

XIX SIMPÓSIO BRASILEIRO DE RECURSOS HÍDRICOS

AVALIAÇÃO DAS CARACTERÍSTICAS DA MATÉRIA ORGÂNICA EM UMA BACIA URBANA – Estudo de caso da Bacia do rio Barigui

Carla Cristina Bem¹; Júlio César Rodrigues de Azevedo², Cristóvão V. S. Fernandes³

RESUMO --- Este estudo analisa as características da matéria orgânica em uma bacia urbana, avaliou-se 3 pontos de monitoramento com características distintas. Os resultados das análises indicaram que no rio Barigui, o carbono orgânico dissolvido no P1 e P2 apresenta características de mistura de fontes (autóctone e pedogênico), enquanto que no P3 houve predominância de carbono de origem pedogênico, apesar dos espectros de intensidade de fluorescência apontarem também a presença de carbono de origem autóctone/alóctone antrópico. As análises convencionais de qualidade de água contribuíram para compreender os resultados obtidos nas análises espectroscópicas. Este estudo demonstrou como o uso dos ensaios de espectroscopia e ultravioleta e fluorescência associado ao COD pode colaborar para melhor compreensão da dinâmica da matéria orgânica em bacias urbanas, como é o caso da Bacia do Rio Barigui.

ABSTRACT --- This paper analyses the dynamic of organic matter from an urban watershed, based upon the monitoring data from 3 different points. The results indicates that the Dissolved organic carbon from Barigui River, specially at points P1 and P2, reflects combination of sources (authoctionus and pedogenic), while at P3 there is a dominance of Pedogenic carbon source. There is evidence of anthropogenic authoctionus/alocthonus carbon source from fluorescence results. The traditional water quality analysis allowed a better understanding of spectroscopy analysis. The main contribution of this research is based upon the combination of ultraviolet spectroscopy and fluorescence with COD results that improve the understanding of the dynamic of organic content for urban watersheds, as the Barigui River case.

Palavras-chave: Matéria orgânica, UV-Vis, Fluorescência.

¹ Aluna de doutorado do Programa de Pós-graduação em Engenharia de Recursos Hídricos e Ambiental pela Universidade Federal do Paraná (UFPR), Centro Politécnico, Bloco 5, Departamento de Hidráulica e Saneamento - Bairro Jardim das Américas – Curitiba - PR, Caixa postal: 19011 - CEP: 81531-990 – Brasil – Tel +55(41)-3361-3707 – e-mail: carla.dhs@ufpr.br

² Professor Associado do Programa de Pós-graduação em Engenharia de Recursos Hídricos e Ambiental pela Universidade Federal do Paraná (UFPR), Centro Politécnico, Bloco 5, Departamento de Hidráulica e Saneamento - Bairro Jardim das Américas – Curitiba - PR, Caixa postal: 19011 - CEP: 81531-990 – Brasil – Tel +55(41)-3361-3707 – e-mail: jcrazevedo@utfpr.edu.br

³ Professor Associado do Programa de Pós-graduação em Engenharia de Recursos Hídricos e Ambiental pela Universidade Federal do Paraná (UFPR), Centro Politécnico, Bloco 5, Departamento de Hidráulica e Saneamento - Bairro Jardim das Américas – Curitiba - PR, Caixa postal: 19011 - CEP: 81531-990 – Brasil – Tel +55(41)-3361-3707 – e-mail: cris.dhs@ufpr.br

1 INTRODUÇÃO

A ocupação urbana intensa tem produzido efeitos sobre a qualidade dos recursos hídricos, regiões com elevada densidade populacional e baixo tratamento de esgotos domésticos não são raridades no Brasil.

O preço deste crescimento acelerado e desordenado é claramente observado no meio ambiente, principalmente sobre as águas superficiais. A alteração da qualidade da água pode ser mensurada a partir de diversos ensaios normatizados em função das fontes introdutoras de poluição nos cursos d'água.

A normatização de parâmetros de qualidade de água está apresentada pela resolução CONAMA 357/05, a resolução contempla diversos grupos de substâncias. Pode-se citar a concentração de carga orgânica, parâmetros inorgânicos, clorofila-*a* e outros aspectos que são importantes para conservação dos corpos aquáticos de acordo com a classe do corpo hídricos em função das características de seu uso.

Considerando a alteração da qualidade da água em função da introdução de esgotos domésticos, as análises utilizadas para a avaliação da concentração de matéria orgânica são a demanda bioquímica de oxigênio (DBO), demanda química de oxigênio (DQO) e carbono orgânico total (COT).

Entretanto, estes parâmetros apesar constarem no CONAMA 357/05, não permitem compreender totalmente os aspectos de interação da matéria orgânica. Desta forma, a utilização de outras análises em conjunto pode ser interessante, pois torna-se mais consistente as informações de qualidade. Como alternativa para melhor compreensão da origem do carbono presente nas águas superficiais, pode ser utilizada a análise do carbono orgânico dissolvido (COD). O COD é um parâmetro de qualidade da água que, embora não conste na resolução CONAMA 357/05, em conjunto com análises espectroscópicas de absorção na região do ultravioleta e visível e de emissão de fluorescência, possibilita que seja identificada a fonte da matéria orgânica. Através destes parâmetros é possível determinar qual a fonte predominante de carbono do sistema, isto é, autóctone (originada no sistema) ou alóctone (originada fora do sistema).

As fontes autóctones são a produção de matéria orgânica da biota aquática presente, e como fontes alóctones temos a introdução de substâncias a partir do escoamento superficial, ou seja, contribuição de fonte difusa e despejos de fontes pontuais, como lançamentos de esgotos e efluentes industriais.

Este artigo tem como objetivo analisar características da matéria orgânica em uma bacia urbana e com elevado aumento da degradação da qualidade da água de sua nascente até sua foz, apresentando despejos de esgotos domésticos e efluentes industriais.

CARACTERIZAÇÃO DA MATÉRIA ORGÂNICA

A inferência da fonte de matéria orgânica é possível por meio de ensaios qualitativos, não mensuráveis. Para compreender a dinâmica da matéria orgânica é necessário distinguir as suas classes. De acordo com Zumstein e Buffle (1989), a matéria orgânica natural (MON) pode ser distinguida em duas classes: matéria orgânica lábil (passível de degradação) e a matéria orgânica refratária (formada por compostos estáveis).

A matéria orgânica refratária também é subdividida em classes: a matéria orgânica pedogênica (MORP): caracteriza-se pela estrutura química com um grupo funcional aromático, geralmente tem origem no solo, e a matéria orgânica refratária aquogênica (MORA): caracteriza-se pela estrutura química com uma cadeia alifática, origina-se da biota aquática.

Para realizar a distinção entre MORP (alóctone) e MORA (autóctone), pode ser utilizado algumas propriedades da matéria orgânica, principalmente as substâncias húmicas que compõem cerca de 70 a 80% da matéria orgânica natural. Algumas propriedades são a cor amarela dos ácidos fúlvicos, intensa capacidade de absorver luz ultravioleta, polidispersão, grandes quantidades de estruturas aromáticas e polifuncionalidade (FRIMMEL, 1998).

Em função dessas propriedades as análises de espectroscopia na região do ultravioleta visível e espectroscopia de emissão de fluorescência podem ser utilizadas para caracterizar a composição estrutural do carbono orgânico. Estas propriedades não são tradicionalmente utilizadas em caracterização da qualidade em rios, mas com grande aplicação em estudos em reservatórios.

ESPECTROSCOPIA DA REGIÃO DO ULTRAVIOLETA-VISÍVEL

Diversos autores já utilizaram a análise da espectroscopia na região do ultravioleta visível para caracterizar a composição estrutural do carbono orgânico dissolvido (COD) e identificar suas possíveis fontes (SENESI *et al.*, 1989; PEURAVUORI e PIHLAJA, 1997; ARTINGER *et al.*, 2000; CHEN *et al.*, 2002; PONS *et al.*, 2004; VILLA, 2005, AZEVEDO *et al.*, 2006, KNAPIK, 2009).

A inferência da origem do COD é por meio da absorção em um determinado comprimento de onda, da absorbância específica ou absortividade, normalizado em termos do COD (WESTERHOFT e ANNING, 2000).

Segundo Korshin (1997), a absorbância medida no comprimento de onda 254 nm, possui alta correlação com a concentração de carbono orgânico dissolvido. Esta absorbância nesta região está relacionada as estruturas aromáticas existentes, principalmente, na MORP.

A normalização dos espectros de absorção pela concentração do COD ($SUVA_{254}$), isto é, a divisão dos valores de absorbância em 254 nm pela concentração de COD (mg/L), permiti

distinguir as possíveis fontes da matéria orgânica. Estudos realizados por Westerhoff e Anning (2000), mostraram que valores de $SUVA_{254}$ próximos de 1,2 mg/L indicam a presença de matéria orgânica de origem autóctone (biomassa) ou de efluentes industriais e/ou domésticos, enquanto, valores próximos a 4,4 mg/L indicam presença, principalmente, de ácidos fúlvicos.

Outros autores sugerem outros valores de sugerem utilizar outros valores de absorbância para caracterizar a presença do carbono orgânico dissolvido (COD) (BROOKMAN, 1997; ARTINGER *et al.*, 2000, CHEN *et al.*, 2002). Segundo Rostan e Cellot (1995) a razão A_{285}/COD (g/L) fornece um indicativo da composição do COD: quando o valor da razão for menor do que 10 g/L, indica predomínio de carbono alifático, isto é, de cadeia aberta saturada, enquanto a razão próxima de 20 g/L indica predomínio de ácidos fúlvicos.

ESPECTROSCOPIA DE EMISSÃO DE FLUORESCÊNCIA

A análise de fluorescência, como a de absorbância na região ultravioleta e visível, permite identificar características sobre a matéria orgânica dissolvida. Na fluorescência podem ser analisados os espectros de excitação, emissão e sincronizados.

Westerhoff e Anning (2000) utilizaram a análise de fluorescência para caracterizar concentrações de carbono orgânico dissolvido, por meio de espectros de emissão, aplicando o comprimento de onda de excitação de 370 nm e a intensidade de fluorescência (IF) emitida em 450 nm.

Um dos indicadores do espectro de fluorescência que podem ser usados é o comprimento de onda onde é obtida a máxima intensidade de fluorescência emitida (PW), com excitação em 370 nm. Se a os valores da IF forem em comprimentos de onda menores que 450 nm ($PW < 450$ nm) indica predominância de fonte autóctone ou alóctone antropogênica, esgotos domésticos. Caso a IF seja em comprimentos de onda maior que 450 nm ($PW > 450$ nm) indicam fonte alóctone (substâncias húmicas).

Outra análise que pode ser conduzida a partir dos espectros de fluorescência é a razão (FR) da IF emitida nos comprimentos de onda de 450 nm e 500 nm ($FR = IF_{450}/IF_{500}$), com excitação em 370 nm. Para esta análise, valores de FR maiores do que 1,8 indicam fonte autóctone e valores menores do que 1,5 indicam fonte alóctone.

Os espectros sincronizados também permitem inferir características da matéria orgânica referente à sua fonte. Os picos de IF nos espectros sincronizados ($\lambda = 18$ nm) situados entre 210 nm e 310 nm de emissão indicam a presença de proteínas (PEURAVUORI *et al.*, 2002; CHEN *et al.*, 2003) ou de esgotos domésticos (PONS *et al.*, 2004). Para Peuravuori *et al.* (2002), nesta região a emissão de IF está relacionada a moléculas de aminoácidos monoaromáticos ou ácidos voláteis,

contendo estruturas alifáticas com ligações conjugadas, que estão presentes em esgotos ou carbono autóctone do sistema.

Além disso, por meio da análise dos espectros sincronizados, normalizados pelo COD, é possível observar classes distintas da matéria orgânica. De acordo com Peuravuori *et al.* (2002), os picos situados entre os comprimentos de onda de 450 nm e 500 nm indicam a presença de ácidos fúlvicos, enquanto picos em comprimentos acima de 500 nm indicam a presença de substâncias húmicas.

Apesar de não ser possível estimar a concentração da matéria antropogênica, estas análises permitem visualizar a partir de seus espectros e de razões entre comprimentos de onda específicos a presença de material autóctone ou alóctone, e em conjuntos com as demais análises convencionais colabora para melhor compreensão da dinâmica natural dos corpos aquáticos.

2 MATERIAL E MÉTODOS

DESCRIÇÃO DA ÁREA DE ESTUDO

A Bacia do rio Barigüi, localizada entre as coordenadas 25° 13' 24" e 25° 38' 23" sul e 49° 15' 00" e 49° 22' 29" oeste, está situada no primeiro planalto paranaense na Região Metropolitana de Curitiba (RMC). A área total de drenagem da bacia é de 279 km², sendo 120 km² no município de Almirante Tamandaré, 144 km² em Curitiba e 15 km² em Araucária. Percorre esses municípios no sentido norte-sul e possui extensão de 67 km entre sua nascente e a foz no rio Iguaçu. Ao longo de sua extensão o rio Barigui é enquadrado como classe 2 até o lago Barigui e como classe 3 a jusante do lago.

Possui característica de ser urbanizada em 50 % da região, nos outros 50% possui menor intensidade usos industriais, agrícolas, de extrações minerais e pecuária. (Vasconcelos, 2003, FILL, 2005). As principais áreas de atividades industriais estão localizadas na região sul do município de Curitiba e em parte de Araucária, sendo elas a Cidade Industrial de Curitiba (CIC), a Cidade Industrial de Araucária (CIA) e a Refinaria da Petrobrás (REPAR). A bacia possui cerca de 180 indústrias potencialmente poluidoras, das quais aproximadamente 140 estão localizadas na CIC.

No presente estudo, foi adotada como estudo de caso a Bacia do Rio Barigui, localizada na seção intermediária da Bacia do Alto Iguaçu, Região Metropolitana de Curitiba. No sentido norte-sul estende-se através dos municípios de Almirante Tamandaré, Curitiba e Araucária, em uma extensão aproximada de 67 km entre suas nascentes e o desemboque na margem direita do rio Iguaçu. A área de drenagem é de 279 km², sendo que deste total, aproximadamente 52% está em Curitiba, 43% em Almirante Tamandaré e 5% está em Araucária.

No município de Curitiba, a bacia do rio Barigüi encontra-se quase que totalmente

urbanizada, com exceção da porção sul, onde podem ser observadas importantes áreas de inundação. Em geral, a cobertura vegetal na bacia é pouco significativa. Na parte norte ainda são encontradas pequenas áreas com vegetação densa.

METODOLOGIA

Realizaram-se oito campanhas entre 2009 e 2010. A descrição da localização dos pontos está na Tabela 1, a localização espacial da bacia do Barigui com a identificação dos pontos estão apresentados na Figura 1. As análises físicas e químicas da água foram realizadas em amostras *in natura* e filtradas. A filtração foi feita utilizando-se membranas Millipore de éster de celulose, 0,45 μm . As amostras foram preservadas em refrigeração e/ou acidificadas de acordo com a metodologia adotada, e acondicionadas em frascos descontaminados de polietileno a 4°C ou -20°C dependendo da análise a ser realizada.

Os parâmetros físico-químicos analisados foram DQO, fósforo total, nitrogênio (amoniaco, NO_2 , NO_3 e orgânico) e série de sólidos conforme descrito em APHA (1998) a análise de DBO foi realizada no aparelho de Oxitop (marca Wissenschaftlich – Technische Werkstätten GmbH & CoKG, modelo Oxitop IS 6), o pH, oxigênio dissolvido e turbidez foram obtidos por sensor automático. As amostras de COD foram filtradas em membrana de Millipore de éster de celulose, 0,45 μm , e determinadas de acordo com a metodologia proposta pelo fabricante (Shimadzu, 2003) e analisadas no analisador de carbono orgânico (marca Shimadzu, modelo TOC-Vcph).

Foram obtidos espectros de emissão (excitação em 314 e 370 nm); de excitação (emissão em 520 nm); de varredura sincronizada ($\Delta = 18 \text{ nm}$) e os de matriz excitação-emissão, com varredura de 200 a 500 nm de excitação e de 300 a 600 nm de emissão. Todos os espectros de fluorescência foram obtidos aplicando-se 240 nm min^{-1} , fenda de 5 nm, cubeta de quartzo de 1 cm e água Milli-Q como branco e analisados no equipamento Fluorescence Spectrophotometer F-4500, (marca Hitachi). Os espectros da região do ultravioleta-visível foram obtidos pela varredura entre os comprimentos de onda de 200 a 600 nm (Espectrofotômetro de luz visível, marca Shimadzu, modelo UV 1601PC).

TABELA 1 – ESPECIFICAÇÃO DOS PONTOS DE MONITORAMENTO

IDENTIFICAÇÃO	MUNICÍPIO	LOCALIZAÇÃO	ÁREA (Km^2)	LATITUDE	LONGITUDE
P1	Alm. Tamandaré	Ponte sobre o rio Barigui	60	25°19'S	49°18'W
P2	Curitiba	Parque Tingui	106	25°13'S	49°18'W
P3	Curitiba	Ponte da Caximba	259	25°37'S	49°21'W

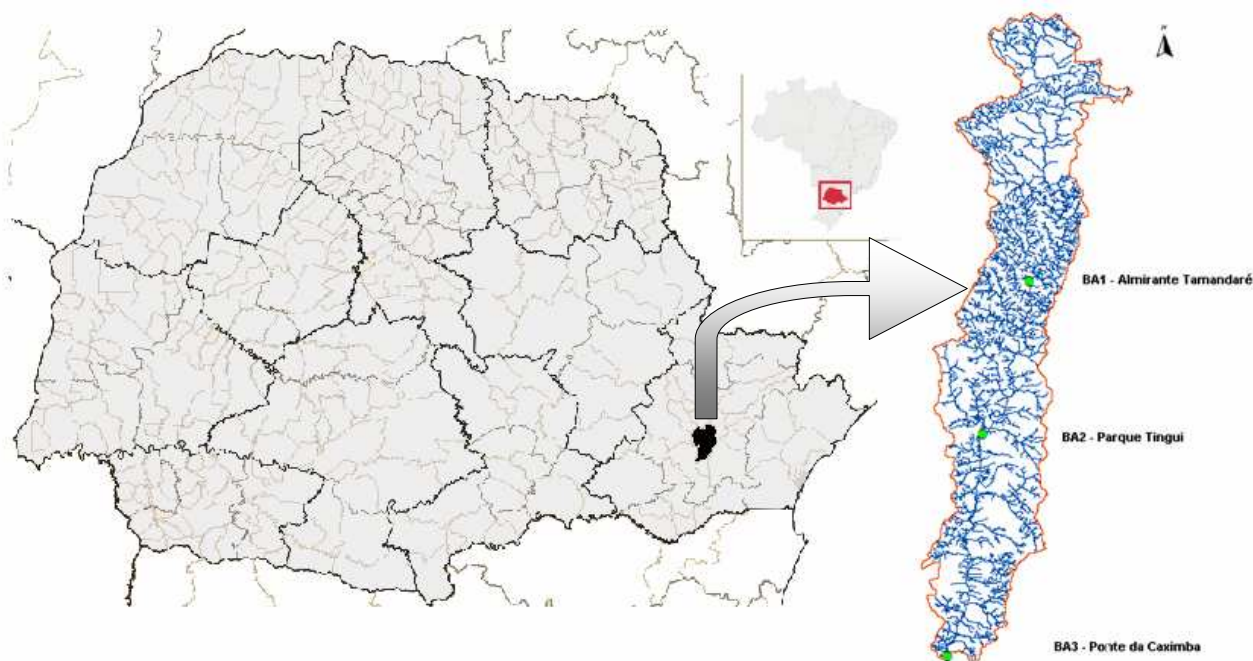


FIGURA 1 – LOCALIZAÇÃO ESPACIAL DA BACIA DO RIO BARIGUI E DOS PONTOS DE MONITORAMENTO NO RIO BARIGUI

3 DISCUSSÃO DOS RESULTADOS OBTIDOS

MONITORAMENTO DA QUALIDADE DA ÁGUA

As concentrações médias observadas e seu atendimento a classe está apresentado na Tabela 2. Os dados de qualidade da água indicam a piora da qualidade do P1 em direção ao ponto P3 (Ponte de Caximba). O ponto P1, apresenta características que o enquadram na Classe 1 de acordo com a resolução CONAMA 357/05, em todas as campanhas os valores das concentração de DBO, DQO e nutrientes (frações de nitrogênio e fósforo) apresentaram-se baixos.

O ponto P2 localiza-se num parque urbano no município de Curitiba e apresentou valores de concentração superiores ao P1, neste ponto foram observados valores de concentração de DQO, PT e NH_3^+ superiores indicando provável contaminação por esgotos domésticos, além de elevadas concentrações de ST, STF e SSF, tanto no P2 como P1, sugerindo contribuição de carbono pedogênico, isto é, solo da área da bacia.

O P3 apresentou características de qualidade da água diferentes aos pontos a montante, o nível de degradação da qualidade aumentou em relação aos demais pontos, este ponto possui grande impacto de esgotos domésticos e efluentes industriais, recebendo toda a contribuição da bacia a montante, os valores de DBO, DQO, série de nitrogênio e fósforo e OD classificaram o rio com Classe 4 (CONAMA 357/05). As altas concentrações de nitrogênio na forma amoniacal e orgânico confirmam a contaminação por esgotos domésticos.

As análises de qualidade da água realizadas colaboraram para compreensão dos resultados obtidos nas análises espectroscópicas, uma vez que estas não são quantitativas e sim qualitativas. Os resultados da espectroscopia de UV-Vis e intensidade de fluorescência estão apresentados a seguir.

TABELA 2 - RESUMO DOS PRINCIPAIS PARÂMETROS ANALISADOS

PARÂMETRO	INFERÊNCIA	P1	P2	P3
DBO (mg/L)	Média	2,33	3,89	11,75
	Desvio Padrão	1,12	2,09	3,90
	Nº de amostras	9	9	5
DQO (mg/L)	Média	11,88	30,39	36,11
	Desvio Padrão	13,91	34,85	15,79
	Nº de amostras	9	9	5
DOC (mg/L)	Média	3,27	4,28	4,82
	Desvio Padrão	1,60	2,22	3,03
	Nº de amostras	5	4	4
PT (mg/L)	Média	0,10	0,26	0,97
	Desvio Padrão	0,11	0,44	0,34
	Nº de amostras	9	9	5
Nitrogênio Amoniacal (mg/L)	Média	0,06	0,42	5,37
	Desvio Padrão	0,04	0,28	1,48
	Nº de amostras	9	9	5
Nitrogênio Orgânico (mg/L)	Média	0,59	1,13	3,08
	Desvio Padrão	0,21	0,62	2,26
	Nº de amostras	8	6	4
Nitrito (mg/L)	Média	0	0,13	0,40
	Desvio Padrão	0	0,14	0,30
	Nº de amostras	9	9	4
Nitrato (mg/L)	Média	0,42	0,74	0,87
	Desvio Padrão	0,31	0,56	0,80
	Nº de amostras	9	9	5
OD (mg/L)	Média	6,40	5,81	2,46
	Desvio Padrão	1,07	0,90	0,73
	Nº de amostras	9	9	5
ST* (mg/L)	Média	251,25	334,52	291,50
	Desvio Padrão	146,08	331,33	103,30
	Nº de amostras	9	8	6
STF (mg/L)	Média	184,55	241,22	208,67
	Desvio Padrão	126,80	259,69	83,72
	Nº de amostras	9	8	6
STV (mg/L)	Média	55,89	81,67	82,83
	Desvio Padrão	15,57	50,09	83,72
	Nº de amostras	9	8	6
SST (mg/L)	Média	66,75	169,54	21,47
	Desvio Padrão	101,84	285,08	13,96
	Nº de amostras	9	8	5
SSF (mg/L)	Média	154,00	108,71	38,47
	Desvio Padrão	106,08	247,90	68,12
	Nº de amostras	9	8	6
SSV (mg/L)	Média	14,08	62,08	9,30
	Desvio Padrão	7,75	111,63	54,31
	Nº de amostras	9	8	6
Turbidez (NTU)	Média	111,35	174,39	28,33
	Desvio Padrão	170,80	319,93	11,78
	Nº de amostras	9	9	5
pH*	Média	8,65	8,11	7,69
	Desvio Padrão	0,58	0,20	0,04
	Nº de amostras	7	7	5
Vazão (m³/s)	Média	3,51	ND	4,30
	Desvio Padrão	1,93	ND	1,94
	Nº de amostras	3	ND	5
Classe 1		Classe 2	Classe 3	Classe 4

* valores padrões para todas as classes

ND – não determinado

ESPECTROS DE UV-Vis

A normalização dos espectros de absorção pela concentração do COD ($SUVA_{254}$), isto é, a divisão dos valores de absorbância em 254 nm pela concentração de COD (mg/L), permitiu identificar as possíveis fontes da matéria orgânica. De acordo com os valores médios de $SUVA_{254}$ e A_{285}/COD (Tabela 3), houve predominância de carbono de origem pedogênico, os valores de $SUVA_{254}$ indicam que no rio Barigui há predominância de ácidos fúlvicos, enquanto que os valores de A_{285}/COD apontam que no P1 e P2 há predominância de carbono de origem autóctone/alóctone antrópico, enquanto que no P3, presença de ácidos fúlvicos. Os ácidos fúlvicos indicam carbono de origem pedogênico, isto é, fonte alóctone. Os valores da razão A_{285}/COD (g/L) e $SUVA_{254}$ demonstram no P1 e P2 uma provável mistura entre fonte autóctone, alóctone antrópico (presença de esgoto) e carbono de origem pedogênico.

A qualificação da resposta de $SUVA_{254}$ e A_{285}/COD nos pontos P1 e P2, pode ser devido aos valores dos parâmetros de qualidade da água, ambos os pontos monitorados apresentaram baixa influencia de carbono de origem alóctone antrópico, isto é baixas concentrações de DBO, nitrogênio e fosforo e elevadas concentrações de sólidos totais e totais fixos, indicando que os pontos apresentam mistura das fontes de carbono, não havendo predominância de nenhuma fonte.

O P3 foi classificado com predominância de carbono de origem alóctone, o que contradiz os valores obtidos de DBO, DQO, fósforo e nitrogênio amoniacal, este ponto apresenta grande impacto por lançamento de esgotos domésticos e efluentes industriais a montante, embora o conhecimento da área da bacia colabore a compreender a classificação da predominância pela análise de UV-Vis, a bacia em todos os pontos de coleta possui grande contribuição de sólidos de origem do solo da bacia, valores que foram observados nas análises de qualidade.

TABELA 3 - Média $\pm$ desvio padrão das relações entre absorbância e carbono orgânico dissolvido (COD)

PONTO	COD	$SUVA_{254}$	A_{285}/COD	FONTE PROVÁVEL
P1	$3,27 \pm 1,60$	$4,62 \pm 2,14$	$9,38 \pm 2,48$	pedogênico/ autóctone/ alóctone antrópico
P2	$4,28 \pm 2,22$	$5,47 \pm 1,66$	$10,27 \pm 0,61$	pedogênico/ autóctone/ alóctone antrópico
P3	$4,82 \pm 3,03$	$16,60 \pm 6,94$	$28,99 \pm 17,03$	alóctone pedogênico

COD: concentração de carbono orgânico dissolvido (mg/L); $SUVA_{254}$: absorvidade em L/mg.m; A_{285}/COD : absorvidade em L/g.

ESPECTROS DE INTENSIDADE DE FLUORESCÊNCIA

Os resultados dos espectros de intensidade de fluorescência foram analisados. Uma das análises realizadas foi a caracterização do carbono orgânico dissolvido através da análise da máxima intensidade emitida de fluorescência (PW), com excitação de 370 nm (Figura 2).

De acordo com a Figura 2 é possível observar que o pico do espectro está localizado a esquerda, isto é, $PW < 450$ nm, indicando predominância de fonte autóctone ou alóctone antrópica (esgotos domésticos) para todos os pontos monitorados. Além da análise do PW, foi determinado a razão da intensidade de fluorescência emitida FR ($FR = IF_{450}/IF_{500}$). Para esta análise, valores de FR maiores do que 1,8 indicam fonte autóctone e menores do que 1,5 indicam fonte alóctone (substâncias húmicas).

Os valores de FR (Tabela 4) das amostras de água dos pontos monitorados no rio Barigui indicam que houve predominância de carbono de origem autóctone/alóctone antrópico, sendo todos os valores superiores a razão de 1,8.

Os espectros sincronizados de intensidade de fluorescência (Figura 3), apresentaram picos entre 270 370 nm, segundo Peuravuori *et al.* (2002) o pico entre 270 e 370 nm, centralizado em $\lambda_{ex}/\lambda_{em}$ em torno de 280/298 nm, como proveniente da emissão de fluorescência de aminoácidos aromáticos ou ácidos voláteis, contendo estruturas alifáticas com ligações conjugadas. Ahmad e Reynolds (1995) e Ma *et al.* (2001) consideram que picos nessa região são característicos de esgotos domésticos.

TABELA 4 – VALORES MÉDIOS ($\pm$ DESVIO PADRÃO) DAS RELAÇÕES ENTRE INTENSIDADE DE FLUORESCÊNCIA E CARBONO ORGÂNICO DISSOLVIDO (COD)

PONTO	COD	FR	FONTE PROVÁVEL
P1	3,27 $\pm$ 1,60	3,13 $\pm$ 1,87	autóctone/ alóctone antrópico
P2	4,28 $\pm$ 2,22	2,15 $\pm$ 0,23	autóctone/ alóctone antrópico
P3	4,82 $\pm$ 3,03	2,21 $\pm$ 0,06	autóctone/ alóctone antrópico

COD: concentração de carbono orgânico dissolvido (mg/L); FR: razão entre as intensidades de fluorescência emitidas nos comprimentos de onda de 450 e 500 nm, com excitação de 370 nm;

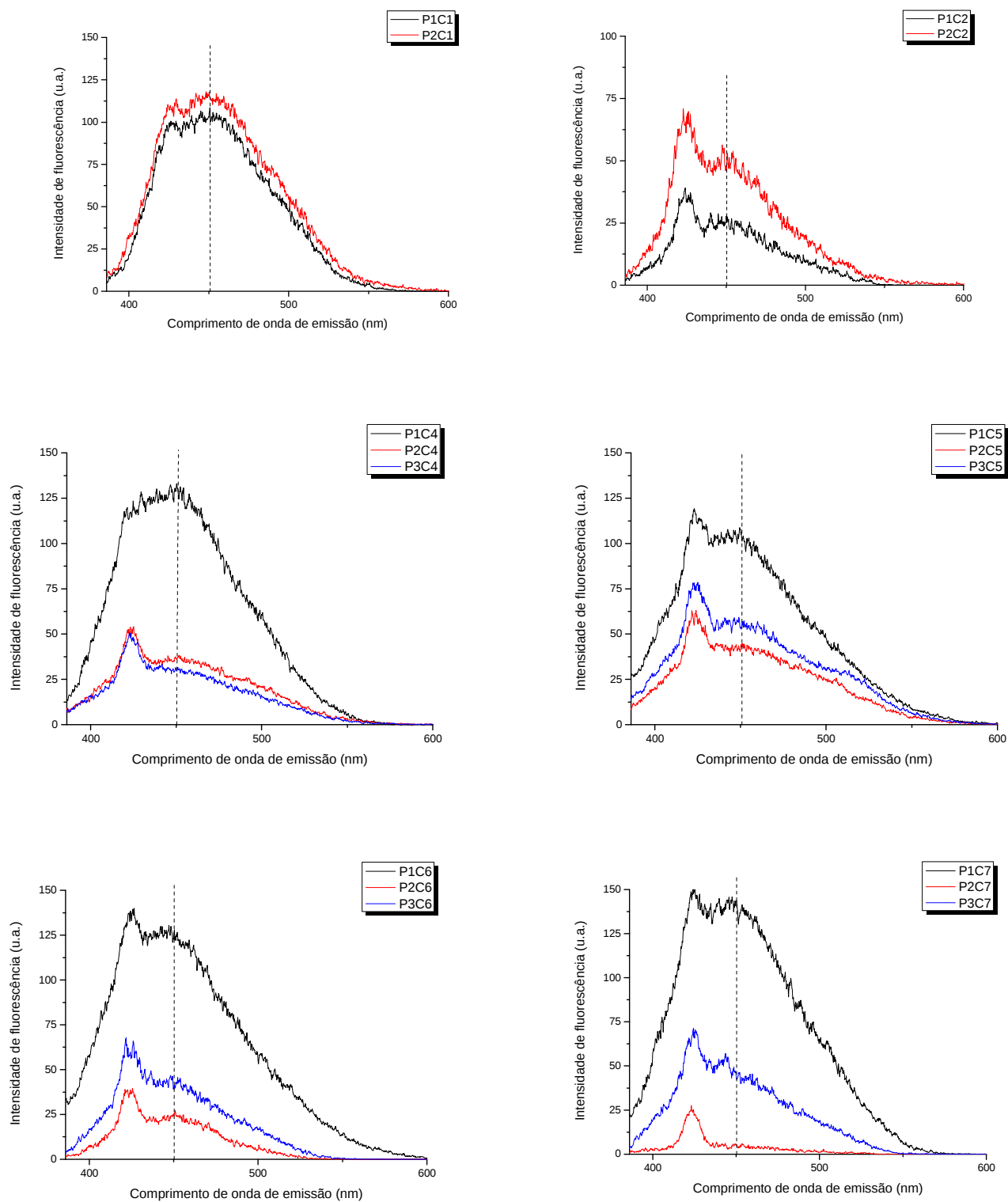


FIGURA 2 – ESPECTROS DE EMISSÃO DE FLUORESCÊNCIA DA INTESIDADE MÁXIMA EMITIDA (PW) COM EXCITAÇÃO EM 370 nm

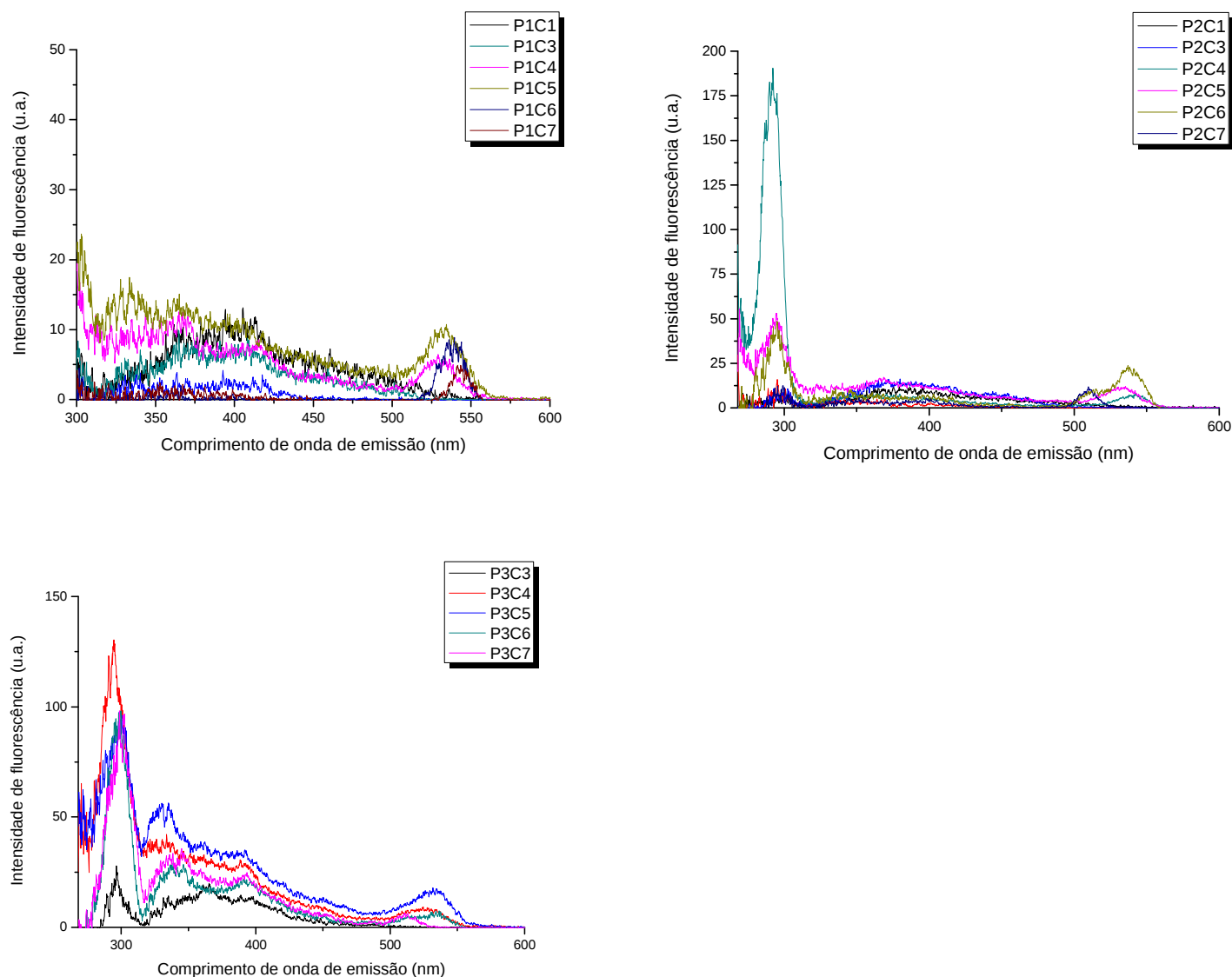


FIGURA 3 – ESPECTROS SINCRONIZADOS DE EMISSÃO DE FLUORESCÊNCIA

Além dos picos entre 270 e 370 nm também foi observado por meio da análise dos espectros sincronizados, normalizados pelo COD, foi possível observar classes distintas da matéria orgânica. De acordo com Peuravuori *et al.* (2002), os picos situados entre os comprimentos de onda de 450 nm e 500 nm indicam a presença de ácidos fúlvicos, enquanto picos em comprimentos acima de 500 nm indicam a presença de substâncias húmicas (Figura 4).

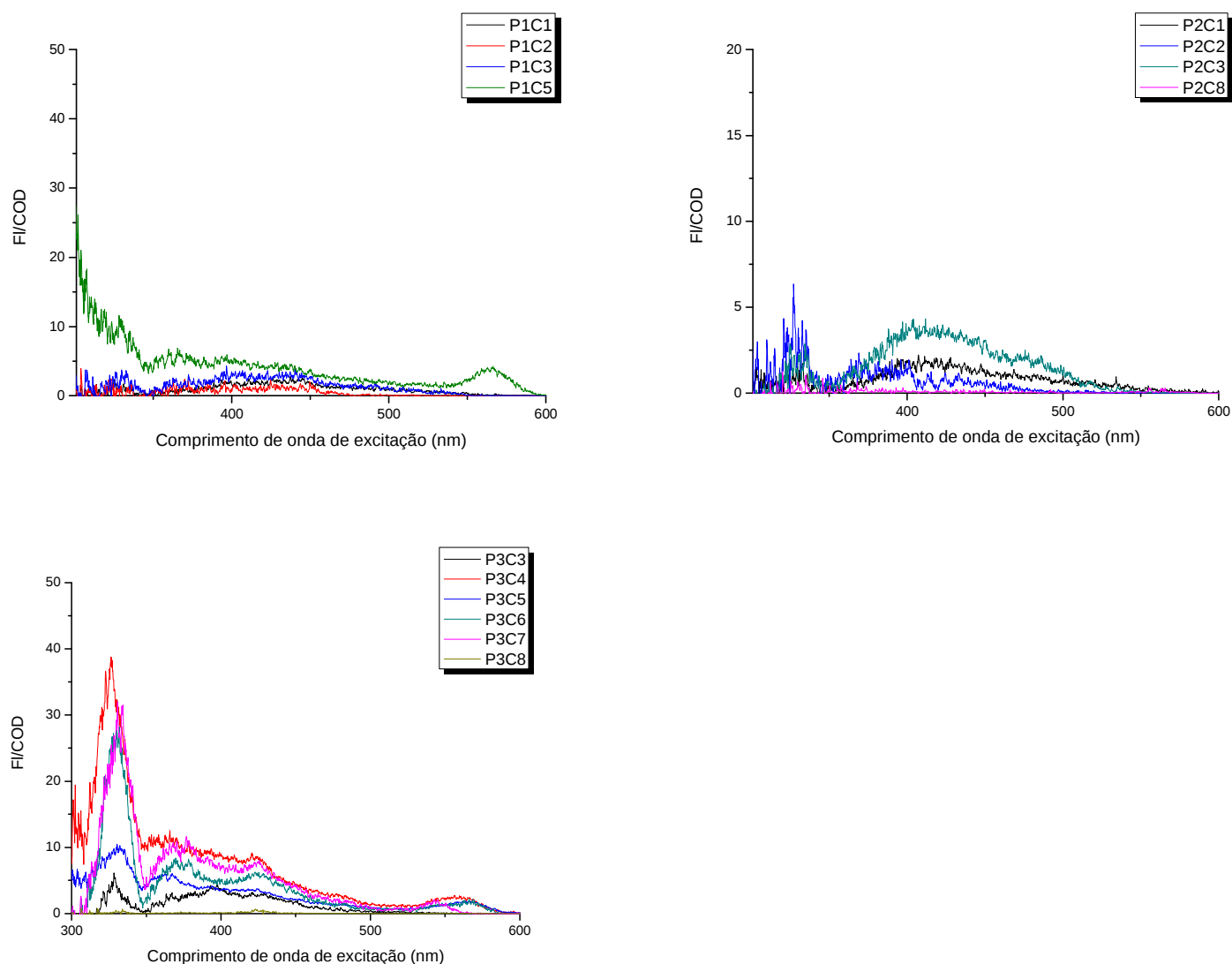


FIGURA 4 – ESPECTRO SINCRONIZADO NORMALIZADO PELO COD ($\Delta=18$ nm)

CONCLUSÃO

Este estudo demonstrou como o uso dos ensaios de espectroscopia de absorção na região do ultravioleta e visível e os de emissão de fluorescência, associado ao COD, podem colaborar para que se possa compreender melhor a dinâmica da matéria orgânica dissolvida referente a sua provável fonte.

A bacia do rio Barigui nos pontos monitorados possui contribuições carga diferentes ao longo de seu curso, o rio Barigui tem o nível de degradação aumentado consideravelmente, apesar desses fatores as análises espectroscópicas de UV-vis e fluorescência permitiram caracterizar características referente à origem da matéria orgânica.

Os resultados desta pesquisa indicam que no rio Barigui no P1 e P2 foi observado a presença de carbono de origem autóctona/alóctone antrópico, enquanto que no P3 apesar da elevada

concentração de DBO, NH_3^+ e PT apresentou predominância de carbono de origina pedogênica de acordo com as análises de UV-Vis e segundo a análise de intensidade de fluorescência, além da indicação de carbono de origem pedogênica também foi indicado a presença de carbono de origem autóctone/alóctone antrópico.

Os ensaios tradicionais de qualidade em conjunto com as análises espectroscópicas são importantes, pois dão suporte para compreensão da resposta originada dos espectros de UV-Vis e fluorescência. Deve ser ressaltado que estes ensaios são qualitativos, e podem apenas inferir a provável fonte da matéria orgânica presente.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao CNPq/FINEP/CT-Hidro pelo apoio financeiro.

BIBLIOGRAFIA

AHMAD, S. R.; REYNOLDS, D. M. Synchronous fluorescence spectroscopy of wastewater and some potential constituents. *Water Research*, v. 29, n. 06 p. 1599-1602, 1995.

APHA; AWWA; WPC – American Public Health Association, American Water Works Association and Water Pollution Control. (1998). *Standard methods for the examination of water and wastewater*. 20th Ed.

ARTINGER, R.; BUCKAU, G.; GEYER, S.; FRITZ, P.; WOLF, M.; KIM, J. I. Characterization of groundwater humic substances: influence of sedimentary organic carbon. *Applied Geochemistry*, v. 15, p. 97-116, 2000.

AZEVEDO, J. C.; TEIXEIRA, M. C.; NOZAKI, J. Estudo espectroscópico de substâncias húmicas extraídas da água, solos e sedimentos da Lagoa dos Patos – MS, Brasil. *Revista Saúde e Biologia*, v. 1, n. 2, p. 59-71, 2006.

BRASILa. (2006) *Resolução CONAMA 357, 17 de março de 2005*. Diário Oficial da Republica Federativa do Brasil, Brasília – DF. Disponível em [Http://www.mma.gov.br/conama](http://www.mma.gov.br/conama). Acesso em 12 de fev. de 2006.

BROOKMAN, S. K. E. Estimation of biochemical oxygen demand in slurry and effluents using ultra-violet spectrophotometry. *Water Research*. Vol 31(2), p. 372–374, 1997.

CHEN, J. GU, B.; LEBOEUF, E. J.; PAN, H.; DAI, S. Spectroscopic characterization of the structural and functional properties of natural organic matter fractions. *Chemosphere*, v. 48, p. 59-68, 2002.

- CHEN, J.; LEBOEUF, E.J.; DAI, S. & GU, B. Fluorescence spectroscopic studies of natural organic matter fractions. *Chemosphere*. Vol. 50, p. 639-647, 2003.
- FILL, H. D., SANTOS, I. Projeto PEN – 04 – Modelagem hidrológica e ambiental de bacias hidrográficas. Relatório Final. Curitiba, 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.
- KNAPIK, H. G., FERNANDES, C. V. S., AZEVEDO, J. C. R., FRANÇA, M., E PORTO, M. F. A. Dinâmica da matéria orgânica e, águas naturais: Estudo de caso do Rio Iguaçu. 2009. Campo Grande. Anais do XVIII Simpósio Nacional de Recursos Hídricos. 20p.
- 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. 07, p. 1787-1795, 1997.
- MA, H.; ALLEN, H. E.; YIN, Y. Characterization of isolated fractions of dissolved organic matter from natural waters and a wastewater effluent. *Water Research*, v. 35, n. 04, p. 985-996, 2001.
- 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, p. 4552 - 4562, 2002.
- PEURAVUORI, J.; PIHLAJA, K. Molecular size distribution and spectroscopic properties of aquatic humic substances. *Analytica Chimica Acta*, v. 337, p. 133-149, 1997.
- PONS, M.; BONTÉ, S. L.; POTIER, O. Spectral analysis and fingerprinting for biomedicine characterization. *Journal of Biotechnology*, v. 113, p. 211-230, 2004.
- ROSTAN, J. C.; CELLOT, B. On the use of UV spectroscopy to assess dissolved organic carbon origin variations in the upper Rhône River. *Aquatic Sciences*, v. 57, n. 1, p. 70-80, 1995.
- SENESE, 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, 1989.
- SHIMADZU CORPORATION – Analytical Measuring Instruments Division. TOC – UV – CPH/CPN Total Organic Carbon Analyser. User's Manual, Kyoto, Japão, 2003.
- VASCONCELOS NETO, A. F. Calibração do modelo Qual2E no rio Barigui/PR com vistas à gestão de bacias urbanas. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-graduação em Engenharia de

Recursos Hídricos e Ambiental – Setor de Ciências Exatas e de tecnologia – Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2003.

VILLA, A.T. Avaliação Ambiental de Qualidade da Água do Lago do Parque Barigüi: Potencial de Poluição Orgânica. Curitiba, 2005. 200 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Recursos Hídricos e Ambiental) – Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná.

ZUMSTEIN, J.; BUFFLE, J. Circulation of pedogenic and aquagenic organic matter in an eutrophic lake. Water research , v. 64, p. 41-59, 1989.

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