

ESTUDO DA CARACTERIZAÇÃO DA MATÉRIA ORGÂNICA AQUÁTICA DA BACIA DO ALTO IGUAÇU, CURITIBA-PR

Rafael Duarte Kramer^{1}; Alessandra Honjo Ide²; Alinne Mizukawa³; Luana Jesus Oliveira Marcante⁴; Júlio César Rodrigues de Azevedo⁵*

Resumo - A região Metropolitana de Curitiba sofre com a descontrolada urbanização que, por conseguinte, tem reflexo em seus corpos hídricos, sendo grande parte visivelmente degradada por isso. A caracterização da matéria orgânica aquática é um importante estudo para a observação da influência antrópica em um dado corpo hídrico e este tipo de estudo foi realizado em cinco diferentes rios da Bacia do Alto Iguaçu, localizada na Região Metropolitana de Curitiba (RMC). Para as análises da matéria orgânica foi utilizada a caracterização por espectroscopia de Ultravioleta e Visível e a espectroscopia de emissão de fluorescência molecular, que ajudam a diferenciar a possível fonte e estrutura molecular do carbono orgânico presente no meio aquático. Os resultados obtidos indicaram forte influência por carbono orgânico lábil, de fácil degradação, em quatro dos cinco rios estudados, sendo eles o rio Iguaçu, Belém, Atuba, Barigui. Isso confirmou a entrada de esgoto doméstico nesses ambientes, que é composto basicamente por carbono orgânico mais lábil. Já o rio Iraí apresentou um carbono orgânico mais refratário, de mais complexidade, que foi julgado como sendo de possível influência da erosão das margens do rio e da ressuspensão dos sedimentos. Essa caracterização ajudou a confirmar o estado de deterioração dos rios estudados.

Palavras-chave: Esgoto doméstico. Espectroscopia de UV-Vis. Fluorescência molecular.

CHARACTERIZATION STUDY OF AQUATIC ORGANIC MATTER FROM THE ALTO IGUAÇU WATERSHED, CURITIBA-PR

Abstract - The metropolitan region of Curitiba suffers from uncontrolled urbanization that reflects in water bodies, being largely degraded noticeably. The characterization of aquatic organic matter is an important study for the observation of anthropogenic influence in a water body and this type of study was done in five different rivers of the Alto Iguaçu watershed, located in the Metropolitan Region of Curitiba (MRC). Two technicians which can help to differentiate the source and molecular structure of organic carbon in water were used for the characterization of the organic material: ultraviolet and visible spectroscopy and molecular fluorescence emission spectroscopy. The results indicated strong influence on labile organic carbon, easily degradable, in four of the five rivers studied, mainly in Iguaçu, Belém, Atuba, and Barigui rivers. This confirmed the entry of domestic sewage in these environments, which is basically composed of more labile organic carbon. The Iraí river presented a more refractory organic carbon, more complex, which was judged to be of possible influence of river bank erosion and resuspension of sediments. This characterization helped to confirm the deteriorating state of the rivers studied.

Keywords: Domestic sewage. UV-Vis spectroscopy. Molecular fluorescence.

^{1*} Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Recursos Hídricos e Ambiental - UFPR; e-mail: rafael4606@gmail.com

² Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental - UTFPR; e-mail: alessandrahide@hotmail.com

³ Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Recursos Hídricos e Ambiental - UFPR; e-mail: alimizu@yahoo.com.br

⁴ Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental - UTFPR; e-mail: luana_tgambiental@yahoo.com.br

⁵ Professor do Departamento de Química e Biologia - UTFPR; e-mail: jcravevedo@hotmail.com

INTRODUÇÃO

A matéria orgânica natural (MON) desempenha um papel importante nos ecossistemas aquáticos, como na especiação e biodisponibilidade de metais, solubilidade de poluentes orgânicos e a atenuação da radiação ultravioleta (Wu *et al.*, 2007), tornando-se um parâmetro relevante para a determinação da poluição desses ambientes (Thomas *et al.*, 1999).

Em ambientes aquáticos, a matéria orgânica pode ser encontrada sob a forma de carbono orgânico dissolvido (COD) e carbono orgânico particulado (COP) (Tundisi e Matsumura-Tundisi, 2008). A sua quantidade e origem podem estar entre os fatores mais significativos para funcionamento biótico dos ecossistemas, sendo sua fração dissolvida a mais abundante (até 90% do total em lagos) e a mais importante no entendimento dos fluxos de energia (Nguyen *et al.*, 2010). A MON é formada por uma mistura de moléculas de diferentes tamanhos, estruturas e funções, como carboidratos, aminoácidos, peptídeos, proteínas, ácidos carboxílicos e hidrocarbonetos que formam a fração (20 a 30%) mais simples (Thurman, 1985). Já as substâncias húmicas (SHs, 60 a 70%), formadas por ácido húmico (AH), ácido fúlvico (AF) e humina, representam a fração mais complexa da MON (Thomas, 1997). Na caracterização destas substâncias húmicas, os AH apresentam estruturas mais complexas, tendo maior massa molecular e quantidade de anéis aromáticos que os AF, podendo assim, serem diferenciados (Chin *et al.*, 1994).

A massa molecular e a distribuição de tamanho molecular são propriedades importantes para o entendimento das características físicas e químicas da MON e, mais especificamente, do carbono orgânico dissolvido (COD) (Mcknight *et al.*, 2001). Em função dessas características moleculares, a espectroscopia de absorção na região do ultravioleta e visível e a espectroscopia de emissão de fluorescência molecular são ferramentas importantes na caracterização da matéria orgânica dissolvida (MOD), pois, por meio destas técnicas é possível estimar o grau de complexidade molecular e a predominância da fonte (autóctone ou alóctone) (Peuravuori e Pihlaja, 1997).

A origem do COD pode ser tanto alóctone, advindo de ambientes exteriores, como autóctone, produzido pelo próprio ambiente (Esteves, 1998). As fontes alóctones, que podem ser originárias do solo (pedogênicas) ou de águas residuárias (domésticas ou industriais), apresentam maior contribuição nos períodos de intensas precipitações, aumentando a proporção de substâncias húmicas dissolvidas, devido ao escoamento superficial ou a lixiviação do solo (Nguyen *et al.*, 2010). Também é observado um acréscimo da matéria orgânica quando ocorrem ligações clandestinas de esgotos, alterando as características da matéria orgânica natural (MON) e consequentemente seus espectros (Ahmad e Reynolds, 1995). Já as fontes autóctones são formadas por processos internos dos corpos d'água, como a produção fitoplanctônica e de macrófitas aquáticas. Há processos naturais que interferem na estrutura da MON, como as transformações do carbono pela atividade biológica e/ou fotoquímica (Wetzel *et al.*, 1995), o transporte de matéria orgânica particulada e dissolvida para o sedimento e sua remobilização (Westerhoff e Anning, 2000; Chen *et al.*, 2002), e ainda as modificações causadas por processos limnológicos básicos, como estratificação térmica e hipoxia (Thurman, 1985).

Uma das características do COD que permite identificar sua fonte é seu grau de humificação. Isso é possível porque os processos de formação das SHs são diferentes nos meios terrestres e aquáticos. Nos solos, há pelo menos quatro rotas de formação de substâncias húmicas e duas delas envolvem modificações da lignina (Thurman, 1985), gerando moléculas húmicas com grande quantidade de anéis aromáticos e grupos contendo oxigênio. Já nos ambientes aquáticos, as SH são formadas por outras rotas, como a decomposição de produtores primários (Thurman, 1985), dando origem a moléculas mais simples, com uma maior quantidade de carbono alifático (Wetzel, 2001). Estas diferenças estruturais são as principais responsáveis pelas diferenças nas análises espectroscópicas nas regiões do ultravioleta e visível e por emissão de fluorescência.

Este estudo teve como objetivo determinar que fonte de MON, autóctone ou alóctone (pedogênica ou de fonte antropogênica, como esgotos domésticos), predomina nos ambientes aquáticos estudados.

MATERIAIS E MÉTODOS

Área de Estudo

Neste estudo foram realizadas quatro amostragem no período de abril (abr/11), junho (jun/11), setembro (set/11) e novembro (nov/11) de 2011. Foram amostrados água superficial de 11 pontos em 5 diferentes rios da Região Metropolitana de Curitiba. Todos os pontos pertencem à bacia hidrográfica do Alto Iguaçu, sendo: rio Belém (dois pontos, o primeiro na vila Torres e o segundo no deságue no rio Iguaçu); rio Barigui (quatro pontos, os dois primeiros na lagoa do parque Barigui, um terceiro após a ETE Santa Quitéria e o último na entrada da cidade industrial de Curitiba); rio Atuba (dois pontos, um montante e outro jusante a saída da ETE Atuba Sul); rio Iraí (um ponto, próximo ao rio Iguaçu) e rio Iguaçu (um ponto, no encontro do rio Atuba com o rio Iraí e outro após o encontro com rio Belém) (Figura 1).

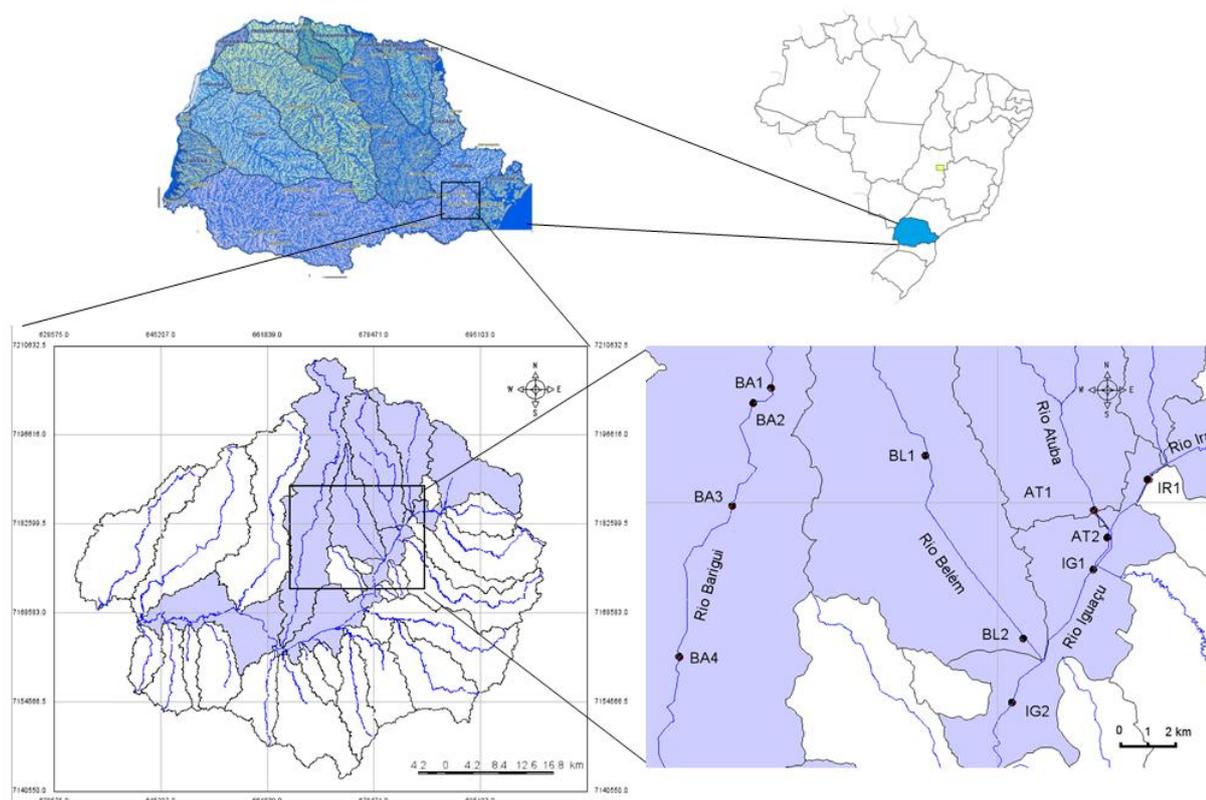


Figura 1 - Localização dos pontos de amostragem na Bacia do Alto Iguaçu. Fonte: Águas Paraná.

Análises

As análises por UV-Vis foram realizadas no dia da coleta com a fração dissolvida ($0,45\mu\text{m}$), fazendo-se um espectro na faixa de 200 a 700 nm com o espectrofotômetro Cary 50 – Varian, utilizando-se uma cubeta de quartzo de 1 cm de caminho óptico e água ultrapura como branco. Amostras para fluorescência molecular ($\sim 30\text{mL}$) e COD ($\sim 30\text{mL}$, $\text{pH} < 2$, H_2SO_4) foram obtidas da

fração dissolvida (filtração com membranas Millipore de éster de celulose, 0,45 μm), armazenada em frascos de polietileno de alta densidade (PEAD) e mantidas congeladas ($<20^{\circ}\text{C}$), para posterior leitura. O COD foi determinado empregando o equipamento Hiper TOC Thermo Scientific na UTFPR.

A análise por fluorescência molecular foi realizada em equipamento Varian Cary Eclipse Fluorescence Spectrophotometer utilizando lâmpada de xenônio e voltagem de 900 V. Foram obtidos espectros de emissão, com excitação em 314 nm e 370 nm e espectros de varredura sincronizada, com excitação de 250 a 600 nm ($\Delta\lambda = 18 \text{ nm}$). Nos espectros de MEE as medidas foram realizadas nos comprimentos de onda de 250 a 600 nm para excitação e de 250 a 700 nm para emissão. Todos os espectros de fluorescência foram obtidos aplicando-se $240 \text{ nm}\cdot\text{min}^{-1}$, fenda de 5 nm, cubeta de quartzo de 1 cm e água Milli-Q como branco. Determinações do espectro de água ultrapura foram realizadas para um controle do sinal analítico e eliminação do espalhamento Raman dos espectros.

Foram coletados dados da precipitação nas regiões onde foram amostrados os pontos do SIMEPAR.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

As variações na concentração do COD estão ilustradas na Figura 2. Foi observado que na segunda amostragem houve um aumento nas concentrações de COD para todos os pontos amostrados. Nas amostragens realizadas em jun/11 e set/11 foram observados os maiores valores de precipitação na semana da coleta, sendo 66,1 mm e 32 mm, respectivamente. Segundo Nguyen *et al.*, (2010), em períodos de intensa precipitação ocorre um aumento significativo nas concentrações do COD, fato este que ocorreu na coleta realizada em jun/11.

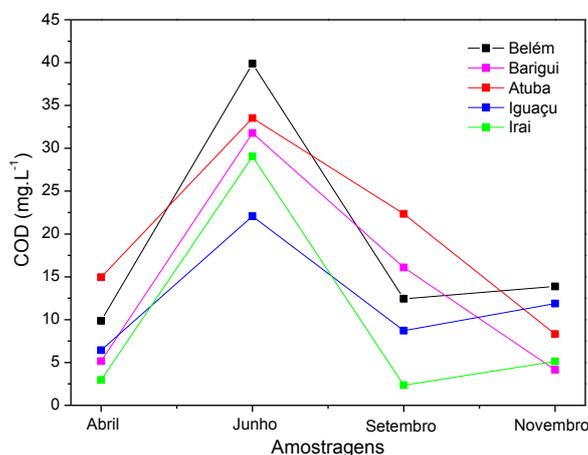


Figura 2 - Variação sazonal nas concentrações de COD para os rios amostrados.

O rio Belém apresentou a maior concentração de COD entre todos os locais amostrados com valor de $42,93 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, na coleta de jun/11 no ponto BL1. O rio Iraí apresentou a menor média de concentração, com valor mínimo de $2,35 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de COD obtido em set/11. O COD do rio Atuba apresentou uma diferença de concentração entre os dois pontos analisados (AT1, $15,91 \pm 11,40 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$; e AT2, $22,05 \pm 12,03 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$), indicando que pode ser proveniente do lançamento do efluente da Estação de Tratamento de Esgoto (ETE) Atuba Sul. Essa influência das estações de tratamento de esgoto também foi perceptível no rio Barigui, pois o ponto BA3, que sofre influência

da ETE Santa Quitéria, também possui as maiores concentrações de COD, entre os pontos amostrados do mesmo rio ($16,21 \pm 13,81 \text{ mg.L}^{-1}$).

Na Tabela 1 constam os valores de algumas relações de espectroscopia de UV-Vis para identificar a origem do COD dos rios amostrados. O rio Iraí apresentou um valor discrepante para o $SUVA_{254}$ ($21,64 \pm 36,27 \text{ L.}(\text{mg.m})^{-1}$), valor esse devido a primeira coleta, que foi de $75,92 \text{ L.}(\text{mg.m})^{-1}$, período com maior chuva (10,8 mm), diferentemente das demais amostragens que ficaram numa média de $3,54 \pm 3,04 \text{ L.}(\text{mg.m})^{-1}$. Neste caso, existe grande indício de que o COD no rio Iraí apresenta maior complexidade, um maior número de ligações duplas, resultando numa maior absorvidade no comprimento de onda 254 nm, que caracteriza a $SUVA_{254}$, principalmente, proveniente de SHs com alto grau de humificação (Frimmel, 1998; Chen *et al.*, 2002). Conclui-se então que o COD do rio Iraí, provavelmente, está vindo do solo, arrastados no período de chuvas ou erosão das margens do rio, fato comprovado pelo maior valor de aromaticidade ($30 \pm 11 \%$). Os demais valores, se comparados com os apresentados por Oliveira *et al.*, (2006), apresentam-se semelhantes, porém esses autores estudaram um ambiente sem interferência antrópica, sugerindo que seus resultados mais altos foram devido à ressuspensão do sedimento que pode provocar o aumento da proporção de ácido húmicos.

Tabela 1 - Média das coletas e pontos dos rios amostrados para os valores de $SUVA_{254}$, E_2/E_3 , ϵ_{280} e Aromaticidade.

	$SUVA_{254}^a$	E_2/E_3	ϵ_{280}^b	Arom. ^c
Belém	$1,48 \pm 0,71$	$3,64 \pm 0,41$	$142,4 \pm 69,3$	28 ± 4
Barigui	$1,91 \pm 0,54$	$4,15 \pm 0,67$	$107,2 \pm 85,6$	24 ± 6
Atuba	$1,07 \pm 0,55$	$4,08 \pm 0,40$	$99,5 \pm 49,7$	25 ± 3
Iguaçu	$1,79 \pm 0,64$	$3,55 \pm 0,64$	$169,2 \pm 59,5$	28 ± 5
Iraí	$21,64 \pm 36,27$	$3,28 \pm 1,60$	$2190,7 \pm 3723,2$	30 ± 11

^aL/mg.m; ^bL/(mol de C).cm; ^cAromaticidade em porcentagem (%)

Utilizou-se também o coeficiente de absorvidade para o comprimento de onda 280 nm (ϵ_{280}). Chin *et al.*, (1994) encontraram valores para os rios próximos a $500 \text{ L.}((\text{mol de C}).\text{cm})^{-1}$ e para os lagos próximo de $100 \text{ L.}((\text{mol de C}).\text{cm})^{-1}$, discutindo haver uma maior aromaticidade do COD nos resultados dos rios amostrados. Já no presente estudo, os valores dos rios encontram-se bem inferiores, chegando a ter $99,5 \pm 49,7 \text{ L.}((\text{mol de C}).\text{cm})^{-1}$ no rio Atuba. Isto pode ser explicado pelo fato da estrutura química do COD, proveniente da produtividade primária e de esgotos, apresentar menor quantidade de estruturas aromáticas e, conseqüentemente, menor absorvância na região do ultravioleta. A aromaticidade (Arom.) foi calculada por meio de uma relação apresentada por Peuravuori e Pihlaja (1997), a qual se faz o uso apenas da relação de absorvâncias E_2/E_3 e assim tem-se estimado a aromaticidade do COD analisado. Os resultados apresentados foram muito similares, apenas o rio Iraí, na coleta 1, teve um maior valor (41,25% do COD).

Outra técnica que permitiu investigar a origem do COD foi à emissão de fluorescência molecular. Na Figura 3 constam os valores de FR determinados para os ambientes estudados. O rio Belém, em todas as amostragens, caracterizou-se com o predomínio de COD lábil, provavelmente, de origem de esgoto doméstico, tendo o maior valor de FR em novembro ($2,04 \pm 0,04$) e o menor em abril ($1,85 \pm 0,01$). O lago do parque Barigui, apenas em junho teve seu COD caracterizado com o predomínio de fonte autóctone ($1,93 \pm 0,25$), em grande parte devido ao valor apresentado pelo ponto BA2 (2,22), que é saída da lagoa, que neste caso é comum a existência de fitoplâncton. Mcknight *et al.*, (2001) em seus estudos, encontraram valores mais altos de FR para lagos em comparação com rios; porém, os valores médios obtidos nas amostras do lago do rio Barigui e nas amostras de água do rio Barigui, foram próximos, sendo de $1,69 \pm 0,19$ e $1,77 \pm 0,12$,

respectivamente. Era esperado que na água do rio Barigui os valores fossem mais próximos de 1,50, o que não foi observado, sendo um indicativo da influência do carbono lábil existente no esgoto doméstico, o que afeta a característica do COD, aumentando o FR.

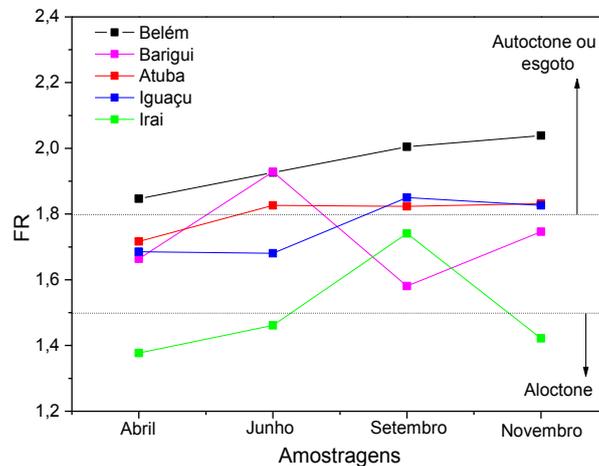


Figura 3 - Valores de FR nos diferentes ambientes amostrados. Efeito da sazonalidade nos valores de FR.

Os rios Atuba e Iguaçu apresentaram semelhança na variação sazonal dos valores do FR. Nas três últimas amostragens realizadas no rio Atuba e nas duas últimas do rio Iguaçu, os valores de FR indicaram o predomínio de COD proveniente de esgoto doméstico. O rio Atuba tem sua fonte caracterizada como de esgoto devido ao efluente da ETE Atuba Sul, ponto AT2, que teve uma média de FR de $1,90 \pm 0,11$. O rio Iguaçu é formado pela influência dos rios Atuba e Iraí sendo, nas duas últimas coletas, mais fortemente influenciado pelo rio Atuba. O rio Iraí se destaca dos demais pela característica do seu COD, que foi, segundo a relação FR, predomínio de fonte alóctone, possivelmente de material pedogênico.

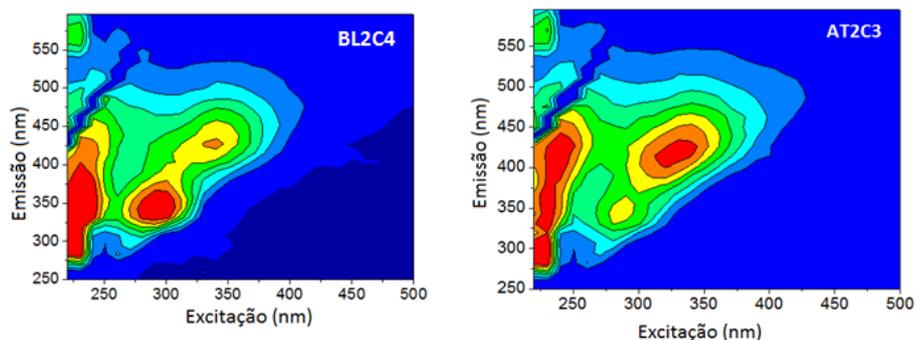


Figura 4 - Gráfico de contorno da Matriz de Excitação e Emissão (MEE) dos segundos pontos do rio Atuba (AT2C3) na terceira amostragem e Belém (BL2C4) na quarta amostragem, todos representativos dos demais pontos e amostragens analisadas.

Na Figura 4 são mostrados os espectros de contorno das Matrizes de Excitação e Emissão (MEE). Por meio destes espectros foi possível verificar as bandas características de esgotos ou material autóctone e dos pontos com influência alóctone pedogênica. As bandas de emissão semelhantes das proteínas Triptofano (T_1 , Ex/Em, 275/340 nm; T_2 , Ex/Em, 225/340 nm) e da Tirosina (B, Ex/Em, 225/310) ou de compostos com estruturas menos complexas, com características mais lábeis, o que denota influência de COD proveniente de esgotos domésticos predominaram em alguns rios amostrados. O rio Atuba também apresentou um pico de intensa fluorescência na região, que é dita como pico C (Ex/Em, 350/425 nm), que, segundo Coble *et al*,

(1998), é uma região que caracteriza a entrada de ácido fúlvico. A influência de uma ETE nas características do COD de um rio foi também comprovada pelo estudo de Baker (2001), no qual o autor afirma haver uma assinatura característica na emissão de fluorescência pelos compostos dissolvidos em esgotos domésticos, ocorrendo o mesmo fato no rio Atuba dividido à ETE Atuba Sul.

A Figura 5 representa as MEE dos rios Iraí e Barigui, que possuem resultados um pouco diferentes dos demais rios. Com relação ao rio Barigui, são observados os picos B, T₁ e T₂, sendo os dois últimos mais intensos e assim caracterizam o COD desse ambiente como lábil, porém não necessariamente de esgoto, pois, segundo Coble (1996), os picos das proteínas Triptofano e Tirosina podem também ser advindos da atividade microbiana do ambiente, dependendo das características do corpo aquático estudado. Já o rio Iraí apresenta os picos das proteínas (T₁, T₂ e B), mas com menores intensidades e se caracteriza, principalmente, por apresentar o pico na região dos ácidos fúlvicos (pico A, Ex/Em, 250/425 nm; pico C, Ex/Em, 350/425 nm) (Coble *et al.*, 1998). Fato este que confirma a presença de ácidos fúlvicos na composição do COD do rio Iraí.

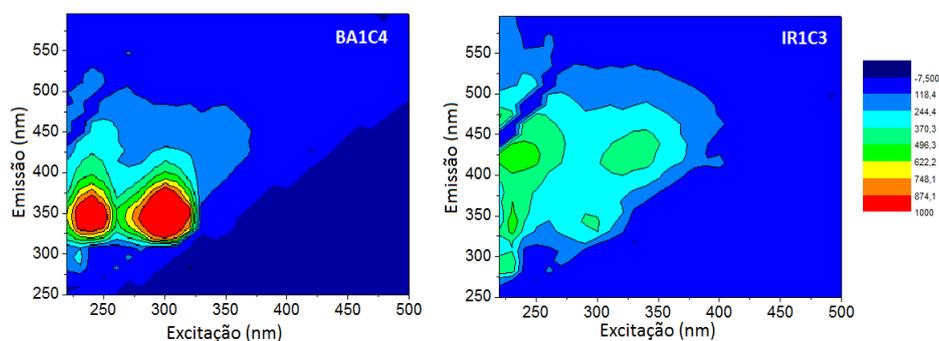


Figura 5 - MEE do primeiro ponto do rio Barigui na quarta coleta (BA1C4) e do rio Iraí na terceira coleta (IR1C3), ambos representativos dos demais pontos e amostragens analisadas.

CONCLUSÃO

A matéria orgânica encontrada nos ambientes aquáticos estudados mostrou-se semelhante para os rios Belém, Atuba, Iguaçu e Barigui, porém muito diferente do rio Iraí. Essa diferença acontece, principalmente, pelas distintas fontes que esses rios tem de COD, sendo os primeiros influenciados por despejo de efluente doméstico e o segundo por carbono orgânico de origem pedogênica.

Os rios de influência de esgoto apresentaram uma baixa aromaticidade e maior labilidade do COD, sendo bem características as respostas das análises feitas. Resultados contrários foram obtidos na MOD do rio Iraí que, diferentemente, tem a maior aromaticidade do COD, fator que foi explicado e evidenciado por todas as análises realizadas. Essa aromaticidade, em virtude das características do rio Iraí, pode ter relação com a entrada do material pedogênico. Porém, esse fato não exclui a influência da ação antropogênica neste rio, que é menor se comparado com os demais.

AGRADECIMENTOS

À Fundação Araucária, ao CNPq e à CAPES pelo apoio financeiro. A UTFPR e ao PPGCTA pela infraestrutura utilizada para realização deste trabalho. Ao Instituto das Águas do Paraná pelo apoio logístico prestado durante o período de amostragem.

REFERÊNCIAS

- ÁGUAS PARANÁ. Disponível em: <<http://www.aguasparana.pr.gov.br/>> Acesso em: 20 jan. 2012.
- AHMAD, S. R.; REYNOLDS, D. M. (1995) Synchronous fluorescence spectroscopy of wastewater and some potential constituents. *Water Research*, 29 (6), pp. 4.
- BAKER, A. (2001) Fluorescence excitation-emission matrix characterization of some sewage-impacted rivers. *Environmental Science & Technology*, 35 (5), pp. 948-953.
- CHEN, J.; GU, B. LEBOEUF, E.J.; PAN, H.; DAI, S. (2002) Spectroscopic characterization of the structural and functional properties of natural organic matter fractions. *Chemosphere*, 48 (1), pp. 59-68.
- CHIN, Y. P.; AIKEN, G.; OLOUGHLIN, E. (1994) Molecular-weight, polydispersity, and spectroscopic properties of aquatic humic substances. *Environmental Science & Technology*, 28 (11), pp. 1853-1858.
- COBLE, P. G. (1996) Characterization of marine and terrestrial DOM in seawater using excitation emission matrix spectroscopy. *Marine Chemistry*, 51 (4), pp. 325-346.
- COBLE, P. G.; DEL CASTILLO, C. E.; AVRIL, B. (1998) Distribution and optical properties of CDOM in the Arabian Sea during the 1995 Southwest Monsoon. *Deep-Sea Research Part II-Topical Studies in Oceanography*, 45 (10-11), pp. 2195-2223.
- ESTEVES, F. D. A. (1998) *Fundamentos de limnologia*. Rio de Janeiro: Interciência/FINEP, 602 p
- FRIMMEL, F. H. (1998) Characterization of natural organic matter as major constituents in aquatic systems. *Journal of Contaminant Hydrology*, 35 (1-3), pp. 201-216.
- MCKNIGHT, D. M.; BOYER, E. W.; WESTERHOFF, P. K.; DORAN, P. T.; KULBE, I.; ANDERSEN, D. T. (2001) Spectrofluorometric characterization of dissolved organic matter for indication of precursor organic material and aromaticity. *Limnology and Oceanography*, 46 (1), pp. 38-48.
- NGUYEN, H. V.-M.; HUR, J.; SHIN, H.-S. (2010) Changes in Spectroscopic and Molecular Weight Characteristics of Dissolved Organic Matter in a River During a Storm Event. *Water Air and Soil Pollution*, 212 (1-4), pp. 395-406.
- OLIVEIRA, J. L.; BOROSKI, M.; AZEVEDO, J. C. R.; NOZAKI, J. (2006) Spectroscopic investigation of humic substances in a tropical lake during a complete hydrological cycle. *Acta Hydrochimica Et Hydrobiologica*, 34 (6), pp. 608-617.
- PEURAVUORI, J.; PIHLAJA, K. (1997) Molecular size distribution and spectroscopic properties of aquatic humic substances. *Analytica Chimica Acta*, 337 (2), pp. 133-149.
- THOMAS, J. D. (1997) The role of dissolved organic matter, particularly free amino acids and humic substances, in freshwater ecosystems. *Freshwater Biology*, 38 (1), pp. 1-36.
- THOMAS, O.; EL KHORASSANI, H.; TOURAUD, E.; BITAR, H. (1999) TOC versus UV spectrophotometry for wastewater quality monitoring. *Talanta*, 50 (4), pp. 743-749.
- THURMAN, E. M. (1985) *Organic geochemistry of natural waters*. M. Nijhoff, 497 p
- TUNDISI, J. G.; TUNDISI, T. M. (2008) *Limnologia*. São Paulo: Oficina de Textos, 632 p
- WESTERHOFF, P.; ANNING, D. (2000) Concentrations and characteristics of organic carbon in surface water in Arizona: influence of urbanization. *Journal of Hydrology*, 236 (3-4), pp. 202-222.
- WETZEL, R. G. (2001) *Limnology. Lake and River Ecosystems*. San Diego: Academic Press, 1006 p
- WETZEL, R. G.; HATCHER, P. G.; BIANCHI, T. S. (1995) Natural photolysis by ultraviolet irradiance of recalcitrant dissolved organic matter to simple substrates for rapid bacterial metabolism. *Limnology and Oceanography*, 40 (8), pp. 1369-1380.
- WU, F. C.; KOTHAWALA, D. N.; EVANS, R. D.; DILLON, P. J.; CAI, Y. R. (2007) Relationships between DOC concentration, molecular size and fluorescence properties of DOM in a stream. *Applied Geochemistry*, 22 (8), pp. 1659-1667.