

Caracterização do Carbono Orgânico para Avaliação Ambiental da Qualidade da Água – Estudo de Caso do Lago do Parque Barigüi

Alessandra T. Villa Lopardo, Cristóvão V. Scapulatempo Fernandes
Programa de Pós-graduação em Engenharia de Recursos Hídricos e Ambiental - UFPR
alessandra.villa@gmail.com, cris.dhs@ufpr.br

Júlio C. Rodrigues de Azevedo
Departamento de Química e Biologia - UTFPR
jcrazevedo@hotmail.com

Recebido: 17/04/06 – recebido: 12/12/07 – aceito: 26/06/08

RESUMO

Por muitas décadas, não foi possível medir diretamente a matéria orgânica ou o carbono orgânico. Os parâmetros DBO e DQO, ainda hoje, são as principais fontes de informação sobre a quantidade e a biodegradabilidade da matéria orgânica em efluentes e ecossistemas aquáticos. O surgimento de métodos capazes de mensurar o carbono orgânico e inorgânico em ecossistemas aquáticos, como o COT, permitiu uma quantificação mais precisa da matéria orgânica, possibilitando a utilização destes parâmetros como elementos-chave na compreensão e representação de ecossistemas aquáticos. Adicionalmente aos parâmetros quantitativos, métodos qualitativos ou semi-quantitativos como a espectroscopia na região do ultravioleta-visível e de fluorescência, são capazes de fornecer indícios não apenas sobre a biodegradabilidade, mas sobre a composição da matéria orgânica através do grau de aromaticidade de seus constituintes. Este artigo visa consolidar conceitos relevantes para o entendimento de processos de degradação de corpos d'água, absolutamente indispensáveis no atual momento de consolidação dos instrumentos de gestão de Recursos Hídricos.

Palavras-chave: Qualidade da Água; Matéria Orgânica; Carbono orgânico; Fluorescência; Absorvância.

INTRODUÇÃO

O desafio da implementação dos instrumentos de gestão de Recursos Hídricos, como previsto pela Lei Federal 9.433/97, baseia-se claramente na necessidade de um sistema de monitoramento que possa traduzir a realidade física, química e biológica de um corpo d'água. Em especial, o entendimento da avaliação ambiental baseada na caracterização do carbono orgânico tem sido um tema desafiador, apesar da simplicidade conceitual dos parâmetros como a Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO), a Demanda Química de Oxigênio (DQO) e o Carbono Orgânico Total (COT).

A principal contribuição deste artigo é chamar atenção do Engenheiro de Recursos Hídricos e do Engenheiro Ambiental sobre a natureza conceitual da matéria orgânica. Esta é muito mais complexa e elaborada que, eventualmente, as informações de monitoramento convencional, como DBO, DQO e COT. Cabe destacar que a preocupação atual e científica é garantir que informações

ambientais quali-quantitativas sejam efetivamente monitoradas, e não de fato desprezadas para melhor entendimento.

ASPECTOS CONCEITUAIS DA MATÉRIA ORGÂNICA

A matéria orgânica é basicamente formada por compostos constituídos de carbono, hidrogênio e oxigênio. Originalmente provenientes de organismos vivos, a matéria orgânica ou os compostos orgânicos podem também ser sintetizados (Brown et al., 2003). A matéria orgânica de origem natural é composta por uma complexa mistura de substâncias, formadas especialmente por proteínas, lipídios, carboidratos e ligninas, que são os componentes básicos dos organismos vivos. A composição desta mistura é extremamente dependente de sua origem no meio ambiente (Hem, 2001; New-Combe et al., 1997).

A presença dos compostos orgânicos nos corpos d'água merece especial atenção devido à sua

interação com outras substâncias, que podem influenciar em diversos aspectos o ecossistema: acidez de águas naturais, atividade biológica, química da água, disponibilidade de nutrientes, solubilidade e toxicidade de contaminantes (Hem, 2001; Ouyang, 2003).

Quando se trata da avaliação da matéria orgânica em um corpo d'água, os parâmetros mais utilizados são a Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO) e a Demanda Química de Oxigênio (DQO). A DBO e a DQO quantificam o efeito principal dos compostos orgânicos no ambiente aquático, que é o consumo de oxigênio dissolvido (OD) pela bio-oxidação da matéria orgânica, sendo que o OD é um importante indicador da saúde de um ambiente aquático (Chapra, 1999).

Como alternativa aos parâmetros DBO e DQO, foi proposto na década de 1970 o parâmetro Carbono Orgânico Total (COT). A análise de COT fornece a concentração total de carbono orgânico de uma amostra de água natural ou efluente líquido. O COT é considerado um parâmetro direto, pois teoricamente abrange todos os componentes orgânicos de uma amostra, independente de seu estado de oxidação. Entretanto, não mede compostos inorgânicos que podem contribuir para a demanda de oxigênio nas análises de DBO e DQO (Thomas et al., 1999; APHA, 1999). Pode ser dividido em Carbono Orgânico Dissolvido (COD), que é a fração que passa por uma membrana de porosidade 0,45 µm, e Carbono Orgânico Particulado (COP), que pode ser determinado pela diferença entre as frações total e dissolvida.

Em muitas situações, além da concentração de carbono orgânico em um corpo d'água, é importante determinar o grau de estabilidade ou estado de oxidação da matéria orgânica e a origem ou matriz orgânica dos componentes avaliados. Surge aí a necessidade de utilização de parâmetros adicionais para a caracterização do carbono orgânico. Exemplos destes parâmetros são a Absorvância na região do Ultravioleta e a Fluorescência.

MATÉRIA ORGÂNICA NOS CORPOS D'ÁGUA

Todos os corpos d'água naturais contêm matéria orgânica. Este fato deve-se principalmente à troca de matéria e energia na bacia hidrográfica por meio do ciclo hidrológico (poluição difusa) e pela ação antrópica direta (poluição pontual), como despejos de poluentes, definida como uma fonte

alóctone. Além das fontes alóctones, a produção de matéria orgânica pela biota aquática e a ressuspensão do sedimento podem representar importantes fontes de matéria orgânica em alguns ecossistemas. Estas fontes de matéria orgânica, internas ao corpo d'água, são denominadas fontes autóctones.

A matéria orgânica de origem natural (MON) tem sido foco de diversos estudos em ambientes aquáticos por atuarem como tampões em águas com baixos teores de alcalinidade, alterarem a região eufótica, e influenciarem no transporte e degradação de substâncias orgânicas e/ou inorgânicas vitais e tóxicas ao sistema. Complementarmente, na mobilização e transporte de espécies hidrofóbicas, metais pesados e radionuclídeos (Oliveira et al., 2005). De acordo com Zumstein e Buffle (1989) a MON pode ser dividida em duas grandes categorias:

- **Matéria Orgânica Lábil ou Ativa:** é formada pela fração da matéria orgânica que pode ser ativamente utilizada e transformada por organismos vivos. Geralmente são compostos bem definidos bioquimicamente, como polissacarídeos, proteínas, peptídeos e lipídios; e
- **Matéria Orgânica Refratária (MOR):** é formada por compostos que sofreram decomposição e estão estáveis.

As substâncias húmicas (SH), que compõem cerca de 70-80% da MON, representam um grupo de compostos orgânicos com propriedades polieletrólíticas e resistência à degradação em ambientes aquáticos (Artinger et al., 2000). São substâncias heterogêneas, de coloração amarela a preta, formada pela transformação de biomoléculas durante o processo de decomposição de resíduos vegetais e animais presentes no ambiente. São as responsáveis pela formação dos trihalometanos durante o processo de tratamento de água (cloração), e pelo transporte e destinação de substâncias orgânicas e inorgânicas, por meio de reações de partição/adsorção, reações catalíticas e fotolíticas (APHA, 1999; Artinger et al., 2000).

Considerando apenas a presença de MON em um ecossistema aquático, as substâncias húmicas também são denominadas de MOR (Artinger et al., 2000). A MOR pode ser dividida em duas classes (Zumstein e Buffle, 1989; Wilkinson et al., 1997):

- **Matéria orgânica refratária pedogênica (MORP):** apresenta cadeia carbônica essencialmente com anéis aromáticos e grupos

carboxílicos e hidroxílicos ligados aos anéis. Geralmente tem origem no solo;

- Matéria orgânica refratária aquogênica (MORA): apresenta cadeia carbônica constituída principalmente por carbono alifático. Origina-se da biota aquática, principalmente da produtividade primária.

As duas classes diferem-se em sua estrutura química, sendo que a MORP é essencialmente aromática, enquanto que a MORA alifática. Estruturas aromáticas são aquelas que contêm o hidrocarboneto benzeno (anel benzênico).

Os compostos alifáticos são geralmente de origem aquogênica, podendo, no entanto, incluir uma pequena fração de polissacarídeos e proteínas de origem pedogênica (Brown et al., 2003). A proporção entre MORP e MORA é variável e depende das características do sistema (Zumstein e Buffle, 1989). A Figura 1 ilustra um exemplo de aminoácidos de cadeia alifática (lisina) e aromática (tirosina).

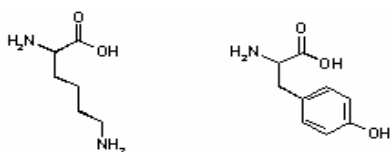


Figura 1 - Exemplos de cadeia alifática e aromática.

CARACTERIZAÇÃO DA MATÉRIA ORGÂNICA

Devido à grande variedade de fontes e mecanismos de transformação e degradação da matéria orgânica, esta é resultado de uma complexa mistura de substâncias de diferentes composições estruturais. Ainda não é possível a identificação da composição estrutural molecular da matéria orgânica, mesmo aplicando métodos analíticos avançados, como a: Espectrofotometria Infravermelha por Transformada de Fourier, Pirólise Acoplada à Cromatografia Gasosa/Espectrometria de Massa e Ressonância Magnética Nuclear em fase sólida (Frimmel, 1998).

Apesar disso, existem algumas propriedades da matéria orgânica identificadas como típicas, especialmente das substâncias húmicas, e que caracterizam a MON, tais como a cor amarela, a intensa

capacidade de absorver a luz ultravioleta, polidispersão, alto peso molecular (10^3 a 10^5 g mol⁻¹) e polifuncionalidade (Frimmel, 1998). Para a identificação dessas propriedades serão apresentados dois métodos baseados na espectroscopia para a caracterização da origem e composição da matéria orgânica em águas naturais e efluentes: espectroscopia na região do ultravioleta-visível e espectroscopia de fluorescência.

Espectroscopia na região do ultravioleta-visível

A MON absorve a luz em diversos comprimentos de onda (λ), enquanto que outras substâncias inorgânicas não absorvem luz de maneira significativa em $\lambda > 230$ nm (Korshin et al., 1997). Algumas substâncias comumente encontradas em águas naturais e efluentes, tais como taninos, ligninas, substâncias húmicas e vários outros compostos aromáticos, têm alta capacidade de absorver luz ultravioleta (APHA, 1999). Desta forma, a absorvância de luz em águas naturais é um indicador semi-quantitativo da concentração de matéria orgânica em um corpo d'água.

Os grupos funcionais que contêm os elétrons que são excitados quando uma molécula absorve luz, são denominados cromóforos. Em moléculas de MON, a maioria dos cromóforos que absorvem luz na região UV ($\lambda < 400$ nm) são grupos aromáticos com vários graus e tipos de substituição, incluindo fenóis e diversos ácidos aromáticos. Estes cromóforos são associados principalmente à fração húmica (ou refratária) da matéria orgânica (Korshin et al., 1997).

Altas correlações podem existir entre a absorvância na região do ultravioleta e visível (UV/Vis) e o conteúdo de carbono orgânico, cor, e substâncias húmicas ou outros subprodutos da desinfecção da água (APHA, 1999). Usualmente, a absorvância é medida no comprimento de onda 253,7 nm (254 nm). Este comprimento de onda tem sido muito utilizado no monitoramento de concentrações de carbono orgânico dissolvido (COD) por correlacionar-se fortemente com a absorvância da luz a 254 nm (UV₂₅₄) (Korshin et al., 1997). No entanto, especialistas podem escolher outro comprimento de onda de forma a minimizar a interferência de componentes indesejados (APHA, 1999).

O espectro de absorvância pode também ser avaliado em termo de absorvância específica ou absortividade (SUVA), normalizado em termos do COD e do caminho ótico da amostra (Westerhoft e Anning, 2000). Os valores normalizados permitem

uma estimativa da abundância relativa de absorção de luz ultravioleta e visível, que é característica das substâncias húmicas.

Os valores de SUVA para o comprimento de onda 254 nm, obtidos por estes autores, foram de $4,4 \text{ L mg}^{-1} \text{ m}^{-1}$ para um padrão de ácido fúlvico (substâncias húmicas), e de $1,2 \text{ L mg}^{-1} \text{ m}^{-1}$ para matéria orgânica de fonte autóctone (alifática). Os espectros de absorvância do referido estudo podem ser observados em Westerhoft e Anning (2000).

A absortividade no comprimento de onda 285 nm (SUVA_{285}) foi utilizada como padrão de referência para a caracterização do grau de aromaticidade da matéria orgânica por Rostan e Cellot (1995). Para razões de SUVA_{285} próximas a 20 L g^{-1} , considerou-se o COD como composto essencialmente por ácidos fúlvicos, enquanto que $\text{SUVA}_{285} < 10 \text{ L g}^{-1}$ indicaram a presença de carbono alifático (matéria orgânica lábil).

A caracterização da matéria orgânica pode ser feita tanto pela absorção específica a um único comprimento de onda, quanto pela razão de absorção entre dois comprimentos de onda. A razão entre a absorvância (ou absortividade) entre dois comprimentos permite uma descrição qualitativa da curvatura do espectro de absorção. A razão entre os comprimentos de onda 465 e 665 nm, denominada de E4/E6, é sugerida por alguns autores (Senesi et al., 1989; Chen et al., 2002).

A magnitude de E4/E6 é inversamente proporcional ao grau de aromaticidade dos compostos orgânicos, ao tamanho da partícula e ao peso molecular. Para ácidos húmicos, E4/E6 é usualmente menor que 5,00, e para ácidos fúlvicos situa-se entre 6,00 e 8,50 (Senesi et al., 1989). No entanto, o estudo de Ma et al. (2001) não pôde definir uma relação entre E4/E6 e a natureza das substâncias húmicas.

Os principais interferentes nas medições de Absorvância UV são a presença de partículas coloidais, compostos orgânicos além daqueles de interesse, e compostos inorgânicos capazes de absorver a radiação UV. Estes últimos, em especial os íons ferro, nitrato, nitrito e bromo. Outros agentes oxidantes e redutores, tais como o ozônio, clorato, clorito, cloraminas e tiosulfato, irão também absorver a radiação UV no comprimento de onda 253,7 nm. A absorvância UV pela matéria orgânica pode variar quando o pH for abaixo de 4 ou acima de 10, por isso recomenda-se evitar variações na faixa de pH.

Para se medir a absorvância de uma amostra de água é necessário um espectrofotômetro ultravioleta/visível (200-1100 nm).

Espectroscopia de Fluorescência

Diversos compostos orgânicos e alguns inorgânicos têm como propriedade a capacidade de absorver energia radiante em um comprimento de onda e emitir a radiação a um comprimento de onda maior. Este fenômeno é conhecido como fluorescência (Sawyer e Mccarty, 1994). A fluorescência, em essência, é o inverso da absorção (Senesi, 1990).

A fluorescência é extremamente sensível a diversos fatores ambientais como tipo de solução, pH, força iônica, temperatura, potencial redox do meio e interações com íons metálicos e substâncias orgânicas (Senesi, 1990). A intensidade de fluorescência (IF) emitida também é influenciada pelo aumento do tamanho molecular dos compostos húmicos, observada através da diminuição da IF (Hautala et al., 2000).

Para diferenciar e classificar os diferentes tipos de substâncias que compõe a matéria orgânica, a fluorescência pode ser aplicada nos modos de emissão, excitação, espectros sincronizados e matrizes de excitação-emissão (Cabaniss e Shuman, 1987). O espectro de emissão é obtido através da medida da intensidade de fluorescência (IF), em função da varredura do comprimento de onda de emissão, para comprimento de onda de excitação fixo. Já o espectro de excitação é obtido através da medida da IF, em função da varredura do comprimento de onda de excitação, para comprimento de onda de emissão fixo, devendo ser semelhante ao espectro de emissão (Senesi, 1990).

Alguns autores utilizam os comprimentos de onda de excitação de 370 nm (Westerhoft e Anning, 2000; Oliveira et al., 2005; Azevedo, 2005) e de 314 nm (Frimmel, 1998; Oliveira et al., 2005), na caracterização da matéria orgânica. De forma análoga à absorvância, a intensidade de fluorescência a um dado comprimento de onda de emissão, geralmente 450 nm, é um indicativo da presença de compostos aromáticos (MOR). A razão entre dois comprimentos de onda de emissão, ou inclinação do espectro de fluorescência, entre os comprimentos de onda 450 e 500 nm é também utilizada para a caracterização da origem da matéria orgânica (Frimmel, 1998; Oliveira et al., 2005).

Westerhoft e Anning (2000) utilizaram os espectros de onda de emissão, aplicando o comprimento de onda de excitação de 370 nm, para a caracterização do COD. Dois indicadores do espectro foram utilizados para evidenciar a fonte da matéria orgânica:

- O comprimento de onda do pico do espectro (PW): $PW < 450$ nm indicou fonte autóctone e $PW > 450$ nm, fonte alóctone;
- A inclinação do espectro de fluorescência entre as intensidades de fluorescência nos comprimentos de onda de emissão de 450 e 500 nm, em termos de razão de fluorescência (FR): valores de FR maiores que 1,8 foram indicativos de fonte autóctone enquanto valores de FR menores que 1,5 indicaram origem alóctone (substâncias húmicas).

Frimmel (1998) utilizou em seus experimentos os espectros de emissão de fluorescência para o comprimento de onda de excitação de 314 nm. O comprimento padrão de $\lambda_{em}=450$ nm foi utilizado como a emissão máxima de substâncias húmicas naturais. Picos do espectro situados em comprimentos de onda inferiores a 450 nm indicam fraca presença de substâncias húmicas na composição da matéria orgânica.

O espectro de emissão sempre ocorre em comprimentos de onda mais longos que o espectro de excitação, pois as transições de energia envolvidas na fluorescência são menores que as envolvidas na absorção. A diferença máxima entre os comprimentos de onda de excitação e emissão é uma constante física característica da molécula fluorescente, denominada desvio de Stokes. Os espectros sincronizados são obtidos pela medida das intensidades de fluorescência através da varredura simultânea da emissão e excitação, fixando a diferença entre o comprimento de onda de emissão e excitação, $\Delta\lambda = \lambda_{em} - \lambda_{exc}$ (Senesi, 1990).

Diversos estudos têm utilizado o espectro sincronizado de fluorescência por este ser capaz de fornecer uma espécie de 'impressão digital' do material húmico (Frimmel, 1994; Peuravuori et al., 2002; Senesi, 1990). A diferença entre os espectros de emissão e excitação adotada por estes autores é de $\Delta\lambda = 18$ nm. Outros valores para o $\Delta\lambda$, como 20 nm e 60 nm, também foram utilizados para a caracterização da matéria orgânica (Ahmad e Reynolds, 1995; Pons et al., 2004; Baker et al., 2004).

Os picos no espectro sincronizado, para as substâncias húmicas, geralmente situam-se predominantemente abaixo de 450 nm para os ácidos fúlvicos e entre 465 e 500 nm para os ácidos húmicos (Senesi et al., 1989; Peuravuori et al., 2002).

O estudo de Peuravuori et al. (2002) foi capaz de distinguir, por meio do espectro sincronizado, diferentes classes de cromóforos tanto em MON quanto em frações isoladas de ácidos húmicos. Neste

estudo, o espectro sincronizado foi dividido em classes (de A a H) as quais estão relacionadas, principalmente, ao conteúdo aromático.

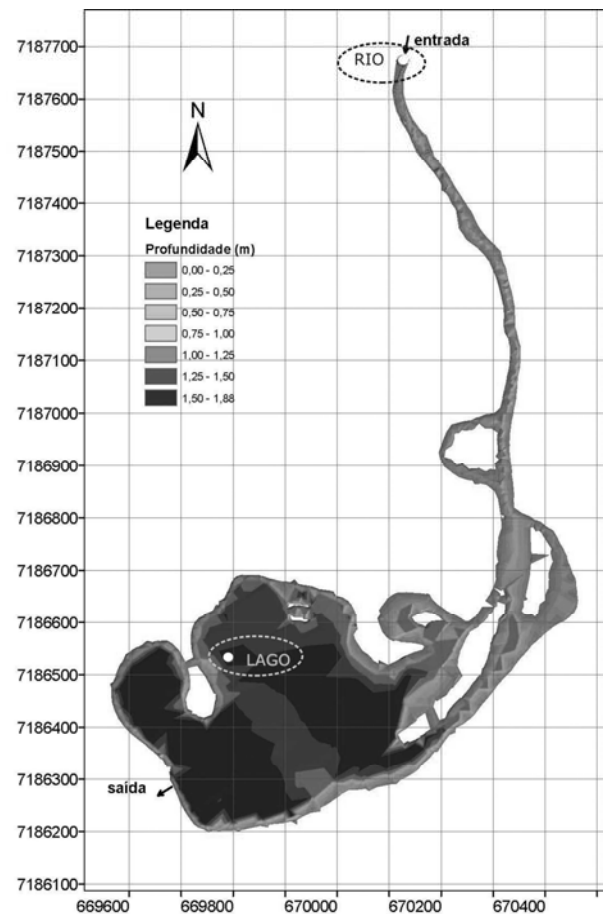


Figura 2 – Batimetria e localização das estações de monitoramento no lago do Parque Barigüi

O espectro de fluorescência pode apresentar alguns picos devido ao fenômeno de espalhamento de luz. O fenômeno de Rayleigh e Tyndall pode ser observado no espectro de emissão no mesmo comprimento de onda que o comprimento de excitação e também no dobro deste valor. Uma maneira de este efeito ser minimizado é trabalhar em comprimentos de onda maiores. Outra forma de dispersão de emissão é o efeito Raman, que se deve ao efeito de ressonância com a água. O pico devido ao efeito Raman comumente situa-se em comprimentos de onda maiores do espectro, podendo também situar-se em comprimentos de onda menores (Senesi, 1990).

Tabela 1 – Absorvância UV₂₅₄ (u.a.) e absortividade em 254 nm (SUVA₂₅₄, L mg⁻¹ m⁻¹).

Coleta	Absorvância (UV ₂₅₄)				Absortividade (SUVA ₂₅₄)				Vazão
	Superfície	Meio	Fundo	Rio	Superfície	Meio	Fundo	Rio	Rio
C1	0,0509	0,0548	0,0511	0,0355	1,4652	1,5350	1,4302	1,7240	1,44
C2	0,0428	0,0356	0,0378	0,0387	1,4815	1,0798	1,1069	1,0222	0,62
C3	0,0537	0,0612	0,0535	0,0461	1,1514	1,2062	0,9011	2,5343	1,90
C4	0,0546	0,0543	0,0531	-	0,8704	1,1905	1,0971	-	1,28
C5	0,0656	0,0540	0,0570	0,0570	1,6470	1,1755	1,5672	1,5794	1,89

Valores base: SUVA₂₅₄ ~1,2: matéria orgânica autóctone; SUVA₂₅₄ ~4,4 L mg⁻¹ m⁻¹: ácidos fúlvicos

Tabela 2 – Valores das razões A₂₈₅/COD (g l⁻¹) e da E4/E6.

Coleta	A ₂₈₅ /COD				E4/E6			
	Superfície	Meio	Fundo	Rio	Superfície	Meio	Fundo	Rio
C1	10,51	10,78	9,96	12,01	1,50	1,50	1,00	1,00
C2	10,14	7,43	7,76	7,17	-	1,43	2,50	2,50
C3	7,68	8,47	6,00	16,86	1,33	0,50	1,23	1,23
C4	5,98	8,35	7,64	-	3,00	2,20	3,40	-
C5	11,55	7,86	10,48	10,56	-	1,55	2,00	2,00

Valores base: A₂₈₅/COD < 10 g L⁻¹: matéria orgânica lábil; A₂₈₅/COD ~ 20 g L⁻¹: ácidos fúlvicos;

E₄/E₆ < 5,00: ácidos húmicos; 6,00 < E₄/E₆ < 8,50: ácidos fúlvicos.

ESTUDO DE CASO

As análises de absorvância e fluorescência foram utilizadas para caracterizar a composição estrutural do carbono orgânico dissolvido e prever suas possíveis fontes de matéria orgânica do lago do Parque Barigüi, localizado na cidade de Curitiba.

Duas estações de monitoramento foram definidas, uma na região central do lago (Lago), e outra no rio Barigüi a montante do lago (Rio), conforme ilustra a Figura 2.

O lago do Parque Barigüi possui um volume médio de aproximadamente 356 × 10³ m³ e área de 270 × 10³ m². Caracteriza-se por pequenas profundidades, que variam de apenas 0,10 m a 1,85 m, com profundidade média de 1,00 m. O tempo de residência do lago, considerando a vazão afluyente média, é de aproximadamente 2 (dois) dias.

Além da absorvância e da fluorescência, foram avaliados um total de 35 parâmetros físico-químicos em 5 coletas (Villa, 2005). As coletas foram realizadas em 26/04/2005 (C1); 11/05/2005 (C2); 01/06/2005 (C3); 10/06/2005 (C4) e 22/06/2005 (C5).

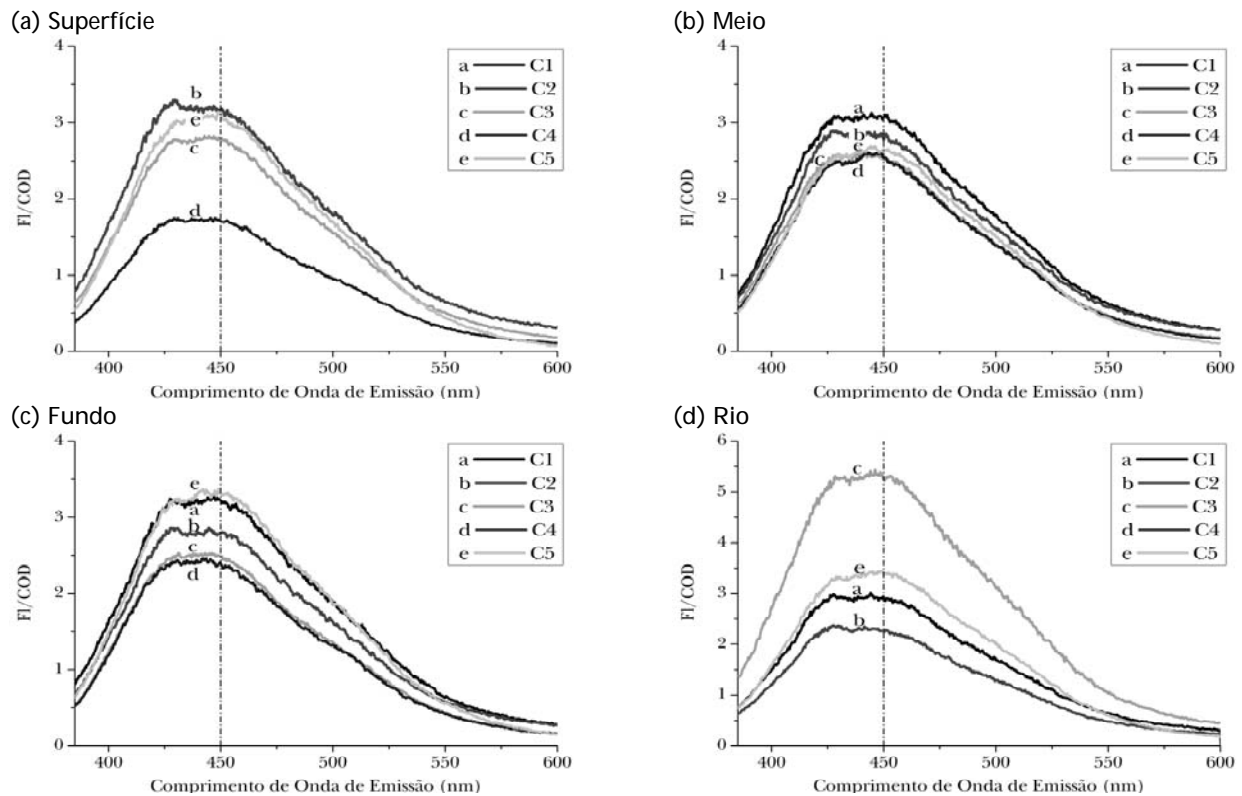
Absorvância

Os espectros da absorvância na região do ultravioleta e visível foram obtidos na faixa de 200 a 800 nm, com o uso do espectrofotômetro UV-1601

PC, marca Shimadzu, caminho ótico de 1 cm e água deionizada como branco. As amostras foram filtradas em membrana de ésteres de celulose com porosidade 0,45 µm, previamente lavadas com água deionizada.

Os valores de absorvância em 254 nm (UV₂₅₄) e a absorvância específica ou absortividade (SUVA, L mg⁻¹ m⁻¹), para o período de estudo, são mostradas na Tabela 1.

O valor de SUVA₂₅₄ no rio, em média, foi de 1,72 L mg⁻¹ m⁻¹, que foi superior à média obtida no lago, 1,26 m⁻¹(mg L⁻¹)⁻¹. A maior absortividade no rio justifica-se pelo maior aporte de material refratário (substâncias húmicas), especialmente na Coleta 3, que sofreu forte influência da chuva na bacia, à montante do lago. Entretanto, os baixos valores de SUVA₂₅₄ no lago indicam a não predominância de carbono orgânico alóctone pedogênico, o que está de acordo com Westerhoft e Anning (2000).



Valores base: PW < 450 nm: matéria orgânica autóctone; PW > 450 nm: matéria orgânica alóctone.

Figura 3 – Espectro de emissão de fluorescência normalizado pelo COD (excitação 370 nm).

A absorvância no comprimento de onda 285 nm ($SUVA_{285}$) foi utilizada como padrão de referência para a caracterização do grau de aromaticidade da matéria orgânica, conforme o estudo de Rostan e Cellot (1995). Os resultados apresentaram valores médios de 10 L g^{-1} durante praticamente todo o período de estudo, conforme mostra a Tabela 2. Isto caracteriza fonte autóctone ou matéria orgânica proveniente da atividade antrópica que não absorve na região do UV, diminuindo assim tanto a razão A_{285}/COD quanto a $SUVA_{254}$.

São ilustrados também na Tabela 2 os valores da razão entre absorvância ou absorvância nos comprimentos de onda 465 e 665 nm ($E4/E6$). Estes valores não foram capazes de descrever a natureza das substâncias húmicas, o que está de acordo com os resultados de Ma et al. (2001). Os resultados destes autores mostraram que os efluentes são compostos principalmente de substâncias com grupos funcionais alifáticos, e, especialmente, com ácidos húmicos em concentrações muito baixas, indicando assim uma influência antropogênica na MON dissolvida no lago.

Fluorescência

As análises de fluorescência foram realizadas com a utilização do equipamento Fluorescence Spectrophotometer F-4500, marca Hitachi. Foram obtidos espectros de emissão na região de 300 a 600 nm, considerando os comprimentos de onda de excitação de 314 e 370 nm. Para os espectros de varredura sincronizada adotou-se comprimentos de onda de excitação de 250 a 600 nm ($\Delta\lambda = 18 \text{ nm}$), aplicando velocidade de varredura de 240 nm min^{-1} , fenda de 5 nm, cubeta de quartzo de 1 cm e água Milli-Q como branco (Oliveira et al., 2005).

Para a análise dos espectros de emissão, aplicando o comprimento de onda de excitação de 370 nm, foram utilizados dois indicadores, para evidenciar a fonte da matéria orgânica: o comprimento de onda do pico do espectro (PW) e a razão de fluorescência (FR) (Westerhoft e Anning, 2000).

Os valores de PW situaram-se abaixo de 450 nm, como pode ser visto na Figura 3. Isso é um indicativo de que não ocorre a predominância de carbono orgânico alóctone pedogênico no lago.

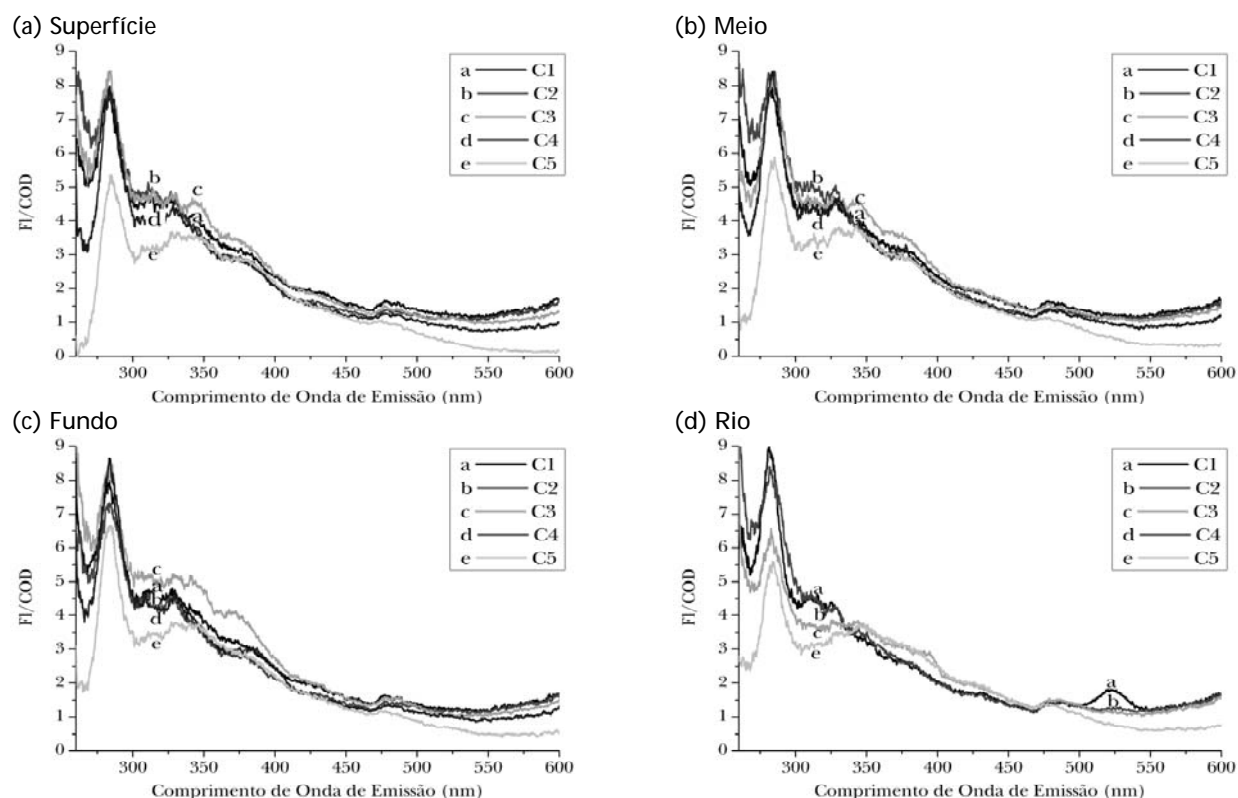


Figura 4 – Espectro sincronizado de fluorescência normalizado pelo COD ($\Delta\lambda = 18$ nm).

Os valores de FR, Tabela 3, indicam a predominância de matéria orgânica pouco refratária no lago. Mesmo no rio, os valores de FR entre 1,76 e 1,67 indicam uma provável mistura de COD de fonte pedogênica (substâncias húmicas) e de produtividade primária ou influência antrópica, como águas residuárias residenciais ou industriais (Zumstein e Buffle, 1989; Oliveira et al., 2005).

Tabela 3 – Razão de Fluorescência (FR).

Coleta	Ponto de Coleta			
	Superfície	Meio	Fundo	Rio
C1	1,72	1,73	1,74	1,71
C2	1,76	1,71	1,72	1,76
C3	1,79	1,80	1,84	1,69
C4	1,79	1,81	1,82	-
C5	1,83	1,76	1,77	1,67

Valores base: FR > 1,80: matéria orgânica autóctone; FR < 1,50: matéria orgânica alóctone

Os espectros para comprimentos de onda de excitação em 314 nm são semelhantes aos ilus-

trados na Figura 3, ocorrendo somente deslocamento da intensidade máxima de fluorescência emitida para menor comprimento de onda, confirmando a pouca influência de matéria orgânica alóctone pedogênica no lago.

A partir dos espectros sincronizados, normalizados pela concentração de carbono orgânico dissolvido (COD), e corrigidos os efeitos de espalhão de luz (Villa, 2005), foi possível detectar classes distintas de cromóforos na matéria orgânica do lago e do rio.

Os picos para as substâncias húmicas no espectro sincronizado geralmente situam-se predominantemente abaixo de 450nm para os ácidos fúlvicos e entre 465 e 500 nm para os ácidos húmicos (Sene-si et al., 1989; Peuravuori et al., 2002). Analisando os espectros da Figura 4, só é possível identificar picos nestes comprimentos de onda no espectro do rio para a Coleta 3, que se diferencia das outras coletas devido à presença de chuva nas 48h anteriores à amostragem. Isto é um indicativo da pouca influência de matéria orgânica pedogênica no lago.

Tabela 4 – Resultados da DBO e DQO no lago e no rio (mg L⁻¹).

Coleta	DBO				DQO			
	Superfície	Meio	Fundo	Rio	Superfície	Meio	Fundo	Rio
C1	3,00	3,00	5,00	1,00	40,00	35,20	38,40	3,20
C2	-	-	-	-	56,92	53,85	129,23	20,00
C3	10,83	16,34	16,95	13,00	33,64	33,64	48,06	33,64
C4	18,97	9,28	13,50	21,63	47,30	17,20	34,40	64,50
C5	19,60	15,37	12,54	12,00	45,45	35,30	30,30	25,30

Tabela 5 – Resultados do COT e COD no lago e no rio (mg L⁻¹).

Coleta	COT				COD			
	Superfície	Meio	Fundo	Rio	Superfície	Meio	Fundo	Rio
C1	7,85	5,99	7,65	3,12	3,47	3,57	3,57	2,96
C2	10,28	16,56	9,29	4,59	2,89	3,30	3,42	3,70
C3	9,97	9,03	24,18	4,71	4,66	5,07	5,94	2,11
C4	10,24	14,22	9,89	-	6,27	4,56	4,84	-
C5	6,68	6,24	6,35	4,99	3,98	4,59	3,64	3,61

Em todos os espectros ocorre a predominância de pico centrado na região de comprimentos de onda $\lambda_{ex}/\lambda_{em}$ 280/298. Esta região recebeu classificação no estudo de Peuravuori et al. (2002) como região A, atribuída principalmente a aminoácidos aromáticos e alguns outros ácidos voláteis contendo estruturas alifáticas altamente conjugadas. Cabe destacar, picos nesta mesma região foram encontrados em estudos de caracterização de esgoto doméstico realizados por Ahmad e Reynolds (1995) e Ma et al. (2001).

Comparação com Parâmetros Convencionais

Os parâmetros para quantificação da matéria orgânica utilizados por este estudo de caso foram a DBO, a DQO, o COT e o COD. As análises laboratoriais foram realizadas com base em procedimentos analíticos compilados em APHA (1999). As análises laboratoriais de DBO foram realizadas por dois métodos distintos, o método de Winckler e o método respirométrico (Oxi-top).

Os resultados, ilustrados na Tabela 4, indicam uma grande variabilidade na grandeza das concentrações obtidas para a DBO, variabilidade esta que não pôde ser justificada pelos processos físicos, químicos ou biológicos no ecossistema, ou pela diferença entre as metodologias de análise. A concentração média de DBO obtida para o lago foi de

$11,80 \pm 5,50$ mg L⁻¹, e para o rio, $11,91 \pm 8,46$ mg L⁻¹. Adicionalmente, a DQO apresentou uma variabilidade tão significativa quanto a DBO durante o período de estudo, com concentração média no lago de $42,58 \pm 23,94$ mg L⁻¹ e no rio de $29,33 \pm 22,59$ mg L⁻¹.

As concentrações de DQO do rio geralmente situaram-se abaixo das concentrações médias do lago, com exceção da Coleta 3. Este fato foi devido à carga orgânica de fonte difusa, em função da ocorrência de chuvas intensas à montante da bacia após um período seco de 20 dias, confirmado pelas análises de absorvância e fluorescência.

Cumprir destacar que os valores de DBO e DQO da Coleta 3 não refletiram o efeito de poluição difusa como os valores indicados pela fluorescência e a absorvância, revelando a importância de se avaliar parâmetros além dos convencionais, e da necessidade de análise integrada de “quantidade” e “qualidade”.

As concentrações de COT no lago apresentaram valores médios de $9,85 \pm 4,51$ mg L⁻¹. No rio, as concentrações obtidas foram bem menores que no lago, com valores médios de $4,35 \pm 0,84$ mg L⁻¹.

A fração particulada representou em média 59% do carbono orgânico total no lago, correspondendo à concentração média de $6,04 \pm 4,53$ mg L⁻¹. No rio, porém, o carbono orgânico particulado foi menos representativo, com apenas 29% da fração total, em média, correspondente a $1,26 \pm 1,06$ mg

L⁻¹. Isto pode ser um indicativo de que a fonte de matéria orgânica particulada no lago seja interna ao ecossistema ou acumulativa, proveniente do rio, que ressuspende de acordo com a intensidade dos ventos ou proveniente de eventuais efeitos de estratificação térmica

Conclusões sobre a Matéria Orgânica no Lago do Parque Barigüi

Com relação à matéria orgânica dissolvida no lago, pode-se considerar duas hipóteses: 1 - a matéria orgânica encontrada no lago é predominantemente aquogênica (lábil), caracterizada por sua estrutura alifática, de acordo com os resultados das análises espectroscópicas, o que confirmou uma proporção de matéria orgânica pedogênica (refratária) muito abaixo de diversos estudos sobre águas naturais (Senesi et al., 1989; Chen et al., 2002; Westerhoft e Anning, 2000; Peuravuori et al., 2002; Buffle et al., 1987; Frimmel, 1998); 2 – os resultados também fornecem indícios de matéria orgânica proveniente de efluentes, pois se encontraram semelhantes aos de estudos realizados com efluentes líquidos, especialmente esgoto doméstico (Ahmad e Reynolds, 1995; Ma et al., 2001). Pela falta de parâmetros adicionais, tais como clorofila-a, coliformes termotolerantes e ensaios de toxicidade, a fonte do aporte de matéria orgânica diretamente no lago não pôde ser justificada adequadamente como produtividade primária, ressuspensão do sedimento ou influência da atividade antrópica.

Sob o ponto de vista hidrodinâmico, Villa (2005) demonstra que o ponto de monitoramento localizado no centro do lago sofre pouca influência da vazão, o que está de acordo com predominância de matéria orgânica autóctone aquogênica (Zumstein e Buffle, 1989), originária da produtividade primária e/ou matéria orgânica proveniente da atividade antrópica (esgotos).

A predominância de matéria orgânica autóctone aquogênica, aliada às baixas velocidades na região de monitoramento, favorece a deposição desta matéria orgânica no fundo do lago. Foi observada a tendência de sedimentação da matéria orgânica, com pouca influência da ressuspensão do sedimento no aporte de matéria orgânica para a coluna d'água (Villa, 2005). Devido ao curto período de monitoramento não foi possível afirmar, no entanto, qual seria a influência do aporte de matéria orgânica proveniente dos sedimentos sob condições de forças externas extremas (vento e vazões significativas).

Muito embora não se pretenda afirmar que parâmetros convencionais, como DBO e DQO, sejam pouco adequados para a avaliação da matéria orgânica no lago do Parque Barigüi, pode-se afirmar que os parâmetros adicionais (COT, COD, absorvância e fluorescência) permitiram melhor avaliar as possíveis causas para sua presença dentro do ecossistema em destaque. Claramente a percepção do problema da matéria orgânica é causada por reações dentro da própria estrutura do lago por ações externas a ele. Neste caso, aporte de sedimentos significativo como verificado por Chella et al. (2005).

CONSIDERAÇÕES FINAIS

Diversos estudos têm utilizado técnicas de espectroscopia para a caracterização da matéria orgânica em águas naturais e em efluentes com sucesso. Estas avaliações podem ser consideradas de baixo custo laboratorial, o que potencializa o seu emprego para a avaliação do estado de estabilização da matéria orgânica nos corpos d'água.

No entanto, quando se trata de corpos d'água que sofrem influência direta da atividade antrópica, esta caracterização pode ser um pouco mais subjetiva. Portanto, as indicações obtidas pela fluorescência e absorvância têm potencial restrito ao manancial específico de estudo.

Sabe-se, por exemplo, que a intensidade de fluorescência em comprimentos de ondas menores é maior com o aumento de fontes antrópicas de matéria orgânica (matéria orgânica biodegradável), tais como efluentes domésticos e agrícolas (Baker et al., 2004). Mas quando se começa a considerar componentes sintéticos, e especialmente compostos refratários (não-biodegradáveis), a determinação da fonte desta matéria orgânica é um pouco mais complexa, e demanda maior pesquisa em efluentes de atividades industriais específicas, utilizando inclusive técnicas analíticas distintas.

Para o monitoramento da qualidade da água, sob o enfoque da matéria orgânica, ressalta-se a necessidade de se avaliar não apenas os parâmetros convencionais como DBO, DQO, OD, COT, mas parâmetros complementares, como absorvância, fluorescência, clorofila-a, coliformes termotolerantes e ensaios de toxicidade.

Considerando os corpos d'água como ecossistemas abertos e dinâmicos, a caracterização das fontes de matéria orgânica é cada vez mais impor-

tante à medida que são necessárias ações para a redução do aporte de matéria orgânica, para o tratamento da água para determinado uso ou para a melhora da sua qualidade, no contexto da avaliação para o gerenciamento de bacias hidrográficas.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à Financiadora de Estudos e Projetos – FINEP, através do Fundo Setorial CT-Hidro, pela concessão do apoio financeiro ao projeto “Avaliação do Benefício-Custo de Medidas de Controle de Cheias e Despoluição Urbana – Estudo de Caso da Bacia do Rio Barigüi” - Projeto Barigüi.

REFERÊNCIAS

- AHMAD, S. R.; REYNOLDS, D. M. Synchronous fluorescence spectroscopy of wastewater and some potential constituents. *Water Research*, v. 29, n. 6, p. 1599–1602, 1995.
- APHA, A. P. H. A. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 20th. ed. Washington, DC: APHA, 1999.
- ARTINGER, R. et al. Characterization of groundwater humic substances: influence of sedimentary organic carbon. *Applied Geochemistry*, v. 15, p. 97–116, 2000.
- AZEVEDO, J. C. R. de. Estudo Biogeoquímico da Lagoa dos Patos-MS, pertencente a planície de inundação do alto Rio Paraná. Tese (Doutorado) - Universidade Estadual de Maringá (UEM), Maringá, 2005.
- BAKER, A. et al. Measurement of protein-like fluorescence in river and waste water using a handheld spectrophotometer. *Water Research*, v. 38, p. 2934–2938, 2004.
- BUFFLE, J. et al. Analytical methods for the direct determination of inorganic and organicspecies: Seasonal changes of iron, sulfur, and pedogenic and aquogenic organic constituents in the eutrophic lake bret, switzerland. *The Science of the Total Environment*, v. 64, p. 10–59, 1987.
- BROWN, T. L. et al. Chemistry : The Central Science. 9th. ed. Upper Saddle River, NJ: Prentice Hall, 2003.
- CABANISS, S. E.; SHUMAN, M. S. Synchronous fluorescence spectra of natural waters: Tracing sources of dissolved organic matter. *Marine Chemistry*, v. 21, p. 37–50, 1987.
- CHAPRA, S. C. Organic carbon and surface water quality modeling. *Progress in Environmental Science*, v. 1, n. 1, p. 49–70, 1999.
- CHELLA, Márcia Regina et al. Avaliação do Transporte de Sedimentos na Rio Barigui. *Revista Brasileira de Recursos Hídricos*, Porto Alegre, v. 10, n. 3, p. 105–111, 2005.
- CHEN, J. et al. Spectroscopic characterization of the structural and functional properties of natural organic matter fractions. *Chemosphere*, v. 48, p. 59–68, 2002.
- FRIMMEL, F. H. Characterization of natural organic matter as major constituents in aquatic systems. *Journal of Contaminant Hydrology*, v. 35, p. 201–216, 1998.
- FRIMMEL, F. H. Photochemical aspects related to humic substances. *Environmental International*, v. 20, n. 3, p. 373–385, 1994.
- HAUTALA, K. et al. Measurement of aquatic humus content by spectroscopic analyses. *Water Research*, v. 34, n. 1, p. 246–258, 2000.
- HEM, J. D. Study and Interpretation of the Chemical Characteristics of Natural Water. [S.l.], 2001.
- KORSHIN, G. V.; LI, C.-W.; BENJAMIN, M. M. Monitoring the properties of natural organic matter through UV spectroscopy: A consistent theory. *Water Research*, v. 31, n. 7, p. 1787–1795, 1997.
- MA, H. et al. Characterization of isolated fractions of dissolved organic matter from natural waters and a wastewater effluent. *Water Research*, v. 35, n. 4, p. 985–996, 2001.
- NEW-COMBE, G. et al. Influence of characterized natural organic material on activated carbon adsorption: I. characterization of concentrated reservoir water. *Water Research*, v. 31, n. 5, p. 965–972, 1997.
- OLIVEIRA, J. L. et al. Aplicação da espectroscopia, UV-Vis e fluorescência, para caracterizar a predominância das substâncias húmicas e prever COD na Lagoa dos Patos/MS. 2005.
- OUYANG, Y. Simulating dynamic load of naturally occurring TOC from watershed into a river. *Water Research*, v. 37, p. 823–832, 2003.
- PEURAVUORI, J. et al. Characterization, differentiation and classification of aquatic humic matter separated with different sorbents: synchronous scanning fluorescence spectroscopy. *Water Research*, v. 36, p. 4552–4562, 2002.
- PONS, M.-N. et al., O. Spectral analysis and fingerprinting for biomedica characterization. *Journal of Biotechnology*, v. 113, p. 211–230, 2004.
- ROSTAN, J. C.; CELLOT, B. On the use of UV spectrophotometry to assess dissolved organic carbon origin variations in the upper Rhône River. *Aquatic Sciences*, v. 57, n. 1, p. 70–80, 1995.

- SAWYER, C. N.; MCCARTY, P. L. Chemistry for Environmental Engineering. 4th. ed. United States of America: McGraw-Hill, Inc., 1994.
- SENESI, N. Molecular and quantitative aspects of the chemistry of fulvic acid and its interactions with metal ions and organic chemicals. part ii. the fluorescence spectroscopy approach. *Analytica Chimica Acta*, v. 232, n. 77-106, 1990.
- SENESI, N. et al. Spectroscopy and compositional comparative characterization of i.h.s.s. reference and standard fulvic and humic acids of various origins. *The Science of the Total Environment*, v. 81/82, p. 143–156, 1989.
- THOMAS, O. et al. TOC versus UV spectrophotometry for wastewater quality monitoring. *Talanta*, v. 50, p. 743–749, 1999.
- VILLA, A. T. Avaliação ambiental de qualidade da água do lago do Parque Barigüi: Potencial de poluição orgânica. Dissertação (Mestrado) Universidade Federal do Paraná (UFPR), Curitiba, 2005.
- WESTERHOFT, P.; ANNING, D. Concentrations and characteristics of organic carbon in surface water in Arizona: influence of urbanization. *Journal of Hydrology*, v. 236, p. 2002–222, 2000.
- WIKINSON, K. J. et al. Different roles of pedogenic fulvic acids and aquagenic biopolymers on colloid aggregation and stability in freshwaters. *Limnol. Oceanogr.* v. **42**, n. 8, p. 1714-1724, 1997.
- ZUMSTEIN, J.; BUFFLE, J. Circulation of pedogenic and aquagenic organic matter in and eutrophic lake. *Water Research*, v. 23, n. 2, p. 229–239, 1989.

through the degree of aromaticity of its constituents. The intention of this article is to consolidate concepts that are relevant to understanding the degradation processes of water bodies, which are absolutely essential in the current time of consolidation of the Water Resources management instruments.

Key-words: Water Quality; Organic Matter; Organic Carbon; Fluorescence; Absorbance .

Characterization of Organic Carbon For the Environmental Evaluation of Water Quality- Case Study of the Lake in Barigüi Park

ABSTRACT

For many decades it was impossible to measure organic matter or organic carbon directly. The BOD and COD parameters, even today, are the main sources of information on quantity and biodegradability of organic matter in effluents and aquatic ecosystems. Methods that could measure organic and inorganic carbon in aquatic ecosystems, such as TOC, appeared and allowed a more precise quantification of the organic matter, enabling the use of these parameters as key-elements to understand and represent aquatic ecosystems. In addition to the quantitative parameters, qualitative or semi-quantitative methods, such as spectroscopy in the visible ultraviolet region and fluorescence, are able to provide indications not only on biodegradability, but on the composition of organic matter