

Aplicabilidade de técnicas de espectroscopia e da concentração de carbono orgânico dissolvido na caracterização da matéria orgânica em rios urbanos

Heloise Garcia Knapik; Cristovão Vicente Scapulatempo Fernandes

Universidade Federal do Paraná, Departamento de Hidráulica e Saneamento, Curitiba - PR, Brasil.

heloise.dbs@ufpr.br, cris.dbs@ufpr.br

Júlio César Rodrigues de Azevedo

Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Departamento de Química e Biologia, Curitiba - PR, Brasil.

jcraveedo@utfpr.edu.br

Recebido: 18/02/14 - revisado: 20/04/14 - aceito: 01/08/14

RESUMO

O presente artigo tem como objetivos avaliar a aplicabilidade do uso conjunto de análises de espectroscopia de emissão de fluorescência e de absorção na região do ultravioleta e visível e da concentração de carbono orgânico dissolvido no monitoramento e caracterização das frações de matéria orgânica e de suas principais fontes, composição, transporte e decaimento em rios poluídos. 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 Iguaçu, localizado em uma área de intensa urbanização da região de Curitiba- PR, em uma bacia de drenagem de 3.000 km² com aproximadamente 3 milhões de habitantes. As amostras foram coletadas em 6 estações quali-quantitativas, cobrindo 100 km do rio principal no período de 2005 a 2013. Os parâmetros utilizados para caracterizar a matéria orgânica foram Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO), Demanda Química de Oxigênio (DQO), Carbono Orgânico Dissolvido (COD) e espectroscopia de absorção na região do ultravioleta visível e de emissão de fluorescência, cujos resultados confirmam o predomínio de efluentes antrópicos como a principal fonte de matéria orgânica no sistema. A análise de COD 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. Espectroscopia. Fluorescência. Gestão de recursos hídricos. Rios urbanos.

INTRODUÇÃO

No ecossistema aquático, a matéria orgânica está presente naturalmente como parte da cadeia alimentar e no processo de ciclagem de nutrientes, encontrada nas formas dissolvida, particulada, nos sedimentos e na biota aquática. É formada por uma complexa mistura de compostos orgânicos de diferentes origens, e, consequentemente, de diferentes níveis de refratabilidade. Quando proveniente de fora do sistema, é considerada alóctone, como, por exemplo, através de deposição atmosférica e/ou escoamento superficial de matéria orgânica pedogênica (relação C/N de 100:1, com forte coloração e presença de compostos aromáticos) ou compostos de fontes antropogênicas, como efluentes domésticos (composição variável e dependente do tipo de tratamento). Quando é originária da produção ou ciclagem de dentro do ecossistema aquático, é considerada autóctone, com baixo teor de C/N (10:1) e menor presença de carbono aromático (SHARMA et al., 2011; MOSTOFA et al., 2013). Cerca de 70-80% da matéria orgânica natural é composta por substâncias húmicas, mais resistentes à degradação biológica, com origem tanto pedogênica (compostos aromáticos), como aquagênica (compostos alifáticos). O restante é basicamente formado por compostos como proteínas, peptídeos e lipídeos, que têm, na sua estrutura, uma composição mais lábil (ZUMS-

TEIN; BUFFLE, 1989).

No entanto, o excesso de matéria orgânica em cursos d'água em 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 (WESTERHOFFEAN-NING, 2000; MOSTOFA et al., 2013). Os cursos d'água, em especial aqueles com super exploração de recursos e elevadas cargas de poluentes orgânicos, constituem um meio de transporte da matéria orgânica, podendo contribuir também para o transporte de metais pesados adsorvidos entre diferentes áreas.

Dentro deste contexto, o entendimento dos mecanismos de transporte e dos processos de transformação da matéria orgânica é fundamental para a avaliação do estágio de degradação e, consequentemente, da necessidade de recuperação do equilíbrio ecológico de um corpo aquático.

Contudo, a atual base de monitoramento comumente utilizada em território brasileiro com fins de planejamento e gestão de bacias urbanas, não contempla, efetivamente, parâmetros representativos e essenciais para o entendimento dos mecanismos de degradação, decomposição e transporte da matéria orgânica em rios.

As análises realizadas, em geral, representam uma

amostra da quantidade pontual e indireta do teor de matéria orgânica via interpretação do consumo de oxigênio ou outro agente oxidante através de ensaios da Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO) e da Demanda Química de Oxigênio (DQO), respectivamente. A DBO é o parâmetro de referência no monitoramento da eficiência de tratamento em estações de tratamento de efluentes (ETE), controle de lançamentos de efluentes domésticos e industriais e classificação da qualidade de cursos d'água. No entanto, principalmente por seu caráter indireto de determinação, sua interpretação ainda é subjetiva e sujeita a diversos interferentes (COMBER et al., 1996; APHA, 1998).

Em relação à DQO, apesar de ser um ensaio prático em termos de tempo de laboratório e independente de condições biológicas ou controle de incubação, sua condição de decompor compostos refratários e que, consequentemente, não seriam decompostos na mesma velocidade de forma natural no ambiente, não fornece informação representativa da composição da matéria orgânica na coluna d'água.

Proposto na década de 70 em virtude das incertezas e dificuldades nos ensaios de DBO e DQO, o carbono orgânico, nas suas formas dissolvida (COD), particulada (COP) e total (COT), é considerado como o parâmetro mais relevante para a determinação global da poluição orgânica em ambientes aquáticos (LEENHEER; CROUÉ, 2003; THOMAS; THERAULAZ, 2007). Mesmo assim, desde a proposição do método e desenvolvimento dos primeiros analisadores automáticos, ainda há incertezas com relação aos procedimentos de coleta, preservação e análise, com métodos distintos e/ou conflitantes (VISCO et al., 2005).

Vários autores vêm utilizando a variação da concentração do COD e das características de absorbância e de emissão de fluorescência para a caracterização da matéria orgânica em sistemas aquáticos. Em conjunto, essas análises permitem uma avaliação quali-quantitativa do teor de matéria orgânica, como sua composição (ROSTAN; CELLOT, 1995; FRIMMEL, 1998), identificação de sua origem (SENESI et al., 1989; WESTERHOFF-EANNING, 2000; CHEN et al., 2003; PEURAVUORI et al., 2002; REYNOLDS, 2003; PONS et al., 2004; SPENCER et al., 2007), decomposição e biodegradabilidade (SAADI et al., 2006; THOMAS; THERAULAZ, 2007), processos de fotodegradação (MOSTOFA et al., 2007b; MENG et al., 2013; TEIXEIRA et al., 2013), indicadores de correlação e substituição de parâmetros como a DBO (DOBBS et al., 1972; COMBER et al., 1996; NATARAJA et al., 2006; HUDSON et al., 2008), entre outros.

As técnicas de fluorescência e de absorbância se aplicam na caracterização da matéria orgânica justamente devido a sua composição, cujas propriedades de absorção e emissão de energia possibilitam a identificação de diferentes compostos orgânicos (THOMAS; THERAULAZ, 2007; CARSTEA, 2012). No entanto, ainda não há um consenso entre a relação da concentração e as características de composição da matéria orgânica e os parâmetros tradicionalmente utilizados no monitoramento e na modelagem de qualidade de água, e, consequentemente, 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).

Historicamente, esses estudos focaram em diferentes aplicações em lagos e reservatórios (PERS, 2000; WESTPHALET et al., 2004; MOSTOFA et al., 2007), oceanos (MOPPER et al., 1991), águas subterrâneas (BARCELONA, 1984, MOSTOFA et al., 2007) e em rios de ambientes com pouca ou nenhuma ocupação antrópica (KIFFNEY et al., 2000; FUTTER et al., 2008). Alterações da dinâmica da matéria orgânica em cursos d'água urbanizados é uma preocupação recente (GOLDMAN et al., 2012; MENG et al., 2013), mas ainda pouco explorada no sentido de utilizar estas técnicas de forma complementar no planejamento e gerenciamento de bacias urbanas.

Dessa forma, o objetivo do presente artigo foi o de apresentar e analisar diferentes técnicas analíticas para o monitoramento e caracterização das frações da matéria orgânica em rios poluídos, de forma a inferir sobre suas principais origens, composição, transporte e decaimento no ecossistema aquático. 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. O estudo de caso teve como área de abrangência a Bacia do Alto Iguaçu, que figura como uma importante área de desenvolvimento urbano do Estado do Paraná, e, consequentemente, com significativa deterioração dos seus recursos hídricos.

MATERIAIS E MÉTODOS

Área de estudo e planejamento experimental

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, consequentemente, reflete na qualidade da água de seu principal curso d'água.

Para este estudo de caso, foram considerados 107 km do rio Iguaçu pertencentes à área de drenagem da Bacia do Alto Iguaçu. Neste trecho, foram consideradas 6 estações de monitoramento quali-quantitativo, de forma a englobar tanto áreas de preservação ambiental (área a montante do ponto IG01), áreas de intenso desenvolvimento urbano (sites IG02, IG03 e IG04), e áreas a jusante do trecho mais impactado (sites IG05 e IG06) considerando, aproximadamente, uma área de drenagem de 3.000 km². Na Figura 1 é apresentado um mapa da bacia em estudo e a localização das estações de monitoramento.

O monitoramento de campo foi realizado sistematicamente no período de 2005 a 2013, totalizando 48 coletas. A estratégia de monitoramento contemplou determinações de parâmetros de qualidade e quantidade de água *in situ* (OD, pH, condutividade, turbidez, transparência, alcalinidade, vazão), com preservação de amostras para posterior determinação em laboratório (DBO, DQO, séries de nitrogênio, fósforo e sólidos, entre outros). Deste conjunto tradicional de parâmetros moni-

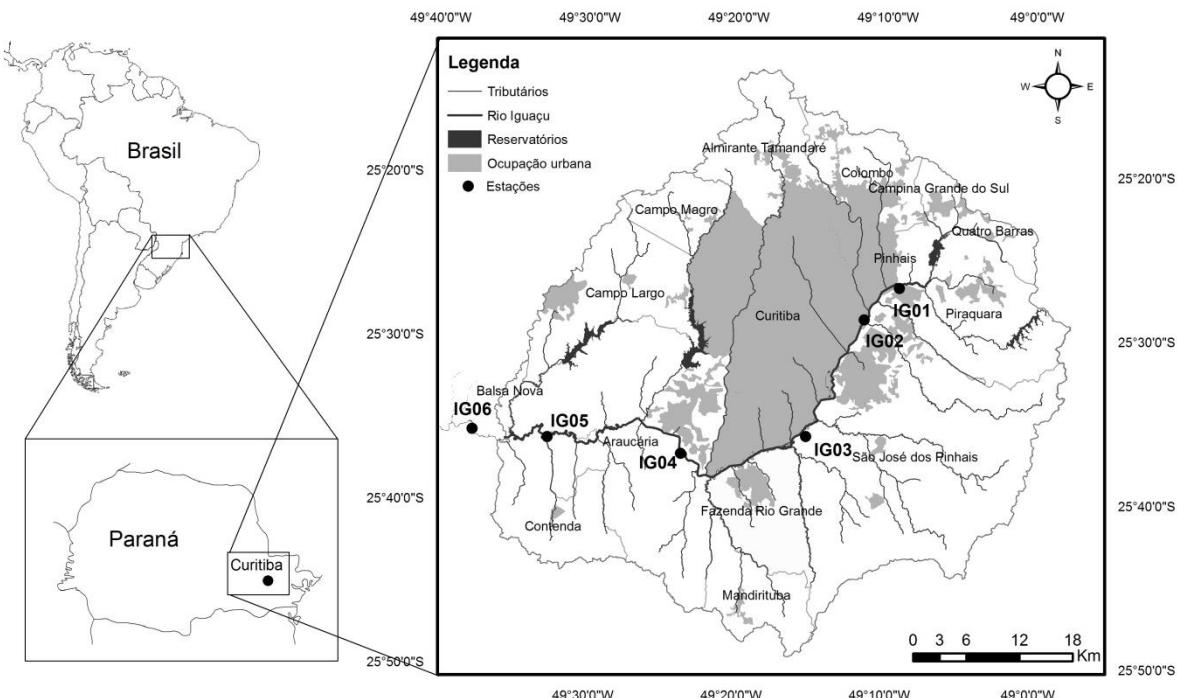


Figura 1 - Mapa da Bacia do Alto Iguaçu, com a localização dos seis pontos de monitoramento (IG01 cabeceira, IG06 exutória)

torados, serão discutidas no presente artigo as concentrações de DBO5 (APHA, 1998: método 5210B e 4500C, 5 dias de incubação, método iodometrício-winkler modificado pela azida), DQO (APHA, 1998: método do refluxo aberto 5220B) e OD (sonda Hach, método de membrana e/ou luminescência).

Análises complementares para caracterização da matéria orgânica

Na avaliação das características da matéria orgânica presente no rio, por apresentar uma composição heterogênea e formada por compostos com vários níveis de decomposição, diferentes análises podem ser consideradas na estratégia de monitoramento. Um esquema proposto por Thomas e Theraulaz (2007), sobre diferentes compostos e respectivos ensaios é

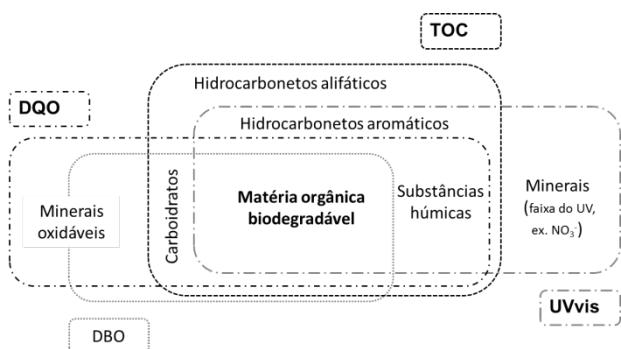


Figura 2 - Comparação entre a abrangência de análises em diferentes compostos

Fonte: Adaptado de Thomas e Theraulaz (2007)

apresentado na Figura 2. O uso conjunto desses ensaios tem como objetivo proporcionar um melhor entendimento em termos quantitativos e qualitativos sobre o conteúdo orgânico, suas origens e, consequentemente, os mecanismos de transformação no ecossistema aquático.

Adicionalmente, a atual abordagem para a identificação de diferentes grupos de compostos orgânicos pode englobar desde métodos indiretos, como tradicionalmente é realizado com as análises de DBO e DQO, ensaios biológicos (carbono orgânico assimilável e biodegradável) a técnicas mais sofisticadas para isolar e quantificar a estrutura molecular dos compostos (SHARMA et al., 2011). Na Figura 3 é apresentado um esquema da segmentação dessas análises. No contexto da abordagem metodológica do presente estudo, foram consideradas para a estimativa da composição da matéria orgânica as análises referentes à determinação das concentrações de carbono orgânico dissolvido (COD), absorção no Ultravioleta visível (UV-vis) e os espectros de excitação-emissão de fluorescência (EEMs).

A preparação das amostras para a determinação do COD foi realizada com membrana de acetato de celulose de 0.45 µm pré-lavada com água ultrapura, com preservação ácida de 0.5% de H₂SO₄ P.A. e armazenamento a 4°C, seguido do método de combustão catalítica NDIR a 680°C (TOC-VCPh, Shimadzu). Para as análises de espectroscopia, as amostras foram filtradas com membrana de acetato de celulose de 0.45 µm pré-lavada com água ultrapura. As leituras no ultravioleta visível foram realizadas em cubetas de quartzo com caminho ótico de 1 cm no espectrofotômetro UV-1601 PC (Shimadzu). As análises de fluorescência foram realizadas em espectrofluorímetro modelo Cary Eclipse (Varian Inc), utilizando cubeta de quartzo multi-

facetada com caminho ótico de 1 cm, com varredura de 200 a 600 nm, água ultrapura para controle analítico. As intensidades de EEMs foram normalizadas em unidade Raman (U.R.), absorvidade específica e concentração de COD (McKNIGHT et al., 2001; CARSTEA, 2012). Para todas as amostras, a coleta foi realizada em frascos inertes, com lavagem ácida, preferencialmente de vidro, calcinados a 500 °C por 5 horas.

Na Tabela 1 são apresentados exemplos de comprimento de onda utilizados na caracterização da matéria orgânica em

ambientes aquáticos. A interpretação e avaliação dos resultados de espectroscopia de fluorescência e de UV-vis dependem da comparação com os padrões de emissão de compostos previamente analisados de forma isolada, como da determinação de índices indicadores de picos de intensidade de excitação/emissão ou de absorção em determinados comprimentos de onda. Para as matrizes de excitação-emissão, diferentes áreas podem ser relacionadas à presença de distintos compostos de matéria orgânica, conforme apresentado no esquema da Figura 4.

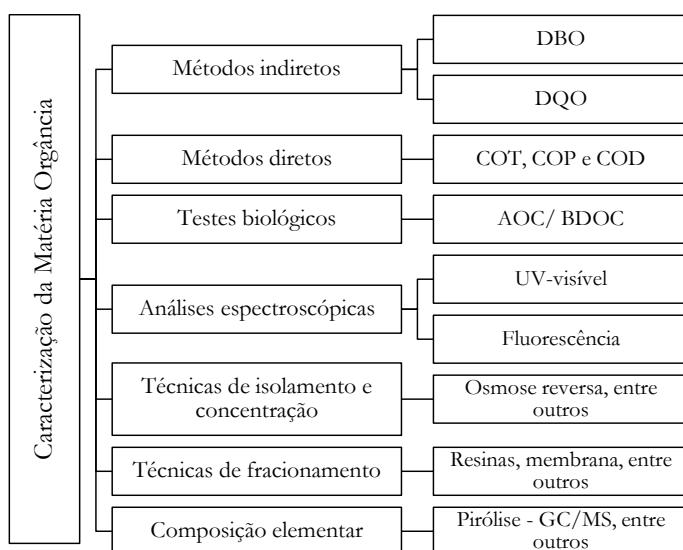


Figura 3 - Representação esquemática dos diferentes métodos para caracterização da matéria orgânica
(Nota: AOC: carbono orgânico assimilável; BDOC: carbono orgânico dissolvido biodegradável)

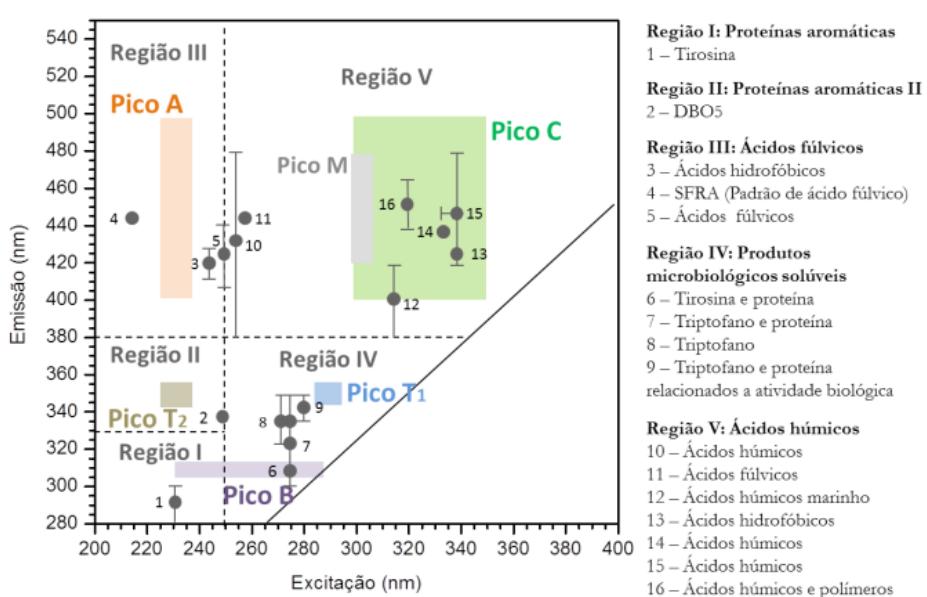


Figura 4 - Esquema representativo da identificação de picos e regiões de excitação-emissão de fluorescência
Fonte: Regiões e picos específicos adaptados de Chen et al. (2003); classificação dos picos adaptada de Coble (1996)

Tabela 1 - Exemplos de comprimento de onda utilizados na identificação e caracterização da matéria orgânica em ambientes aquáticos em diferentes aplicações de espectroscopia no ultravioleta visível e de fluorescência

Comprimento de onda (nm)	Aplicação	Referência
<i>Absorbância</i>		
254 nm	Identificação da origem da matéria orgânica.	Dobbs et al. (1972); Korshin et al. (1997); Westerhoff & Anning (2000) & Pons et al. (2004)
280 nm	Caracterização de efluentes domésticos	Nataraja et al. (2006)
285 nm	Análise da composição do COD, ácidos fulvicos e matéria orgânica lábil.	Rostan & Cellot (1995)
<i>Fluorescência sincronizada ($\lambda = \lambda_{em}\lambda_{ex}$)</i>		
$\Delta\lambda=18$ nm	Identificação de diferentes compostos da matéria orgânica.	Peuravuori et al. (2002)
$\Delta\lambda=20$ nm	Detectão de efluentes domésticos e material biodegradável.	Ahmad & Reynolds (1995) & Chen et al. (2003b)
$\Delta\lambda=60$ nm	Detectão de efluentes domésticos.	Reynolds (2003)
<i>Fluorescência (excitação/ emissão)</i>		
220/350 nm	Identificação de compostos em efluentes domésticos (ex. Tirosina).	Baker et al. (2004)
248/340 nm	Caracterização da matéria orgânica natural e identificação de compostos em efluentes domésticos (ex. Triptofano).	Ahmad & Reynolds (1999)
280/350 nm	Identificação de compostos em efluentes domésticos (p. ex. Triptofano) e de material biodegradável.	Pons et al. (2004), Reynolds (2002) & Hudson et al. (2008)
280/440 nm	Diferenciação de matéria orgânica não biodegradável.	Reynolds (2002)
324 nm	Caracterização de matéria orgânica natural e COD.	Frimmel (1998) & Westerhoff & Anning (2000)
370 nm	Caracterização de COD e substâncias húmidas em água, solo e sedimentos.	Westerhoff & Anning (2000)

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Características gerais da qualidade da água

Os resultados apresentados contemplam o monitoramento que vem sendo realizado no Rio Iguaçu desde o ano de 2005 com 48 coletas de campo em 6 principais estações. Na Figura 5 são apresentados os box-plots com a variação das concentrações para cada ponto monitorado, para DQO, DBO, COD e OD.

A DQO foi o parâmetro com valores mais elevados, e com uma maior variação espacial, com diferença significativa entre o ponto IG01, localizado a montante do trecho mais urbanizado da Bacia do Alto Iguaçu, da concentração observada nos demais pontos. Assim como a DQO, a DBO também reflete uma curva característica de poluição orgânica, com pior cenário encontrado entre os pontos IG02 e IG04. O COD foi o parâmetro com menor variação entre os pontos ao longo do rio e menor amplitude para cada ponto. Ambos os parâmetros indicam a presença constante de material orgânico de origem antrópica no rio, o que resulta em baixas concentrações de oxigênio dissolvido.

O ponto IG03 foi o que figura como o mais poluído, chegando a atingir níveis de poluição característicos de esgotos. No ponto IG06 foi observada uma melhora da condição de qualidade da água em função tanto da diluição como da depuração, mas ainda indicando que nesses 100 primeiros quilômetros do Rio Iguaçu a qualidade da água não foi adequada.

Parâmetros adicionais utilizados no monitoramento da qualidade da água, como por exemplo, série de nitrogênio e fósforo (dados não apresentados), também confirmam o estágio de degradação do Rio Iguaçu.

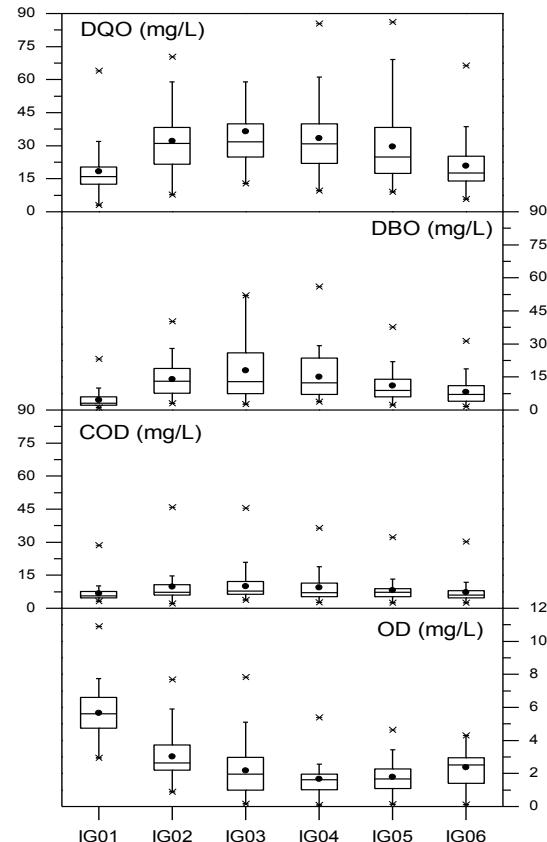


Figura 5 - Variação da concentração de DQO, DBO, COD e OD nas seis estações de monitoramento do Rio Iguaçu. Os box-plots representam a variação amostral de 48 coletas. (Nota: por uma questão de escala foi ocultado o outlier de DQO para o ponto IG03 (160 mg/L))

Características espectroscópicas da matéria orgânica dissolvida

Avaliação dos índices de fluorescência e de absorbância

Complementarmente ao monitoramento convencional da qualidade da água, foi analisado no presente trabalho a aplicabilidade de análises de espectroscopia de fluorescência e de ultravioleta visível e da concentração do carbono orgânico dissolvido no estudo quali-quantitativo da dinâmica da matéria orgânica em cursos d'água urbanos.

Na Tabela 2 é apresentado um resumo comparativo da concentração de DBO, DQO, COD e OD e três índices espectroscópicos indicativos da composição da matéria orgânica, FR (razão de fluorescência), SUVA₂₅₄ (absorbância específica em 254 nm) e A₂₈₅/COD (absorbância específica em 285 nm).

A razão entre as intensidades de emissão de fluorescência em 450 nm e 500 nm, para excitação em 370 nm, é indicada para avaliar a relação entre a proporção da matéria orgânica de origem autóctone (FR > 1.8), refletindo a presença de material lábil e/ou processo de decomposição biológica, e fontes alóctones (FR ≤ 1.5), com predomínio de substâncias húmicas e com composição molecular mais complexa (WERTERHOFF; ANNING, 2000). Para os pontos monitorados no Rio Iguaçu, e considerando-se os resultados de FR (Tabela 2), observam-se valores mais altos de FR para os pontos da região mais urbanizada (a partir do IG02), indicando a presença de efluentes (composição lábil e/ou atividade de decomposição biológica). O trecho a montante do IG01 apresenta baixos índices de ocupação antropogênica, com ainda áreas de preservação ambiental e/ou mananciais. Dessa forma, a análise desse parâmetro indica que nesse ponto não há predomínio de atividade de decomposição (autóctone biológica), com uma maior presença de substâncias húmicas.

Com relação à espectroscopia no ultravioleta visível, dois

índices são geralmente empregados para avaliar a composição orgânica da fração dissolvida: SUVA₂₅₄ (WESTERHOFF; ANNING, 2000) e A₂₈₅/COD (ROSTAN; CELLOT, 1995). O valor da absorbância nesses comprimentos de onda, normalizados pela concentração do carbono orgânico dissolvido e corrigidos pelo caminho ótico, fornecem informações a respeito da presença e/ou predomínio de substâncias húmicas e fulvicas, com valores de SUVA₂₅₄ próximos a 4.4 L/mg.m e A₂₈₅/COD próximos a 20 L/g, sendo valores inferiores, SUVA₂₅₄ próximos de 1.2 L/mg.m, e A₂₈₅/COD menores que 10 L/g, característicos de presença de substâncias de fontes autóctones ou atividade de decomposição biológica (presença de efluentes). De acordo com os resultados apresentados na Tabela 2, foi observado que não há uma indicação direta da composição do COD, com valores intermediários aos padrões estabelecidos. Um fator que deve ser levado em consideração foi que, além da complexidade da matriz de fontes de poluição de um rio com forte caráter urbano, como é o caso do Rio Iguaçu, que dificulta a identificação de cada composto, esses índices são susceptíveis às condições climáticas e hidrológicas nas quais foram realizadas as coletas de amostras. Eventos chuvosos, por exemplo, ocasionam uma maior incidência de transporte de substâncias húmicas (matéria orgânica pedogênica). Musikavong e Wattanachira (2007) acrescentam que, em sistemas de tratamento de efluentes, há um aumento do valor de SUVA₂₅₄ para 1.8 L/mg.m a medida que se processa a decomposição biológica, uma vez que durante esse processo, há um consumo da fração mais lábil da matéria orgânica (fração pouco ou não detectada na faixa do UV-vis), diminuindo assim a concentração do COD, mas sem alterar a intensidade da absorbância.

De forma isolada, portanto, e considerando uma bacia urbana e com uma dinâmica complexa de poluentes orgânicos, esses índices não indicam a quantidade de determinado composto, mas têm uma forte característica de auxiliar na identificação da provável fonte da matéria orgânica dissolvida que predominano sistema.

Tabela 2 - Relação entre a concentração de DBO, DQO, COD, OD, intensidade de fluorescência e de absorbância

Ponto de monitoramento	DBO (mg/L)	DQO (mg/L)	COD (mg/L)	OD (mg/L)	FR	SUVA ₂₅₄ (L/mg.m)	A ₂₈₅ /COD (L/g.cm)
IG01 (n=24)	3.3 ± 2.1	18.2 ± 10.6	6.0 ± 2.7	5.5 ± 1.9	1.6 ± 0.3	2.4 ± 0.8	16.6 ± 5.9
IG02 (n=24)	13.0 ± 7.2	33.6 ± 12.3	6.7 ± 1.9	3.3 ± 1.9	1.9 ± 0.2	2.1 ± 0.8	14.7 ± 5.9
IG03 (n=24)	18.0 ± 15.8	43.8 ± 32.1	7.7 ± 3.1	2.4 ± 1.8	1.9 ± 0.3	2.2 ± 0.9	15.1 ± 6.5
IG04 (n=23)	14.6 ± 12.3	35.4 ± 19.0	6.6 ± 3.4	2.0 ± 1.6	1.9 ± 0.2	2.4 ± 1.1	16.7 ± 7.5
IG05 (n=24)	12.3 ± 9.8	33.4 ± 19.3	6.8 ± 3.4	1.8 ± 1.3	1.8 ± 0.3	2.3 ± 1.2	16.2 ± 8.1
IG06 (n=23)	7.7 ± 6.5	23.9 ± 14.8	6.0 ± 2.2	2.4 ± 1.5	1.8 ± 0.3	2.3 ± 1.1	16.0 ± 7.3

FR: razão entre as intensidades de fluorescência emitida em 450 nm e 500 nm, com excitação em 370nm; SUVA₂₅₄ (L/mg.m): absorbância específica no ultravioleta visível, comprimento de onda de 254 nm, normalizado pela concentração de COD (mg/L) e o caminho ótico (m); A₂₈₅/COD (L/g.cm): absorbância específica no ultravioleta visível, comprimento de onda de 285 nm, normalizado pela concentração de COD (g/L) e caminho ótico (cm); n: número de amostras com todos os dados monitorados

Evidências de fontes antropogênicas: análise espacial e picos das matrizes de excitação-emissão

Na Figura 6 são apresentados três espectros de excitação-emissão de fluorescência, englobando um ponto a montante da área urbanizada (IG01), um ponto dentro da parte mais urbanizada da bacia e com presença direta de lançamento de efluentes (IG02) e, um ponto já no exutório da área de estudo, com gradativa diminuição da área de impacto direto de ocupação antropogênica (IG06).

Conforme pode ser observado, a análise dos resultados indicou uma variação na detecção e na intensidade de picos de fluorescência em determinadas regiões. Em acordo com o que foi citado anteriormente (Figura 4), áreas distintas podem ser diretamente correlacionadas com a presença de compostos indicadores da presença de matéria orgânica lábil e/ou proteínas, como por exemplo, triptofano (Pico T1: $\lambda_{ex}=290$ nm/ $\lambda_{em}=350$ nm; Pico T2: $\lambda_{ex}=230$ nm/ $\lambda_{em}=350$ nm) e tirosina (Pico B: $\lambda_{ex}=230-275$ nm/ $\lambda_{em}=310$ nm), e/ou de substâncias de composição mais refratária, como substâncias húmicas (Pico A: $\lambda_{ex}=230$ nm/ $\lambda_{em}=400-500$ nm e Pico C: $\lambda_{ex}=300-500$ nm/ $\lambda_{em}=400-500$) (COBLE, 1996; HUDSON et al., 2008; CARSTEAD, 2012).

No ponto IG01, observou-se que essas regiões não

apresentaram sinal característico, indicando baixa concentração de matéria orgânica proveniente de efluentes domésticos (Picos B, T1 e T2), sendo a região mais destacada a relacionada à característica de emissão de fluorescência de substâncias húmicas (Pico A).

Já no ponto IG02, claramente se observou uma maior concentração de substâncias lábeis, com picos destacados nas regiões B e T2. Comparação com espectros de excitação-emissão de fluorescência de efluentes (HENDERSON et al., 2009; SHARMA et al., 2011; GOLDMAN et al., 2012), bem como a correlação linear entre as intensidades dos picos B ($r = 0.7321$), T1($r = 0.5423$) e T2($r = 0.7459$) com a concentração de DBO (Figura 7), corroboram com a identificação da presença de efluentes domésticos e/ou matéria orgânica lábil. Outros estudos também apresentaram correlação entre as intensidades de fluorescência nessas áreas com a concentração de DBO em função das características de emissão de compostos formados de material lábil ou com atividade de decomposição biológica, sendo mais intensa essa relação para análises de efluentes de acordo com os estágios de tratamento utilizados (NATARAJA et al., 2006; HUDSON et al., 2008)

No ponto IG06, as intensidades observadas dos picos B e T2 foram inferiores, indicando a diluição, assimilação e/ou decomposição da matéria orgânica que emite fluorescência

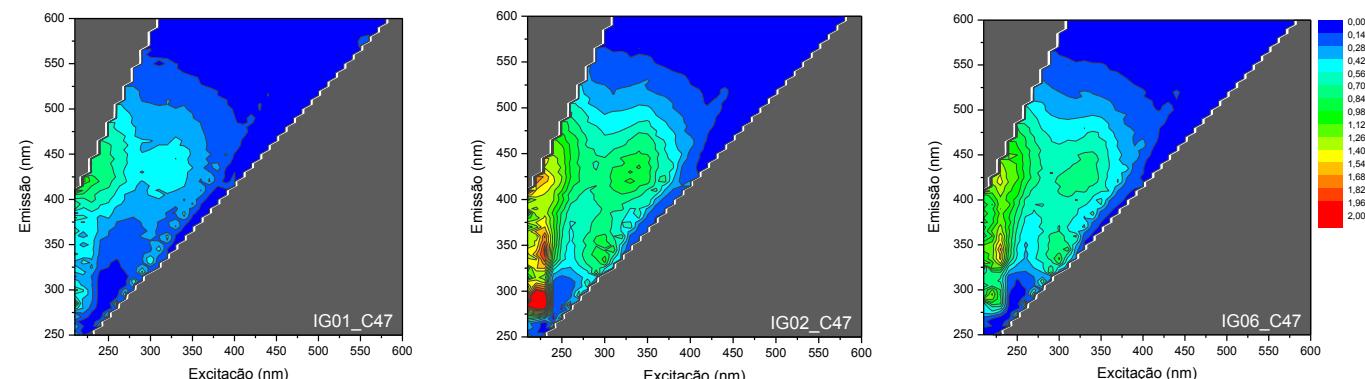


Figura 6 - Exemplo de matriz de excitação-emissão de fluorescência para os pontos IG01 (cabeceira), IG02 (área fortemente urbanizada) e IG06 (área em recuperação a jusante na bacia), para a coleta n. 47 (outubro/2013). A ordem das matrizes representa o sentido de escoamento do rio (esquerda para direita). A escala de cores é idêntica para as três matrizes (0-2.0 de intensidade normalizada pela absorvatividade, COD e pico Raman)

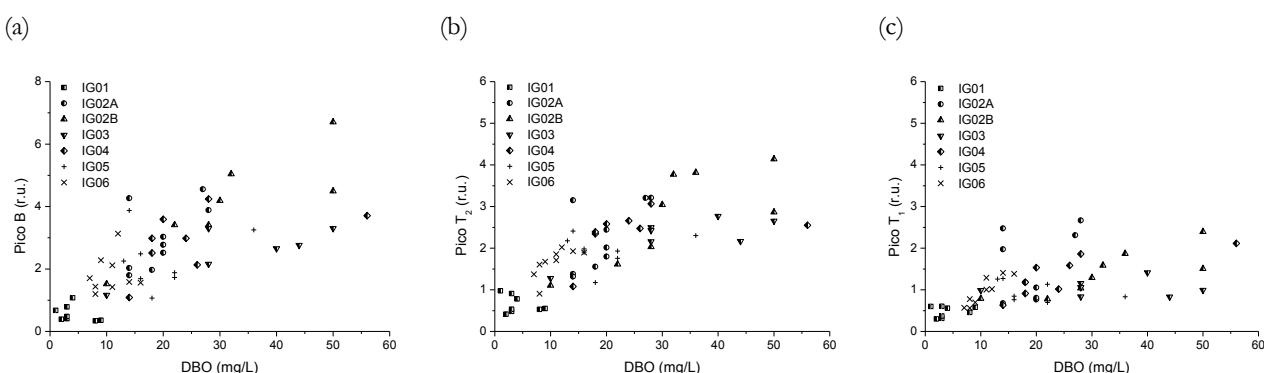


Figura 7 - Relação entre as intensidades dos picos da matriz de excitação-emissão de fluorescência e concentração de DBO, para as seis estações de monitoramento no Rio Iguaçu (anos 2012 e 2013). (a) Pico B, (b) Pico T2, (c) Pico T1

nnessas regiões. Dessa forma, a análise dessa variação espacial, tanto da presença dos compostos, como da intensidade dos picos de fluorescência, tem sua aplicabilidade na rápida identificação e em uma primeira caracterização da composição da matéria orgânica presente. É possível, assim, avaliar o comportamento da dinâmica da matéria orgânica dissolvida, com diferenciação de fontes antropogênicas das derivadas de processos naturais.

Carbono orgânico dissolvido como parâmetro indicador de matéria orgânica

Além das análises de espectroscopia, a variação da concentração do COD também pode ser aplicada para avaliar a presença e as características da matéria orgânica dissolvida no meio aquático. Na Figura 8 é apresentada uma comparação entre as relações das concentrações de DQO e COD com as análises de DBO.

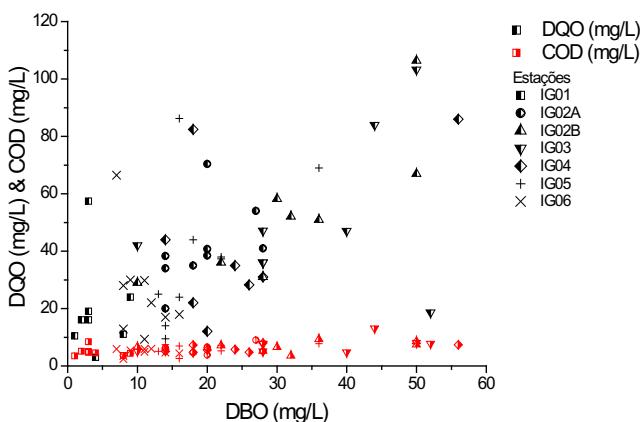


Figura 8 - Comparação entre a concentração de DQO e COD com relação à concentração de DBO, para as seis estações monitoradas no Rio Iguaçu. Ano de coleta: 2012 e 2013 (9 coletas de campo, n = 60)

Conforme o observado na Figura 8, a concentração de carbono orgânico dissolvido tem um comportamento mais estável, permanecendo na faixa de 0 a 10 mg/L, considerando a variação da DBO de 0 a 60 mg/L. Para este mesmo conjunto de dados, a DQO apresentou uma variação crescente até aproximadamente 120 mg/L. Em relação a correlação entre os dados, a estimativa do coeficiente r de Pearson indica uma tendência um pouco superior de melhor correlação entre DQO e DBO ($r = 0.6217$) quando comparada entre COD e DBO ($r = 0.5439$). No entanto, ambas as correlações são baixas, uma vez que em rios há uma complexa mistura de poluentes, com possibilidade de haver interferentes nas análises (p. ex. incertezas no ensaio da DBO como presença de inibidores), bem como não é possível controlar os processos e mecanismos que estão ocorrendo, como é o caso de um sistema de tratamento de efluentes, cuja relação entre DQO e DBO é direta e bem estabelecida. Resultados de Nataraja et al. (2006) corroboram com o que foi observado, uma vez que os autores sugerem que

as correlações tendem a ser específicas do ponto monitorado, sendo a sua extração em sistemas de previsão algo a ser utilizado com cautela.

A importância desta análise, contudo, está no perfil de variação da concentração dos parâmetros apresentados. Uma vez que a depleção do oxigênio dissolvido na coluna d'água deve-se à decomposição da matéria orgânica, ou seja, da concentração de carbono orgânico na sua forma assimilável (dissolvida), a interpretação desses três parâmetros deve ter um caráter distinto, mas também convergente.

A análise da DQO, por exemplo, quantifica, além da matéria orgânica biodegradável, compostos de composição mais refratária, como substâncias húmicas, cuja decomposição no ambiente ocorre mais lentamente e com um impacto no consumo do oxigênio dissolvido de forma gradativa. Como as análises dos índices de espectroscopia indicam a presença de substâncias húmicas no rio (Tabela 2), os valores observados de DQO também englobam esses compostos, cuja determinação não é quantificada pela análise da DBO. Um indicativo desta condição pode ser observado na Figura 9, cuja relação linear entre COD e DQO se mostra mais significativa ($r = 0.6779$), uma vez que na análise da concentração do carbono orgânico dissolvido também são contabilizadas as frações de substâncias húmicas. Ou seja, para fins de controle de eficiência de remoção de matéria orgânica em estações de tratamento de efluentes, a relação DQO x DBO, bem como o uso desses parâmetros, tem uma interpretação mais direta e com menos influência da composição do material presente.

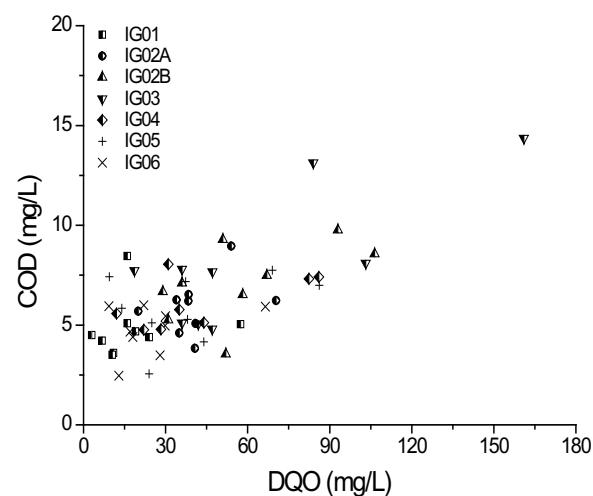


Figura 9 - Relação entre as concentrações de COD e DQO, para as seis estações monitoradas no Rio Iguaçu. Ano de coleta: 2012 e 2013 (9 coletas de campo, n = 60)

Adicionalmente, é importante destacar que o ensaio da DBO, amplamente utilizado para fins de monitoramento, controle e gestão de bacias, tem, assim como potencialidades, muitas fragilidades com relação a sua determinação analítica, operacional e na forma de sua interpretação. A condição biológica de decomposição, além da significativa variação interlaboratorial (APHA, 1998), acrescentam incertezas aos valores observados, e que, consequentemente, refletem na permanência ou não em

classes de enquadramento em função da qualidade da água e/ou em outras análises com foco no planejamento e gestão de bacias urbanas.

A análise do carbono orgânico se dá de forma direta, uma vez que sua determinação envolve a combustão e a detecção de todas as formas de carbono presentes na amostra. Contudo, sua interpretação conjunta com outros parâmetros de qualidade de água ainda não é bem definida. Adicionalmente, outros aspectos com relação a este parâmetro devem ser superados.

Uma primeira abordagem que merece reflexão está relacionada aos procedimentos analíticos e métodos utilizados para a determinação do COD. Considerando-se diferentes estudos e aplicações de análises de carbono orgânico no ecossistema aquático, observa-se uma falta de coerência quanto ao uso de membranas ou filtros e as respectivas porosidades na determinação da fração dissolvida. A maioria dos autores emprega membranas de porosidade de 0.45 µm como a mais adequada para caracterizar o carbono orgânico dissolvido e os respectivos espectros de fluorescência e de ultravioleta visível (WESTERHOFF; ANNING, 2000; BAYRAM et al., 2011). No entanto, há estudos que utilizam membranas com porosidade de 1.0 µm no monitoramento de efluentes (NATARAJA et al., 2006), 0.7 µm para efluentes e águas superficiais (SAADI et al., 2006; FELLMAN et al., 2008), 0.4 µm em análise de água de abastecimento (POTTER, 2003) e 0.2 µm 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 µm) 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 µm, porém há uma liberação de carbono que pode interferir nos resultados. Com a membrana de fibra de prata (0.45 µm) podem-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, podem 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, observaram que após o congelamento, houve um decréscimo de aproximadamente 10% na concentração do carbono orgânico dissolvido, e, consequentemente, nas análises de espectroscopia, prejudicando assim o entendimento da composição e origem desse carbono. Fellman et al. (2008) acrescentaram 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) indicou 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, faz-se necessário observar o método de detecção do equipamento, bem como a possibilidade de se realizar as análises o mais breve possível, minimizando assim possíveis interferências. 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

No presente estudo, foi apresentado o uso conjunto de diferentes técnicas analíticas para o monitoramento e a caracterização da composição da poluição orgânica em rios com forte caráter urbano. Dos resultados apresentados, podem ser destacadas as seguintes conclusões:

1. Mesmo com complexidade da matriz de fontes de poluição em uma bacia urbana, os resultados de excitação-emissão de fluorescência demonstraram a evolução espacial da presença e intensidade de compostos de origem antropogênica, resultados estes também acompanhados pela variação da concentração de DBO, DQO e OD.
2. Os índices de absorvatividade específica, SUVA₂₅₄ e A₂₈₅/COD, não apresentaram variação significativa entre os pontos, indicando uma mistura tanto de compostos autóctones, como alóctones.
3. Os picos de fluorescência nas regiões B, T1 e T2 apresentaram correlação positiva com a concentração de DBO, corroborando com a indicação dessas regiões como características de compostos de composição lábil e com atividade biológica.
4. O uso conjunto das técnicas apresentadas tem potencial para aplicação no monitoramento da qualidade da água, principalmente por possibilitar uma identificação da origem do composto e de suas características de refratabilidade, indicando assim um maior ou menor

- impacto no consumo do oxigênio dissolvido para sua decomposição.
5. As experiências indicam que o carbono orgânico é um parâmetro mais estável, com menos subjetividade e implicações no procedimento experimental e com potencial para monitoramento contínuo. No entanto, para sua aplicação como parâmetro de referência para monitoramento e controle em gestão de recursos hídricos, ainda é necessário estabelecer critérios comparativos com as faixas atualmente utilizadas de outros parâmetros.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem o apoio financeiro de MCT/CNPq nº 14/2010 (471456/2010-1); a bolsa de doutorado do primeiro autor (MCT/ CNPq/ CT-Hidro nº 22/2009 (processo 142130/2010-9) e Capes-Fulbright (DRI/CGCI nº 040/2010)). Esta pesquisa também foi parcialmente financiada por MCT/FINEP/CT-Hidro-GRH 01/2004 nº 01 41000 00 e MCT/FINEP/CT-Hidro-IGRH 01/2007.

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, June 1995.
- AHMAD, S. R.; REYNOLDS, D. M. Monitoring of water quality using fluorescence technique: prospect of on-line process control. *Water Research*, v. 33, n. 9, p. 2069-2074, June 1999.
- APHA. *Standard Methods for the examination of Water and Wastewater*. 20. ed. Washington: APHA, 1998.
- BARCELONA, M. J. TOC Determinations in Ground Water. *Ground Water*, v. 22, n. 1, p. 18-24, Jan.-Feb. 1984.
- BAKER, A.; WARD, D.; SHAKTI, H. L.; PERIERA, R.; SIMPSON, E. C.; SLATER, M. Measurement of protein-like fluorescence in river and waste water using a handheld spectrophotometer. *Water Research*, v. 38, n. 12, p. 2934-2938, July 2004.
- BAYRAM, A.; ONSOY, H.; AKINCI, G.; BULUT, V. N. Variation of total organic carbon content along the stream Harsit, Eastern Black Sea Basin, Turkey. *Environmental Monitoring and Assessment*, v. 182, n. 1-4, p. 85-95, Nov. 2011.
- CARSTEA, E. M. Fluorescence spectroscopy as a potential tool for in-situ monitoring of dissolved organic matter in surface water systems. In: BALKIS, N. (Ed.). *Water Pollution*. [S.l.]: InTech 2012. p. 47-68.
- CHEN, J.; LEBOUF, E. J.; DAI, S.; GU, B. Fluorescence spectroscopic studies of natural organic matter fractions. *Chemosphere*, v. 50, n. 5, p. 639-647, Feb. 2003b.
- CHEN, W.; WESTERHOFF, P.; LEENHEER, J. A.; BOOKSH, K. Fluorescence excitation-emission matrix regional integration to quantify spectra for dissolved organic matter. *Environmental Science and Technology*, v. 37, n. 24, p. 5701-5710, Dec. 2003a.
- COBLE, P. G. Characterization of marine and terrestrial DOM in sweater using excitation-emission matrix spectroscopy. *Marine Chemistry*, v. 51, p. 325-346, 1996.
- COMBER, S. D. W.; GARDNER, M. J.; GUNN, A. M. Measurement of absorbance and fluorescence as potential alternatives to BOD. *Environmental Technology*, v. 17, n. 7, p. 771-776, 1996.
- DOBBS, R. A.; WISE, R. H.; DEAN, R. B. The use of ultra-violet absorbance for monitoring the total organic carbon content of water and wastewater. *Water Research*, v. 6, n. 10, p. 1173-1180, Oct. 1972.
- FELLMAN, J. B.; D'AMORE, D. V.; HOOD, E. 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*, v. 392, n. 2-3, p. 305-312, Mar. 2008.
- FRIMMEL, F. H. Characterization of natural organic matter as major constituents in aquatic systems. *Journal of Contaminant Hydrology*, v. 35, n. 1-3, p. 201-216, Dec. 1998.
- FUTTER, M. N.; STARR, M.; FORSIUS, M.; HOLMBERG, M. Modeling the effects of climate on long-term patterns of dissolved organic carbon concentrations in the surface waters of a boreal catchment. *Hydrology and Earth System Sciences*, v. 12, p. 437-447, 2008.
- GOLDMAN, J. H.; ROUNDS, S. A.; NEEDOBA, J. A. Applications of fluorescence spectroscopy for predicting percent wastewater in an urban river. *Water Science and Technology*, v. 46, n. 8, p. 4374-4381, 2012.
- HENDERSON, R. K.; BAKER, A.; MURPHY, K. R.; HAMBLY, A.; STUETZ, R. M.; KHAN, S. J. Fluorescence as a potential monitoring tool for recycled water systems: a review. *Water Research*, v. 43, n. 4, p. 863-881, 2009.
- HUDSON, N.; BAKER, A.; WARD, D.; REYNOLDS, D. M.; BRUNSDON, C.; CARLIELL-MARQUET, C.; BROWNING, S. Can fluorescence spectrometry be used as a surrogate for the Biochemical Oxygen Demand (BOD) test in water quality assessment? An Example from South West England. *Science of the Total Environment*, v. 391, n. 1, p. 149-158, Feb. 2008.
- KIFFNEY, P. M.; RICHARDSON, J. S.; FELLER, M. C. Fluvial and epilithic organic matter dynamics in headwater streams of southwestern British Columbia, Canada. *Archiv*

- fur Hydrobiologie, v. 149, n. 1, p. 109-129, 2000.
- 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.
- LEENHEER, J. A.; CROUÉ, J. P. (2003) Characterizing dissolved aquatic organic matter. *Environmental Science and Technology*, v. 37, n. 1, p. 18-26, 2003.
- MENG, F.; HUANG, G.; YANG, X.; LI, Z.; LI, J.; CAO, J.; WANG, Z.; SUN, L. Identifying the sources and fate of anthropogenically impacted dissolved organic matter (DOM) in urbanized rivers. *Water Research*, v. 47, n. 14, p. 5027-5039, 2013.
- McKNIGHT, D. M.; BOYER, E. W.; WESTERHOFF, P. K.; DORAN, P. T.; KULBE, T.; ANDERSEN, D. T. (2001) Spectrofluorometric characterization of dissolved organic matter for indication of precursor organic material and aromaticity. *Limnology Oceanography*, v. 46, n. 1, p. 38-48, 2001.
- MOPPER, K.; ZHOU, X.; KIEBER, R. J.; KIEBER, D. J.; SIKORKI, R. J.; JONES, R. D. Photochemical degradation of dissolved organic carbon and its impact on the oceanic carbon cycle. *Nature*, v. 353, p. 60-63, 1991.
- MOSTOFA, G.; YOSHIOKA, T.; KONOHIRA, E.; TANOUE, E. Photodegradation of fluorescent dissolved organic matter in river waters. *Geochemical Journal*, v. 41, p. 323-331, 2007b.
- MOSTOFA, G.; YOSHIOKA, T.; KONOHIRA, E.; TANOUE, E. Dynamics and characteristics of fluorescent dissolved organic matter in the groundwater, river and lake water. *Water Air Soil Pollut*, v. 184, n. 1-4, p. 157-176, Sept. 2007a.
- MOSTOFA, K. M. G.; LIU, C.; MOTTALEB, M. A.; WAN, G.; OGAWA, H.; VIONE, D.; YOSHIOKA, T.; WU, F. (2013). Dissolved Organic Matter in Natural Waters. In: MOSTOFA, K. M. G.; YOSHIOKA, T.; MOTTALEB, M. A.; VIONE, D. (Ed.). *Photobiogeochemistry of Organic Matter: Principles and Practices in Water Environments*. Environmental Science and Engineering. Berlin: Springer, 2013. .p. 1-137.
- MUSIKAVONG, C.; WATTANACHIRAA, S. Reduction of dissolved organic matter in terms of DOC, UV-254, SUVA and THMFP in industrial estate wastewater treated by stabilization ponds. *Environmental Monitoring and Assessment*, v. 134, n. 1-3, p. 489-497, 2007.
- NATARAJA, M.; QIN, Y.; SEAGREN, E. A. Ultraviolet spectrophotometry as an index parameter for estimating the biochemical oxygen demand of domestic wastewater. *Environmental Technology*, v. 27, n. 7, p. 789-800, 2006.
- PERS, C. *Modelling organic matter dynamics in aquatic systems*. 2000. Tese (Doutorado) - Linkoping University, Suécia, 2000..
- PEURAVUORI, J.; KOIVIKKO, R.; PIHLAJA, K. Characterization, differentiation and classification of aquatic humic matter separated with different sorbents: synchronous scanning fluorescence spectroscopy. *Water Research*, v. 36, n. 18, p. 4552-4562, 2002.
- PONS, M.; BONTÉ, S. L.; POTIER, O. Spectral analysis and fingerprinting for biomedia characterization. *Journal of Biotechnology*, v. 113, n. 1-3, p. 211-230, Sept. 2004.
- POTTER, B. B. *Determination of Total Organic Carbon and specific UV absorbance at 254nm in source water and drinking water – Method 415-3*. Cincinnati, Ohio: U.S. Environmental Protection Agency, 2003.
- REYNOLDS, D. M. The differentiation of biodegradable and non-biodegradable dissolved organic matter in wastewaters using fluorescence spectroscopy. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, v. 77, n. 8, p. 965-972, Aug. 2002.
- REYNOLDS, D. M. Rapid and direct determination of tryptophan in water using synchronous fluorescence spectroscopy. *Water Research* v. 37, n. 13, p. 3055-3060, July 2003.
- ROSTAN, J. C.; CELLOT, B. On the use of spectrophotometry to assess dissolved organic carbon origin variations in the Upper Rhône River. *Aquatic Sciences*, v. 57, n. 1, p. 1015-1621, 1995.
- SAADI, I.; BORISOVER, M.; ARMON, R.; LAOR, Y. Monitoring of effluent DOM biodegradation using fluorescence, UV and DOC measurements. *Chemosphere*, v. 63, n. 3, p. 530-539, Apr. 2006.
- SENESI, N.; MIANO T. M.; PROVENZANO, M. R.; BRUNETTI, G. 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, June 1989.
- SHARMA, S. K.; MAENG, S. K.; NAM, S-N. Characterization tools for differentiating natural organic matter from effluent organic matter. *Treatise on Water Science*, v. 3, c. 3.15, p. 417-427, 2011.
- SPENCER, R. G. M.; BOLTON, L.; BAKER, A. Freeze/thaw and pH effects on freshwater dissolved organic matter fluorescence and absorbance properties from a number of UK locations. *Water Research*, v. 41, n. 13, p. 2941-2950, July 2007.
- TEIXEIRA, M. C.; AZEVEDO, J. C. R.; PAGIORO, T. A. Photodegradation effect on dissolved organic carbon availability to bacterioplankton in a lake in the upper Parana river floodplain. *Acta Scientiarum*, v. 35, n. 1, p. 47-54, Jan.-Mar. 2013.

THOMAS, O.; THERAULAZ, F. Aggregate Organic Constituents. In: THOMAS, O.; BURGESS, C. (Ed.). *UV-Visible Spectrophotometry of Water and Wastewater*. Amsterdam: Elsevier, 2007. cap. 4, p. 89 -113.

VISCO, G.; CAMPANELLA, L.; NOBILI, V. Organic carbons and TOC in waters: an overview of the international norm for its measurements. *Microchemical Journal*, v. 79, n. 1-2, p. 185-191, Jan. 2005.

WALLACE, B. TOC analysis: acid preservation debate. [S.l.]: Teledyne instruments, 2003. Application note.

WESTERHOFF, P.; ANNING, D. Concentrations and characteristics of organic carbon in surface water in Arizona: influence of urbanization. *Journal of Hydrology*, v. 236, n. 3-4, p. 202-222, Sept. 2000.

WESTPHAL, K. S.; CHAPRA, S. C.; SUNG, W. Modeling TOC and UV-254 absorbance for reservoir planning and operation. *Journal of the American Water Resources Association*, v. 40, n. 3, p. 795-809, June 2004.

ZUMSTEIN, J.; BUFFLE, J. Circulation of pedogenic and aquagenic organic matter in an eutrophic lake. *Water Research*, v. 23, n. 2, p. 229-239, Feb. 1989.

Applicability of spectroscopic techniques and dissolved organic carbon concentration for organic matter characterization in urbanized rivers

ABSTRACT

The main goal of this paper is to present a monitoring strategy considering the combination of different water quality parameters and spectroscopic analysis to characterize the organic matter content in urban basins and analyse its main sources, composition, transport and degradation mechanism. The reason for this approach is to find a parameter that will best represent the different fractions of organic matter and overcome some limitations and the subjectivity of the results of current monitoring strategies. The case study was developed at Iguassu River, located in a highly urbanized basin in Curitiba-PR, a 3,000 km² basin with approximately 3 million people. Samples were collected at six monitoring points from 2005 to 2013, over a 100 km reach of the main river. BOD, COD, DOC, absorbance and fluorescence spectroscopy were used to characterize the organic content of the river. The results confirmed the high discharges of sewage into the river. DOC seems to be the most appropriate parameter for continuous monitoring due to its stability and representativeness, indicating that it is necessary to learn more about the other parameters commonly used and the relation to the other parameters used in water quality planning and management.

Keywords: Organic matter. Spectroscopic. Fluorescence. Water resources management. Urbanized river