

CARACTERIZAÇÃO E MONITORAMENTO DE MATÉRIA ORGÂNICA EM RIOS: APLICABILIDADE NA GESTÃO DE RECURSOS HÍDRICOS

Heloise G. Knapik ^{1*} & *Cristovão V. Scapulatempo. Fernandes* ² & *Julio Cesar R. de Azevedo* ³

Resumo – O objetivo do presente estudo foi o de analisar diferentes parâmetros de qualidade de água para caracterizar a matéria orgânica em bacias urbanas. A evidência de interesse para esta abordagem está na busca de um parâmetro que melhor represente as frações orgânicas e supere limitações e subjetividades de interpretações da atual forma de monitoramento de qualidade de água. O estudo de caso foi realizado no Rio Iguazu, localizado em uma área de intensa urbanização da região de Curitiba- PR, em uma área de 3.000 km² com aproximadamente 3 milhões de habitantes. As amostras foram coletadas em 6 pontos cobrindo 100 km do rio principal desde junho de 2005. Os parâmetros utilizados para caracterizar a matéria orgânica foram DBO, DQO, COD e espectroscopia de ultravioleta visível, cujos resultados confirmam o predomínio de efluentes antrópicos como a principal fonte de matéria orgânica no sistema. A análise de carbono orgânico dissolvido demonstrou ser mais estável e com potencial para monitoramento contínuo, indicando a necessidade de se avançar no entendimento e relação com os demais parâmetros comumente utilizados e com escalas de valores padronizadas na legislação.

Palavras-Chave –matéria orgânica, carbono orgânico, gestão de recursos hídricos.

ORGANIC MATTER CHARACTERIZATION AND MONITORING IN SURFACE WATERS: APPLICABILITY ON WATER RESOURCES MANAGEMENT

Abstract – The main goal of this paper was to analyse different water quality parameters in order to characterize the organic matter content in urban basins. The motivation for this approach is based on the lack of a better parameter that represents the different fractions of organic matter and overcome some limitations and the subjectivity of the results from current monitoring strategies. The case study was developed at Iguassu River, located in a high urbanized basin in Curitiba-PR, an area about 3.000 km² with approximately 3 million people. Samples were collect in six monitoring points since June/2005, in a length of 100 km of the main river. BOD, COD, DOC and Uvvis spectroscopy were used to characterize the organic content of the river. The results confirmed the high inputs of sewage in the river. DOC seems to be the most indicated parameter for a continuous monitoring due its stability and representativeness, indicating that it is necessary to advance the understanding between the parameters used in water quality planning and management.

Keywords – organic matter, organic carbon, water resources management.

INTRODUÇÃO

No ecossistema aquático, a matéria orgânica está presente como parte da cadeia alimentar e no processo de ciclagem de nutrientes, e em termos de carbono, pode ser encontrada nas formas dissolvida, particulada, nos sedimentos e na biota aquática. No entanto, o excesso de matéria

¹ Aluna de doutorado, PPGERHA – Universidade Federal do Paraná, heloise.dhs@ufpr.br

² Professor, DHS/PPGERHA – Universidade Federal do Parana, cris.dhs@ufpr.br

³ Professor, Universidade Tecnológica Federal do Parana, jcravevedo@utfpr.edu.br

orgânica em rios de região urbana via fonte alóctone, ou seja, efluentes e escoamento superficial, pode ocasionar uma significativa depleção na concentração de oxigênio dissolvido, além de influenciar a estrutura das comunidades aquáticas e em outras características, como pH, alcalinidade e luminosidade (Werterhoff e Anning, 2000).

A presença de matéria orgânica nos corpos d'água também é importante para o fluxo de carbono entre a interface ar-água. Quando a taxa de respiração excede a fixação de CO₂ pelo fitoplâncton, os sistemas aquáticos, principalmente lagos e oceanos, se tornam fontes de CO₂, contribuindo para o aumento desse constituinte na atmosfera e para possíveis efeitos de alteração global do clima (Pers, 2000). Os rios, em especial aqueles com super exploração de recursos e elevadas cargas de poluentes, constituem um meio de transporte da matéria orgânica até os oceanos. Adicionalmente, outro fluxo de carbono em rios pode ser contabilizado pelo transporte de sedimentos, e, em situações da existência de áreas industriais ou de mineralização, também de metais pesados adsorvidos.

No entanto, a existência de séries incompletas e de um efetivo monitoramento de matéria orgânica no ecossistema aquático pode, também, dificultar o entendimento dos mecanismos de degradação, decomposição e transporte. Vários autores vêm se dedicando nas últimas décadas para a caracterização da matéria orgânica em sistemas aquáticos (Rostan e Cellot, 1995; Westerhoff e Anning, 2000; Spencer *et al.*, 2007; Knapik *et al.*, 2011), no entanto, ainda não há um consenso entre a relação da concentração de matéria orgânica e demais parâmetros tradicionais utilizado atualmente no monitoramento e modelagem de qualidade de água, e, conseqüentemente, no uso dessas análises em gestão de recursos hídricos. Cabe destacar que não há uma definição para um padrão de análise, com ainda muitas incertezas com relação aos procedimentos analíticos, equipamentos utilizados, interferentes, coleta e preservação das amostras e interpretação dos resultados (Spencer *et al.*, 2007; Henderson *et al.*, 2009; Bayram *et al.*, 2011).

Dessa forma, o objetivo do presente artigo foi o de estudar, monitorar e caracterizar as diferentes frações da matéria orgânica em rios com super exploração de recursos. Adicionalmente, analisar as possíveis implicações, limitações e também as potencialidades de se utilizar a matéria orgânica em termos da concentração do carbono orgânico no monitoramento da qualidade da água, correlacionando-o com os demais parâmetros tradicionalmente utilizados.

CARACTERIZAÇÃO DA MATÉRIA ORGÂNICA EM RIOS

Conforme identificado por Thomas e Theraulaz (2007), a fração biodegradável da matéria orgânica pode ser determinada tanto através de ensaios de DBO (Demanda Bioquímica de Oxigênio), DQO (Demanda Química de Oxigênio) e TOC (Carbono Orgânico Total), como pela espectroscopia de ultravioleta visível. Alguns compostos, como por exemplo, as substâncias húmicas, não são determinadas pelo ensaio de DBO, mas podem ser contabilizadas pela análise de DQO ou TOC. Dessa forma, o uso conjunto desses ensaios pode proporcionar um melhor entendimento em termos quantitativos e qualitativos sobre o conteúdo orgânico, suas origens e, conseqüentemente, a forma como será degradada no ecossistema aquático. Um esquema sobre diferentes compostos e respectivos ensaios é apresentado na Figura 1.

Historicamente, a DBO é utilizada no monitoramento da eficiência de tratamento em ETEs, controle de lançamentos de efluentes domésticos e industriais, classificação da qualidade da água de rios e, em conjunto com a concentração de oxigênio dissolvido, é um dos parâmetros mais utilizados para modelar o impacto da poluição orgânica na coluna d'água. Sua proposição teve

origem da observação de que a atividade de microorganismos, incubados em amostras líquidas, causava um consumo na concentração inicial do oxigênio dissolvido. Principalmente por seu caráter indireto de determinação, sua interpretação ainda é subjetiva e sujeita a diversos interferentes. Mesmo assim, a DBO é um dos primeiros parâmetros citados nas diferentes estratégias de monitoramento da qualidade da água adotadas em gestão de recursos hídricos. O motivo é, ainda, a falta de um parâmetro, substituto ou complementar, que responda às questões relativas à quantidade e qualidade da matéria orgânica no ecossistema aquático e que supere as limitações de análise e da subjetividade dos resultados.

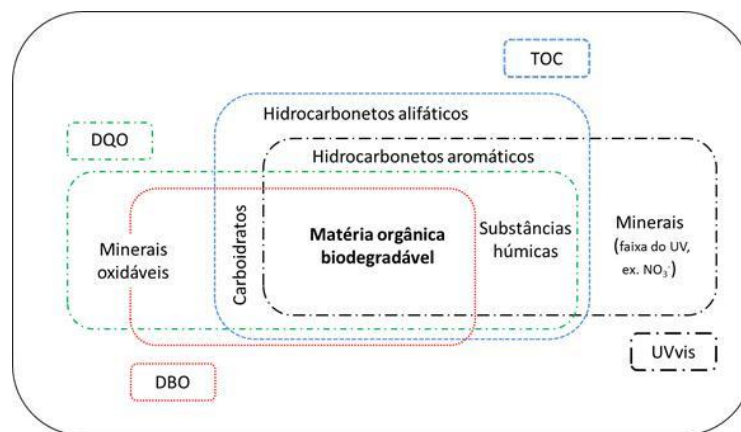


Figura 1: Comparação entre a abrangência de análises em diferentes compostos. Fonte: Adaptado de Thomas e Theraulaz (2007)

Já a DQO, por exemplo, apesar de ser um ensaio comumente utilizado na determinação de eficiência de tratamento de efluentes, tem um fator que dificulta sua interpretação para o monitoramento e gestão da qualidade de águas superficiais: por utilizar um forte oxidante, acaba indicando também frações mais refratárias ou não biodegradáveis. Por essa característica, o ensaio de DQO produz resultados sensivelmente maiores, mas não constantes, dos valores da DBO, cuja faixa de aumento não é possível generalizar para amostras cuja carga orgânica não é alta como a encontrada no esgoto bruto. Dessa forma, apesar de ser um ensaio prático em termos de tempo de laboratório e independente de condições biológicas ou controle de incubação, não é o parâmetro mais representativo do teor de matéria orgânica na coluna d'água.

Seguindo essa linha evolutiva de ensaios, um interessante parâmetro para o entendimento da presença da matéria orgânica em ambientes aquáticos é o carbono orgânico total (TOC). Proposto na década de 70 em virtude das incertezas e dificuldades nos ensaios de DBO e DQO, o TOC é um parâmetro com características importantes e potencial para o monitoramento e controle da poluição orgânica em água e efluentes. Mesmo assim, desde a proposição do método e desenvolvimento dos primeiros analisadores automáticos, vários pesquisadores tem relatado problemas quanto ao uso do TOC na determinação em amostras de água e efluentes (Visco *et al.*, 2005). Ainda, a literatura internacional contempla vários métodos e procedimentos para sua determinação, alguns dos quais com processos diferentes e/ou conflitantes.

Várias pesquisas recentes têm utilizado a espectroscopia como uma nova abordagem de monitoramento, tendo como fatores positivos a possibilidade de rápida análise e interpretação dos resultados, permitindo aumentar a escala temporal e espacial. Tanto a espectroscopia no ultravioleta visível, como a de fluorescência tem sido utilizada por diferentes pesquisadores para caracterizar a

composição estrutural do carbono orgânico dissolvido e identificar suas possíveis fontes nos ecossistemas estudados (Rostan e Cellot, 1995; Westerhoft e Anning, 2000; Spencer *et al.*, 2007). Esses ensaios de espectroscopia têm sido analisados também como parâmetros substitutos de DBO e/ou TOC no monitoramento de efluentes e caracterização da qualidade da água (Nataraja *et al.*, 2006) e em estudos da dinâmica da matéria orgânica em reservatórios (Pers, 2000).

ESTUDO DE CASO DA BACIA DO ALTO IGUAÇU

A Bacia do Alto Iguaçu com uma área de drenagem que engloba a cidade de Curitiba e Região Metropolitana figura como uma importante bacia no estado do Paraná. Por ser uma região de cabeceira e abrigar aproximadamente 3 milhões de habitantes, possui um grande número de tributários em condições precárias de qualidade de água, e que, conseqüentemente, reflete na qualidade da água de seu principal curso d'água, o Rio Iguaçu.

Para este estudo de caso, foram considerados 107 km do rio Iguaçu com uma área de drenagem de aproximadamente de 3.000 km². O monitoramento de campo foi realizado em 6 principais trechos desde o ano de 2005, totalizando 43 coletas até o presente estudo. Da série de parâmetros monitorada, serão discutidos no presente artigo as concentrações de DBO₅ (APHA, 1998: método 5210B e 4500C, 5 dias de incubação, método iodométrico winkler modificado pela azida), DQO (APHA, 1998: método do refluxo aberto 5220B), OD (sonda) e DOC (membrana de acetato de celulose de 0,45 µm, seguido do método de combustão catalítica NDIR a 680°C; Shimadzu). Foi obtido também os espectros de absorção na região de ultravioleta visível em amostra filtrada (0,45 µm).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados apresentados contemplam o monitoramento que vem sendo realizado no Rio Iguaçu desde o ano de 2005 com 43 coletas de campo em 6 principais estações. Na Figura 3 (à esquerda) são apresentadas a concentração média de DQO, DBO e DOC por coleta no Rio Iguaçu considerando todos os pontos monitorados no trecho em análise. Pode-se observar que, em termos médios, a concentração de DOC segue a escala de valores de DBO, no entanto com uma menor variação. Já a DQO é o parâmetro com valores mais elevados, como espera-se do princípio do ensaio, e com uma maior variação em termos médios entre as coletas realizadas. Ambos os parâmetros indicam a presença constante de material orgânico de origem antrópica no rio, o que resulta em baixas concentrações de oxigênio dissolvido.

Ainda na Figura 3 (à direita), são apresentados os box-plots com a variação das concentrações para cada ponto monitorado. O DOC é o parâmetro com menor variação entre os pontos ao longo do rio e menor amplitude para cada ponto. Todos os parâmetros indicam também uma diferença significativa entre o ponto IG01, localizado em uma área de baixa ocupação antrópica, e os demais pontos, refletindo a presença de efluentes domésticos e outros poluentes na coluna d'água. O ponto IG03 é o que figura como o mais poluído, chegando a atingir níveis de poluição característicos de esgotos, com concentração próxima de zero de oxigênio dissolvido. No ponto IG06 é observado um declínio em função tanto da diluição e depuração, mas ainda indicando que nesses 100 primeiros quilômetros do Rio Iguaçu a qualidade da água não é adequada.

Com caráter exploratório, foi também analisado o comportamento de correlação entre esses parâmetros, afim de se observar tendências e/ou variações similares ou diferentes que possam

indicar uma possível escala de valores e a interação entre os dados monitorados. Na Figura 4 são apresentados os resultados de correlação entre DBO, DQO, OD e indicador de ultravioleta visível $SUVA_{254}$ com a concentração de COD, para vazão alta e baixa.

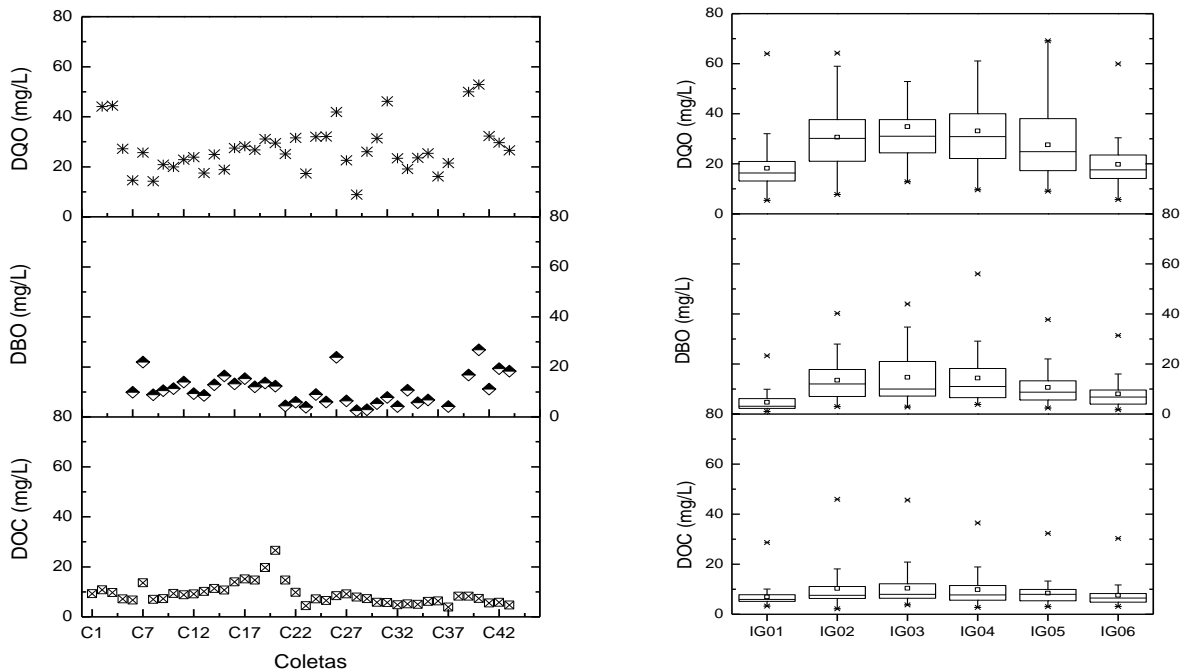


Figura 3: Concentração média de DQO, DBO e DOC por coleta no rio Iguaçu (esquerda) e box-plots com a variação das concentrações nos pontos monitorados (direita). Obs: por uma questão de escala foram ocultados os outliers de DBO para os pontos IG03 (160 mg/L) e IG04 (85 mg/L)

De um modo geral, não há correlação linear entre DBO, DQO e DOC. Isoladamente, os pontos monitorados apresentam correlações significativas entre esses parâmetros, indicando a predominância de efluentes domésticos em períodos de baixa vazão (ponto IG01, baixa ocupação antropogênica), mas também ausência de variação de acordo com a sazonalidade em pontos mais poluídos (IG03). Resultados de Nataraja *et al.* (2006) corroboram com esta observação, uma vez que os autores sugerem que as correlações tendem a ser específicas do ponto monitorado, sendo a sua extrapolação em sistemas de previsão algo a ser utilizado com cautela.

Dentre as correlações apresentadas, o índice $SUVA_{254}$ é o que melhor se correlaciona com o DOC, indicando que a espectroscopia é um importante complemento nas análises para a identificação da composição do carbono orgânico dissolvido no sistema. Neste caso, a correlação linear negativa indica que o COD não é proveniente de fonte alóctone pedogênica (material refratário), pois a absorvância em 254 nm aumenta com o aumento da concentração de substâncias húmicas dissolvidas, indicando assim que o material dissolvido ou foi proveniente de esgoto ou de produtividade primária.

Dados esses resultados, uma observação importante foi a de que esses parâmetros não apresentam um comportamento linear como é esperado ou enfatizado em estudos com efluentes ou cujo sistema em análise não é uma complexa mistura de compostos e processos como em um rio. As etapas futuras deste estudo visam justamente completar essa lacuna de entendimento dos parâmetros e processos para se estabelecer relações entre eles que indiquem a condição de qualidade de água com base em um novo parâmetro ou conjunto de parâmetros mais significativos e de fácil monitoramento e utilização em gestão de recursos hídricos.

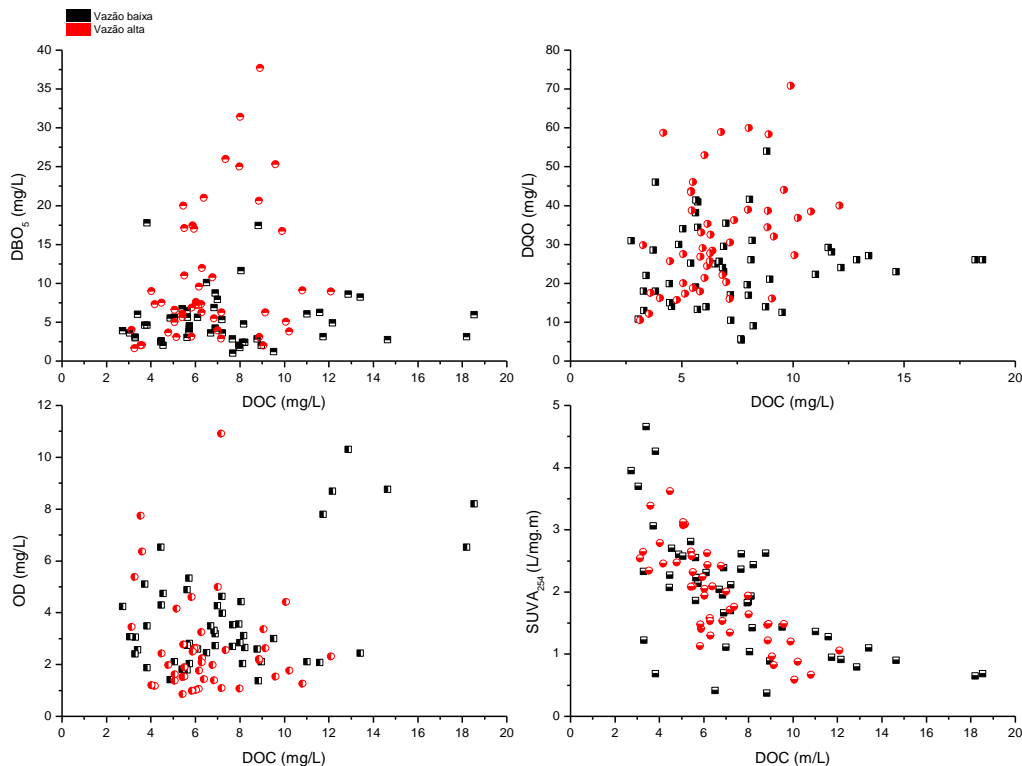


Figura 4: Correlações com entre DBO, DQO, OD e $SUVA_{254}$ com DOC, considerando vazões altas e baixas

Isto posto, uma primeira abordagem que merece reflexão está relacionada aos procedimentos analíticos e métodos utilizados. Uma questão que deve ser destacada, considerando diferentes estudos e aplicações de análises de carbono orgânico no ecossistema aquático, é a falta de coerência quanto ao uso de membranas ou filtros e as respectivas porosidades na determinação da fração dissolvida. A maioria dos autores indica a porosidade de $0,45\ \mu\text{m}$ como a mais adequada para caracterizar o carbono orgânico dissolvido e os respectivos espectros de fluorescência e de ultravioleta visível (Westerhoff e Anning, 2000; Bayram *et al.*, 2011). No entanto, há estudos que utilizam membranas com porosidade de $1,0\ \mu\text{m}$ no monitoramento de efluentes (Nataraja *et al.*, 2006), $0,7\ \mu\text{m}$ para efluentes e águas superficiais (Saadi *et al.*, 2006; Fellman *et al.*, 2008), $0,4\ \mu\text{m}$ em análise de água de abastecimento (Potter, 2005) e $0,2\ \mu\text{m}$ em rios (Fellman *et al.*, 2008).

O tipo de membrana utilizada também é variável, sendo neste caso o custo-benefício a razão de utilização de membranas de fibra de vidro, acetato ou nitrato de celulose e de fibra de prata. Por exemplo, a membrana de fibra de vidro ($0,7\ \mu\text{m}$) tem custo inferior e pode ser utilizada para a análise da fração particulada. Já a membrana de acetato ou nitrato de celulose atende aos requisitos de porosidade de $0,45\ \mu\text{m}$, porém há uma liberação de carbono que pode interferir nos resultados. Já com a membrana de fibra de prata ($0,45\ \mu\text{m}$) pode-se determinar as frações dissolvida e particulada, mas seu alto custo inviabiliza o uso contínuo em planos de monitoramento da qualidade da água.

Outra questão pouco discutida na literatura e que merece destaque é o ácido utilizado na preservação das amostras. Uma das funções esperadas da adição de ácido após a filtragem é a de inibir a atividade biológica diminuindo a decomposição do conteúdo orgânico, preservando assim as concentrações iniciais. Adicionalmente, a adição de ácido altera a fase do equilíbrio químico, transformando as frações inorgânicas para a forma de H_2CO_3 , possibilitando a remoção do mesmo da amostra. No entanto, pode ocorrer interferências dependendo do tipo de procedimento analítico

e do equipamento utilizado. Segundo Wallace (2003), o ácido mais indicado é o H_3PO_4 , mantendo o pH inferior a 2 na amostra. Comumente utilizado, e citado por padrões internacionais de análise (APHA, 1998), o H_2SO_4 pode ocasionar interferências positivas nos resultados, uma vez que no processo de combustão o ácido sulfúrico irá gerar SO_3 , cuja detecção, em alguns métodos dos analisadores de TOC, segue as mesmas propriedades do CO_2 .

Além da acidificação, o congelamento das amostras é outra forma comumente utilizada na preservação, uma vez que a logística do monitoramento ambiental depende de fatores como número de pontos coletados e capacidade de operação do laboratório. Entretanto, recentes trabalhos (Spencer *et al.*, 2007; Fellman *et al.*, 2008) identificaram possíveis alterações nos resultados quando do congelamento da amostra nas análises de carbono orgânico dissolvido e espectroscopia de ultravioleta visível. Spencer *et al.* (2007), por exemplo, observou que após o congelamento, houve um decréscimo de aproximadamente 10% na concentração do carbono orgânico dissolvido, e, conseqüentemente, nas análises de espectroscopia, prejudicando assim o entendimento da composição e origem desse carbono. Fellman *et al.* (2008) acrescentam que para concentrações superiores a 5 mgC/L o congelamento não é indicado, uma vez que ocorrem alterações químicas na composição da matéria orgânica dissolvida através da precipitação de algumas frações aromáticas. Já Potter (2003) indica um tempo de congelamento máximo de 28 dias, respeitando o processo de filtragem e acidificação em um prazo máximo de 48 horas após a coleta das amostras.

O que é importante destacar, em resumo, é a necessidade de se entender os procedimentos que estão sendo realizados e a finalidade para a qual os dados estão sendo monitorados. Ainda, o usuário deverá observar o método de detecção do equipamento, bem como a possibilidade de se realizar as análises o mais breve possível, minimizando assim possíveis interferências. O que se observa é que ainda não há um consenso em relação aos procedimentos analíticos e possíveis alterações em função da não padronização e/ou simplificações e considerações adotadas.

CONCLUSÃO

Considerando o atual panorama de monitoramento da qualidade da água utilizado na gestão dos recursos hídricos, e os métodos apresentados, ainda existe uma lacuna com relação à determinação das frações de carbono orgânico e sua real e concreta aplicação. Alguns trabalhos relatam as diferenças e peculiaridades relacionadas tanto aos métodos analíticos como aos equipamentos e técnicas utilizadas. No entanto, ainda não está bem definida na literatura a relação entre o carbono orgânico e demais parâmetros de qualidade de água, como por exemplo quais limites de valores podem ser correlacionados com limites conhecidos de DBO. Ou seja, como adaptar, por exemplo, o enquadramento de corpos d'água, segundo a Resolução CONAMA 357/05, em função da concentração do carbono orgânico dissolvido? Como identificar de forma não subjetiva as frações oriundas de fontes antropogênicas das que se originam via fontes difusas ou produtividade primária, e qual a relação entre elas e a biodegradabilidade, decaimento e transporte?

Adicionalmente, considerando as razões indicadas, se a estimativa do conteúdo orgânico é realizada a partir de um ensaio que substitui a DBO, por exemplo, é importante que os resultados mantenham um grau de comparabilidade com a série histórica. As experiências indicam que o carbono orgânico é um parâmetro mais estável e com potencial para monitoramento contínuo, e que, portanto, poderia ser mais indicado para a gestão dos recursos hídricos. No entanto, os resultados de correlação com DBO e DQO, por exemplo, ainda são insuficientes para assegurar uma mudança na série histórica de monitoramento, como é o caso da Bacia do Alto Iguaçu.

REFERÊNCIAS

- APHA. *Standard Methods for the examination of Water and Wastewater*. 20 ed. Washington: APHA, 1998.
- BAYRAM, A.; ONSOY, H.; AKINCI, G.; BULUT, V. N. (2011) Variation of total organic carbon content along the stream Harsit, Eastern Black Sea Basin, Turkey. *Environ Monit Assess* 182, pp.85-95.
- FELLMAN, J. B.; D'AMORE, D. V.; HOOD, E. (2008) An evaluation of freezing as a preservation technique for analyzing dissolved organic C, N and P in surface water samples. *Science of the Total Environment* 392, pp. 305-312.
- HENDERSON, R.K.; BAKER, A.; MURPHY, K.R.; HAMBLY, A.; STUETZ, R.M.; KHAN, S.J. (2009) Fluorescence as a potential monitoring tool for recycled water systems: A review. *Water Research* 43, pp. 863-881.
- KNAPIK, H. G. ; FERNANDES, C.V.S. ; AZEVEDO, J. C. R. (2011) Characterization of organic matter using fluorescence and absorbance spectroscopy: the case study of a Brazilian polluted river. In: *Fourth IWA Specialty Conference on Natural Organic Matter*, Costa Mesa, Califórnia. IWA.
- NATARAJA, M.; QIN, Y.; SEAGREN, E. A. (2006) Ultraviolet spectrophotometry as an index parameter for estimating the biochemical oxygen demand of domestic wastewater. *Environmental Technology* 27 (7), pp. 789-800.
- PERS, C. (2000) *Modelling organic matter dynamics in aquatic systems*. Tese de doutorado (Linkoping University, Suécia), pp. 85.
- POTTER, B. B. (2003) Determination of Total Organic Carbon and specific UV absorbance at 254nm in source water and drinking water – Method 415-3. U.S. Environmental Protection Agency. 56 p.
- ROSTAN, J.C.; CELLOT, B. (1995) On the use of spectrophotometry to assess dissolved organic carbon origin variations in the Upper Rhône River. *Aquatic Sciences* 57(1), pp. 1015-1621.
- SAADI, I.; BORISOVER, M.; ARMON, R.; LAOR, Y. (2006) Monitoring of effluent DOM biodegradation using fluorescence, UV and DOC measurements. *Chemosphere* 63, pp. 530-539.
- SPENCER, R. G. M.; BOLTON, L.; BAKER, A. (2007) Freeze/thaw and pH effects on freshwater dissolved organic matter fluorescence and absorbance properties from a number of UK locations. *Water Research* 41, pp. 2941-2950.
- THOMAS, O.; THERAULAZ, F. (2007). Agregate Organic Constituents. *UV-Visible Spectrophotometry of Water and Wastewater*. Capítulo 4, pp. 89 -113.
- VISCO, G.; CAMPANELLA, L.; NOBILI, V. (2005). Organic carbons and TOC in waters: an overview of the international norm for its measurements. *Microchemical Journal* 79, pp. 185-191.
- WALLACE, B. (2003) TOC analysis: Acid preservation debate. Teledyne instruments application note.
- WESTERHOFF, P.; ANNING, D. (2000). Concentrations and characteristics of organic carbon in surface water in Arizona: influence of urbanization. *Journal of Hydrology* 236, pp. 202-222.