

# DINÂMICA DA MATÉRIA ORGÂNICA EM ÁGUAS NATURAIS: Estudo de caso do Rio Iguaçu

*Heloise G. Knapik<sup>1</sup>; Cristovão V. S. Fernandes<sup>2</sup>; Júlio César R. de Azevedo<sup>3</sup>; Marianne S. França<sup>4</sup>  
& Mônica Ferreira do Amaral Porto<sup>5</sup>*

**RESUMO** --- O objetivo do presente estudo foi analisar a dinâmica de poluição orgânica no rio Iguaçu, localizado em Curitiba e Região Metropolitana, através do monitoramento quali-quantitativo realizado durante os anos de 2005 a 2008. Além de ensaios tradicionais para determinação da qualidade da água, como DBO, DQO, OD, TOC, séries de nitrogênio, fósforo e sólidos, também foram realizados ensaios de espectroscopia de fluorescência e de ultravioleta visível, com o objetivo de identificar as possíveis fontes do carbono orgânico dissolvido no meio aquático. Foram monitorados 107 km do rio Iguaçu, em sete estações, englobando uma área aproximada de 3.000 km<sup>2</sup>, numa região com forte ocupação urbana (cerca de 3 milhões de habitantes). Os resultados de espectroscopia associados aos elevados níveis de DBO, nitrogênio amoniacal e fósforo, indicam como fonte mais provável do carbono orgânico dissolvido a contribuição de efluentes domésticos (fonte alóctone antrópica), principalmente no trecho intermediário (entre P2 e P4), cujas áreas de drenagem cobrem boa parte da cidade de Curitiba e região metropolitana, refletindo, desta maneira, a carência no sistema de coleta e tratamento de esgoto.

**ABSTRACT** --- The main goal of this paper is to understand the dynamic of the organic content in the Iguaçu River at the Metropolitan Area of Curitiba, based upon field measurement. A complementary monitoring plan is proposed to better assess the origin and the dynamic of organic content for the river system in analysis, based upon conventional water quality parameters, BOD, COD, TOC, nitrogen, phosphorous and solids, and considering new non-traditional water parameters like fluorescence and UV-VIS techniques. The case study was the Iguaçu River at the Metropolitan Area of Curitiba, covering an area of 3.000 km<sup>2</sup>, with 7 monitoring points in 107 km of river length. The result of this study indicates that the major pollution source is domestic sewage (allochthonous), due to the high urban development associated with low sanitary sewage treatment in Curitiba and Metropolitan Region.

**Palavras – chave:** Bacia do Alto Iguaçu, matéria orgânica, monitoramento.

---

<sup>1</sup> Aluna de Mestrado pela UFPR, Centro Politécnico s/n, Bloco 5, Cx. Postal 19011, 81531, Curitiba – PR. E-mail: heloise.dhs@ufpr.br

<sup>2</sup> Professor Adjunto III da UFPR, Departamento de Hidráulica e Saneamento, Curitiba – PR. E-mail: cris.dhs@ufpr.br

<sup>3</sup> Professor da UTFPR, Departamento Acadêmico de Química e Biologia, Curitiba, PR. E-mail: jcrzevedo@utfpr.edu.br

<sup>4</sup> Aluna de Mestrado pela UFPR, Centro Politécnico s/n, Bloco 5, Cx. Postal 19011, 81531, Curitiba – PR. E-mail: marianne.dhs@ufpr.br

<sup>5</sup> Professor Titular da USP, Av. Prof. Almeida Prado, 271, Cidade Universitária, 05508-900, São Paulo, SP. E-mail: mporto@usp.br

## 1. INTRODUÇÃO

A qualidade da água, de rios e lagos, está relacionada com as características físicas, químicas e biológicas intrínsecas de cada bacia hidrográfica. A configuração do espaço físico e a forma de ocupação humana provocam alterações na dinâmica de nutrientes e matéria orgânica que atingem o corpo hídrico, fatores esses que influenciam diretamente em toda a cadeia de seres vivos presentes no ecossistema.

O monitoramento da qualidade da água é uma etapa de especial interesse, e fundamental para formar bases sólidas de conhecimento da bacia em estudo. No entanto, a rede de monitoramento atualmente vigente na maioria das principais bacias hidrográficas brasileiras está defasada, ora em amplitude espacial, com poucos pontos de amostragem, ora em amplitude temporal, com extensos períodos de falhas. O reflexo dessa inadimplência com o monitoramento, e da maneira como ele é realizado, acaba por refletir na gestão dos recursos hídricos, com ações tardias ou ineficientes em determinadas regiões.

Outra problemática está na falta de dados conjuntos de qualidade e quantidade de água. Sem um olhar quantitativo em termos de vazão disponível perde-se a visão conceitual para estimar a capacidade de autodepuração ou de assimilação do corpo hídrico, e também do real retrato da poluição hídrica. Essa carência, como pode ser observada nas extensas séries fluviométricas defasadas das séries de dados qualitativos, impossibilita seu uso, por exemplo, na modelagem matemática da qualidade da água, que em determinados procedimentos, como é o caso da calibração, necessita de dados conjuntos para construção dos cenários de simulação.

Em termos qualitativos, a atual base de padrões estabelecidos, em acordo com a Resolução CONAMA 357/05, também não engloba de maneira eficaz os atuais indicadores de qualidade de água. Ensaio que possibilitam um entendimento mais aprofundado da dinâmica da matéria orgânica acabaram por não terem seu uso normalizado. Um exemplo é a determinação do carbono orgânico dissolvido, principal meio de transporte de metais e outros poluentes na coluna d'água. Seu estudo, complementarmente aos procedimentos laboratoriais clássicos, é de fundamental importância, pois abrange todos os componentes orgânicos de uma amostra de água, independente de seu estado de oxidação, além de não medir compostos inorgânicos que podem contribuir para a demanda de oxigênio nas análises de DBO e DQO (APHA, 1998; Thomas, 1999; Villa, 2005). No entanto, a determinação do carbono orgânico dissolvido não fornece dados sobre a natureza das substâncias orgânicas, pois a matéria orgânica natural é constituída tanto por compostos orgânicos autóctones (aquagênicos), como alóctones (pedogênicos) (Buffle *et al.*, 1987). Assim, além de dados quantitativos, faz-se necessária a utilização de ensaios qualitativos, que auxiliem num entendimento mais aprofundado da poluição, sua origem e estado de degradação.

Tanto a espectroscopia na região do ultravioleta visível, como a espectroscopia de emissão de fluorescência, vem sendo utilizada por diversos pesquisadores para caracterizar a composição estrutural do carbono orgânico dissolvido e identificar suas possíveis fontes nos ecossistemas estudados (Cabaniss e Shuman, 1987; Senesi *et al.*, 1989; Ahmad e Reynolds, 1995; Peuravuori *et al.*, 1997; Korshin *et al.*, 1997; Frimmel, 1998; Westerhoft e Anning, 2000; Artinger *et al.*, 2000; Chen *et al.*, 2002; Pons *et al.*, 2004; Villa, 2005, Azevedo *et al.*, 2006; Spencer *et al.* 2007). Thomas *et al.* (1999) citam o ensaio de espectroscopia de UV-Vis como complemento à determinação do conteúdo de carbono orgânico total (TOC), pois proporciona informações qualitativas a respeito da matéria orgânica. Westerhoft e Anning (2000) indicam o ensaio de fluorescência para identificar fontes alóctones (fora do sistema) e fontes autóctones (dentro do sistema) da matéria orgânica. Autores como Ahmad e Reynolds (1995), Galapate *et al.* (1998), Chen *et al.* (2002) e Pons *et al.* (2004) utilizaram em seus estudos a determinação da fluorescência para diferenciar a matéria orgânica de origem natural da matéria orgânica dissolvida proveniente de efluentes domésticos.

Neste artigo, ênfase é dada em consolidar conceitualmente as interações físicas, químicas e biológicas associadas à dinâmica da matéria orgânica, considerando a realidade da matriz de fontes de poluição em bacias críticas brasileiras, como é o caso, por exemplo, do Rio Iguçu na Região Metropolitana de Curitiba. Para a Bacia do Alto Iguçu, com influência direta de atividade antrópica, este estudo propõe, com caráter investigativo, utilizar a espectroscopia de emissão de fluorescência e a de absorção na região do ultravioleta visível para caracterizar a origem e as fontes de matéria orgânica no Rio Iguçu. Comumente, conforme estudos relatados, a espectroscopia de emissão de fluorescência e na região do ultravioleta visível são utilizadas para águas naturais ou efluentes, implicando, possivelmente, numa maior subjetividade dos resultados para este caso. Ainda, nesta pesquisa defende-se o conceito de que o monitoramento da qualidade da água englobe tanto os ensaios convencionais, como DBO, DQO, OD e TOC, como ensaios de espectroscopia na região do ultravioleta visível e de fluorescência, além de outros parâmetros, pois complementarmente possibilitam ao gestor de recursos hídricos melhor caracterizar a matéria orgânica.

## **2. ASPECTOS CONCEITUAIS SOBRE POLUIÇÃO ORGÂNICA**

No ecossistema aquático, a matéria orgânica é encontrada sob a forma de carbono orgânico dissolvido, carbono inorgânico dissolvido e carbono orgânico particulado, nos sedimentos e na biota aquática. Diferentes processos químicos, físicos e biológicos determinam a dinâmica da matéria orgânica em águas naturais. Lançamentos de efluentes por fontes pontuais, e o escoamento superficial de áreas urbanas são as principais fontes antropogênicas de matéria orgânica.

Decomposição de algas, peixes e invertebrados constituem fontes autóctones. A remoção da matéria orgânica da coluna d'água pode ocorrer através de decomposição microbiana, sedimentação, adsorção e absorção pela flora bentônica. Ainda, é de especial interesse as interações entre os compostos orgânicos presentes na água e outras substâncias, que podem influenciar todo o ecossistema aquático. A matéria orgânica pode sofrer alterações e originar diferentes compostos orgânicos e interferir na disponibilidade de nutrientes, na solubilidade e toxicidade de contaminantes, ou ainda, por meio de ácidos orgânicos, pode alterar a acidez de águas naturais (Bowie *et al.*, 1985).

A matéria orgânica presente em ecossistemas aquáticos pode ser determinada quantitativamente através dos seguintes parâmetros de qualidade de água: demanda bioquímica de oxigênio (DBO), demanda química de oxigênio (DQO) e carbono orgânico (TOC). A quantidade de oxigênio dissolvido na água necessária para a decomposição bioquímica da matéria orgânica, através do metabolismo de microrganismos aquáticos (geralmente bactérias), é chamada de demanda bioquímica de oxigênio. A “estimativa indireta” através do oxigênio consumido surgiu para contornar a complexidade da determinação da matéria orgânica presente nos efluentes líquidos e corpos d'água (Bowie *et al.*, 1985). A Demanda Química de Oxigênio, DQO, é definida como a quantidade de um forte oxidante que reage com uma amostra sob condições específicas. A quantidade de oxidante consumido é expressa em termos de oxigênio equivalente. Devido ao seu forte potencial oxidativo, facilidade de manipulação e sua aplicabilidade para uma grande variedade de amostras, o íon dicromato ( $Cr_2O_7^{2-}$ ) é geralmente utilizado como o agente oxidante nos métodos de determinação de DQO, tanto para os métodos de refluxo fechado (titulométrico e colorimétrico), como para de refluxo aberto (APHA, 1998; Baird, 2002).

O carbono orgânico total (TOC) é um dos parâmetros utilizados para a determinação global da poluição orgânica em água e efluentes, cuja determinação foi proposta na década de 70 em virtude das incertezas e dificuldades dos procedimentos dos ensaios de DBO e DQO (Thomas *et al.*, 1999). Esse ensaio surgiu da observação de que a matéria orgânica presente na água e em efluentes é composta de vários materiais em diferentes níveis de oxidação, e em determinados ensaios, como a DBO, não é possível mensurar todas as frações da matéria orgânica que contém carbono, no caso só a fração biodegradável. Adicionalmente, o ensaio de DBO é uma determinação indireta da matéria orgânica, visto que mede o consumo de oxigênio dissolvido devido à oxidação. De acordo com APHA (1998), o ensaio de TOC é mais conveniente que os ensaios de DBO e DQO, e apesar de não resultarem no mesmo tipo de informação, podem ser correlacionados empiricamente para uma dada condição, e o ensaio de TOC pode ser então utilizado para estimar os valores de DBO, DQO e a fração de carbono assimilável da amostra. O ensaio de TOC não substitui os ensaios de DBO e DQO, mas, diferentemente destes, não depende do estado de oxidação da matéria orgânica e

não mede outros compostos orgânicos, como nitrogênio e hidrogênio, e compostos inorgânicos que podem contribuir para a demanda de oxigênio medido pela DBO e DQO (APHA, 1998).

A análise dos parâmetros DBO e DQO, cujas informações sobre quantidade e biodegradabilidade da matéria orgânica em efluentes e corpos d'água são amplamente utilizadas, refletem, de uma maneira indireta, o efeito do carbono em termos de consumo de oxigênio. Essa abordagem, embora importante, pode não ser conclusiva sobre os reais efeitos da poluição orgânica e sua interferência no ecossistema aquático em bacias com significativa degradação da qualidade da água, como no caso da Bacia do Alto Iguaçu, cujos rios principais tem, na assimilação de esgotos, seu uso preponderante. Adicionalmente, a análise de TOC fornece a concentração de carbono orgânico em uma amostra de água natural ou efluente líquido, mas existem situações que exigem um maior conhecimento sobre as fontes e as características da matéria orgânica. Um exemplo é que amostras com uma mesma concentração de matéria orgânica dada pelo TOC podem apresentar características completamente distintas umas das outras. Nesta situação, informações adicionais de outros parâmetros podem ser relevantes, como, por exemplo, a espectroscopia na região do ultravioleta visível e a espectroscopia de emissão de fluorescência (Thomas *et al.*, 1999).

## **2. CARACTERIZAÇÃO DA MATÉRIA ORGÂNICA**

As análises de DBO, DQO e TOC fornecem informações “quantitativas” a respeito da matéria orgânica presente nos ecossistemas aquáticos. No entanto, a matéria orgânica resulta de uma complexa mistura de substâncias de diferentes composições estruturais, indicando a necessidade de uma análise qualitativa que subsidie a identificação de suas fontes e mecanismos de transformação e degradação.

As fontes de matéria orgânica podem ser alóctones, ou seja, originadas de fora do sistema, através da contribuição difusa (escoamento superficial), e pela ação antrópica direta, através de despejos pontuais de poluentes. Além das fontes alóctones, a produção de matéria orgânica pela biota aquática pode contribuir internamente como fonte de matéria orgânica, neste caso autóctones. De acordo com Zumstein e Buffle (1989), a matéria orgânica natural (MON) pode ser dividida em duas grandes categorias: matéria orgânica lábil (ainda passível de degradação) e matéria orgânica refratária (compostos estáveis). A matéria orgânica refratária pode ser dividida ainda em duas classes, diferenciando-se pela estrutura química: matéria orgânica refratária pedogênica (caracteriza-se pela estrutura química com um grupo funcional aromático, com origem geralmente no solo) e matéria orgânica refratária aquagênica (caracteriza-se pela estrutura química com uma cadeia alifática, com origem da biota aquática).

De acordo com Frimmel (1998), a identificação da composição estrutural molecular da matéria orgânica ainda não é possível, mesmo com métodos analíticos avançados. No entanto, algumas propriedades da matéria orgânica, especialmente das substâncias húmicas, que compõem cerca de 70 a 80 % na matéria orgânica natural, tais como a cor amarela, a intensa capacidade de absorver a luz ultravioleta, polidispersão, alto peso molecular ( $10^3$  a  $10^5$  g/mol) e polifuncionalidade, podem ser utilizadas para caracterizar a matéria orgânica. Essas características, analisadas através da espectroscopia na região do ultravioleta visível e de fluorescência, vêm sendo utilizadas para caracterizar a composição estrutural do carbono orgânico dissolvido e identificar suas possíveis fontes nos ecossistemas estudados, conforme apresentado a seguir.

## 2.1 Espectroscopia de Ultravioleta visível

A espectroscopia na região do ultravioleta visível é utilizada por diversos pesquisadores para caracterizar a composição estrutural do carbono orgânico dissolvido e identificar suas possíveis fontes nos ecossistemas estudados (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; Spencer *et al.*, 2007). Thomas *et al.* (1999) citam o ensaio de espectroscopia de ultravioleta visível como complemento à determinação do conteúdo de carbono orgânico total (TOC), pois proporciona informações qualitativas a respeito da matéria orgânica.

Algumas substâncias comumente encontradas em águas naturais e efluentes, tais como taninos, ligninas, substâncias húmicas e vários outros compostos aromáticos têm alta capacidade de absorver luz ultravioleta (APHA, 1998). Segundo Korshin *et al.* (1997), a matéria orgânica natural absorve luz em uma extensa faixa do espectro, enquanto que substâncias inorgânicas, típicas de águas naturais, não absorvem luz de maneira significativa em  $\lambda > \sim 230$  nm. Como resultado, a absorvância da luz por águas naturais pode ser um indicador semiquantitativo da concentração de matéria orgânica em um corpo d'água. De acordo com Beemster (2005), a radiação, tanto em comprimentos de onda na faixa do ultravioleta, como na faixa visível, sofrerá uma alteração da energia devido à absorção por determinadas moléculas. Segundo o autor, para determinadas condições, medições de absorvância e transmitância em certos comprimentos de onda na faixa do ultravioleta podem ser utilizados para medir carbono orgânico total ou demanda carbonácea de oxigênio.

A escolha dos comprimentos de onda utilizados nas análises é arbitrária, e depende do material a ser analisado (APHA, 1998). Korshin *et al.* (1997) e APHA (1998) citam o estudo da absorvância num único comprimento de onda, principalmente para análises de correlação com outros parâmetros, como carbono orgânico dissolvido (DOC). Para esses estudos, usualmente é utilizado o comprimento de onda de 254 nm. Villa (2005) encontrou correlação linear significativa

entre a absorvância em  $\lambda = 254$  nm e vazão, condutividade, DQO e razão de fluorescência (razão entre os comprimentos de onda de 450 e 500 nm). Pons *et al.* (2004) afirmam que a análise da absorvância nesse comprimento de onda pode ser eficaz no monitoramento da qualidade da água, visto o tempo reduzido de determinação quando comparado a análises tradicionais, como DQO, TOC e DOC.

Segundo Westerhoft e Anning (2000), o espectro de absorvância pode também ser normalizado em termos do DOC e do caminho ótico da amostra, e ser avaliado em função da absorvância específica ou absorvância (SUVA). De acordo com os autores, os valores normalizados permitem uma estimativa da abundância relativa de absorção de luz ultravioleta e visível, e pode fornecer informações sobre a composição da matéria orgânica e indícios sobre suas fontes. Westerhoft e Anning (2000) utilizaram os valores de SUVA no comprimento de onda de 254 nm para caracterizar a matéria orgânica, estabelecendo dois padrões:  $\sim 4,4$  L/mg.m para ácidos fúlvicos e  $\sim 1,2$  L/mg.m para matéria orgânica de fonte autóctone. Ainda, Rostan e Cellot (1995) utilizaram a absorvância no comprimento de 285 nm como indicativo da composição do carbono orgânico dissolvido. Valores de  $SUVA_{285}$  próximos de 20 L/g foi considerado como COD essencialmente formado por ácidos fúlvicos, enquanto que valores inferiores a 10 L/g indicaram presença de carbono alifático (matéria orgânica lábil).

## 2.2 Espectroscopia de Emissão de Fluorescência

Para caracterizar, diferenciar e classificar a matéria orgânica natural, entre elas as substâncias húmicas, podem ser aplicadas diferentes técnicas de análises. Uma das técnicas utilizadas é a espectroscopia de fluorescência atômica, resultado da absorção de energia radiante e emissão de parte desta energia na forma de luz. Esta técnica de análise pode ser utilizada em função da capacidade de absorção da energia radiante em um comprimento de onda e da emissão da radiação em um comprimento de onda maior encontrada em diversos compostos orgânicos e inorgânicos (Sawyer *et al.*, 1994). Um dos objetivos de se utilizar o ensaio de emissão fluorescência como complemento de outros parâmetros de qualidade de água é a possibilidade de identificar a origem da matéria orgânica, seja ela alóctone (fora do sistema), ou autóctone (dentro do sistema). Vários autores realizaram estudos para caracterizar e identificar a matéria orgânica natural de diferentes origens (Senesi *et al.*, 1989; Frimmel, 1998; Peuravuori *et al.*, 2002; Stedmon *et al.*, 2003), ou para diferenciar a matéria orgânica de origem natural da matéria orgânica dissolvida proveniente de efluentes domésticos (Ahmad e Reynolds, 1995; Galapate *et al.*, 1998; Chen *et al.*, 2002; Pons *et al.*, 2004).

Westerhoft e Anning (2000) utilizaram os espectros de emissão, aplicando o comprimento de onda de excitação de 370 nm, para a caracterização do carbono orgânico dissolvido. A partir desse

estudo, dois indicadores do espectro foram utilizados para evidenciar a fonte da matéria orgânica: comprimento de onda do pico do espectro ( $< 450$  nm para fonte autóctone e  $> 450$  nm para fonte alóctone); e razão de fluorescência entre dois comprimentos de onda de emissão (FR), ou inclinação do espectro de fluorescência, entre os comprimentos de onda de 450 e 500 nm (valores de FR maiores que 1,8 foram indicativos de fonte autóctone, enquanto valores de FR menores que 1,5 indicaram origem alóctone).

### 3. ESTUDO DE CASO DA BACIA DO ALTO IGUAÇU

O estudo de caso desenvolveu-se a partir da dinâmica da realidade de uso e ocupação do solo na bacia do Alto Iguaçu, na Região Metropolitana de Curitiba. A bacia do Alto Iguaçu tem suas nascentes junto a Serra do Mar, cujo rio principal estende-se por aproximadamente 90 km até o limite da Região Metropolitana de Curitiba, com uma área de drenagem de cerca de 3.000 km<sup>2</sup>. Na presente pesquisa, 26 sub-bacias foram utilizadas para a caracterização da Bacia do Alto Iguaçu. Os tributários principais das respectivas bacias são: Atuba, Belém, Cambuí, Cotia, Despique, Divisa, Faxinal, Iraí, Iraizinho, Isabel Alves, Itaquí, Mascate, Maurício, Miringuava, Miringuava Mirim, Padilha, Palmital, Passaúna, Pequeno, Pianduva, Piraquara, Ressaca, Rio das Onças e Verde.

A população pertencente à bacia é de aproximadamente 3 milhões de habitantes distribuídos em 14 municípios. A bacia em estudo concentra cerca de 25% da população total e 30% da população urbana do estado, com baixos índices de atendimento e tratamento de esgoto. Por ser uma região altamente urbanizada, vem passando por um processo de ocupação irregular de várzeas e áreas de mananciais, em especial na margem direita do Rio Iguaçu. Como consequência deste processo, têm sido constatados 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, afetando negativamente o meio ambiente e a qualidade de vida das pessoas.

Em relação aos aspectos físicos, é uma região predominantemente plana, apresentando uma grande extensão de várzeas naturais em ambas as margens, configurando planícies de inundação bem definidas. Segundo Bizzoni (2000), estas várzeas são locais com solos permanentemente úmidos, com o nível do lençol freático próximo da superfície do terreno, em grande parte coberto por vegetação rasteira típica. Há também uma intensa atividade de extração de areia nas cavas existentes nas áreas mais planas dessas várzeas inundáveis.

A maior parte das indústrias está localizada nas bacias dos rios Barigüi, Belém, Padilha, Passaúna e Atuba. De acordo com SUDERHSA (2000), as cinco indústrias mais poluidoras em termos de DBO são: Cocelpa: 17 t/mês, localizada na bacia do Rio Barigüi; Companhia Estearina

Paranaense: 7 t/mês, na bacia do Rio Barigüi; Iguaçu Celulose Papel: 3 t/mês, na bacia do Belém; Emílio Romani: 3 t/mês, na bacia do Rio Belém; Novo Nordisk Bioindustrial: 2 t/mês, localizada na bacia do Rio Barigüi. Em termos de proporcionalidade, a contribuição industrial de dois meses equivale ao esgoto doméstico bruto de um dia da população da bacia do Alto Iguaçu, cabendo, por conseguinte, à população, a grande parcela da poluição existente.

A avaliação da qualidade da água apresentada na seguinte pesquisa está vinculada ao Projeto “Bacias Críticas: Bases Técnicas para a definição de Metas Progressivas para seu Enquadramento e a Integração com os demais Instrumentos de Gestão” (Porto *et al.*, 2007), desenvolvido em parceria entre a UFPR e a USP, durante o período de 2005 a 2007. Este projeto avaliou o desenvolvimento de metodologias que permitam às bacias o estabelecimento de metas progressivas para despoluição e efetivação do plano de enquadramento, trabalhando seus aspectos conceituais, institucionais e técnicos, aplicados na Bacia do Alto Iguaçu.

Para o monitoramento de campo foram selecionadas 7 estações ao longo dos rios Iraí e Iguaçu, cobrindo uma extensão de aproximadamente 107 km, em uma área aproximada de 3.000 km<sup>2</sup>, conforme apresentado na Tabela 1. Dois períodos de monitoramento foram utilizados: 20 campanhas realizadas entre junho de 2005 a julho de 2006, e 5 campanhas realizadas no período de março a agosto de 2008.

Tabela 1 - Especificação dos pontos de monitoramento

<i>Nº</i>	<i>Identificação</i>	<i>Código (Pluv.)</i>	<i>Rio</i>	<i>Município</i>	<i>Área de drenagem (km<sup>2</sup>)</i>	<i>Latitude</i>	<i>Longitude</i>	<i>Altitude (m)</i>
P0	Olaria do Estado	65003950	Iraí	Pinhais	182,00	25°26'27"	49°07'06"	876
-	Ponte PR 415	65004995	Piraquara	Piraquara	113,26	25°07'02"	49°07'16"	875
P1	Canal de Água Limpa	-	Iraí	Piraquara	282,88	25°26'36"	49°08'26"	875
P2	Ponte BR 277	65009000	Iguaçu	São José dos Pinhais	625,53	25°29'00"	49°11'21"	869
P3	Ponte do Umbarazinho	65017006	Iguaçu	São José dos Pinhais	1283,65	25°35'56"	49°15'39"	865
P4	ETE Cachoeira	65019980	Iguaçu	Araucária	2122,22	25°36'01"	49°23'52"	860
P5	Ponte do Guajuvira	65025000	Iguaçu	Araucária	2577,76	25°36'01"	49°30'48"	858
P6	Balsa Nova	65028000	Iguaçu	Balsa Nova	3048,69	25°35'14"	49°37'54"	854

Fonte: Adaptado de Porto *et al.* (2007) e Knapik (2009)

O monitoramento da qualidade da água consistiu na determinação dos seguintes parâmetros: DBO, DQO, TOC, série de nitrogênio (nitrito, nitrato, nitrogênio amoniacal e orgânico), fósforo total, série de sólidos (dissolvidos, suspensos e sedimentáveis), clorofila-a, OD, condutividade, temperatura, pH, turbidez, profundidade Secchi e vazão (APHA, 1998; SHIMADZU CORPORATION, 2003).

### 3.1 Monitoramento da qualidade da água - parâmetros

Na Tabela 2 é apresentado um resumo das concentrações médias observadas para os principais parâmetros monitorados e seu atendimento ou não nas classes de qualidade de água segundo a Resolução CONAMA 357/05.

Em geral, foi possível identificar um perfil diferente para a maioria dos parâmetros em relação aos pontos Olaria e P1 e os demais pontos. Esta diferença está associada às características das estações Olaria e P1, que se diferenciam das demais principalmente pela baixa ocupação antrópica das áreas de drenagem, e, conseqüentemente, pouca influência de efluentes domésticos. A exemplo da condutividade, estes pontos apresentaram valores 80% inferiores. No que se refere à presença de sólidos, tanto a fração dissolvida e suspensa apresentaram valores elevados, com predomínio da fração dissolvida não volátil, indicando a presença de compostos inorgânicos. A presença de sólidos suspensos pode contribuir também para a diminuição dos níveis de oxigênio dissolvido, uma vez que o conteúdo orgânico presente nos sólidos é passível de decomposição.

Os pontos de monitoramento P0 (Estação Olaria), P1 e P6 apresentaram os menores valores de DBO, confirmando o baixo aporte de material orgânico nos dois primeiros pontos (efluentes domésticos), e indicando condição de diluição e decomposição do material orgânico no ponto P6 (ponto localizado mais a jusante na bacia em estudo). Em termos de frequência, mais de 60% dos dados observados de DBO para os pontos Olaria, P1, P5 e P6 apresentaram concentrações inferiores a 10mg/L, limite máximo para Classe 3 segundo a Resolução CONAMA 357/05. No ponto da estação Olaria, todos os dados, monitorados apenas durante o período de 2008, foram inferiores a 5mg/l, limite máximo para Classe 2 (CONAMA 357/05). Já nos pontos P2, P3 e P5, cujo grau poluição do corpo hídrico é elevado, conforme variáveis apresentadas anteriormente, mais de 65% dos dados observados, em média, apresentaram concentrações superiores a 10 mg/L.

Em relação a DQO, a concentração média foi de  $25,9 \pm 12,6$  mg/L, variando de  $18,9 \pm 11,5$  no P1 (área com pouca atividade antrópica) a  $32,7 \pm 13,8$  no P4 (área com atividade antrópica e industrial, localizado após a foz do rio Barigüi). Os resultados, apesar de apresentarem elevado coeficiente de variação (média de 48,6%), se mostraram mais homogêneos que as demais variáveis.

Em termos de frequência, mais de 70% dos dados permaneceram na faixa de 20 a 40 mg/L, sem apresentar correlação linear com as demais variáveis monitoradas.

Tabela 2 - Resumo dos principais parâmetros analisados durante o período de monitoramento: 2005 a 2008

Parâmetro	Inferência	P0	P1	P2	P3	P4	P5	P6
DBO (mg/L)	Média	3,0	11,5	19,5	23,3	20,9	18,2	9,2
	Desvio Padrão	1,1	13,9	16,9	23,1	17,4	20,9	7,7
	Nº de amostras	5	24	24	24	24	23	20
DQO (mg/L)	Média	19,3	18,9	29,5	29,0	32,7	26,4	19,3
	Desvio Padrão	4,1	11,5	14,1	10,1	13,8	12,2	7,6
	Nº de amostras	5	23	23	23	23	22	20
TOC (mg/L)	Média	6,9	7,9	13,3	12,5	12,3	10,2	9,3
	Desvio Padrão	1,8	4,9	9,0	8,3	7,2	5,7	6,4
	Nº de amostras	4	24	24	24	24	23	20
OD (mg/L)	Média	5,4	5,7	2,8	2,2	1,6	1,7	2,5
	Desvio Padrão	1,5	1,4	1,5	1,8	1,3	0,8	0,9
	Nº de amostras	16	19	19	19	19	18	14
Turbidez (NTU)	Média	30,5	18,7	38,2	30,8	46,0	40,0	28,9
	Desvio Padrão	32,7	21,1	45,0	31,7	50,5	49,5	25,4
	Nº de amostras	6	23	24	24	23	22	19
Condutividade (µS/cm)	Média	16,8	19,2	109,9	98,0	104,7	91,9	78,9
	Desvio Padrão	20,3	9,3	57,2	51,8	54,9	46,5	43,8
	Nº de amostras	5	24	24	24	24	23	20
Sólidos Dissolvidos Totais (mg/L)*	Média	77,5	67,2	141,0	133,0	162,1	135,6	138,1
	Desvio Padrão	25,4	44,5	53,4	66,8	88,3	51,3	64,0
	Nº de amostras	4	23	24	24	23	23	20
Sólidos Suspensos Totais (mg/L)	Média	18,5	15,8	31,1	29,8	57,1	45,8	30,3
	Desvio Padrão	16,5	8,0	24,9	10,8	61,1	49,1	22,9
	Nº de amostras	4	24	24	24	24	23	20
Nitrogênio Orgânico (mg/L)	Média	1,5	0,8	3,1	3,0	3,7	2,8	1,5
	Desvio Padrão	0,8	0,8	4,8	5,2	7,1	4,3	1,9
	Nº de amostras	4	22	23	23	23	22	18
Nitrogênio Amoniacal (mg/L)	Média	0,5	0,5	10,7	9,0	9,0	10,5	5,1
	Desvio Padrão	0,5	0,7	13,8	12,6	12,2	18,2	3,9
	Nº de amostras	4	22	23	23	23	22	18
Nitrito (mg/L)	Média	-	0,08	0,36	0,25	0,39	0,33	0,33
	Desvio Padrão	-	0,07	0,38	0,28	0,41	0,32	0,36
	Nº de amostras	-	24	24	24	24	23	20
Nitrito (mg/L)	Média	-	0,28	0,48	0,46	0,52	0,40	0,40
	Desvio Padrão	-	0,16	0,30	0,33	0,57	0,24	0,19
	Nº de amostras	-	20	20	20	20	20	17
Fósforo Total (mg/L)	Média	0,115	0,042	0,558	0,576	0,484	0,407	0,312
	Desvio Padrão	0,052	0,044	0,488	0,514	0,437	0,311	0,270
	Nº de amostras	4	19	24	24	24	23	20
pH*	Média	6,2	6,3	6,9	6,8	6,9	6,8	6,8
	Desvio Padrão	0,6	0,5	0,4	0,4	0,4	0,3	0,5
	Nº de amostras	5	24	24	24	24	22	20
Temperatura (°C)	Média	17,2	17,2	17,7	18,2	18,0	18,3	19,0
	Desvio Padrão	2,9	2,7	3,0	3,0	2,9	3,1	3,3
	Nº de amostras	5	24	24	24	24	23	20
Profundidade Secchi (cm)	Média	77,5	66,3	34,5	34,0	25,7	46,4	41,6
	Desvio Padrão	35,9	22,4	19,5	12,6	11,0	20,1	19,6
	Nº de amostras	4	19	20	21	17	21	16
Vazão (m³/s)	Média	3,7	5,6	19,9	29,8	53,8	63,3	73,1
	Desvio Padrão	1,9	4,2	21,5	27,3	45,5	53,4	59,3
	Nº de amostras	21	23	24	24	24	23	20

Classe 1      Classe 2      Classe 3      Classe 4

\* valores padrões para todas as classes

A concentração de fósforo total também apresentou significativa diferença entre as Estações Olaria e P1 e os demais pontos monitorados, evidenciando, novamente, a característica de uso e ocupação do solo. A frequência dos dados observados com concentração de fósforo total inferior a 0,15 mg/L, classe para ambiente lótico segundo a Resolução CONAMA 357/05, foi superior a 75 % na estação Olaria e de 100% no ponto P1. Já nos demais pontos, apenas 22%, em média, dos dados amostrados foi inferior a 0,15 mg/L. Apesar das elevadas concentrações de fósforo total, no trecho entre P2 e P6 foram observadas baixas concentrações de clorofila-a, com valores inferiores a 2  $\mu$  g/L, cinco vezes abaixo do limite máximo estabelecido para Classe 1 pela Resolução CONAMA 357/05.

A forma amoniacal do nitrogênio foi predominante no trecho entre as estações P2 e P6, confirmando a presença de efluentes domésticos sem tratamento. Em termos de distribuição de frequência, mais de 70% dos dados de nitrogênio amoniacal foram inferiores a 10 mg/L, e em média permaneceram abaixo do limite da classe 3 da Resolução CONAMA 357/05, de 13,5 mg/L. Nos pontos P0 e P1, o valor médio foi inferior a 3,7 mg/L, limite máximo para classe 1 e 2. Para a fração orgânica, mais de 86% dos dados foram inferiores a 5 mg/L, exceto para os pontos Olaria e P1, cuja concentração de nitrogênio orgânico foi superior, em média, à concentração de nitrogênio amoniacal. Essa diferença se deve principalmente às características físicas e de ocupação das áreas de drenagem dos respectivos pontos, em que há predomínio de áreas não urbanizadas. Mais de 90% dos valores observados de nitrato e de 87% para nitrito foram inferiores a 1,0 mg/L, concentração máxima permitida de nitrito para todas as classes da Resolução CONAMA 357/05.

### **3.2 Espectroscopia de Ultravioleta-visível e de Fluorescência**

A espectroscopia na região do ultravioleta visível foi utilizada para caracterizar a composição estrutural do carbono orgânico dissolvido e identificar suas possíveis fontes em 7 pontos de monitoramento ao longo do rio Iguaçu no período de março a agosto de 2008 (5 coletas). Para o cálculo da absorvidade  $SUVA_{254}$  (L/mg.m), os valores de absorvância  $UV_{254}$  foram normalizados pelo COD (mg/L) e pelo caminho óptico (m). Para o cálculo da absorvidade  $SUVA_{285}$  (L/g), os valores de absorvância  $UV_{285}$  foram normalizados pelo COD (g/L). Os espectros de absorvância também foram analisados em função das razões E2/E3 (nos comprimentos de onda de 250 e 365 nm), E3/E4 (nos comprimentos de onda de 300 e 400 nm) e E4/E6 (comprimentos de onda de 465 e 665 nm), segundo Senesi (1989), Peuravuori e Pihlaja (1997), Artinger *et al.* (2000) e Chen *et al.* (2002).

Os espectros de absorvidade foram semelhantes aos espectros de ambientes com presença de esgotos, cuja absorção de energia é menor que em ambientes onde predomina fonte alóctone

pedogênica (material oriundo de solo e plantas superiores) de carbono orgânico (Westerhoff e Anning, 2000; Pons *et al.*, 2004). Os espectros do ponto P6, localizado mais a jusante na área de estudo, apresentaram a menor diferença entre as coletas realizadas, indicando pouca influência tanto de sazonalidade, como dos demais pontos de monitoramento e suas respectivas áreas de contribuição.

Os valores médios de  $SUVA_{254}$  e  $A_{285}/COD$  (Tabela 3) indicam uma provável mistura de fonte autóctone (resultado da atividade biológica no ambiente) e alóctone na composição da matéria orgânica dissolvida. Quando os valores de  $SUVA_{254}$  são baixos, pode ser um indicativo de que a matéria orgânica dissolvida pode ser proveniente também da atividade antrópica (alóctone), como efluentes domésticos, os quais apresentam dissolução de carbono orgânico que apresenta baixa absorção na região do UV, diminuindo assim tanto a razão  $SUVA_{254}$ , quanto  $A_{285}/COD$ . De acordo com estudo de Ma, Allen e Yin (2001), os efluentes são compostos formados principalmente de substâncias com grupos funcionais alifáticos, com baixa concentração de substâncias húmicas dissolvidas. Musikavong e Wattanachira (2007) complementam ainda que os valores de  $SUVA_{254}$  tendem a aumentar devido aos processos biológicos envolvidos no tratamento de efluentes (p. ex. lagoas aeróbias), ocorrendo aumento de valores próximos de 1,2 L/mg.m, em amostras de efluentes sem tratamento, para valores próximos de 1,8 L/mg.m, em amostras de efluentes tratados. Segundo os autores, a atividade biológica tende a remover a fração não sensível à emissão de UV, ou seja, a mais lábil que não absorve na região do UV-Vis, diminuindo o COD e mantendo a absorvância.

Tabela 3 - Média (em negrito)  $\pm$  desvio padrão das relações entre absorvância, intensidade de fluorescência e carbono orgânico dissolvido (COD)

Ponto	COD	SUVA <sub>254</sub>	A <sub>285</sub> /COD	Fonte provável
<b>Olaria</b>	<b>6,87</b>	<b>2,01</b>	<b>13,94</b>	autóctone/ alóctone antrópico
	$\pm 1,85$	$\pm 0,76$	$\pm 5,26$	
<b>P1</b>	<b>8,47</b>	<b>1,82</b>	<b>12,74</b>	autóctone/ alóctone antrópico
	$\pm 3,95$	$\pm 1,06$	$\pm 7,52$	
<b>P2</b>	<b>8,68</b>	<b>1,36</b>	<b>9,26</b>	autóctone/ alóctone antrópico
	$\pm 2,61$	$\pm 0,55$	$\pm 3,81$	
<b>P3</b>	<b>8,27</b>	<b>1,81</b>	<b>12,66</b>	autóctone/ alóctone antrópico
	$\pm 3,70$	$\pm 1,56$	$\pm 10,87$	
<b>P4</b>	<b>8,42</b>	<b>1,91</b>	<b>13,31</b>	autóctone/ alóctone antrópico
	$\pm 6,27$	$\pm 1,74$	$\pm 12,24$	
<b>P5</b>	<b>9,31</b>	<b>1,33</b>	<b>9,28</b>	autóctone/ alóctone antrópico
	$\pm 5,76$	$\pm 1,07$	$\pm 7,50$	
<b>P6</b>	<b>8,01</b>	<b>1,13</b>	<b>7,79</b>	autóctone/ alóctone antrópico
	$\pm 3,10$	$\pm 0,20$	$\pm 1,33$	

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

Com a razão E4/E6, calculada nos comprimentos de onda de 465 e 665 nm, e indicada por Senesi (1989) e Chen (2002), por ser inversamente proporcional ao grau de aromaticidade dos compostos orgânicos, ao tamanho da partícula e ao peso molecular, não foi possível definir uma relação com a natureza das substâncias húmicas. Segundo Senesi (1989), valores < 5,00 são indicativos de ácidos húmicos e entre 6,00 e 8,50 para ácidos fúlvicos, mas segundo Peuravuori e Pihlaja (1997), Ma, Allen e Yin (2001), e em resultados do estudo de Villa (2005), em águas superficiais a razão E4/E6 não apresenta resultados satisfatórios, sendo mais recomendada para estudos com solos.

Com as razões E2/E3 (Peuravuori e Pihlaja, 1997), calculada nos comprimentos de onda de 250 e 365 nm, e E3/E4 (Artiger *et al.*, 2000), calculada nos comprimentos de onda de 300 e 400 nm, também não foi possível estabelecer uma relação entre o carbono orgânico dissolvido e a natureza das substâncias húmicas. Essas duas razões são inversamente proporcionais ao grau de aromaticidade, humificação e peso molecular, e são utilizadas, comumente, para a caracterização de ácidos húmicos e fúlvicos. Diferentemente das pesquisas envolvendo a extração de substâncias húmicas e fúlvicas de diversos ambientes aquáticos (Senesi 1989; Peuravuori e Pihlaja, 1997; Westerhoff e Anning, 2000; Artiger *et al.*, 2000, entre outros), no presente estudo, a análise de outros parâmetros de qualidade de água (por exemplo, nitrogênio amoniacal, DBO e OD), juntamente com as características de uso e ocupação da Bacia do Alto Iguaçu, obtidas através de matrizes de fontes de poluição (Porto *et al.*, 2007), apontam para uma forte influência de efluentes domésticos, o que pode ter interferido nas análises das razões de absorvidade.

Os espectros de fluorescência (nos comprimentos de onda de excitação de 314 e 370 nm) e de absorvância foram normalizados pela concentração de carbono orgânico dissolvido, COD (Werterhoff e Anning, 2000). Os espectros de fluorescência, para comprimento de onda de excitação de 370 nm, foram analisados em termos do pico do espectro (< ou > que 450 nm), e da razão das intensidades de fluorescência nos comprimentos de onda de emissão de 450 e 500 nm (Werterhoff e Anning, 2000). Com relação ao espectro sincronizado, foram analisadas as intensidades nos comprimentos de onda de 298 e 480 nm, conforme Ahmad e Reynolds (1995), Ma, Allen e Yin (2001) e Peuravuori *et al.* (2002).

Para caracterizar a fonte de matéria orgânica, Westerhoff e Anning (2000) consideram a razão das intensidades de fluorescência de emissão nos comprimentos de onda de 450 e 500 nm ( $FR = \lambda_{450} / \lambda_{500}$ ), com excitação de 370 nm, como fonte autóctone para valores de FR superiores a 1,8, e alóctone para valores inferiores a 1,5. Os valores de FR (Tabela 4) das amostras de água dos pontos P2 (FR = 1,80 ± 0,09), P3 (FR = 1,80 ± 0,08), P4 (FR = 1,83 ± 0,09) e P5 (FR = 1,79 ± 0,1) indicam que predomina COD autóctone ou COD formado por compostos que não apresentam emissão de fluorescência nesta região e com esta excitação, como substâncias orgânicas dissolvidas

em efluentes domésticos. Já as amostras dos pontos Olaria (FR = 1,56 ± 0,09), P1 (FR = 1,67 ± 0,23) e P6 (FR = 1,70 ± 0,05) apresentaram valores intermediários de FR, que indicam uma provável mistura de COD de fonte pedogênica (substâncias húmicas, alóctone) e de produtividade primária (fonte autóctone) ou influência antrópica (efluentes, alóctone) (Azevedo, 2008). Os picos S<sub>298</sub> e S<sub>480</sub> (Tabela 4) são referentes aos espectros sincronizados e estão relacionados à produtividade primária e/ou esgotos (S<sub>298</sub>) e substâncias mais complexas, como substâncias húmicas (S<sub>480</sub>) (Ahmad e Reynolds, 1995; Ma, Allen e Yin, 2001; Peuravuori *et al.*, 2002).

Tabela 4 - Média (em negrito) ± desvio padrão das relações entre absorvância, intensidade de fluorescência e carbono orgânico dissolvido (COD)

Ponto	COD	FR	IF370	S298	S480	Fonte provável
<b>Olaria</b>	<b>6,87</b> ± 1,85	<b>1,56</b> ± 0,09	<b>62,19</b> ± 13,85	<b>7,41</b> ± 2,24	<b>5,31</b> ± 1,11	autóctone/ alóctone antrópico e pedogênico
<b>P1</b>	<b>8,47</b> ± 3,95	<b>1,67</b> ± 0,23	<b>57,42</b> ± 22,05	<b>12,06</b> ± 18,51	<b>4,24</b> ± 2,40	autóctone/ alóctone antrópico e pedogênico
<b>P2</b>	<b>8,68</b> ± 2,61	<b>1,80</b> ± 0,09	<b>68,08</b> ± 16,90	<b>9,67</b> ± 8,48	<b>3,96</b> ± 0,94	autóctone/ alóctone antrópico (esgotos)
<b>P3</b>	<b>8,27</b> ± 3,70	<b>1,80</b> ± 0,08	<b>64,78</b> ± 49,07	<b>11,23</b> ± 6,98	<b>5,54</b> ± 2,94	autóctone/ alóctone antrópico (esgotos)
<b>P4</b>	<b>8,42</b> ± 6,27	<b>1,83</b> ± 0,09	<b>91,84</b> ± 48,89	<b>14,88</b> ± 6,25	<b>6,00</b> ± 3,09	autóctone/ alóctone antrópico (esgotos)
<b>P5</b>	<b>9,31</b> ± 5,76	<b>1,79</b> ± 0,10	<b>81,84</b> ± 53,45	<b>11,73</b> ± 5,06	<b>4,81</b> ± 3,04	autóctone/ alóctone antrópico (esgotos)
<b>P6</b>	<b>8,01</b> ± 3,10	<b>1,70</b> ± 0,05	<b>76,55</b> ± 45,38	<b>8,74</b> ± 2,23	<b>4,22</b> ± 1,90	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<sub>370/450</sub>: intensidade de fluorescência emitida em 450 nm, com excitação de 370 nm; S<sub>298</sub>: intensidade de fluorescência emitida em 298 nm (espectro sincronizado,  $\Delta\lambda=18$  nm); S<sub>480</sub>: intensidade de fluorescência emitida em 480 nm (espectro sincronizado,  $\Delta\lambda=18$  nm).

O aumento da razão FR (Tabela 4) 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.

Pela análise do comprimento de onda do pico (IF<sub>370/450</sub>) nos espectros de fluorescência ( $\lambda_{exc} = 370$  nm), normalizados pelo COD, Tabela 4, e pela Figura 1, observa-se que na maioria das campanhas, a banda da curvatura do pico predominou na região inferior a 450 nm, indicando pouca influência de matéria orgânica alóctone, conforme Westerhoft e Anning (2000), que classificam a banda entre carbono orgânico alóctone pedogênico, para pico do espectro maior que 450 nm e carbono orgânico autóctone, para pico inferior a 450 nm. Nos espectros de fluorescência para excitação de 314 nm, conforme estudo de Frimmel (1998), que também classifica o comprimento

padrão  $\lambda_{em} = 450$  nm como a emissão máxima de substâncias húmicas naturais, os picos do espectro situaram-se em comprimentos de onda inferiores a 450 nm, confirmando a pouca influência de matéria orgânica alóctone pedogênica.

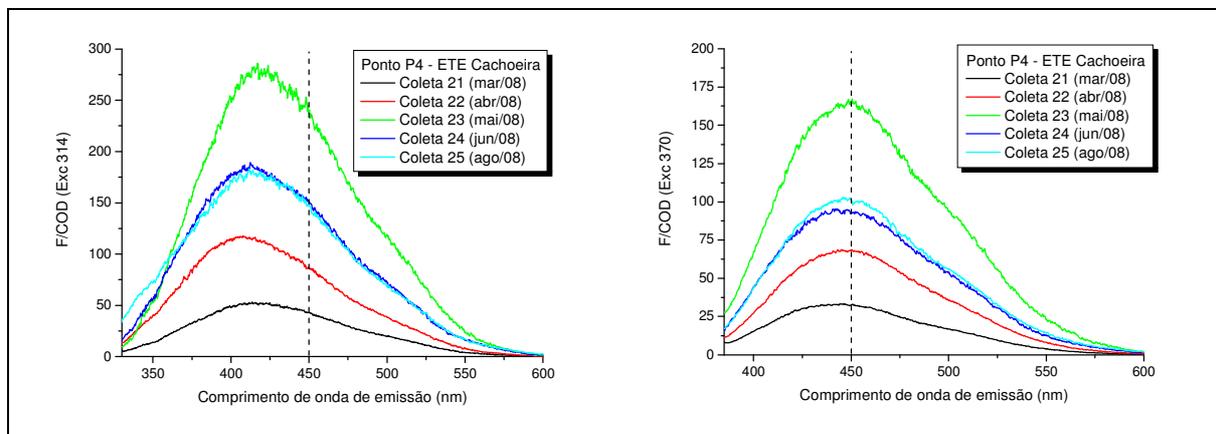


Figura 1 - Espectros de fluorescência, 314 e 370 nm de excitação, ponto P4

Autores como Frimmel (1998), Sierra *et al.* (2005), Oliveira *et al.* (2006) e Azevedo *et al.* (2008) demonstraram em seus estudos uma boa correlação entre COD e absorvância e COD e a intensidade de fluorescência emitida. Na Figura 2 são apresentadas as relações entre COD absorvância e entre COD e intensidade de fluorescência (excitação em 370 nm), considerando todas as amostras (n = 34). Entre COD e intensidade de fluorescência pode ser observada correlação linear nos dados amostrados ( $r = -0,7293$ ), o mesmo não ocorrendo entre COD e absorvância ( $r = 0,0187$ ).

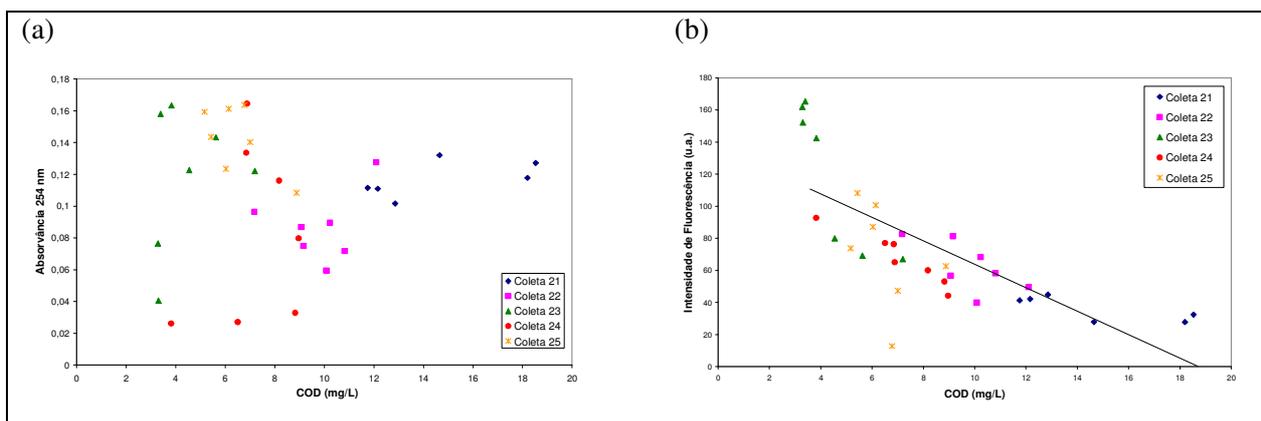


Figura 2 – (a) Correlação entre COD e absorvância (254 nm), e (b) correlação entre COD e intensidade de fluorescência (excitação/emissão = 370/450 nm), considerando todos os pontos amostrados no período de março a agosto de 2008

A Figura 2 (a) indica que o COD não é proveniente de fonte alóctone pedogênica (substâncias húmicas), pois a absorvância em 254 nm aumenta 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). Na Figura 2 (b), a diminuição da intensidade

de fluorescência em função do COD indica duas hipóteses: ou aumento de substâncias húmicas dissolvidas, a qual diminui a intensidade de fluorescência; ou aumento de COD que não emite fluorescência nesta região, como COD proveniente de esgotos. Considerando Azevedo *et al.* (2006), as substâncias húmicas apresentam intensidade de fluorescência linear como o COD até a concentração de 25 mg/L, ou seja, na faixa obtida na Figura 2 (b) o sinal deveria ser linear se o aumento do carbono orgânico tivesse sido proveniente do aumento de substâncias húmicas. As concentrações de clorofila-a no ambiente estudado foram baixas, o que indica pouca influência de COD de origem autóctone (produtividade primária). Já as altas concentrações de amônia (média de  $4,23 \pm 3,03$  mg/L no P2 e  $3,94 \pm 1,96$  mg/L no P6) e de fósforo (média de  $0,40 \pm 0,17$  mg/L no P2 e  $0,27 \pm 0,10$  mg/L no P6) no período de 2008 confirmam a hipótese de COD proveniente de esgotos, principalmente nos pontos de monitoramento P2 a P6. Ainda, nesses pontos de monitoramento, a absorvância em 254 apresentou correlação linear entre turbidez ( $r=-5616$ ) e nitrato ( $r=-6403$ ).

Senesi (1989), Peuravuori *et al.* (2002) e Chen *et al.* (2003) também utilizam o espectro sincronizado de fluorescência para estudar o COD. Os picos para as substâncias húmicas geralmente situam-se próximo de 450 nm para os ácidos fúlvicos, e entre 465 e 500 nm para ácidos húmicos. Peuravuori *et al.* (2002) consideram 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, Allen e Yin (2001) consideram que picos nessa região são característicos de esgotos domésticos.

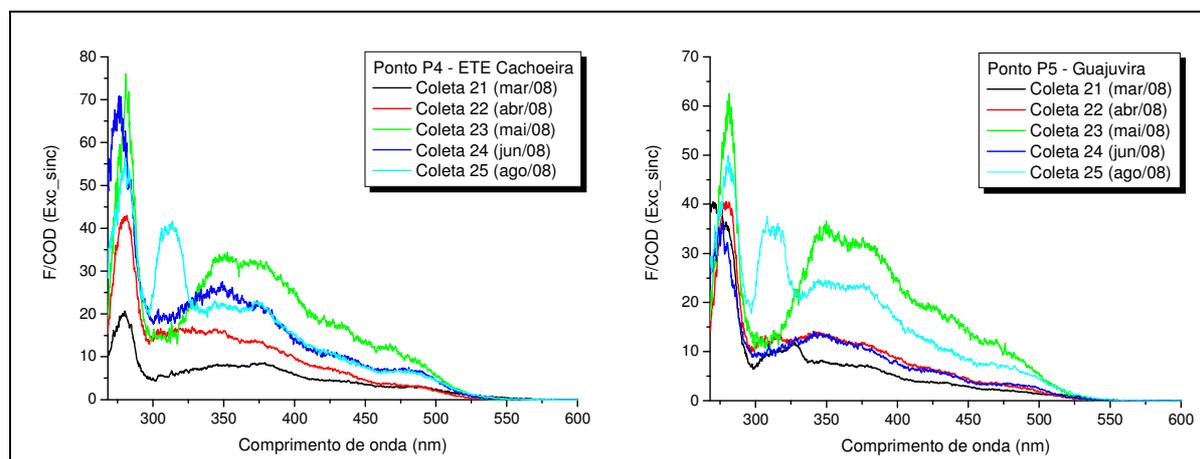


Figura 3 - Espectro sincronizado, pontos de monitoramento P4 e P5

No presente estudo, de acordo com a Figura 3, e Tabela 4, foi possível identificar picos acentuados na região de 280-298 nm, indicando a influência de efluentes domésticos. A emissão em  $S_{298}$  apresentou correlação linear com nitrogênio amoniacal ( $r=0,7718$ ), nitrogênio orgânico ( $r=0,6585$ ) e condutividade ( $r=0,7615$ ) para os pontos de monitoramento P2 a P6, confirmando a presença de esgoto e a influência deste no carbono orgânico dissolvido.

## 5. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Em um rio com significativa presença de efluentes domésticos e industriais, e cuja bacia apresenta os mais variados usos, como no caso a Bacia do Alto Iguaçu, esta pesquisa avançou ao estudar a dinâmica da matéria orgânica através dos ensaios de espectroscopia e ultravioleta visível associados a parâmetros como DBO, DQO, TOC. Os resultados indicam que o carbono orgânico dissolvido tem sua origem em duas fontes principais: alóctone antrópica, ou seja, efluentes domésticos; e em menor proporção, autóctone. Ensaio complementares indicaram baixas concentrações de clorofila-a, diminuindo assim a participação da produtividade primária como fonte de carbono orgânico (fonte autóctone). As altas concentrações de DBO, DQO, nitrogênio orgânico e amoniacal, principalmente nos pontos P2 a P6 confirmam o predomínio de material orgânico proveniente de efluentes domésticos. Esse trecho, em particular os afluentes das bacias Atuba, Belém, Palmital, Padilha e Barigüi, drenam a parte mais urbanizada de Curitiba e Região Metropolitana, refletindo, desta maneira, a carência na coleta e tratamento do esgoto existente.

Os pontos localizados no trecho intermediário dos 107 km estudados do rio Iguaçu encontram-se na situação mais crítica de qualidade de água, tendo em vista que nesse trecho estão os afluentes cujas áreas de drenagem cobrem boa parte da cidade de Curitiba e região metropolitana. Ainda, a condição de pouca vazão (rios de cabeceira) contribui para a baixa diluição dos poluentes, cenário este que apresenta melhoria nos pontos localizados mais a jusante da área de estudo, Estação Guajuvia (P5) e Estação Balsa Nova (P6), localizados, respectivamente, a 91 e 106 quilômetros da nascente do rio Iraí.

## AGRADECIMENTOS

Este trabalho não seria possível sem o apoio financeiro através do Edital MCT/CNPq/CT-Hidro nº 40/2006, pela concessão da bolsa de mestrado, e do Edital Hidro/GRH 01/2004 da FINEP/CNPq/CT-Hidro, no Projeto Bacias Críticas: Bases Técnicas para a definição de Metas Progressivas para seu Enquadramento e a Integração com os demais Instrumentos de Gestão.

## 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. “*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.
- BEEMSTER, B. J. “*Ultraviolet-Visible Analysis of Water and Wastewater*”. In: DOWN, R. D. & LEHR, J. H. Environmental Instrumentation and Analysis Handbook. New Jersey: John Wiley and Sons, p 401 – 415, 2005.
- BIZZONI, M. “*Análise e Modelagem Numérica da Qualidade da Água na Região do Alto Iguaçu*”. Curitiba, 2000. 170 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Recursos Hídricos e Ambiental) - Universidade Federal do Paraná.
- BOWIE, G. L.; MILLS, W. B. ; PORCELLA, D. B. ; CAMPBELL, C. L. ; PAGENKOPF, J. R. ; RUPP, G. L. ; JOHNSON, K. M. ; CHAN, P. W. H. ; GHERINI, S. A. (1985). “*Rates, Constants, and Kinetics Formulations in Surface Water Quality Modeling*.” 2. ed. Athens: United States Environmental Protection Agency, 1985. 455 p.
- CABANISS, S. E.; SHUMAN, M.S. “*Synchronous fluorescence spectra of natural waters: Tracing sources of dissolved organic matter*”. Marine Chemistry, v. 21, p. 37-50, 1987.
- 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.
- FRIMMEL, F. H. “*Characterization of natural organic matter as major constituents in aquatic systems*”. Journal of Contaminant Hydrology, v. 35, p. 201 – 216, 1998.
- 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.
- MUSIKAVONG, C.; WATTANACHIRA, 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, p. 489-497, 2007.
- 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.
- SAWYER, C. N.; MCCARTY, P. L.; PARKIN, G. F. “*Chemistry for Environmental Engineering.*” 4 ed. United States: McGraw-Hill, 1994. 658 p.
- 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, 1989.
- SPENCER, R. G. M.; BAKER, A.; AHAD, J. M. E; COWIE, G. L.; GANESHARAM, R.; UPSTILL-GODDARD, R. C.; UHER, G. “*Discriminatory classification of natural and anthropogenic waters in two U. K. estuaries.*” *Science of the Total Environment*, v. 373, p. 305-323, 2007.
- STEDMON, C. A.; MARKAGER, S.; BRO, R. “*Tracing dissolved organic matter in aquatic environments using a new approach to fluorescence spectroscopy.*” *Marine Chemistry*, v. 82, p. 239-254, 2003.
- SUDERHSA. (2000) “*Plano de Despoluição Hídrica da Bacia do Alto Iguaçu.*” Programa de Saneamento Ambiental da Região Metropolitana de Curitiba – Relatórios Finais. Curitiba: SUDERHSA, 2000. Projeto concluído.
- THOMAS, O.; KHORASSANI, H. El; TOURAUD. E.; BITAR, H. “*TOC versus UV spectrophotometry for wastewater quality monitoring.*” *Talanta*, v. 50, p. 743-749, 1999.
- VILLA, A.T. “*Avaliação Ambiental de Qualidade da Água do Lago do Parque Barigüi: Potencial de Poluição Orgânica.*” 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.