

Características da Matéria Orgânica – Estudo Comparativo de Padrões de Espectrometria de Fluorescência e UV-Vis de Rio e Lago em Bacias Urbanizadas

Carla Cristina Bem¹; Heloise Garcia Knapik¹;
Cristóvão Vicente Scapulatempo Fernandes¹; Maria Cristina Borba Braga¹
carla.dhs@ufpr.br; heloise.dhs@ufpr.br; cris.dhs@ufpr.br; crisbraga@ufpr.br;

Júlio César Rodrigues de Azevedo²
jcrazevedo@utfpr.edu.br

Recebido: 29/08/11 – revisado: 03/11/11 – aceito: 07/10/12

RESUMO

Este estudo teve como objetivo analisar as características da matéria orgânica em bacias urbanizadas, por meio de espectros UV-VIS e de fluorescência. Foram estudados dois diferentes ambientes na cidade de Curitiba e Região Metropolitana, o rio Iguaçu, numa extensão de 107 km com 7 pontos de monitoramento, e o lago Barigui, na porção intermediária da Bacia do Alto Iguaçu, com 3 pontos de monitoramento. Os resultados desta pesquisa indicaram que, tanto no rio Iguaçu como no lago Barigui, o carbono orgânico dissolvido têm origem principalmente de efluentes domésticos, refletindo as consequências dos mecanismos de desenvolvimento urbano com lançamento de efluentes domésticos sem tratamento nos respectivos corpos receptores. No lago Barigui, em função de suas características hidrodinâmicas, também foi observada a contribuição de fonte autóctone (produtividade primária) de carbono orgânico dissolvido. 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 ambientes léticos e lóticos e potencialmente, indicar uma nova abordagem para a gestão de recursos hídricos e a compreensão das potenciais alterações de qualidade da água.

Palavras-chave: Bacia do Alto Iguaçu. Monitoramento da material orgânica. Gestão de recursos hídricos.

INTRODUÇÃO

A degradação de corpos aquáticos tem se intensificado com a expansão urbana desordenada, despejos de efluentes industriais, além da introdução de substâncias oriundas de áreas agrícolas e drenagem urbana em eventos de precipitação significativas.

A mensuração da qualidade de corpos aquáticos já possui padrões normalizados pela resolução CONAMA 357/05, estabelecidos com base em metodologia consolidada e englobando 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.

Tradicionalmente os parâmetros para avaliar a concentração de matéria orgânica em corpos aquáticos são a demanda bioquímica de oxigênio (DBO), demanda química de oxigênio (DQO) e carbono orgânico total (COT). Aspectos conceituais relativos a forma de determinação destes parâmetros não produzem unanimidade de sua utilização para a Gestão de Recursos Hídricos.

A DBO, por exemplo, avalia de forma indireta a concentração de matéria orgânica através da determinação do oxigênio consumido pelos microrganismos para estabilizar a matéria orgânica presente na amostra, calculado por meio da diferença da concentração de oxigênio dissolvido entre o primeiro dia e após o período de cinco dias. Para determinação da DQO, por sua vez, utilizando-se de um forte oxidante, seu valor de concentração inclui, além da matéria orgânica presente, também parte da matéria inorgânica passível de oxidação. Na

¹ Universidade Federal do Paraná

² Universidade Federal Tecnológica do Paraná

DQO a quantidade de oxidante que reage é expressa em termos de oxigênio equivalente.

O COT, que hoje ganha maior interesse em procedimentos analíticos, reflete a concentração de Matéria Orgânica incorporando as frações lábil e refratária. Já a DBO é calculada através do carbono orgânico da fração mais lábil. Isto ocorre pelo fato de alguns compostos orgânicos apresentarem estruturas complexas e conseqüentemente, serem mais refratários a degradação biológica. O COT, apesar de ser uma determinação mais exata do carbono orgânico existente numa amostra, não substitui os ensaios de DBO e DQO (APHA, 1998).

Em todos estas formas de medição da quantidade da matéria orgânica, muitos questionamentos ainda suscitam sua utilização sistemática em gestão de recursos hídricos. Apesar dos parâmetros DBO e DQO constarem na resolução CONAMA 357/05, estes não permitem compreender totalmente os aspectos da dinâmica da matéria orgânica em corpos d'água.

Nesta pesquisa uma reflexão adicional é proposta. O carbono orgânico dissolvido (COD) é um parâmetro de qualidade da água que, embora não conste na resolução CONAMA 357/05, em conjunto com avaliações 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 se a principal fonte do COD é autóctone (originada no sistema) ou alóctone (originada fora do sistema).

Como fonte autóctone pode ser considerada a produção de matéria orgânica pela biota aquática presente no corpo aquático. As fontes alóctones são representadas pela 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.

Tanto a contribuição externa como interna (processos de degradação, sedimentação e liberação), influenciam na dinâmica da matéria orgânica e nos ciclos de diversos compostos presentes nos corpos aquáticos.

Este artigo, de forma peculiar e sem publicações similares na literatura nacional, conforme demonstrado por Knapik (2009) e Bem (2009), tem como objetivo avaliar características da matéria orgânica em duas bacias hidrográficas que sofrem impactos de atividades antrópicas em diferentes níveis, sendo que um ambiente é lótico, o rio Iguaçu na região Metropolitana de Curitiba Knapik (2009) e um ambiente lântico, um

reservatório urbano, o Lago Barigui na bacia de mesmo nome, conforme descrito por Bem (2009).

Caracterização da matéria orgânica

Para identificar a fonte da matéria orgânica, é necessário fazer determinações qualitativas. Estas fornecem informações sobre os distintos compostos ou grupo de compostos presentes diferentemente da DBO, DQO e COT que fornecem informações quantitativas da matéria orgânica presente no sistema.

A matéria orgânica natural (MON) pode ser dividida em duas subclasses (ZUMSTEIN; BUFFLE, 1989): matéria orgânica lábil (passível de degradação) e a matéria orgânica refratária (formada por compostos estáveis).

A matéria orgânica refratária pode ser subdividida em duas 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.

Embora seja possível distinguir a classe a que pertence a matéria orgânica, a determinação de sua estrutura ainda é um tema de pesquisa a ser consolidado. Como consequência, algumas propriedades da matéria orgânica são utilizadas, principalmente das substâncias húmicas que compõem cerca de 70 a 80% da matéria orgânica natural. Algumas propriedades que podem ser destacadas são a cor amarela dos ácidos fúlvicos, a capacidade de absorver luz ultravioleta, a polidispersão, e as grandes quantidades de estruturas aromáticas e polifuncionalidade (FRIMMEL, 1998).

Em função dessas propriedades as avaliações de espectroscopia na região do ultravioleta visível e espectroscopia de emissão de fluorescência podem ser utilizadas para caracterizar a composição da estrutura 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

A espectroscopia na região do ultravioleta visível é utilizada para caracterizar a composição da estrutura do carbono orgânico dissolvido (COD) e identificar suas possíveis fontes (SENESE *et al.*, 1989;

PEURAVUORI; PIHLAJA, 1997; ARTINGER *et al.*, 2000; CHEN *et al.*, 2002; PONS *et al.*, 2004; VILLA, 2005, AZEVEDO *et al.*, 2006).

O COD pode ser avaliado através da absorção em um determinado comprimento de onda, da absorbância específica ou absortividade, normalizado em termos do COD (WESTERHOFF; ANNING, 2000). Normalmente a absorbância é medida no comprimento de onda 254 nm, devido a alta correlação deste comprimento de onda com a concentração de carbono orgânico dissolvido (KORSHIN, 1997). A 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), permite avaliar 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.

Entretanto, alguns autores (BROOKMAN, 1997; ARTINGER *et al.*, 2000, CHEN *et al.*, 2002) sugerem utilizar outros valores de absorbância para caracterizar a presença do carbono orgânico dissolvido (COD). 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.

Outras relações também podem ser utilizadas para caracterizar a origem do COD, como por exemplo a análise de picos no comprimento de onda 280 nm, representada por A_{280} , aplicada por Brookman (1997).

Espectroscopia de emissão de fluorescência

A avaliação da fluorescência, como a da absorbância na região ultravioleta e visível, permite identificar características sobre a matéria orgânica dissolvida, como por exemplo sua possível fonte, autóctone ou alóctone. Na fluorescência podem ser avaliados os espectros de excitação, emissão e sincronizados.

Westerhoff e Anning (2000) utilizaram a análise de fluorescência para caracterizar concen-

trações 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 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 avaliação 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.

A avaliação dos espectros sincronizados também permite inferir características da matéria orgânica referente à sua fonte. Os picos de IF nos espectros sincronizados ($\Delta\lambda = 18$ nm) situados entre 280 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 determinação 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 avaliações 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.

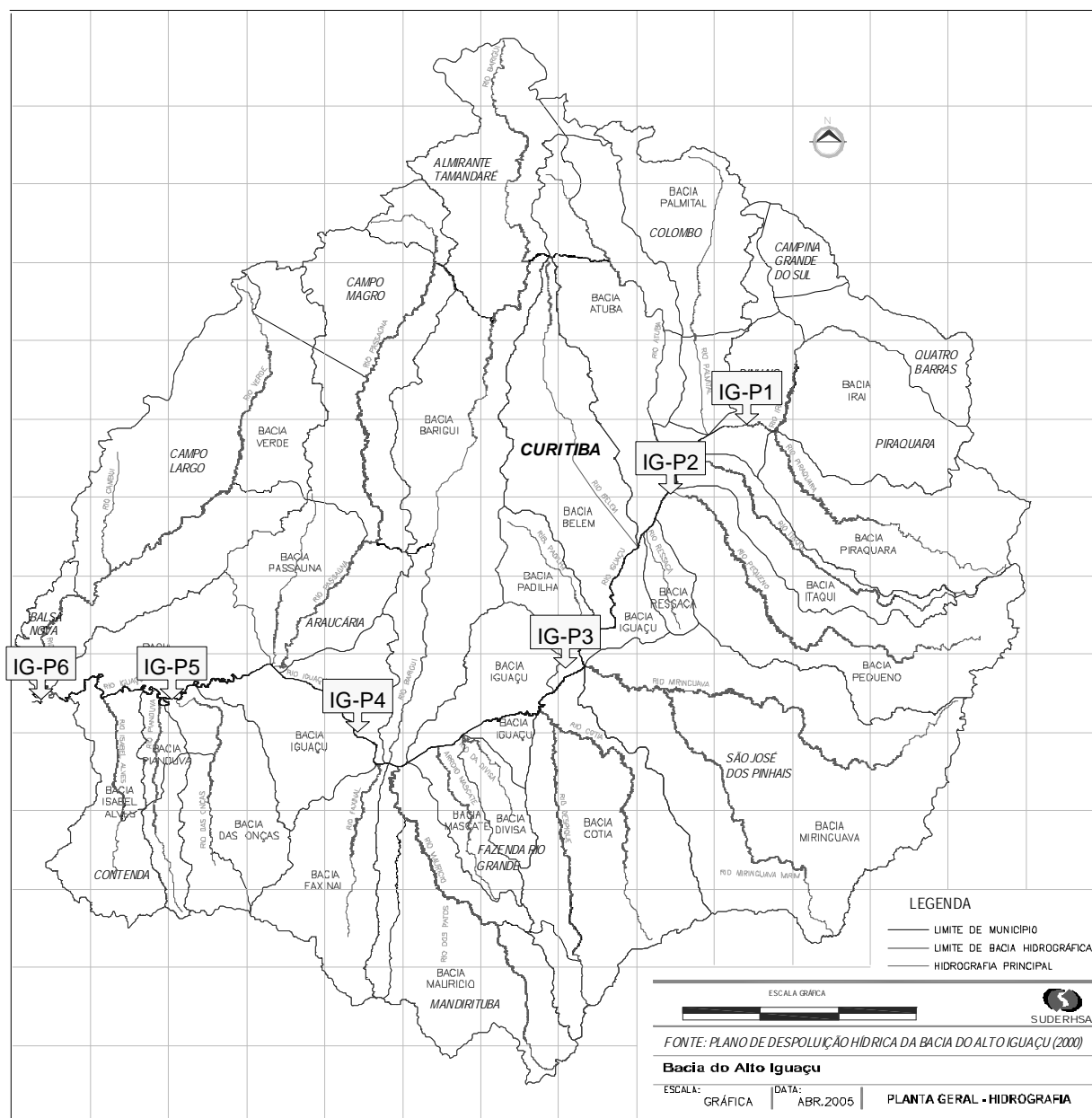


Figura 1 – Bacia do Alto Iguaçu, com localização dos pontos de monitoramento

Fonte: Adaptado de Knapik (2006)

MATERIAL E MÉTODOS

Áreas de estudo

O trecho estudado da Bacia do Alto Iguaçu engloba a cidade de Curitiba e municípios da Região Metropolitana: Almiranete Tamandaré, Araucária, Balsa Nova, Campina Grande do Sul, Campo Largo,

Campo Magro, Colombo, Contenda, Fazenda Rio Grande, Mandirituba, Pinhais, Piraquara, Quatro Barras e São José dos Pinhais. O principal rio é o Rio Iguaçu, que nasce junto à Serra do Mar estendendo-se por 90 km, até o limite da Região Metropolitana de Curitiba, com uma área de drenagem de aproximadamente 3.000 km² (até a seção fluviométrica da Estação Balsa Nova, localizado no município de Balsa Nova). Na Figura 1 é apresentado um esquema

desta bacia com localização dos 6 pontos de monitoramento analisados neste estudo.

A população total da bacia do Alto Iguaçu é aproximadamente três milhões de habitantes, da qual 92% caracteriza-se como população urbana. Esta região está passando por um processo de ocupação irregular de várzeas e áreas de mananciais, em especial na margem direita do Rio Iguaçu, o que ocasiona problemas acerca dos sistemas de abastecimento de água, do tratamento de esgotos sanitários e dos sistemas de drenagem urbana, os quais não acompanham o crescimento das cidades.

A bacia do rio Barigui localiza-se no Primeiro Planalto Paranaense, na Região Metropolitana de Curitiba. No sentido norte-sul estende-se através dos municípios de Almirante Tamandaré, Curitiba e Araucária, em uma extensão aproximada de 60 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 (CHELLA *et al*, 2004). No município de Curitiba, a bacia do rio Barigui 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.

Localizado na bacia do Barigui está o Lago Barigui, criado em 1972, para controle de cheias urbanas e como elemento disciplinador de processo inadequados de uso e ocupação do solo. Apresenta um volume médio de aproximadamente de 356 mil m³ e área de 270 mil m². Caracteriza-se por pequenas profundidades, que variam de 0,10 m a 1,85 m, com profundidade média de 1 m. Segundo Villa (2005), o tempo de residência do Lago Barigui, considerando a vazão afluente média, é de aproximadamente 2 dias. Na Figura 2 é apresentado um esquema da Bacia do rio Barigui e a localização espacial do lago Barigui e dos pontos de coleta. Os pontos de monitoramento estão apresentados na Tabela 1. Em relação ao lago Barigui, no ponto P2, foram coletadas amostras em duas profundidades, o P2A refere-se a amostras coletadas na superfície da coluna d'água e o P2B a 0,5m de profundidade em relação a lâmina d'água superficial, profundidade de coleta de amostra para determinação de clorofila-*a*.

METODOLOGIA

Para a consolidação dos objetivos aqui propostos foram realizadas nove campanhas, sendo

que cinco no rio Iguaçu e quatro no lago Barigui. Em cada coleta de amostras foram avaliados os seguintes parâmetros: carbono orgânico dissolvido (COD) e clorofila-*a*. 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). A análise de clorofila-*a* de acordo com metodologia proposta por APHA (1998).

Foram obtidos espectros de emissão (excitação em 314 e 370 nm); de excitação (emissão em 520 nm); de varredura sincronizada ($\Delta = 18$ 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).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Normalização dos Espectros de Absorção

A espectroscopia na região do ultravioleta visível foi utilizada para caracterizar a composição estrutural do carbono orgânico dissolvido e identificar suas possíveis fontes nos pontos monitorados no rio Iguaçu e no lago Barigui.

A normalização dos espectros de absorção permitiu avaliar as possíveis fontes da matéria orgânica introduzidas no lago e no rio Iguaçu. Estudos realizados por Westerhoff e Anning (2000), mostraram que valores de SUVA₂₅₄ próximos de 1,2 mg/L indicam a presença de matéria orgânica de origem autóctone (biomassa) ou efluentes industriais e/ou domésticos, enquanto, valores próximos a 4,4 mg/L indicam presença de ácidos fúlvicos.

Os valores médios de SUVA₂₅₄ e A₂₈₅/COD apresentados na Tabela 2 indicam que no rio Iguaçu e no lago Barigui há uma provável mistura de fonte autóctone (resultado da atividade biológica no ambiente) e alóctone na composição da matéria orgânica dissolvida. Deve ser salientado que resultados semelhantes foram observados por Villa (2005) no mesmo lago.

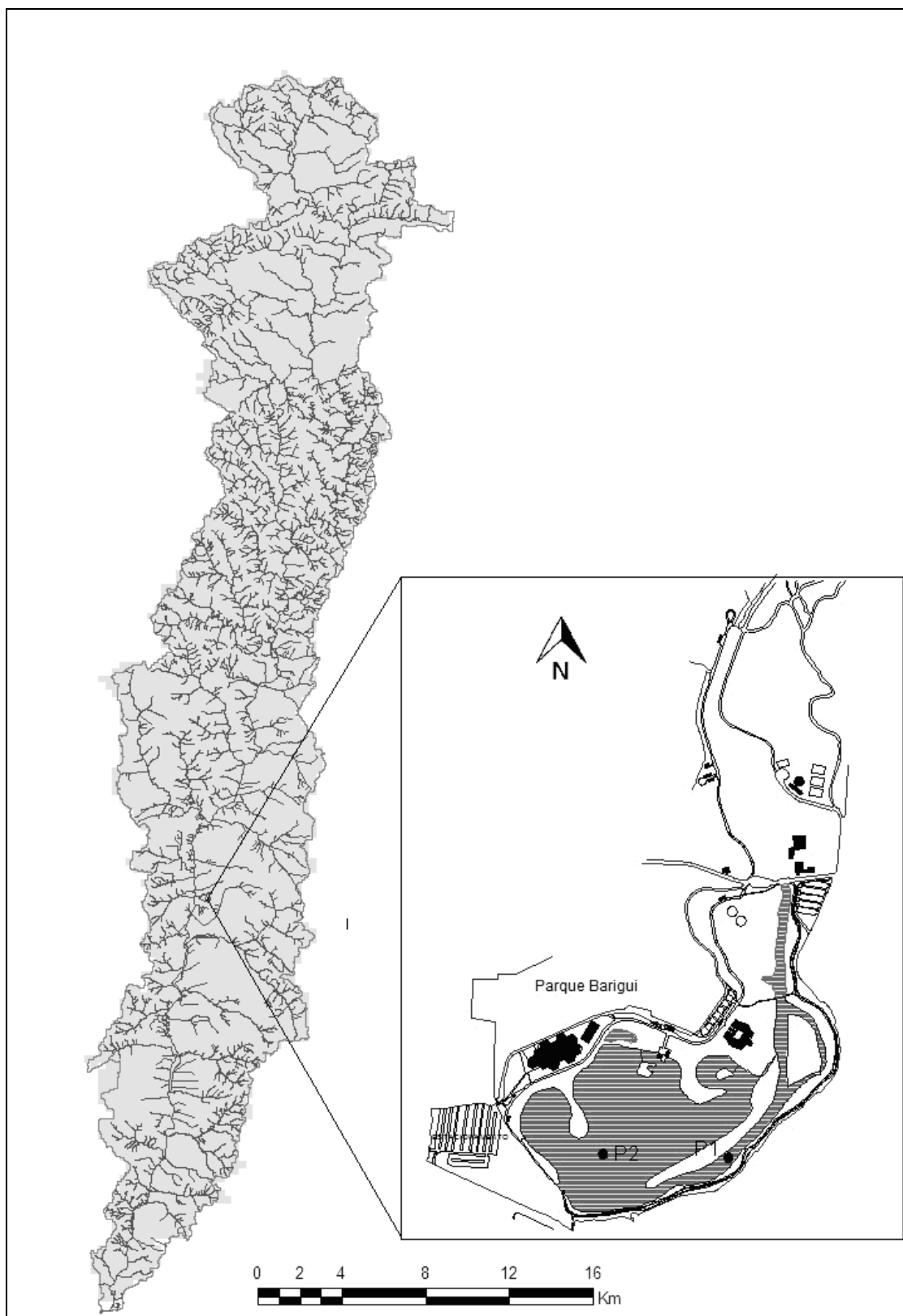


Figura 2 – Bacia do Rio Barigui

Tabela 1 - Especificação dos pontos de monitoramento

Nº	IDENTIFICAÇÃO	RIO	MUNICÍPIO	LATITUDE	LONGITUDE
IG-P0	Olaria do Estado	Irai	Pinhais	25°26'27"	49°07'06"
IG-P1	Canal de água limpa	Piraquara	Piraquara	25°26'36"	49°08'26"
IG-P2	Ponte BR 277	Iraí	Piraquara	25°29'00"	49°11'21"
IG-P3	Ponte do Umbarazinho	Iguaçu	São José dos Pinhais	25°35'56"	49°15'39"
IG-P4	ETE Cachoeira	Iguaçu	Araucária	25°36'01"	49°23'52"
IG-P5	Ponte do Guajuvira	Iguaçu	Araucária	25°36'01"	49°30'48"
IG-P6	Balsa Nova	Iguaçu	Balsa Nova	25°35'14"	49°37'54"
BA-P1	Lago Barigui	Barigui	Curitiba	25°25'48"	49°18'29"
BA-P2	Lago Barigui	Barigui	Curitiba	25°25'48"	49°18'29"

Fonte: Adaptado de PORTO *et al.* (2007), KNAPIK (2009) e BEM (2009)

Tabela 2 - Média \pm desvio padrão das relações entre absorvância e carbono orgânico dissolvido (COD)

PONTO	COD	SUVA ₂₅₄	A ₂₈₅ /COD	FONTE PROVÁVEL
Olaria	6,87 \pm 1,85	2,01 \pm 0,76	13,94 \pm 5,26	autóctone/ alóctone antrópico
IG-P1	8,47 \pm 3,95	1,82 \pm 1,06	12,74 \pm 7,52	autóctone/ alóctone antrópico
IG-P2	8,68 \pm 2,61	1,36 \pm 0,55	9,26 \pm 3,81	autóctone/ alóctone antrópico
IG-P3	8,27 \pm 3,70	1,81 \pm 1,56	12,66 \pm 10,87	autóctone/ alóctone antrópico
IG-P4	8,42 \pm 6,27	1,91 \pm 1,74	13,31 \pm 12,24	autóctone/ alóctone antrópico
IG-P5	9,31 \pm 5,76	1,33 \pm 1,07	9,28 \pm 7,50	autóctone/ alóctone antrópico
IG-P6	8,01 \pm 3,10	1,13 \pm 0,20	7,79 \pm 1,33	autóctone/ alóctone antrópico
BA-P1	9,00 \pm 0,97	0,85 \pm 0,02	6,04 \pm 0,51	autóctone/ alóctone antrópico
BA-P2A	8,58 \pm 4,39	1,06 \pm 0,60	7,86 \pm 5,08	autóctone/ alóctone antrópico
BA-P2B	10,68 \pm 6,25	0,89 \pm 0,58	6,42 \pm 4,40	autóctone/ alóctone antrópico

COD: concentração de carbono orgânico dissolvido (mg/L); SUVA₂₅₄: absorvância em L/mg.m; A₂₈₅/COD: absorvância em L/g.

Os valores da razão A₂₈₅/COD (g/L) indicam que a concentração de matéria orgânica tanto no rio Iguaçu como no lago apresentou-se próxima de 10 g/L. Valores próximos a este valor indicam carbono de fonte autóctone (produtividade primária) ou de esgotos domésticos. Considerando o rio Iguaçu, com baixa quantidade de algas (sistema lótico) e a grande influência urbana, indica que ocorre predominância de matéria orgânica proveniente de atividade antrópica, como lançamento de esgoto doméstico, que não absorve luz na região do ultravioleta visível.

Alguns estudos indicam que há correlação entre absorvância e concentração de COD (FRIMMEL, 1998; SIERRA *et al.*, 2005; OLIVEIRA *et al.*, 2006 e AZEVEDO *et al.*, 2008).

A Figura 3 apresenta a relação entre COD e absorvância em 254 nm, considerando todas as amostras (n = 45), indicando que o COD não é proveniente de fonte alóctone pedogênica (substâncias húmicas), pois a absorvância em 254 nm aumentaria muito com o aumento da concentração de substâncias húmicas dissolvidas, indicando assim, que o

material dissolvido ou é proveniente de esgoto (alóctone) ou da produtividade primária (autóctone).

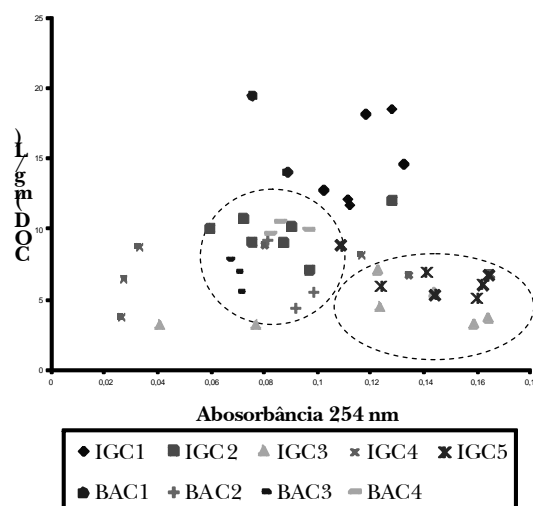


Figura 3 – Correlação entre COD e absorvância (254 nm)

Tabela 3 - Média \pm desvio padrão dos valores do comprimento de onda do pico do espectro (PW)

	IG-P0	IG-P1	IG-P2	IG-P3	IG-P4	IG-P5	IG-P6	BA-P1	BA-P2A	BA-P2B
C1		368,6	365,6	366,2	364,2	364,0	364,2	448,0	448,8	437,0
C2	366,8	370,8	368,0	371,2	367,4	366,0	366,8	444,0	442,4	445,8
C3	365,2	367,4	366,8	366,0	371,8	367,4	371,0	442,4	448,0	435,6
C4	371,0	371,4	371,2	371,6	371,0	371,0	371,2	449,6	443,6	444,4
C5	365,6	371,2	370,4	385,8	371,0	371,2	371,4			
Média	367,2	369,9	368,4	372,2	369,1	367,9	368,9	446,0	445,7	440,7
Desvio Padrão	$\pm 2,3$	$\pm 1,6$	$\pm 2,1$	$\pm 7,2$	$\pm 2,9$	$\pm 2,8$	$\pm 2,9$	$\pm 3,4$	$\pm 3,2$	$\pm 5,1$

Tabela 4 - Média \pm desvio padrão das relações entre absorvância, intensidade de fluorescência

PONTO	FR	IF 370	S298	FONTE PROVÁVEL
Olaria	1,6 \pm 0,1	62,2 \pm 13,8	7,4 \pm 2,2	autóctone/ alóctone antrópico e pedogênico
IG-P1	1,7 \pm 0,2	27,4 \pm 22,0	12,1 \pm 18,5	autóctone/ alóctone antrópico e pedogênico
IG-P2	1,8 \pm 0,1	68,1 \pm 16,9	9,7 \pm 8,5	autóctone/ alóctone antrópico e pedogênico
IG-P3	1,8 \pm 0,1	64,8 \pm 49,1	11,2 \pm 6,9	autóctone/ alóctone antrópico e pedogênico
IG-P4	1,8 \pm 0,1	91,8 \pm 48,9	14,9 \pm 6,2	autóctone/ alóctone antrópico e pedogênico
IG-P5	1,8 \pm 0,1	81,8 \pm 53,4	11,7 \pm 5,1	autóctone/ alóctone antrópico e pedogênico
IG-P6	1,7 \pm 0,0	76,5 \pm 45,4	8,7 \pm 2,2	autóctone/ alóctone antrópico e pedogênico
BA-P1	1,9 \pm 0,0	32,1 \pm 1,9	8,0 \pm 7,5	autóctone/ alóctone antrópico e pedogênico
BA-P2A	1,9 \pm 0,1	54,7 \pm 11,2	11,1 \pm 6,4	autóctone/ alóctone antrópico e pedogênico
BA-P2B	1,9 \pm 0,0	51,9 \pm 16,4	10,2 \pm 5,1	autóctone/ alóctone antrópico e pedogênico

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; IF_{370/450}: intensidade de fluorescência emitida em 450 nm, com excitação de 370 nm; S₂₉₈: intensidade de fluorescência emitida em 298 nm (espectro sincronizado, $\Delta\lambda = 18$ nm)

As amostras referentes ao rio Barigui apresentaram distribuição próxima distinguindo-se das amostras do rio Iguaçu. Claramente, os valores de absorvância e de carbono indicam a predominância de carbono de origem autóctone/alóctone antrópico. Resultado similar pode ser observado para as amostras do rio Iguaçu, principalmente para os pontos IGC3, IGC4 e IGC5, com destaque para a principal fonte de carbono com origem alóctone antrópico, pois devido a característica lótica o crescimento de algas é pequeno enquanto que no lago Barigui foram observados valores elevados de crolofila-*a* no período da primavera (campanha 3) (Figura 4).

Deve ser destacado que o ponto IGC1 embora apresente elevados valores de COD e absorvância mediana em relação os demais pontos, não apresenta contribuição significativa de esgoto de acordo com Kanpik (2009), indicando que o COD tem origem autóctone/alóctone pedogênico.

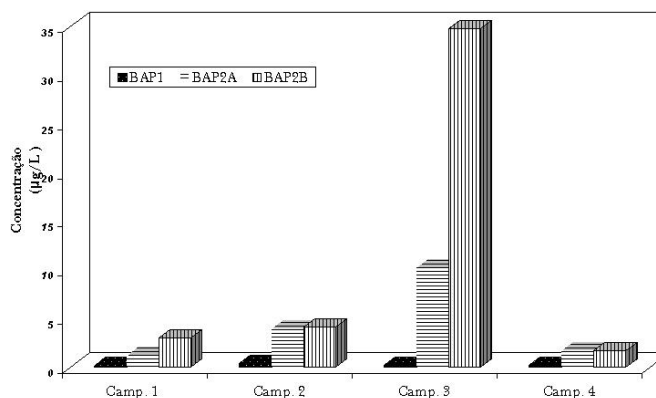


Figura 4 – Concentração de clorofila-*a* nos pontos de coleta

A avaliação da fluorescência, como a da absorvância na região ultravioleta visível, permitiu identificar características sobre a matéria orgânica dissolvida, como sua principal fonte (alócto-

ne/autóctone). 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 de emissão de 450 nm. Na Tabela 3 constam os valores do PW para os pontos monitorados do rio Iguaçu e lago Barigui, os quais variaram de 367,2 a 372,2 no rio Iguaçu e de 440,7 a 446,0 no lago Barigui. Os valores indicam que no lago Barigui que deve predominar COD autóctone ou alóctone (esgotos).

Dependendo da época que foi amostrado, o lago apresenta grande quantidade de fitoplâncton, pois em determinados períodos a concentração de clorofila *a* chegou a 34,8 µg/L e em determinados períodos, a esta concentração de clorofila diminui e ocorre uma maior contribuição de COD proveniente de esgotos.

Outra avaliação que pode ser conduzida a partir dos espectros de fluorescência com excitação em 370nm é a razão da intensidade de fluorescência emitida FR (FR = IF450/IF500). Para esta avaliação, 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 IG-P2 (FR = 1,8 ± 0,1), IG-P3 (FR = 1,8 ± 0,1), IG-P4 (FR = 1,8 ± 0,1), IG-P5 (FR = 1,8 ± 0,1), P1 (FR = 1,9 ± 0,0), P2A (FR = 1,9 ± 0,1) e P2B (FR = 1,9 ± 0,0), indicam que predomina COD autóctone ou de fonte alóctone, principalmente fonte de esgotos. Já as amostras dos pontos Olaria (FR = 1,6 ± 0,1), P1 (FR = 1,7 ± 0,2) e P6 (FR = 1,7 ± 0,0) apresentaram valores intermediários de FR, que indicam uma provável mistura de COD de fonte pedogênica (substâncias húmicas) e de produtividade primária (fonte autóctone) ou de influência antrópica (efluentes) (AZEVEDO, 2008).

O aumento da razão FR nos pontos do rio Iguaçu é proveniente ao aumento de despejos domésticos, pois como se trata de um sistema lótico a tendência é que a produtividade seja pequena, e considerando que ocorre o aumento de FR com o aumento do COD, principalmente, nos pontos mais críticos e que apresentam uma maior influência deste tipo de efluente.

Análise dos Espectros Sincronizados

A análise dos Espectros sincronizados, permitiu indicar que em todos os pontos picos entre 280 nm e 310 nm. Evidencia-se, portanto, a presença de proteínas, substâncias que estão presentes em

esgotos ou carbono autóctone do sistema. Como também foram identificados picos acentuados na região de 280-298 nm, Ahmad e Reynolds (1995) e Ma, Allen e Yin (2001) consideram que picos nessa região são característicos de esgotos domésticos. De acordo com as Figuras 5 e 6, houveram picos acentuados embora com magnitudes bem diferente.

Em relação ao lago Barigui pode ser observado que a magnitude nos pontos P2A e P2B foram parecidas, sendo que estes pontos apresentaram valores de produtividade primária e também ao efeito de mistura no centro do lago, ao passo que o P1 teve influência predominante de carbono de origem alóctone antrópico.

Os espectros do rio Iguaçu demonstram a grande complexidade da bacia hidrográfica embora haja picos acentuados na região de 280 a 310 nm, os espectros possuem outros picos relacionadas a substâncias que foram determinadas. Os valores para as amostras do rio Iguaçu indicam a predominância de COD de origem alóctone antrópico, de acordo com a Figura 6. É possível perceber os valores do pico elevam-se em função do aumento do gradiente de poluição do rio Iguaçu, voltando a reduzir no ponto P6, indica o início da melhora na qualidade da água do rio Iguaçu (KNAPIK, 2009).

CONSIDERAÇÕES FINAIS

Apesar das duas bacias hidrográficas apresentarem contribuições em escalas diferentes, as análises espectroscópicas de UV-vis e fluorescência permitiram caracterizar características referente à origem da matéria orgânica, demonstrando a aplicabilidade destas avaliações espectroscópicas em vários ambientes.

Os resultados desta pesquisa indicam que tanto no rio Iguaçu como no lago Barigui o carbono orgânico dissolvido apresenta estruturas moleculares mais simples, ou seja, ou são provenientes da produtividade primária (autóctone) ou de esgotos domésticos (alóctones).

No caso do rio Iguaçu existe predomínio de COD proveniente de fonte alóctone antrópica (esgotos). Embora seja necessário para maior compreensão dos resultados conhecimento da qualidade da água nos pontos amostrados ou outro parâmetro que seja importante para compreensão das fontes autóctones ou alóctones, como é o caso de clorofila-*a* para ambientes léticos.

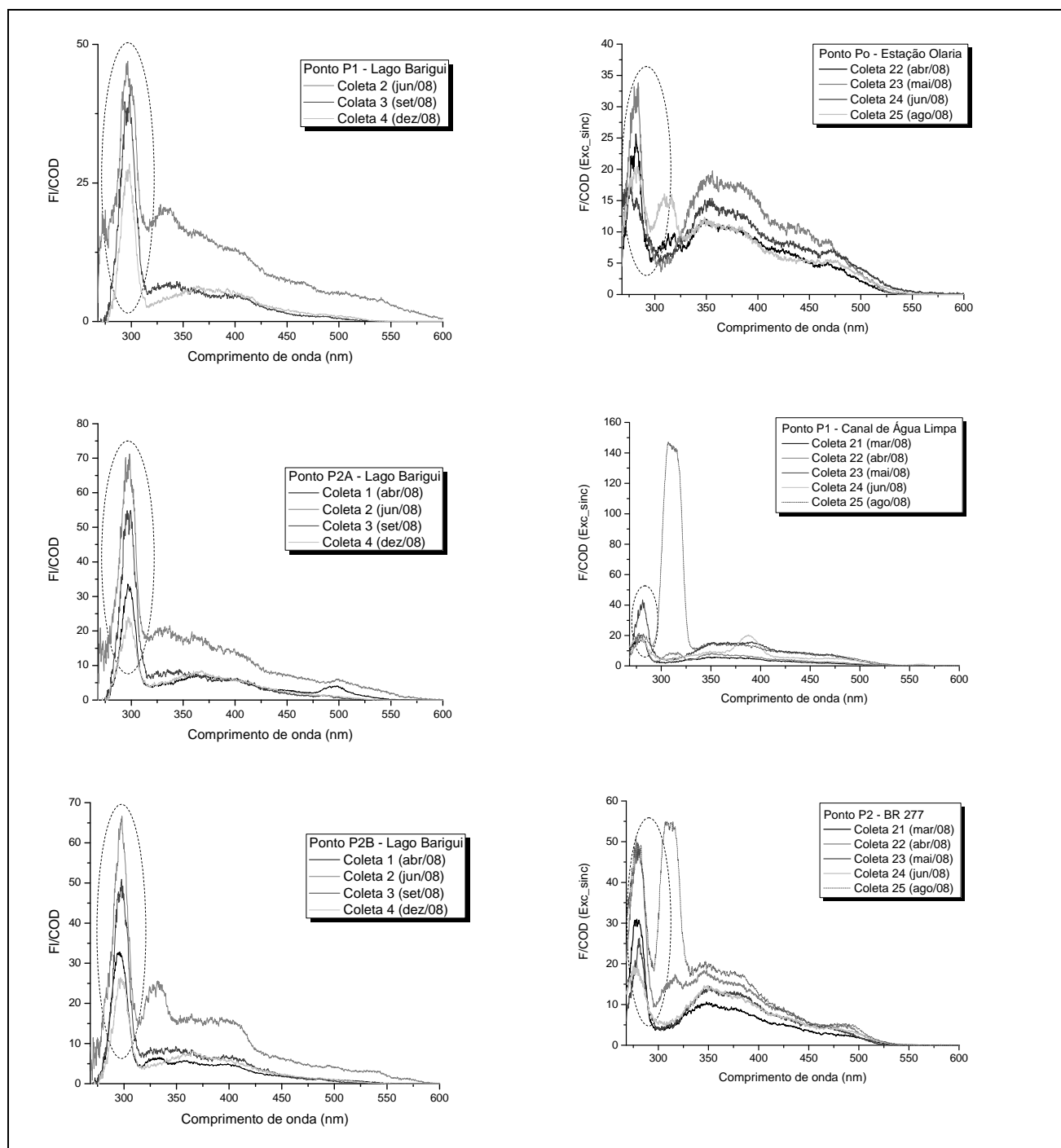


Figura 5 – Espectros sincronizados de algumas amostras do lago Barigui

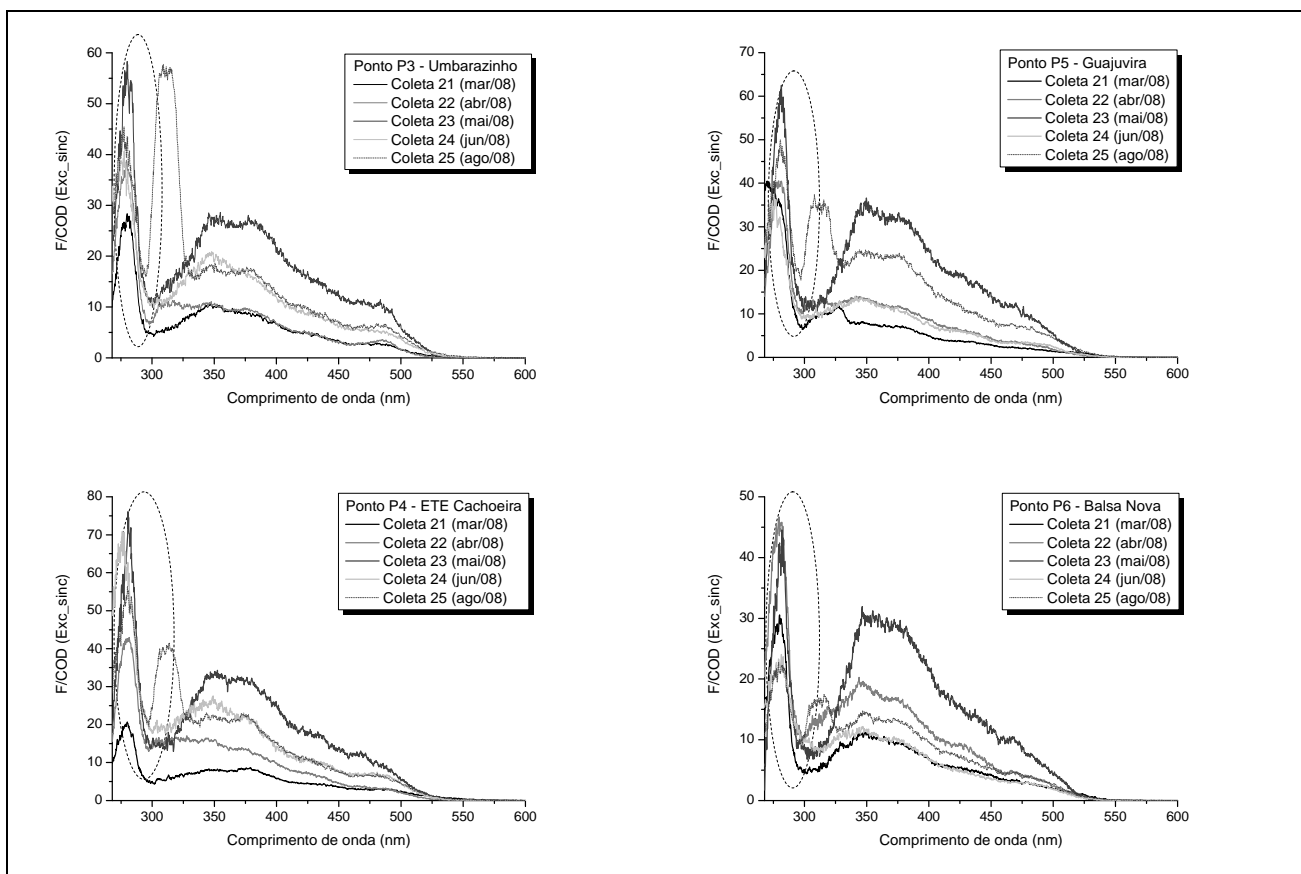


Figura 6 – Espectros sincronizados de algumas amostras do rio Iguaçu

Deve ser ressaltado que os ensaios tradicionais de qualidade da água também são importantes, pois complementam informações para compreender o sistema além de serem análises quantitativas e fornecerem informações que colaboram para o monitoramento da qualidade da água, como instrumento de gestão e fiscalização, ao passo que as análises de espectroscopia e ultravioleta e fluorescência são qualitativas e não passíveis de mensuração com exceções a normalização e uso de razões.

REFERÊNCIAS

- AHMAD, S. R.; REYNOLDS, D. M. Synchronous fluorescence spectroscopy of wastewater and some potential constituents. *Water Research*, v. 29, n. 6, p. 1599-1602, 1995.
- APHA. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 20. ed. Washington: APHA, 1998.
- 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.
- AZEVEDO, J. C. R.; TEIXEIRA, M. C.; SANTOS, A. M.; LEANDRINI, J. A.; PAGIORO, T. A. Caracterização espectroscópica da matéria orgânica dissolvida da planície de inundação do Alto Rio Paraná. *Oecologia Brasiliensis*, v. 12, n. 1, p. 66-77, 2008.

BEM, C. C., *Determinação do estado de eutrofização de um lago raso: Estudo de caso do Lago Barigui - Curitiba*. 2009. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-graduação em Engenharia de Recursos Hídricos e Ambiental, Universidade Federal do Paraná, 2009.

BRASILIA. *Resolução CONAMA 357, 17 de março de 2005*. Diário Oficial da Republica Federativa do Brasil, Brasília, DF, 2006. 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*, v. 31, n. 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*, v. 50, p. 639-647, 2003.

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. *Modelagem da Qualidade da Água da Bacia do Alto Iguaçu: Monitoramento e Calibração*. Curitiba, 2006. 130 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Curso de Engenharia Ambiental) – Universidade Federal do Paraná, 2006.

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. 2009. 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. 7, 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.

OLIVEIRA, J. R. B. de; SILVA, R. R. da. Estudos Batimétricos dos Lagos dos Principais Parques da Cidade de Curitiba - Paraná. Curitiba: [s.n.]. Curitiba. 2002. Monografia (Graduação) – Curso de Engenharia Civil – Faculdade de Ciências Exatas e de Tecnologia – Universidade Tuiuti do Paraná, 2002.

OLIVEIRA, J. L.; BOROSKI, M.; AZEVEDO, J. C. R.; NOZAKI, J. Spectroscopic investigation of humic substances in a tropical lake during a complete hydrological cycle. *Acta Hydrochimica et Hydrobiologica*, v. 34, p. 608-617, 2006.

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 biomedica characterization. *Journal of Biotechnology*, v. 113, p. 211-230, 2004.

PORTO, M. F. et al. (2007) *Bacias Críticas: Bases Técnicas para a definição de Metas Progressivas para seu Enquadramento e a Integração com os demais Instrumentos de Gestão*. Curitiba: UFPR – Departamento de Hidráulica e Saneamento, 2007. (FINEP/ CT-HIDRO). Projeto concluído.

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.

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. *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, Kioto, Japão, 2003.

SIERRA, M. M. D.; GIOVANELA, M.; PARLANTI, E.; SORIANO-SIERRA, E. J. Fluorescence fingerprint of fulvic and humic acids from varied origins as viewed by single-scan and excitation/emission matrix techniques. *Chemosphere*, v. 58, p. 715-733, 2005.

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, 2005.

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.

Characteristics Of Organic Matter In Urban Basins: A Comparative Study Of Fluorescence And Uv-vis Spectroscopy In River And Lake

ABSTRACT

The main goal of this study is to analyze organic matter in two urbanized basins considering fluorescence and UV-VIS spectroscopy techniques. The case study was the Iguaçu River in the Metropolitan Area of Curitiba, with 7 monitoring points in 107 km of river length, and the Barigui lake, located in the middle part of the Upper Iguaçu Basin, considering 3 monitoring points. Thus, the results indicate that the major source of pollution in both lake and river is domestic sewage (allochthonous source) due to the high urban development associated with a low level of sanitary sewage treatment in Curitiba and the Metropolitan Region. Additionally, part of the dissolved organic carbon found in Barigui Lake has characteristics of an autochthonous source (primary productivity), due to the hydrodynamic condition of the lake. Therefore, this paper highlights how the use of complementary essays like fluorescence and UV-vis spectroscopy can help improve the assessment of organic matter dynamics in different aquatic environments.

Key-words: *Upper Iguaçu Basin, organic matter monitoring, water resources management.*