pH, definido como o cologarítmo da concentração hidrogeniônica, mede o grau de acidez, neutralidade ou alcalinidade de determinada solução. Seu controle é importante quando se objetiva a remoção de sulfetos, pois, em torno de 7,0, cerca de 50% da concentração de íons aparecem dissociados (HS⁻) e 50%, na forma não dissociada (H₂S), caracterizando-se como de baixa e alta toxicidade, respectivamente (CHERNICHARO; SOUZA, 2007 *apud* SILVA, 2007).

É importante salientar que variações em alguns parâmetros no esgoto podem aumentar ou mesmo reduzir o valor das emissões de sulfeto de hidrogênio. Por exemplo, a um valor de pH 7,0, aproximadamente, 47% dos sulfetos estão sob a forma molecular, portanto, odorante (SILVA, 2007).

Potencial de oxirredução (ORP)

O potencial de oxirredução (ORP) pode ser definido como a tendência de uma espécie química adquirir elétrons e, desse modo, ser reduzida. Cada espécie possui um potencial redox intrínseco. Quanto mais positivo for esse valor, maior a tendência da espécie para adquirir elétrons e ser reduzida. Altos potenciais de ORP eliminam a produção do sulfeto, que é produzido por redução de íon SO_4 , através de organismos de sulfato redutores, sendo que esses organismos se desenvolvem em baixos valores ORP: -0,20 a -0,30.

A aplicabilidade dos diferentes oxidantes químicos no controle da emissão de odores depende de vários fatores, como tempo de reação, o custo/disponibilidade dos produtos químicos e questões de segurança no manuseio/armazenamento das substâncias, e é por esse motivo que a tecnologia de nanobolhas tem baixo custo. Ela utiliza apenas energia elétrica e ar, não gera lodo, não utiliza produtos químicos e ocupa pequenas áreas.

Oxigênio dissolvido (OD)

O oxigênio dissolvido (OD) é um fator limitante para a manutenção da vida aquática e de processos de autodepuração nos sistemas aquáticos naturais e nas estações de tratamento de esgotos. Durante a degradação da matéria orgânica, as bactérias fazem uso do oxigênio nos seus processos respiratórios, podendo assim ocasionar uma redução de sua concentração no meio (SILVA, 2007). É importante ressaltar os itens a seguir mencionados:

- Em esgotos com concentração de OD, não há geração de sulfeto.
- A vida aquática é garantida a partir de concentrações de 5 mg/L O_2 de OD.
- Valores de OD inferiores a 2 mg/L pertencem a uma condição perigosa denominada hipóxia, ou seja, baixa concentração de oxigênio dissolvido na água.

Uma das causas mais frequentes de mortandade de fauna e flora aquáticas é a queda na concentração de oxigênio nos corpos d'água. O valor mínimo de OD presente em meio aquoso capaz de garantir a preservação da vida aquática, estabelecido pela Resolução CONAMA n.º 357/05, é de 5 mg/L. Entretanto existe uma variação na tolerância de espécie para espécie. De maneira geral, valores de OD

inferiores a 2 mg/L pertencem a uma condição perigosa denominada hipóxia, ou seja, baixa concentração de OD na água (SILVA, 2007).

A importância de monitorar diariamente as concentrações de OD nos pontos de coleta está baseada no fato de identificar a presença de OD. A ausência de OD poderia ocasionar a liberação de odores devido à formação de sulfeto via redução de sulfato.

Conforme EPA (1985 *apud* SILVA, 2007), a concentração crítica de OD no esgoto (0,1 a 1,0 mg/L) pode ocasionar redução de sulfato, e, acima de 1,0 mg/L, a redução do sulfato ocorre devido ao aumento do potencial de óxido redução.

3.2.2 Para monitoramento da melhoria do padrão da qualidade de água

Seguem, nesse sentido, algumas características dos parâmetros¹ que devem ser consideradas para monitoramento e avaliação:

Condutividade - $\mu\text{S}/\text{cm}$

A condutividade fornece uma boa indicação das modificações na composição de uma água, especialmente na sua concentração mineral, mas não fornece nenhuma indicação das quantidades relativas dos vários componentes. A condutividade da água aumenta à medida que mais sólidos dissolvidos são adicionados. Altos valores podem indicar características corrosivas da água.

Mediante o parâmetro da condutividade elétrica, obtém-se informações importantes sobre o ecossistema aquático e os processos que nele ocorrem, sendo possível detectar fontes poluidoras. Sua determinação está relacionada à decomposição e à presença de íons (magnésio, cálcio, potássio e sódio) e a compostos dissolvidos (SOUZA *et al.*, 2004).

A habilidade com a qual a condutividade elétrica tem em conduzir corrente elétrica, de acordo com Apha (1999 *apud* ANTÔNIO, 2004), depende da temperatura e da concentração de íons. E conforme Souza *et al.* (2004), o baixo nível da água pode estar relacionado à elevação da condutividade elétrica, que é resultante de uma maior concentração de íons presentes na água. Em geral, considera-se que quanto menor a condutividade, menor a poluição das águas em função do conteúdo mineral

e orgânico presente. E, ainda, conforme destaca a CETESB (2004), níveis superiores a 100 $\mu\text{S/cm}$ indicam ambientes impactados.

Carbono Orgânico Total (COT)

COT é composto pelo carbono orgânico dissolvido e particulado. A análise de COT independe do estado de oxidação da matéria orgânica e não sofre a interferência de outros átomos que sejam ligados à estrutura orgânica, quantificando apenas o carbono presente na amostra. O carbono orgânico em água doce origina-se da matéria viva e como componente de vários efluentes e resíduos. Dessa maneira, o carbono orgânico total na água é um indicador útil do grau de poluição do corpo hídrico.

Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO)

A Demanda Bioquímica de Oxigênio, mais conhecida pela sua sigla DBO, representa a quantidade de oxigênio necessária para que a flora microbiana degrade a matéria orgânica presente em determinado ambiente aquático.

Essa degradação ocorre por meio de processos oxidativos, sobretudo, pela respiração. Assim, a DBO é uma medida das demandas respiratórias de uma comunidade e é influenciada por diversos fatores, tais como o oxigênio dissolvido, os microrganismos presentes, a quantidade de nutrientes e os valores de pH e temperatura.

A Resolução n.º 43 do Conama determina que haja uma redução mínima de 60% na DBO de um efluente antes que ele seja lançado no corpo receptor. A análise para avaliar se esse objetivo foi atingido consiste em medir a concentração de oxigênio dissolvido na amostra e observar seu decaimento 5 dias após incubação a 20°C.

A redução na DBO é um indicativo de que a matéria orgânica naquele efluente está sendo consumida. Monitorar esse parâmetro é necessário para avaliar se o descarte não vai causar um desequilíbrio nos corpos d'água devido ao comprometimento dos níveis de oxigênio dissolvido.

Assim, para atender a legislação e preservar o meio ambiente, é preciso garantir que os microrganismos encontrem condições adequadas para desempenhar

seus processos biológicos e degradar a carga orgânica presente no efluente. Entre os fatores que influenciam a atividade microbológica, incluem-se:

- as espécies de microrganismos presentes;
- a abundância de micro e macronutrientes;
- o teor de oxigênio dissolvido;
- o pH e a temperatura;
- a presença de compostos tóxicos.

Demanda Química de Oxigênio (DQO)

A DQO representa a fração química da água ou efluente. É um parâmetro necessário nos estudos de qualidade das águas e tratamento de efluentes, pois indica o quanto de oxigênio é utilizado para degradar a matéria orgânica em meio ácido. Seus valores são geralmente maiores que a DBO, pois, devido ao uso de produtos químicos no teste, partes biodegradáveis e não biodegradáveis são consumidas.

Realizar a análise de DQO é importante para a determinação da efetividade do tratamento dos efluentes e uma das melhores formas de entender o nível de poluição em que o efluente se encontra.

A DQO, mesmo não tendo valores regulamentados pela Conama 430, ainda é um padrão de grande relevância nos estudos envolvidos com a qualidade da água. É um teste que demanda pouco tempo e que resulta na quantidade de oxigênio necessário para a estabilização da matéria orgânica do respectivo meio.

Toxicidade

Para identificar a toxicidade aguda, expõe-se o micro-organismo *vibrio fischeri* à água que se quer avaliar, com isso, visando verificar a ocorrência de efeitos agudos em corpos d'água que apresentem baixas ou nenhuma concentração de oxigênio dissolvido devido ao grande aporte de matéria orgânica, como é o caso de corpos d'água superficiais poluídos.

Turbidez

A turbidez de uma amostra de água é o grau de atenuação de intensidade que um feixe de luz sofre ao atravessá-la (essa redução dá-se por absorção e espalhamento, visto que as partículas que provocam turbidez nas águas são maiores do que o comprimento da onda da luz branca) por causa da presença de sólidos em suspensão, tais como partículas inorgânicas (areia, silte e argila) e detritos orgânicos, tais como algas e bactérias, plâncton em geral, entre outros.

Para Silva *et al.* (2007), em um manancial aquático, a turbidez é influenciada pela natureza do curso d'água, onde as águas superficiais apresentam uma maior elevação de turbidez durante o período chuvoso. De acordo com Görgen (2010), isso ocorre devido à maior velocidade adquirida, carregando para dentro do curso d'água bastante sujeira, ou, ainda, devido à maior agitação de substâncias presentes na água. Também se atribui a elevação da turbidez, aos efluentes sanitários e industriais, que alteram o ecossistema aquático.

Fósforo

O fósforo é um nutriente indispensável para todas as formas de vida. É um nutriente limitante que controla o crescimento de algas, indicando que se todo o fósforo for utilizado, o crescimento de plantas cessará independentemente da quantidade de nitrogênio presente.

Em águas naturais, que não foram submetidas a processos de poluição, a quantidade de fósforo varia de 0,005 mg/L a 0,020 mg/L. Geralmente, concentrações na faixa de 0,01 mg/L de fosfato são suficientes para manutenção do fitoplâncton, e concentrações na faixa de 0,03 mg/L a 0,1 mg/L (ou maiores) já são suficientes para disparar o seu crescimento desenfreado.

Os efluentes domésticos, as descargas de efluentes industriais e fertilizantes agrícolas são as principais fontes não naturais que levam à elevação dos níveis de fósforo nas águas.

Série de Nitrogênio (Amônia, Nitrato, Nitrito e Nitrogênio Orgânico)

As fontes de nitrogênio nas águas naturais são diversas, mas os esgotos sanitários constituem, em geral, a principal fonte, lançando nas águas nitrogênio orgânico por causa da presença de proteínas e nitrogênio amoniacal, pela hidrólise

da ureia na água. Alguns efluentes industriais de algumas indústrias químicas, petroquímicas, siderúrgicas, farmacêuticas, conservas alimentícias, matadouros, frigoríficos e curtumes também concorrem para as descargas de nitrogênio orgânico e amoniacal nas águas.

Os compostos de nitrogênio são nutrientes para processos biológicos e são caracterizados como macronutrientes, pois, depois do carbono, o nitrogênio é o elemento exigido em maior quantidade pelas células vivas. Quando esses são descarregados nas águas naturais, com o fósforo e outros nutrientes presentes nos despejos, provocam o enriquecimento do meio, tornando-o mais fértil, e possibilitam o crescimento em maior extensão dos seres vivos que os utilizam, especialmente as algas, o que é chamado de eutrofização.

Pela legislação federal em vigor, o nitrogênio amoniacal é padrão de classificação das águas naturais e padrão de emissão de esgotos. A amônia é um tóxico bastante restritivo à vida dos peixes, sendo que muitas espécies não suportam concentrações acima de 5 mg/L N. Além disso, a amônia provoca consumo de oxigênio dissolvido das águas naturais ao ser oxidada biologicamente. Por esses motivos, a concentração de nitrogênio amoniacal é importante parâmetro de classificação das águas naturais e, comumente, é utilizado na constituição de índices de qualidade das águas.

3.3 PLANO DE AMOSTRAGEM

Normalmente um plano de amostragem deve ser definido tendo em vista o conhecimento já consolidado na literatura especializada sobre os indicadores da água.

Ao considerar, por exemplo, um plano de amostragem para o monitoramento de qualidade da água para consumo humano, o número mínimo mensal de análises previsto para o plano de amostragem básico deve ser definido em função das faixas populacionais.

O plano de amostragem deve ser concebido considerando tanto as questões estatísticas como as questões estratégicas. Deverão ser realizados monitoramentos dos parâmetros físicos, químicos e analíticos, para tanto, considerando o objetivo da pesquisa, os controles operacionais tanto para o sistema de oxigenação quanto para

o subsídio de avaliações da manutenção do oxigênio dissolvido e melhoria da autodepuração no corpo d'água.

Pesquisas feitas com base neste protocolo devem ser desenvolvidas em pelo menos um ano hidrológico, cobrindo, dessa forma, um período chuvoso e um período seco.

3.3.1 Plano de amostragem para verificação da eficácia da aplicação da tecnologia de NBs de ar para a redução de odor

Para cada 30 dias de testes, o plano de amostragem contará com 60 amostras envolvendo os quatro parâmetros, totalizando 240 amostras no mês, que irão fornecer dados suficientes para gerar um histórico das características da água bruta e da água tratada, assim como das práticas operacionais, mensalmente, possibilitando a identificação de possíveis anomalias ou fragilidades e a execução de medidas de controle ou ações corretivas que se fizerem necessárias.

Segue o plano de amostragem, como se apresenta na tabela 1.

Tabela 2 - Plano de amostragem para verificação da eficácia da tecnologia da aplicação de nanobolhas de ar na redução de odor em tratamento de corpos d'água superficiais poluídos.

Parâmetro	Ponto de Amostragem	Atividade	Frequência
Temperatura	P1 e P2	Medição com Sonda Multiparamétrica	Diária
pH	P1 e P2	Medição com Sonda Multiparamétrica	Diária
Potencial de Oxirredução	P1 e P2	Medição com Sonda Multiparamétrica	Diária
Oxigênio Dissolvido	P1 e P2	Medição com Sonda Multiparamétrica	Diária

Fonte: autoria própria

3.3.2 Plano de amostragem para monitoramento de padrões de qualidade da água

Para cada 30 dias de testes, o plano de amostragem contará com 150 amostras e envolvendo os oito parâmetros, totalizando 1.200 amostras no mês, que fornecerão dados suficientes para gerar um histórico das características da água bruta e da água tratada, assim como das práticas operacionais, mensalmente, possibilitando a identificação de possíveis anomalias ou fragilidades e a execução de medidas de controle ou ações corretivas que se fizerem necessárias.

Segue o plano de amostragem, como se apresenta na tabela 2.

Tabela 3 - Plano de Amostragem para verificação da melhoria da qualidade da água após a aplicação de nanobolhas de ar em corpos d'água superficiais poluídos.

Parâmetro	Ponto de Amostragem	Atividade	Frequência
Turbidez	P1 e P2	Medição com Sonda Multiparamétrica	Diária
Condutividade	P1 e P2	Medição com Sonda Multiparamétrica	Diária
DBO, DQO Carbono Orgânico Total, Fósforo, Série de Nitrogênio	P1 e P6	Coleta de amostras por laboratório externo	Diárias

Fonte: autoria própria

Na tabela 3 estão descritos os limites de quantificação (LQ) e a necessidade de acreditação do método através da Norma ISO 17.025.

Tabela 4 - Monitoramento de parâmetros de qualidade de água

Parâmetro			Limite de Quantificação (mg/L)	Limite de Detecção Estimado ¹ (mg/L)	Acreditação
Demanda Bioquímica de Oxigênio			2,00	0,5	Sim
Demanda Química de Oxigênio			5,00	1,998	Não
Carbono Orgânico Total			0,50	0,269301	Não
Fósforo orgânico			0,005 em P	cálculo=P total – PO ₄	Não
Fosfato – PO ₄			0,007 em PO ₄	0,07	Sim
Fósforo total			0,006 em P	0,00149	Sim
Nitrogênio orgânico			0,05 em N	cálculo= NKT – amoniacal	Sim
Nitrogênio amoniacal			0,05 em N	0,01998	Sim
Nitrato (como N)			0,022 em N	0,024	Sim
Nítrito (como N)			0,002 em N	0,003	Sim

Fonte: autoria própria

Legenda: (1) – O Limite de Detecção (LD) é definido como a menor quantidade do analito presente em uma amostra que pode ser detectado, porém não necessariamente quantificado, sob as condições experimentais estabelecidas. Em outras palavras, o LD é a menor concentração de analito que pode ser detectado de forma confiável e distinto de zero (ou a nível de ruído do sistema), mas não necessariamente quantificado na concentração em que um valor medido for maior que a incerteza associada a ele. Baseado nisso, normalmente, ter-se-á o LD menor que o Limite de Quantificação, o laboratório responsável pelas análises tem como padrão a relação de LQ/LD de 1/10, quando possível.

3.4 MÉTODOS ANALÍTICOS

Para garantir a precisão e exatidão dos resultados de campo, os equipamentos de medição devem estar devidamente calibrados em laboratório da Rede Brasileira de Calibração (RBC) e verificados com padrões rastreáveis ao Sistema Internacional (SI), de forma a assegurar a calibração do equipamento.

De acordo com o Vocabulário Internacional de Metrologia – VIM (2012), a calibração é um dos processos mais importantes na cadeia industrial. Através da calibração é possível identificar se um instrumento encontra-se apresentando valores aceitáveis para não interferir na qualidade ou resultado do produto. A calibração de

instrumentos de medição é tão importante que possui os itens 7.1.5.1 e 7.1.5.2 na norma ISO 9001:2015, que especifica que a empresa deve assegurar resultados de medição válidos para seus instrumentos, e que isso pode ser feito por meio de calibrações ou validações. A avaliação dos dados obtidos no certificado de calibração com o critério de aceitação também deve ser mensurada para verificar se o instrumento precisa passar por algum tipo de manutenção ou até mesmo se precisa ser substituído.

A rotina e as práticas relacionadas ao monitoramento de qualidade de água incluem a coleta de dados e de amostras em locais específicos realizadas em intervalos regulares de tempo, de modo a gerar informações que possam ser utilizadas para a definição das condições presentes na redução de odor e na melhoria da qualidade da água.

Os responsáveis pelas práticas de monitoramento deverão ser profissionais capacitados e qualificados com formação que permita legalmente o exercício da profissão. A preservação das amostras e as metodologias analíticas para determinação dos parâmetros quando aplicável devem atender às normas nacionais ou internacionais, tais como:

- *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (SMEWW)*, *American Water Works Association (AWWA)*, *American Public Health Association (APHA)* e *Water Pollution Control Federation (WPCF)*, última edição revisada.
- *United States Environmental Protection Agency (USEPA)*.
- Normas publicadas pela *International Standardization Organization (ISO)*.
- Guia Nacional de Coleta, Preservação de Amostras de Água, Sedimento, Comunidades Aquáticas e Efluentes Líquidos, elaborado pela CETESB, para as coletas; além de outras normas técnicas aplicáveis.

O laboratório que será responsável pelo monitoramento da qualidade da água e outros ensaios, como ensaios de bancada e análises laboratoriais, deverá ser acreditado pela ISO 17025, bem como terá responsabilidade técnica quanto aos resultados e a emissão dos laudos.

Os laudos analíticos a serem emitidos pelo laboratório deverão ser assinados por responsável técnico, que deverá comprovar sua habilitação através do número do seu registro, que permite legalmente que se responsabilize pelos ensaios físico-químicos. Deverá também ser fornecido, nos laudos, os dados de incerteza, cartas controles e demais informações pertinentes. As referências para as metodologias utilizadas deverão constar na última página do laudo de análises.

O laudo deverá conter:

- metodologia utilizada;
- resultados;
- nome da empresa/laboratório de análise;
- selo com o número do Inmetro – NBR ISO/IEC 17025:17;
- dados do cliente, endereço da amostra através de coordenadas geográficas e nome do local amostrado.

Cada laudo deverá demonstrar, separadamente, as amostras por ponto de coleta, contendo:

- localização do ponto;
- data e horário do monitoramento;
- numeração sequencial das páginas;
- indicação do método de análises utilizado para cada parâmetro analisado;
- informação dos resultados analíticos por parâmetros analisados, unidade e limite de quantificação (LQ).

3.4.1 Métodos analíticos para verificação da eficácia da aplicação da tecnologia de NBs de ar para a redução de odor

Em linhas gerais, deverá ser implantado um sistema fixo de monitoramento contínuo de qualidade da água, que é feito por sondas de determinações automáticas multiparamétricas (SM) para a medição de parâmetros físicos e químicos.

Será realizado o monitoramento através de uma sonda multiparamétrica. A sonda multiparamétrica contará com sensores de:

- temperatura;

- pH;
- potencial de oxirredução;
- oxigênio dissolvido.

Figura 18 - Sonda Horiba multiparamétrica, modelo L-52G



Fonte: Gorgen (2010, p. 24).

O uso de equipamentos para monitorar a qualidade da água em tempo real vem tornando-se frequente pelo fato de serem equipamentos para medição *in loco*, que permitem medições nos locais de amostragem e com emissão dos resultados de forma instantânea.

Esses equipamentos são práticos e dispensam as análises laboratoriais, o que os torna economicamente viáveis. Um exemplo de instrumento para esse tipo de monitoramento são a SM, como ilustra a figura 2.

Esses instrumentos são eficientes para análise de vários parâmetros, fornecendo ampla variedade de funções e facilidade de uso, podendo ser utilizado para medições em rios, esgotos, pântanos e águas subterrâneas.

As SM devem ser de fácil operação, possuir armazenamento de dados em caso de movimentação de profundidade e um conjunto de dados de armazenagem na sua unidade de controle, de forma que os dados possam ser transferidos para um computador.

Sua unidade de controle deve possuir display LCD, com visor luminoso de maneira que possa ser utilizada no campo durante a noite, se necessário. Sua cobertura deve ser resistente a choques e sua bateria deve ter uma longa vida útil.

Na tabela 4 são elencadas as principais características das SM, em termos de faixas operacionais e precisão.

Tabela 5 - Parâmetros medidos por SM

Parâmetro	Medição	Precisão
Temperatura	-5 a 55 °C	$\pm 0,3 +0,005$
pH	0 a 14 mV	$\pm 0,1$ pH
Potencial de oxirredução	± 2000 mV a $+2000$ mV	± 15 m V
Oxigênio Dissolvido	0 a 50 mg/L	0 a 20mg/L: $\pm 0,2$ mg/L 20 ^a 50mg/L: $\pm 0,5$ mg/L

Fonte: autoria própria

3.4.2 Métodos analíticos para verificação da melhoria da qualidade da água após a aplicação de NBs de ar - coletas de amostras de água superficial

As coletas de amostras de água superficial para verificação dos padrões de melhoria da qualidade da água deverão ser programadas para ocorrer três vezes por semana, preferencialmente nas segundas, quartas e sextas-feiras, nos respectivos pontos de monitoramento: P1 e P6.

Será de responsabilidade da equipe do laboratório subcontratado e acreditado pelo Inmetro para a ISO 17025:17 o fornecimento das frascarias e demais materiais necessários para a amostragem, assim como preservação e envio do material para o laboratório em até, no máximo, 6 horas após o início das coletas. Será de responsabilidade do solicitante dos serviços fornecer ao laboratório subcontratado livre acesso aos pontos de coleta.

Para os parâmetros de Turbidez e Condutividade que serão monitorados por um sistema fixo de monitoramento contínuo de qualidade da água, que é feito por sondas de determinações automáticas multiparamétricas (SM), seguem, como

elencado na tabela 5, as principais características das SM, em termos de faixas operacionais e precisão.

Tabela 6 - Parâmetros medidos por SM

Parâmetro	Medição	Precisão
Turbidez	0 a 800 UNT	$\pm 0,3 + 0.005$
Condutividade	0,0 μ S/cm a 99,9 μ S/m	$\pm 1,0\%$

Fonte: autoria própria

3.5 ANÁLISES ESTATÍSTICAS DOS RESULTADOS

A escolha do método (quantitativo ou qualitativo) para o tratamento e a análise dos dados é fundamental para qualquer tipo de investigação. É importante garantir que o método escolhido seja o mais adequado ao tipo de dados, à natureza das variáveis, aos objetivos e às hipóteses da pesquisa.

Sempre que os dados apresentarem distribuições numéricas que se mostrem normais e com uma baixa quantidade de valores discrepantes, os dados obtidos poderão ser tratados estatisticamente de forma a serem produzidos valores de tendência central (média aritmética), valores de dispersão (desvio padrão, e coeficiente de variação) e tipo de distribuição estatística. A média dos resultados nesse caso determinará o direcionamento dos parâmetros analisados.

Os dados que se diferenciarem muito dos demais dados deverão ser tratados como um *outlier* e desprezados. Um *outlier* é uma observação que se diferencia tanto das demais observações que levanta suspeitas de que aquela observação foi gerada por um mecanismo distinto (HAWKINS, 1980). Esses mecanismos distintos podem ser caracterizados e nomeados como erros: erros de amostragens, erros ao processar dados, erros na entrada de dados por digitação ou por coleta de informações, erros de medida que são os mais comuns e advindos de instrumentos danificados ou usados de forma incorreta e erros intencionais.

3.6 INDICADORES DE DESEMPENHO

Os resultados obtidos devem atender às condições e aos padrões de lançamento estabelecidos no Artigo 16 da Resolução Conama n.º 430/11 e no Artigo 18 do Decreto Estadual n.º 8468/76, visto que, conforme os referidos instrumentos legais, os efluentes de qualquer fonte poluidora somente poderão ser lançados diretamente no corpo d'água receptor ou na rede coletora caso obedeçam às condições e aos padrões previstos nesses artigos.

3.7 RESULTADOS ESPERADOS

O laboratório acreditado pela ISO 17025 responsável pelo monitoramento da qualidade da água e outros ensaios como ensaios de bancada e análises laboratoriais terá responsabilidade técnica quanto aos resultados e a emissão dos laudos.

Os valores analíticos obtidos deverão ser registrados em uma tabela como o exemplo, a seguir, da tabela 6.

Tabela 7 - Tabela de dados dos parâmetros amostrados nos pontos de coleta - Odor

Ponto de Coleta	Temperatura (°C)	pH (pH)	Potencial Oxirredução (mV)	Oxigênio Dissolvido (mg/L)
P1				
P2				

Fonte: autoria própria

Tabela 8 - Tabela de dados dos parâmetros amostrados nos pontos de coleta – Qualidade da água

Ponto de Coleta	DBO (mg/L)	DQO (mg/L)	COT ugL ⁻¹	Fósforo (mg/L)	Série de Nitrogênio (mg/L N)	Condutividade $\mu\text{S/cm}$	Turbidez (UNT)
P6							

Fonte: autoria própria

Para os parâmetros monitorados, após a aplicação de nanobolhas de ar, espera-se a melhoria das condições para a promoção de uma consistente redução permanente do odor, bem como para a melhoria dos padrões de qualidade da água.

3.8 PROPOSTA DE CRONOGRAMA PARA UMA PESQUISA DESENVOLVIDA COM BASE NESTE PROTOCOLO

Pesquisas feitas com base neste protocolo devem ser desenvolvidas em pelo menos um ano hidrológico, cobrindo, dessa forma, um período chuvoso e um período seco.

Ao fim de cada mês, valores médios (média aritmética), desvio padrão e coeficientes de variação devem ser apurados. Ao término do ano hidrológico considerado, cada parâmetro deve ser identificado por sua distribuição estatística. Dessa forma será possível o cálculo da probabilidade de atendimento de cada parâmetro quanto aos limites legais.

4 CONCLUSÃO

O controle de emanções de gases com maus odores mediante atuação *in loco* tem sido empregado em cidades nas quais os investimentos em saneamento básico, aqui entendido unicamente como interceptação, captação, tratamento e disposição final de esgotos domésticos gerados nesses centros urbanos, não têm sido feitos.

A redução do odor, assim como a melhoria da qualidade da água em corpos d'água superficiais poluídos, tem sido objeto de estudos; e projetos têm sido implantados por várias empresas, há alguns anos, objetivando oferecer melhores condições e qualidade de vida à população, mas os resultados, até o momento, foram insuficientes.

Entretanto, nos últimos anos, alguns testes foram realizados empregando-se ar, na forma de nanobolhas, com resultados mais promissores e estimulantes. Tão estimulantes que ensejou a repetição da experiência em outros corpos d'água, o que

somente seria comparável com a experiência do rio Pinheiros, mediante um protocolo de pesquisa para tal finalidade.

Como foi visto no item 2, o objetivo deste documento foi estabelecer este protocolo de pesquisa. A elaboração e a implantação de uma metodologia de monitoramento para verificação da eficácia da tecnologia das NBs utilizada, como uma ferramenta no controle de odor, assim como para a melhoria da qualidade das águas em corpos d'água contaminado, são primordiais para que seja passível sua reprodução, dessa forma, estabelecendo-se a aeração por nanobolhas como uma alternativa de tratamento que torne o corpo d'água poluído menos agressivo à população ribeirinha.

REFERÊNCIAS

AFA INSTRUMENTOS. **Importância da calibração**. Disponível em: <https://www.alfainstrumentos.com.br/voce-sabe-a-importancia-da-calibracao/> Acesso em: 6 dez. 2021.

AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION – APHA. **Standard Methods for examination of water and wastewater**. 20. ed. Washington: [s.n.], 1999.

BRASIL. Secretaria de Vigilância em Saúde Departamento de Vigilância em Saúde Ambiental e Saúde do Trabalhador. **Diretriz Nacional do Plano de Amostragem da Vigilância da Qualidade da Água para Consumo Humano**. Brasília DF.: Ministério da Saúde, 2016.

CARVALHO, J. I. F. de. **Média aritmética nos livros didáticos dos anos finais do ensino fundamental**. Orientadora: Profa. Dra. V.G.G. Ferreira. 2011. Dissertação (Mestrado em Matemática) - Universidade Federal de Pernambuco, CE, Programa de Pós-Graduação em Educação Matemática, Recife, 2011.

COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL (CETESB). **Variáveis da Qualidade das águas**. Disponível em: http://www.cetesb.sp.gov.br/Agua/rios/gesta_tipos.asp. Acesso em: 12 dez. 2021.

DBO e a importância para tratamentos de esgotos. Disponível em: <https://pdmadvocacia.com.br/site/dbo-o-que-e-e-qual-sua-importancia-para-o-tratamento-de-esgotos/>. Acesso em: 6 dez. 2021.

GÖRGEN, J. **O uso da sonda Horiba, U-52G, como instrumento para análise de Qualidade D'Água – Estudo do caso Arroio Estrela Vale do Taquari-RS**. Orientador: E. R. Ferreira, 2010. TCC. (Bacharelado em Engenharia Ambiental) -

Centro de Ciências Exatas e Tecnológicas do Centro Universitário UNIVATES, Area de Concentração: Engenharia Ambiental, Lajeado-RS, 2010.

LICITAÇÃO SABESP TGD 03.363/20. Os recursos para a realização desta contratação foram liberados de acordo com a Requisição de Compra RC SAP n.º 10664473. Abril/2020

MUNDO EDUCAÇÃO. **Média Aritmética.** Disponível em: <https://mundoeducacao.uol.com.br/matematica/media-aritmetica.htm>. Acesso em: 13 jul. 2021.

PREPARA ENEM. **Medidas Estatísticas:** Médias Aritméticas, Ponderadas e Geométricas Disponível em: <https://www.preparaenem.com/matematica/medidas-estatisticas-medias-aritmetica-ponderada-geometrica.htm>. Acesso em: 13 jul. 2021.

SEGAMARCHI JUNIOR, A. **Contratação integrada para a implantação de tecnologia inovadora de injeção de solução supersaturada de oxigênio dissolvido e realização de testes sobre incremento da autodepuração em trecho do rio Pinheiros.** Disponível em: <https://www.arandanet.com.br/revista/hydro/noticia/1217-Sabesp-vai-injetar-oxigenio-dissolvido-supersaturado-no-Rio-Pinheiros.html> . Acesso em: 13 jul. 2021.

SILVA, A.B. **Avaliação da produção de odor na estação de tratamento de esgoto Paranoá e seus problemas associados.** 2007. 111fls. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Ambiental e Recursos Hídricos) – UNB, Brasília, 2007.

SILVA, A.L.S. **Turbidez da água.** 2007. Disponível em: <https://www.infoescola.com/quimica/turbidez-da-agua/>. Acesso em: 4 maio 2019.

TIROLA, M.F. **Introdução a Estatística.** 7. ed. Rio de Janeiro: Editora LTC, 1999.

VOCABULÁRIO Internacional de Metrologia – VIM. 2012. Disponível em : http://www1.ipq.pt/PT/Metrologia/Documents/VIM_IPQ_INMETRO_2012.pdf. Acesso em: 13 jul. 2021.