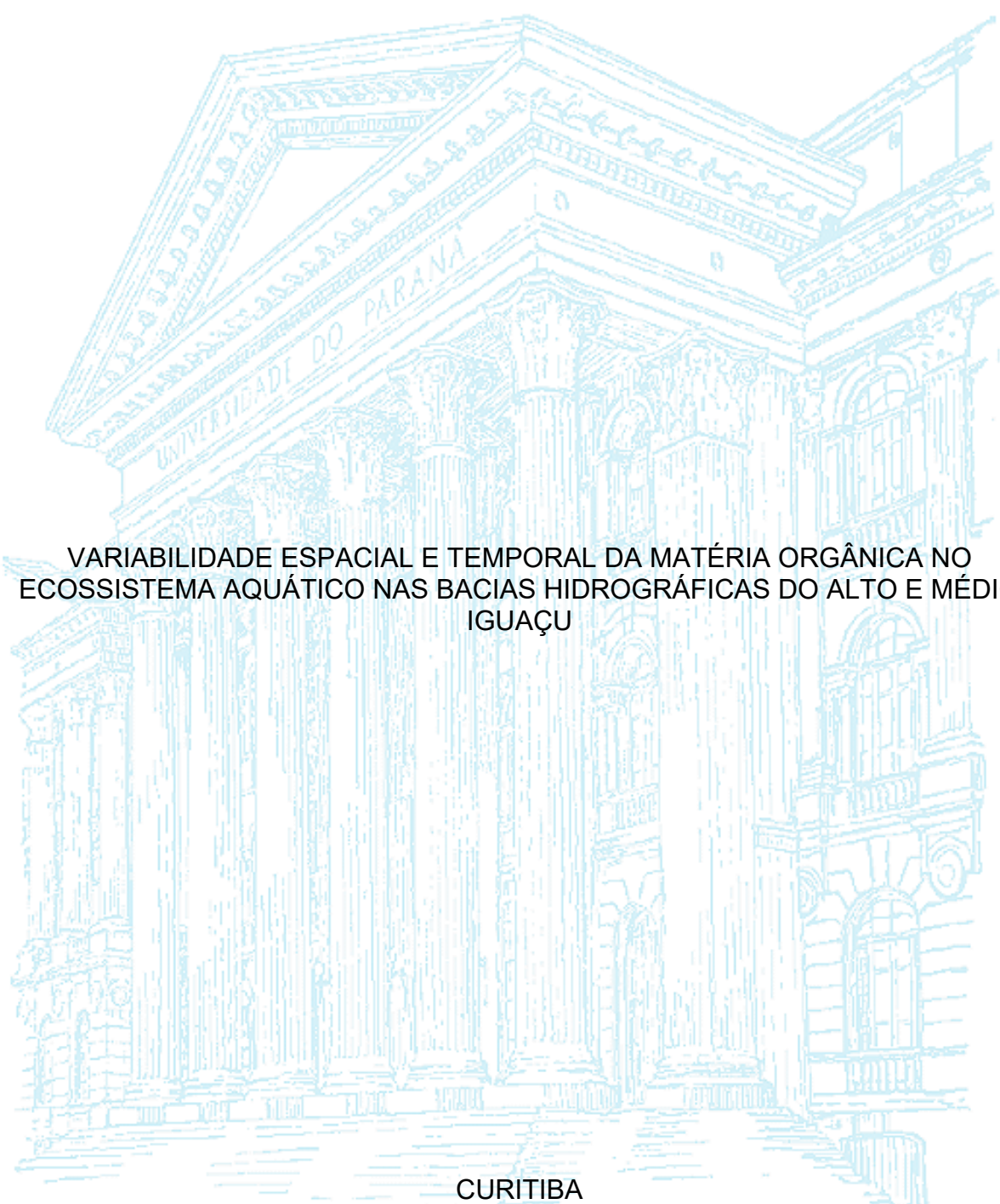


UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

JULIANA LEITHOLD



VARIABILIDADE ESPACIAL E TEMPORAL DA MATÉRIA ORGÂNICA NO
ECOSSISTEMA AQUÁTICO NAS BACIAS HIDROGRÁFICAS DO ALTO E MÉDIO
IGUAÇU

CURITIBA

2017

JULIANA LEITHOLD

VARIABILIDADE ESPACIAL E TEMPORAL DA MATÉRIA ORGÂNICA NO
ECOSSISTEMA AQUÁTICO NAS BACIAS HIDROGRÁFICAS DO ALTO E MÉDIO
IGUAÇU

Dissertação apresentada ao curso de Pós-Graduação em Engenharia de Recursos Hídricos e Ambiental da Universidade Federal do Paraná, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Engenharia de Recursos Hídricos e Ambiental.

Orientador: Cristóvão V. S. Fernandes, Ph.D

Co-orientadora: Heloise Garcia Knapik, Dra.

CURITIBA
2017

L533v

Leithold, Juliana

Variabilidade espacial e temporal da matéria orgânica no ecossistema aquático nas bacias hidrográficas do alto e médio Iguaçu / Juliana Leithold. – Curitiba, 2017.

179 f. : il. color ; 30 cm.

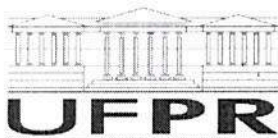
Dissertação - Universidade Federal do Paraná, Setor de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Recursos Hídricos e Ambiental, 2017.

Orientador: Cristóvão Vicente Scapulatempo Fernandes – Coorientador: Heloise Garcia Knapik

Bibliografia: p. 158-167.

1. Bacias hidrográficas urbanas - Paraná. 2. Rios – Recuperação. 3. Água – Qualidade – Medição. 4. Desenvolvimento de recursos hídricos. 5. Fluorescência. I. Universidade Federal do Paraná. II. Fernandes, Cristóvão Vicente Scapulatempo . III. Knapik, Heloise Garcia . IV. Título.

CDD: 551.483098162



TERMO DE APROVAÇÃO

Os membros da Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em ENGENHARIA DE RECURSOS HÍDRICOS E AMBIENTAL da Universidade Federal do Paraná foram convocados para realizar a arguição da dissertação de Mestrado de **JULIANA LEITHOLD** intitulada: **Variabilidade Espacial e Temporal da matéria orgânica no ecossistema aquático nas Bacias Hidrográficas do Alto e Médio Iguaçu**, após terem inquirido a aluna e realizado a avaliação do trabalho, são de parecer pela sua Aprovação.

Curitiba, 20 de Março de 2017.

CRISTOVÃO VICENTE SCAPULATEMPO FERNANDES

Presidente da Banca Examinadora (UFPR)

MICHAEL MANNICH

Avaliador Interno (UFPR)

HELOISE GARCIA KNAPIK

Avaliador Externo (UFPR)

PATRICIO GUILLERMO PERALTA ZAMORA

Avaliador Externo (UFPR)

JULIO CESAR RODRIGUES DE AZEVEDO

Avaliador Interno (UFPR)

Dedico, não somente esta pesquisa, mas toda a minha vida, aos meus filhos Eduarda e Fernando, pois por eles tudo vale a pena.

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao meu orientador Prof. Cristóvão Fernandes por todos os ensinamentos, por toda a sua empolgação em relação à pesquisa, por sempre compreender minhas "condições de contorno" e, principalmente, por acreditar mais em mim do que eu mesma.

À minha co-orientadora Prof. Heloise Knapik pela ajuda no projeto e por me proporcionar retornar à vida acadêmica depois de tantos anos.

Ao Prof. Júlio Azevedo pela ajuda para entender química.

Aos meus pais, Silmara e Ângelo, por sempre me incentivarem e por nunca me dizerem que eu não era capaz de fazer qualquer coisa.

Aos meus irmãos, Alfredo e Elisa, por sempre me fazerem rir.

À minha sogra Isabel e novamente à minha mãe, que por tantas vezes cuidaram dos meus pequenos para que eu pudesse terminar esta dissertação.

Aos amigos que acumulei ao longo destes dois anos e que tornaram a minha vida muito mais divertida: Gabriela, Jhonatas, Bruna, Alinne, Tábata, Cinthia, João, César, Ricardo, Steffany, Jean, Ellen, Mariele e tantos outros que compartilharam desta sofrida caminhada, mas principalmente à Gabi por aguentar todas as minhas novas descobertas durante a pesquisa.

À Tais e à Franciane, e às técnicas Luciane e Rubia por toda a ajuda nos laboratórios e a todos que participaram das coletas e análises do Projeto Integra II pela contribuição na construção da base de dados utilizada nesta pesquisa.

Ao Artur pela elaboração do programa de Análise das MEEs.

Ao CNPq pela bolsa de mestrado concedida.

A todos que de qualquer forma participaram direta ou indiretamente na elaboração deste estudo ou que simplesmente estavam lá torcendo por mim.

Finalmente, devo um agradecimento especial ao meu grande amor Will, a sua simples presença na minha vida faz tudo ser melhor. Obrigada pela ajuda com os mapas, com as crianças e pela sua paciência quando eu estava cansada ou estressada demais para te tratar bem. No projeto final desejei compartilhar a minha vida com você, e aqui estamos nós hoje com uma família construída. Obrigada meu amor!

RESUMO

Bacias hidrográficas altamente urbanizadas exercem forte pressão sobre seus recursos hídricos, principalmente devido ao lançamento de efluentes domésticos, tratados ou não. A matéria orgânica (MO) é um dos principais compostos envolvidos na poluição hídrica, pois, quando suas frações lábeis encontram-se em excesso, causam a depleção do oxigênio dissolvido, afetando a fauna e flora aquáticas. Com base nisso e na extrema urbanização da Região Metropolitana de Curitiba (RMC) o objetivo desta pesquisa foi a avaliação da MO aquática no Rio Iguaçu e em quatro dos seus afluentes mais degradados na Bacia Hidrográfica do Alto Iguaçu, Rios Palmital, Atuba, Belém e Barigüi. Para tanto, foram coletadas, ao longo de nove campanhas, amostras em 23 pontos, sendo 13 nos afluentes, 9 no Rio principal no Alto Iguaçu e um ponto de controle na bacia do Médio Iguaçu, localizado em área menos urbanizada, totalizando uma área de drenagem estudada de aproximadamente 24.500 km². A caracterização da MO foi realizada através de técnicas analíticas quantitativas tradicionais, tais como, Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO), Demanda Química de Oxigênio (DQO) e Carbono Orgânico Dissolvido (COD), além da avaliação da qualidade da água pelo Oxigênio Dissolvido (OD), aliadas às análises de espectroscopia de absorvância na faixa do UV-Visível e de fluorescência, que avaliaram a provável composição e fonte da MO. A análise integrada dos resultados demonstrou que nas regiões mais urbanizadas foram observadas altas concentrações de MO aquática lábil, provavelmente originada de esgotos domésticos. Porém, ao se afastar destas regiões, foi constatada uma recuperação dos parâmetros de qualidade da água do Rio Iguaçu, com elevação do OD e redução das concentrações de MO, tanto lábil, quanto refratária. A partir da inclusão da vazão às análises, verificou-se que a carga de MO aumenta ao longo do rio, demonstrando que suas baixas concentrações foram devidas em parte ao seu fator de diluição. Por outro lado, a avaliação dos índices espectroscópicos também comprovaram que nos pontos mais a jusante do Rio Iguaçu, a MO pedogênica é predominante, o que indicou que além do fator de diluição, a melhoria da qualidade da água é consequência também do menor aporte de efluentes domésticos após a RMC e da autodepuração do rio. Outro resultado relevante desta pesquisa foi a obtenção de boa correlação entre valores de intensidade máxima das bandas nas matrizes de excitação-emissão (MEEs) e os parâmetros de DBO ($R=0,729$ com a intensidade da Banda B e $R=0,722$ com o somatório das intensidades das bandas B, T₁ e T₂) e COD ($R=0,849$ com o somatório das intensidades das bandas A e B e $R=0,840$ com a intensidade da banda A), evidenciando a possibilidade do uso da espectroscopia de fluorescência não apenas de forma qualitativa, mas também para quantificação da MO aquática. Todavia, o maior avanço obtido neste estudo foi uma visão integrada entre os diferentes parâmetros de qualidade da água utilizados em uma área de estudo ampla e com variados usos e ocupação do solo.

Palavras-chave: Bacias urbanas. Qualidade da água. Gestão de recursos hídricos. UV-Visível. Fluorescência.

ABSTRACT

Intensely urbanized watersheds exert strong pressure on water resources, mainly due to domestic wastewater disposal, treated or not. Organic matter (OM) is one of the main compounds responsible for water pollution, especially when labile fraction is predominant, which can cause dissolved oxygen depletion, affecting aquatic fauna and flora. Regarding that knowledge and the extreme urbanization of the Metropolitan Region of Curitiba (RMC), the main goal of this research is to assess the aquatic OM in the Iguassu River and in four of its most degraded tributaries, Palmital river, Atuba river, Belem river and Barigüi river. For this purpose, nine sampling campaigns were performed in 23 sampling points (13 sampling point in the tributaries, and 9 in Iguassu river). Also, there is one inspection point in the Middle Iguassu watershed, located in a less urbanized area, representing a 24,500 km² drainage area. The characterization of OM was performed using traditional quantitative analytical techniques such as Biochemical Oxygen Demand (BOD), Chemical Oxygen Demand (COD) and Dissolved Organic Carbon (DOC), as well as the Dissolved Oxygen (DO), complemented by UV-Visible and fluorescence spectroscopy analysis, in order to establish the composition and source of OM in the samples. The integrated analysis of the results showed that, in the most urbanized areas, higher concentration of labile aquatic MO was observed, probably due to domestic wastewater. However, in sampling points distant from urban areas, it was observed a recovery of the water quality parameters in Iguassu River, OD elevation and reduction of OM concentrations, both labile and refractory. When including flow rate in the analysis, it was verified that the load of MO increases along the river, demonstrating that its low concentrations also depended of a dilution factor. On the other hand, the evaluation of the spectroscopic indices also proved that in points downstream metropolitan region, the pedogenic fraction of MO is predominant, which indicated that in addition to the dilution factor, the improvement of the water quality is also a consequence of the lower contribution of domestic effluents and the river self-depuration capacity. Other relevant result of this research was the good correlation between maximum peak intensity values in the excitation-emission matrixes (EEM) and DBO parameters ($R=0,729$ with peak B intensity and $R=0,722$ with the sum of peaks B, T₁ and T₂ and DOC ($R= 0,849$ with the sum of peaks A and B and $R= 0,840$ with peak A intensity). This results evidence the possibility of fluorescence spectroscopy not only in a qualitative approach, but also to aquatic OM quantification. However, the greater progress obtained from this research was an integrated analysis of the different water quality parameters in a wide study area with a diversity of uses and soil occupation.

Key-words: Urban watersheds. Water quality. Water resources management. UV-Visible. Fluorescence.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 – FLUXOGRAMA DAS ETAPAS REALIZADAS NA PESQUISA	19
FIGURA 2 – ÁREA DE ESTUDO.....	22
FIGURA 3 – DISTRIBUIÇÃO PERCENTUAL DO USO DO SOLO NA BACIA DO ALTO IGUAÇU.....	30
FIGURA 4 – DISTRIBUIÇÃO PERCENTUAL DO USO DO SOLO NA BACIA DO MÉDIO IGUAÇU.....	31
FIGURA 5 – USO DO SOLO NAS BACIAS DO ALTO E MÉDIO IGUAÇU.....	31
FIGURA 6 – DISTRIBUIÇÃO PERCENTUAL DO USO DO SOLO NO PLANALTO DE CANOINHAS	32
FIGURA 7 – ÁREAS ESTRATÉGICAS DE GESTÃO DO PLERH NAS BACIAS DO ALTO E MÉDIO IGUAÇU	33
FIGURA 8 – COMPARAÇÃO ENTRE OS MÉTODOS DE ANÁLISE DA MATÉRIA ORGÂNICA	37
FIGURA 9 – MEE E LOCALIZAÇÃO DAS BANDAS DEFINIDAS POR COBLE (1996) E CARSTEA (2012).....	50
FIGURA 10 – PONTOS DE MONITORAMENTO	68
FIGURA 11 – FOTOS DOS PONTOS DE AMOSTRAGEM NO RIO PALMITAL	69
FIGURA 12 – FOTOS DOS PONTOS DE AMOSTRAGEM NO RIO ATUBA	70
FIGURA 13 – FOTOS DOS PONTOS DE AMOSTRAGEM NO RIO BELÉM	71
FIGURA 14 – FOTOS DOS PONTOS DE AMOSTRAGEM NO RIO BARIGUI.....	72
FIGURA 15 – FOTOS DOS PONTOS DE AMOSTRAGEM NO RIO IGUAÇU.....	73
FIGURA 16 – IMAGEM AÉREA DOS PONTOS DE COLETA NA RMC	75
FIGURA 17 – IMAGEM AÉREA DOS PONTOS DE COLETA NO RIO IGUAÇU.....	75
FIGURA 18 – LOCALIZAÇÃO DAS ETES NA ÁREA DE ESTUDO	76
FIGURA 19 – CURVA DE PERMANÊNCIA DE DBO PARA O PONTO IG1.....	80
FIGURA 20 – BOX-PLOTS DAS VAZÕES OBSERVADAS NOS DIAS DE COLETA DAS AMOSTRAS DE QUALIDADE DA ÁGUA	91
FIGURA 21 – BOX-PLOTS DAS CONCENTRAÇÕES DE DEMANDA BIOQUÍMICA DE OXIGÊNIO (DBO) PARA OS PONTOS ANALISADOS	93
FIGURA 22 – BOX-PLOTS DAS CARGAS DE DEMANDA BIOQUÍMICA DE OXIGÊNIO (DBO) PARA OS PONTOS ANALISADOS	94

FIGURA 23 – BOX-PLOT DAS CONCENTRAÇÕES DE OXIGÊNIO DISSOLVIDO (OD) PARA OS PONTOS ANALISADOS	97
FIGURA 24 – BOX-PLOTS DAS CONCENTRAÇÕES DE DEMANDA QUÍMICA DE OXIGÊNIO (DQO) PARA OS PONTOS ANALISADOS	99
FIGURA 25 – BOX-PLOTS DAS CARGAS DE DEMANDA QUÍMICA DE OXIGÊNIO (DQO) PARA OS PONTOS ANALISADOS	100
FIGURA 26 – BOX-PLOTS DA RAZÃO DBO/DQO PARA OS PONTOS ANALISADOS ...	101
FIGURA 27 – CONCENTRAÇÃO DE CARBONO ORGÂNICO DISSOLVIDO NOS PONTOS ANALISADOS	102
FIGURA 28 – CARGA DE CARBONO ORGÂNICO DISSOLVIDO NOS PONTOS ANALISADOS.....	103
FIGURA 29 – RAZÃO DOS VALORES DE ABSORBÂNCIA EM 285 NM E O CARBONO ORGÂNICO DISSOLVIDO (A_{285}/COD) DOS PONTOS ANALISADOS.....	107
FIGURA 30 – VALORES DE ABSORTIVIDADE ESPECÍFICA NO UV-VISÍVEL EM 254 NM PARA OS PONTOS ANALISADOS.....	109
FIGURA 31 – PICO DE ESPECTRO (PW) DOS PONTOS ANALISADOS.....	111
FIGURA 32 – RAZÃO DE FLUORESCÊNCIA (FR) DOS PONTOS ANALISADOS	113
FIGURA 33 – INTENSIDADE DA BANDA A (SUBSTÂNCIAS HÚMICAS) DOS PONTOS ESTUDADOS	116
FIGURA 34 – INTENSIDADE DA BANDA C (SUBSTÂNCIAS HÚMICAS) DOS PONTOS ANALISADOS	117
FIGURA 35 – INTENSIDADE DA BANDA B (SUBSTÂNCIAS SEMELHANTES A TIROSINA) DOS PONTOS ANALISADOS	118
FIGURA 36 – INTENSIDADE DA BANDA T_1 (SUBSTÂNCIAS SEMELHANTES A TRIPTOFANO) DOS PONTOS ANALISADOS	119
FIGURA 37 – INTENSIDADE DA BANDA T_2 (SUBSTÂNCIAS SEMELEHANTES A TRIPTOFANO) DOS PONTOS ANALISADOS	120
FIGURA 38 – DADOS QUANTITATIVOS POR PONTO PARA O RIO PALMITAL	122
FIGURA 39 – DADOS QUANTITATIVOS POR PONTO PARA O RIO ATUBA	123
FIGURA 40 – DADOS QUANTITATIVOS POR PONTO PARA O RIO BELÉM	124
FIGURA 41 – DADOS QUANTITATIVOS POR PONTO PARA O RIO BARIGÜI	125
FIGURA 42 – DADOS QUANTITATIVOS POR PONTO PARA O RIO IGUAÇU	126
FIGURA 43 – MEE_s POR PONTO PARA O RIO PALMITAL	127

FIGURA 44 – MEE _s POR PONTO PARA O RIO ATUBA.....	128
FIGURA 45 – MEE _s POR PONTO PARA O RIO BELÉM.....	129
FIGURA 46 – MEE _s POR PONTO PARA O RIO BARIGÜI.....	130
FIGURA 47 – MEE _s POR PONTO PARA O RIO IGUAÇU.....	131
FIGURA 48 – INTENSIDADE MÁXIMA DE FLUORESCÊNCIA DAS BANDAS A, C, B, T ₁ E T ₂ POR PONTO PARA O RIO PALMITAL	132
FIGURA 49 – INTENSIDADE MÁXIMA DE FLUORESCÊNCIA DAS BANDAS A, C, B, T ₁ E T ₂ POR PONTO PARA O RIO ATUBA.....	133
FIGURA 50 – INTENSIDADE MÁXIMA DE FLUORESCÊNCIA DAS BANDAS A, C, B, T ₁ E T ₂ POR PONTO PARA O RIO BELÉM	134
FIGURA 51 – INTENSIDADE MÁXIMA DE FLUORESCÊNCIA DAS BANDAS A, C, B, T ₁ E T ₂ POR PONTO PARA O RIO BARIGÜI.....	135
FIGURA 52 – INTENSIDADE MÁXIMA DE FLUORESCÊNCIA DAS BANDAS A, C, B, T ₁ E T ₂ POR PONTO PARA O RIO IGUAÇU.....	136
FIGURA 53 – VARIAÇÃO DOS RESULTADOS DE MO PARA O PONTO IG1 NAS CAMPANHAS 55 A 57	140
FIGURA 54 – VARIAÇÃO DAS MEES DO PONTO IG1 PARA AS CAMPANHAS 55 A 57.....	140
FIGURA 55 – VARIAÇÃO DOS RESULTADOS DE MO PARA O PONTO IG4 NAS CAMPANHAS 55 A 57	142
FIGURA 56 – VARIAÇÃO DAS MEES DO PONTO IG4 PARA AS CAMPANHAS 55 A 57.....	142
FIGURA 57 – VARIAÇÃO DOS RESULTADOS DE MO PARA O PONTO IG6 NAS CAMPANHAS 55 A 57	144
FIGURA 58 – VARIAÇÃO DAS MEES DO PONTO IG6 PARA AS CAMPANHAS 55 A 57.....	144
FIGURA 59 – VARIAÇÃO DOS RESULTADOS DE MO PARA O PONTO IG9 NAS CAMPANHAS 55 A 57	145
FIGURA 60 – VARIAÇÃO DAS MEES DO PONTO IG9 PARA AS CAMPANHAS 55 A 57.....	145
FIGURA 61 – REGRESSÃO LINEAR ENTRE OS PARÂMETROS QUANTITATIVOS E QUALITATIVOS	149
FIGURA 62 – REGRESSÃO LINEAR ENTRE OS PARÂMETROS QUANTITATIVOS E QUALITATIVOS APÓS EXCLUSÃO DO OUTLIER.....	152

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 – CARACTERÍSTICAS DOS MUNICÍPIOS DA BACIA DO ALTO IGUAÇU	24
TABELA 2 – CARACTERÍSTICAS DOS MUNICÍPIOS DA BACIA DO MÉDIO IGUAÇU.....	26
TABELA 3 – CARACTERÍSTICAS DOS MUNICÍPIOS DA BACIA DO PLANALTO DE CANOINHAS	27
TABELA 4 – LIMITES DA DBO CONFORME CLASSES DE USO DOS RIOS	39
TABELA 5 – BANDAS DA MATÉRIA ORGÂNICA AQUÁTICA	50
TABELA 6 – REVISÃO DE ARTIGOS SOBRE MATÉRIA ORGÂNICA ATUAIS.....	53
TABELA 7 – REVISÃO DE ARTIGOS SOBRE MATÉRIA ORGÂNICA E COMPOSTOS EMERGENTES	64
TABELA 8 – PONTOS DE COLETA DO ESTUDO.....	68
TABELA 9 – CLASSES DE USO DOS RIOS EM ESTUDO	76
TABELA 10 – ENQUADRAMENTO DOS PONTOS DE MONITORAMENTO	77
TABELA 11 – CONSTRUÇÃO DA BASE DE DADOS.....	78
TABELA 12 – VAZÕES DOS PONTOS ESTUDADOS.....	79
TABELA 13 – SÍNTESE DOS MÉTODOS QUANTITATIVOS UTILIZADOS	87
TABELA 14 – SÍNTESE DOS MÉTODOS ESPECTROSCÓPICOS UTILIZADOS	88
TABELA 15 – MÉDIA DOS RESULTADOS QUANTITATIVOS DE MATÉRIA ORGÂNICA	105
TABELA 16 – MÉDIAS DOS PARÂMETROS DE MATÉRIA ORGÂNICA NO RIO IGUAÇU.....	106
TABELA 17 – MÉDIAS DOS PARÂMETROS QUALITATIVOS DE MATÉRIA ORGÂNICA	114
TABELA 18 – MÉDIAS DAS INTENSIDADES DE FLUORESCÊNCIA	121
TABELA 19 – MATRIZ DE CORRELAÇÃO ENTRE OS PARÂMETROS ANALISADOS....	147
TABELA 20 – COEFICIENTES DAS EQUAÇÕES DE REGRESSÃO LINEAR ENTRE OS PARÂMETROS	150
TABELA 21 – MATRIZ DE CORRELAÇÃO ENTRE OS PARÂMETROS ANALISADOS APÓS EXCLUSÃO DE OUTLIER	151
TABELA 22 – COEFICIENTES DAS EQUAÇÕES DE REGRESSÃO LINEAR ENTRE OS PARÂMETROS APÓS EXCLUSÃO DO OUTLIER.....	152

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

A ₂₈₅ /COD –	Razão entre Absorbância em 285 nm e Carbono Orgânico Dissolvido
AIQA –	Avaliação Integrada de Qualidade da Água
ANA –	Agência Nacional de Águas
ATx –	Ponto de coleta nº x no Rio Atuba
BAx –	Ponto de coleta nº x no Rio Barigui
BLx –	Ponto de coleta nº x no Rio Belém
Cxx –	Campanha nº xx
CERH –	Conselho Estadual de Recursos Hídricos do Paraná
CETESB –	Companhia Ambiental do Estado de São Paulo
CI –	Carbono Inorgânico
COALIAR –	Comitê das Bacias do Alto Iguaçu e Afluentes do Alto Ribeira
COD –	Carbono Orgânico Dissolvido
CONAMA –	Conselho Nacional do Meio Ambiente
COP –	Carbono Orgânico Particulado
COT –	Carbono Orgânico Total
CREA –	Conselho Regional de Engenharia e Agronomia
CT –	Carbono Total
DBO –	Demanda Bioquímica de Oxigênio
DQO –	Demanda Química de Oxigênio
EPAGRI –	Empresa de Agropecuária e Extensão Rural de Santa Catarina
ETA –	Estação de Tratamento de Água
ETE –	Estação de Tratamento de Efluentes
FECAM –	Federação Catarinense de Municípios
IGx –	Ponto de coleta nº x no Rio Iguaçu
IAP –	Instituto Ambiental do Paraná
IBGE –	Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
IPARDES –	Instituto Paranaense de Desenvolvimento Econômico e Social
MEE –	Matriz de Excitação–Emissão
MO –	Matéria Orgânica
MOD –	Matéria Orgânica Dissolvida
OD –	Oxigênio Dissolvido
PAx –	Ponto de coleta nº x no Rio Palmital
RMC –	Região Metropolitana de Curitiba
SANEPAR –	Companhia de Saneamento do Paraná
SEBRAE –	Serviço Brasileiro de Apoio às Micro e Pequenas Empresas
SEMA –	Secretaria de Meio Ambiente
SUDERHSA –	Superintendência de Desenvolvimento de Recursos Hídricos e Saneamento Ambiental

- SUREHMA – Superintendência dos Recursos Hídricos e Meio Ambiente
- SUVA₂₅₄ – Absortividade Ultravioleta e Visível Específica a 254 nm normalizada pelo Carbono Orgânico Dissolvido
- UFPR – Universidade Federal do Paraná
- UTFPR – Universidade Tecnológica Federal do Paraná
- UV – Ultravioleta

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	15
1.1	EVIDÊNCIAS DE INTERESSE.....	17
1.2	OBJETIVOS.....	18
1.3	ABORDAGEM METODOLÓGICA.....	19
1.4	ORGANIZAÇÃO DO DOCUMENTO.....	20
2	O IMPACTO DE BACIAS URBANIZADAS SOBRE A QUALIDADE DAS ÁGUAS: O CASO DA BACIA DO ALTO IGUAÇU	21
2.1	HISTÓRICO DA REGIÃO.....	28
2.2	USO E OCUPAÇÃO DO SOLO.....	29
2.3	SÍNTESE DO CAPÍTULO.....	34
3	CARACTERIZAÇÃO QUALITATIVA E QUANTITATIVA DA MATÉRIA ORGÂNICA AQUÁTICA	35
3.1	MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO DA MATÉRIA ORGÂNICA.....	37
3.1.1	Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO).....	37
3.1.2	Demanda Química de Oxigênio (DQO).....	40
3.1.3	Carbono Orgânico Total (COT), Particulado (COP) e Dissolvido (COD).....	41
3.1.4	Espectroscopia de absorção no Uv-Visível.....	43
3.1.5	Espectroscopia de Fluorescência.....	46
3.2	O ESTUDO DA MATÉRIA ORGÂNICA AQUÁTICA NO CONTEXTO GLOBAL ATUAL.....	52
3.3	SÍNTESE DO CAPÍTULO.....	65
4	CARACTERIZAÇÃO DA MATÉRIA ORGÂNICA EM BACIAS URBANIZADAS	67
4.1	ÁREA DE ESTUDO.....	67
4.1.1	Qualidade das águas superficiais na bacia do Alto Iguaçu.....	77
4.2	TÉCNICAS ANALÍTICAS.....	81
4.2.1	Oxigênio Dissolvido.....	81

4.2.2	Demanda Bioquímica de Oxigênio	82
4.2.3	Demanda Química de Oxigênio.....	83
4.2.4	Carbono Orgânico Dissolvido	83
4.2.5	Espectroscopia de Absorbância no Uv-Visível	84
4.2.6	Espectroscopia de Fluorescência	85
4.2.7	Síntese da Metodologia Analítica	87
4.3	DESENVOLVIMENTO EXPERIMENTAL	89
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	90
5.1	ANÁLISE DA VARIABILIDADE ESPACIAL DA MATÉRIA ORGÂNICA NO RIO IGUAÇU E AFLUENTES	90
5.1.1	Vazões.....	90
5.1.2	Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO) e Oxigênio Dissolvido (OD).....	92
5.1.3	Demanda Química de Oxigênio (DQO) e Carbono Orgânico Dissolvido (COD)	98
5.1.4	Espectroscopia de Absorbância no UV-Visível.....	106
5.1.5	Espectroscopia de Fluorescência	110
5.1.6	Análise Conjunta dos Dados de Matéria Orgânica	121
5.2	VARIABILIDADE TEMPORAL DA MATÉRIA ORGÂNICA.....	139
5.3	UTILIZAÇÃO DAS ANÁLISES ESPECTROCÓPICAS COMO SUBSTITUTOS ÀS ANÁLISES CLÁSSICAS	146
6	CONSIDERAÇÕES FINAIS	154
6.1	ESTUDOS FUTUROS	157
	REFERÊNCIAS	158
	APÊNDICES	168

1 INTRODUÇÃO

“A ciência serve para nos dar uma ideia de quão extensa é a nossa ignorância.”

Félicité Robert de Lamennais – Filósofo Francês

As atividades antrópicas e todo o meio ambiente são diretamente dependentes da disponibilidade da água em quantidade e qualidade adequadas aos seus múltiplos usos. O processo de ocupação e uso do solo em bacias hidrográficas exerce grande influência sobre suas características, como, por exemplo, no nível de impermeabilização, na cobertura vegetal, na compactação do solo, no tipo de resíduos gerados, entre outros, interferindo direta e indiretamente sobre os recursos hídricos. Desta forma, adotar a bacia hidrográfica como unidade territorial de planejamento e gestão é fundamental para garantir a manutenção deste recurso (SEMA, 2013). Neste contexto, um dos desafios presentes na avaliação ecossistêmica em bacias hidrográficas é o estudo da dinâmica da matéria orgânica aquática, pois esta é presente em diversas fontes poluidoras, muito embora seja encontrada naturalmente nos corpos hídricos.

A fonte da matéria orgânica natural é determinante em suas características e composição. Quando originada no interior do sistema aquático é denominada autóctone, sendo principalmente constituída por substâncias lábeis, como proteínas e peptídeos, mas também por compostos refratários predominantemente alifáticos. A matéria orgânica pedogênica, por outro lado, é originada externamente ao sistema hídrico e carregada para seu interior parcialmente degradada, o que lhe confere características de refratabilidade devido à alta presença de substâncias húmicas (ZUMSTEIN; BUFFLE, 1989; WILKINSON et al., 1997; LEENHEER; CROUÉ, 2003). No entanto, a matéria orgânica aquática sofre alterações significativas devido às atividades antrópicas, principalmente relacionadas ao despejo de efluentes domésticos e às alterações de uso do solo (CARSTEA, 2012).

Um dos principais parâmetros relativos à quantificação da matéria orgânica em corpos d'água e efluentes é a Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO), que representa a quantidade de oxigênio utilizado pela biota microbiana para degradação da matéria orgânica disponível durante um determinado tempo de incubação (APHA., 1999). A DBO é o único parâmetro de quantificação da matéria orgânica presente na Resolução CONAMA 357/2005, alterada e complementada pelas Resoluções 410/2009 e 430/2011, que define o enquadramento dos corpos d'água segundo classes de uso e os padrões para lançamento de efluentes (CONAMA, 2005). Outro parâmetro muito utilizado é a demanda química de

oxigênio (DQO). A DQO faz parte da base de cálculo de alguns índices de qualidade da água, como a Avaliação Integrada da Qualidade da Água (AIQA) e o Índice de Qualidade da Água em Reservatórios (IQAR), ambos utilizados pelo Instituto Ambiental do Paraná - IAP (IAP, 2009a, 2009b). O método consiste na quantificação indireta do oxigênio consumido para oxidar a matéria orgânica e alguns compostos inorgânicos na presença de um oxidante forte (APHA et al., 1999).

No entanto, a DBO e a DQO são parâmetros indiretos de quantificação da matéria orgânica, pois avaliam o oxigênio consumido em sua oxidação, seja por via biológica ou química (KUMAR; KUMAR, 2005). Ainda, o ensaio da DBO possui algumas desvantagens, como o alto tempo gasto para sua análise, inviabilizando ações emergenciais; dependência da comunidade bacteriana, o que pode levar a uma alta variabilidade nos resultados e até subestimação da matéria orgânica devido à presença de compostos tóxicos aos microrganismos; além de baixa precisão no caso de águas pouco poluídas (COMBER et al., 1996; APHA et al., 1999).

Assim, a análise do carbono orgânico total (COT) ou dissolvido (COD) tornou-se uma alternativa mais rápida e menos suscetível a variações da biota microbiana que a DBO (COMBER et al., 1996). O COT é considerado como um dos parâmetros mais importantes no controle de poluição hídrica por efluentes, tanto domésticos, quanto industriais. Porém, fornece uma informação quanto ao total de átomos de carbono orgânico presente numa amostra, sem apresentar dados quanto à sua estrutura, degradabilidade ou fonte no ambiente aquático (VISCO et al., 2005; THOMAS; THERAULAZ, 2007).

Complementarmente, a utilização conjunta do COD com as análises espectroscópicas de UV-Visível e de fluorescência, permite a avaliação qualitativa da matéria orgânica pela indicação da sua possível composição e, conseqüentemente, da sua provável origem (BEM et al., 2013). A compreensão das características quali-quantitativas e da dinâmica da matéria orgânica ao longo das bacias hidrográficas pode ser utilizada pelos gestores de recursos hídricos como base para a tomada de decisões, principalmente na proposição de ações de despoluição das águas superficiais.

Quanto à poluição hídrica, bacias altamente urbanizadas exercem forte pressão sobre os corpos d'água, pois as atividades antrópicas geram efluentes que são carreados até os rios, muitas vezes sem qualquer tratamento ou apenas parcialmente tratados. Este é o retrato de muitas bacias urbanizadas e que, de maneira geral, demandam uma análise mais específica para adequação da gestão quali-quantitativa de corpos hídricos para atendimento da legislação vigente.

A bacia do Alto Iguaçu tem sido foco de muita pesquisa, com uma abordagem de estabelecimento de mecanismos de gestão de recursos hídricos a partir de métodos que

integram monitoramento de parâmetros hidroambientais, modelagem matemática da qualidade da água e algoritmos de apoio a processo de tomada de decisão, conforme pesquisas desenvolvidas por Baümler (2005), Przybysz (2007), Kondageski (2008), França (2009), Knapik (2009), Pitrat (2010), Gonçalves (2011), Coelho e Kishi (2011), Coelho (2013) e Knapik (2014). A Região Metropolitana de Curitiba (RMC) é um exemplo de uma área altamente urbanizada, com muitos estudos já realizados e em desenvolvimento, porém ainda com poucas aplicações e/ou soluções tecnológicas adequadas de recuperação de corpos d'água que garantam sua adequação à legislação vigente.

De acordo com o último Censo, sua população era de 3.168.980 habitantes em uma área de aproximadamente 15.419 km², o que equivale a 205,5 hab km⁻² (IBGE, 2010), quase quatro vezes maior que a densidade demográfica do estado, 52,3 hab km⁻² (IPARDES, 2013). A RMC está inserida na Bacia Hidrográfica do Alto Iguaçu e devido à sua excessiva ocupação urbana a bacia é uma das mais degradadas do Brasil (ANA, 2015). No entanto, conforme dados da Agência Nacional de Águas (ANA, 2015), o Rio Iguaçu apresenta melhoria em sua qualidade quando se afasta da região mais urbanizada, resultado da diminuição das cargas poluidoras e do aumento da capacidade de diluição e autodepuração. Desta forma, é de fundamental importância e interesse à gestão de recursos hídricos da região um conhecimento mais aprofundado das características quali-quantitativas da poluição presente nos rios, foco da presente pesquisa.

1.1 EVIDÊNCIAS DE INTERESSE

A constante degradação da qualidade das águas, principalmente em regiões densamente urbanizadas, é motivo de grande preocupação atual, pois influencia não somente o meio ambiente, mas também a saúde humana. A maior parte desta degradação é devida à presença de matéria orgânica em excesso nos cursos d'água proveniente de despejos de efluentes domésticos e industriais, tratados ou não, que reduzem o oxigênio dissolvido disponível, prejudicando a biota e interferindo nos processos naturais (FIORUCCI, BENEDETTI FILHO, 2005; CETESB, 2017).

A Bacia Hidrográfica do Alto Iguaçu possui a maior densidade demográfica no estado, com aproximadamente 252 hab km⁻² segundo o IBGE (2010), além de ser a região mais industrializada do Paraná. Essas características refletem diretamente na condição atual do rio principal da bacia, que na região de Curitiba está enquadrado, de acordo com a Resolução nº 04/2013 do COALIAR, na classe 4 da Resolução CONAMA 357/2005, que é a classe de pior qualidade da água. Conforme levantamento realizado pelo IPARDES (2013)

na RMC, além do Rio Iguaçu, os rios da sua margem direita encontram-se degradados, como os Rios Palmital, Atuba, Belém e Barigüi.

A estratégia de monitoramento, geralmente estabelecida para garantir uma avaliação mais adequada das condições de um corpo d'água, baseia-se nas normativas estabelecidas pela resolução CONAMA 357/2005. No entanto, no que concerne às decisões necessárias para a definição de planos estratégicos ou diretores de corpos d'água, os parâmetros tradicionais, tais como DBO, DQO, Série de Nitrogênio, Fósforo e Sólidos, não permitem uma avaliação mais abrangente das fontes indutoras dos processos de degradação (KNAPIK et al., 2014).

Neste contexto, para que os gestores de recursos hídricos possam planejar melhor e de forma mais eficiente as próximas ações relativas à despoluição hídrica é preciso basear suas decisões em dados mais abrangentes sobre a matéria orgânica presente nos rios, como discutido em Knapik (2014), avaliando, além de sua quantidade, suas características preponderantes, principalmente em relação às suas fontes. Assim, é imprescindível a necessidade da análise das reais condições dos recursos hídricos a partir da integração de diversos dados, possibilitando a recuperação da sua qualidade através de um monitoramento mais intensivo e consistente.

1.2 OBJETIVOS

O objetivo geral deste estudo foi avaliar a utilização de análises qualitativas espectroscópicas integradas às quantitativas de matéria orgânica para determinação de suas fontes e a compreensão de sua dinâmica no ecossistema aquático de uma bacia altamente urbanizada.

Os objetivos específicos foram:

- a) analisar quali-quantitativamente a matéria orgânica presente no Rio Iguaçu e nos Rios Palmital, Atuba, Belém e Barigüi;
- b) determinar as prováveis fontes da matéria orgânica aquática em cada ponto de coleta; e
- c) avaliar o uso dos dados espectroscópicos como substitutos aos ensaios quantitativos clássicos de DBO, DQO e COD.

1.3 ABORDAGEM METODOLÓGICA

De forma resumida, a presente pesquisa foi desenvolvida a partir da coleta de amostras em nove campanhas realizadas entre março de 2014 e novembro de 2016, sendo que ainda em campo o OD foi quantificado com uso de sondas multiparamétricas. Para determinação do conteúdo de matéria orgânica em cada amostra foram realizadas análises de DBO, DQO e COD, conforme os métodos descritos em APHA (1999), Jouanneau et al (2014) e Bem e Dombroski (2016).

Visando a definição da composição da matéria orgânica presente em cada ponto de coleta foi realizada a caracterização espectroscópica destas conforme descrito em Senesi et al. (1989), Rostan e Cellot (1995), Coble (1996), Westerhoff e Anning (2000), McKnight et al. (2001), Carstea (2012) e Knapik (2014) a fim de definir suas prováveis fontes pela determinação da Absortividade Específica na Região do Ultravioleta em 254 nm ($SUVA_{254}$); da Razão entre a Absorbância em 285 nm e o COD (A_{285}/COD); do pico do espectro (PW) e da razão de fluorescência (FR) no espectro de emissão; e das intensidades máximas nas bandas A, C, B, T₁ e T₂ das Matrizes de Excitação-Emissão (MEEs).

A figura 1 apresenta um fluxograma da forma de análise abordada nesta pesquisa e dos objetivos finais.

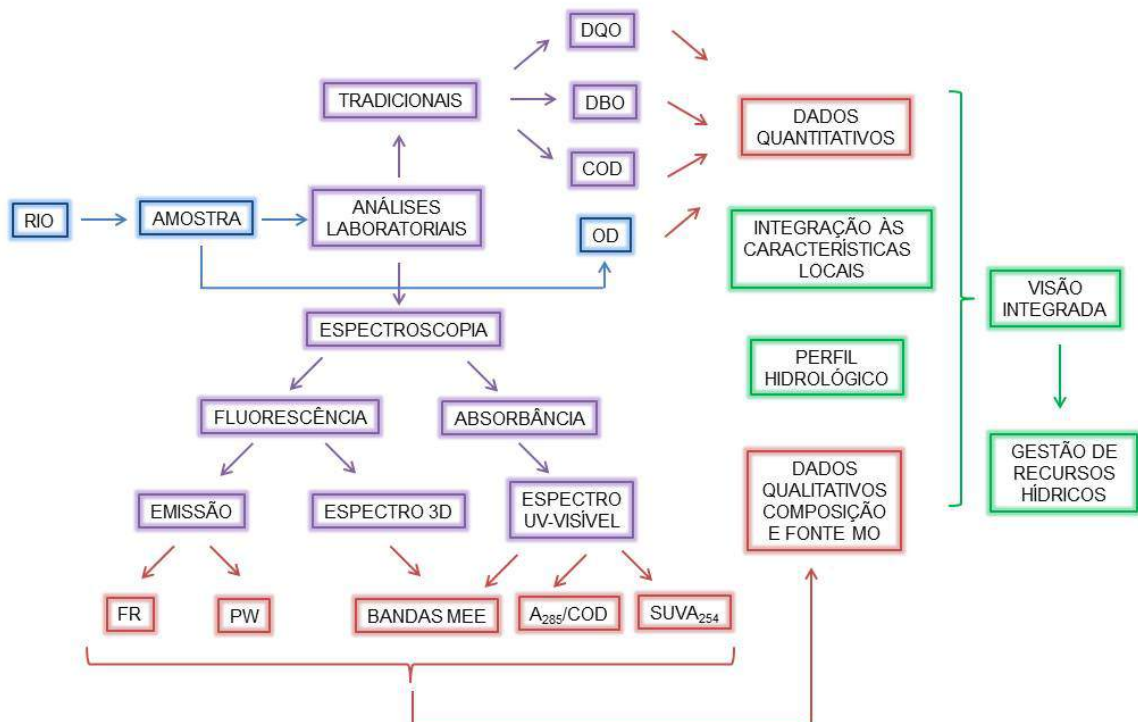


FIGURA 1 – FLUXOGRAMA DAS ETAPAS REALIZADAS NA PESQUISA

1.4 ORGANIZAÇÃO DO DOCUMENTO

Esta pesquisa foi dividida em seis capítulos: 1) Introdução; 2) O impacto de bacias urbanizadas sobre a qualidade das águas: o caso da bacia do Alto Iguaçu; 3) Caracterização Qualitativa e Quantitativa da Matéria Orgânica; 4) Caracterização da Matéria Orgânica em Bacias Urbanizadas; 5) Resultados e Discussão; e 6) Considerações Finais.

O Capítulo 1 apresenta uma avaliação da relevância do presente estudo, incluindo uma breve descrição da área de estudo, das características da matéria orgânica e suas formas de análise, dos objetivos geral e específicos e das evidências de interesse do estudo, além de um resumo da abordagem metodológica utilizada.

O Capítulo 2 apresenta a caracterização da área de estudo visando a compreensão das razões para a alta degradação da qualidade de suas águas.

Caracterização Quantitativa e Qualitativa da Matéria Orgânica, do Capítulo 3, tem como foco o entendimento das técnicas analíticas utilizadas no estudo, além de um breve panorama geral da caracterização da matéria orgânica aquática na atualidade composto a partir da revisão de diferentes artigos sobre o assunto.

O capítulo 4, Caracterização da Matéria Orgânica em Bacias Urbanizadas, apresenta a forma de obtenção de dados, destacando as coletas realizadas e a descrição dos métodos analíticos utilizados.

O capítulo 5 expõe os resultados da pesquisa a partir de duas abordagens, espacial e temporal, além de avaliar as relações entre os dados quantitativos e qualitativos, buscando obter alguma correlação entre eles. Finalmente, em Considerações Finais, apresenta-se uma síntese de tudo que foi analisado durante a pesquisa com a sugestão de possíveis estudos futuros.

2 O IMPACTO DE BACIAS URBANIZADAS SOBRE A QUALIDADE DAS ÁGUAS: O CASO DA BACIA DO ALTO IGUAÇU

“A água é tal qual a terra por onde ela atravessa.”

Teofrasto – Filósofo Grego

As ações antrópicas causam impactos diretos e indiretos sobre todo o meio ambiente. Nesse contexto, a qualidade das águas em geral é fortemente afetada pelas atividades desenvolvidas tanto no ambiente aquático, quanto no terrestre, pois toda a água drenada nas bacias hidrográficas tem como destino algum corpo hídrico.

Desta forma, para analisar a qualidade da água de qualquer recurso hídrico é necessário avaliar inicialmente a bacia hidrográfica em que este está inserido, considerando o tipo de uso e ocupação do solo, o nível de urbanização, o atendimento da região por redes e tratamento de efluentes domésticos, pois, caso seja feita apenas a coleta de amostras sem a compreensão do que ocorre na bacia, o monitoramento dos parâmetros de qualidade da água tem apenas a função de acompanhar o avanço da degradação ambiental, sem assegurar a proposição de ações corretivas e de melhoria ambiental.

Neste sentido, bacias hidrográficas com altas concentrações urbanas exercem forte impacto sobre a qualidade de suas águas, principalmente quanto à disposição de efluentes domésticos e industriais. Este é o caso do Rio Iguaçu, que nasce próximo a um local muito urbanizado, a Região Metropolitana de Curitiba (RMC), o que causa a alteração de suas características físicas e químicas naturais e em seu ecossistema aquático, devido a alterações, em especial, na disponibilidade e composição da matéria orgânica (MO) presente no rio.

A Bacia Hidrográfica do Rio Iguaçu está localizada na porção Sul do Estado do Paraná, na região Sul do Brasil. Possui clima Temperado Úmido, com verão brando, geadas severas e frequentes no inverno, não apresentando estação seca. A temperatura média do mês mais quente é inferior a 22°C e do mês mais frio é inferior a 18°C (PARANÁ, 2016a).

O Rio Iguaçu tem sua nascente pela junção entre os rios Atuba e Iraí nas proximidades da cidade de Curitiba, percorrendo aproximadamente 1320 km, geralmente na direção de leste para oeste, até desaguar no Rio Paraná (SEMA, 2013). Sua bacia hidrográfica possui uma área total de 65.893 km², sendo aproximadamente 54.820 km² no estado do Paraná, e uma população de 4.817.282 habitantes, sendo mais de 86% da população residente em área urbana (SEMA, 2013; ANA, 2015). De acordo com a Resolução 49/2006 do Conselho Estadual de Recursos Hídricos do Paraná, esta Bacia está

dividida em três Unidades Hidrográficas: Alto, Médio e Baixo Iguaçu, conforme apresentado na figura 2.



FIGURA 2 – ÁREA DE ESTUDO
 FONTE: ADAPTADO DE RESOLUÇÃO 49/2006 CERH

A Bacia do Alto Iguaçu abrange uma área total de aproximadamente 12.387 km². De acordo com o Censo do IBGE de 2010, sua população era de 3.126.229 habitantes distribuídos em 24 municípios. A região possui um dos menores índices de famílias pobres no estado do Paraná, 3,4% da população total, porém em números absolutos a bacia concentra a sua maior quantidade, 35.421 famílias. Encontra-se intensamente ocupada, com uma tendência à ocupação urbana acima da média estadual, com um grau de urbanização de 92,1% (IPARDES, 2013).

A densidade demográfica em 2010 era de aproximadamente 252 hab km⁻², e a região concentrava cerca de 30% da população do estado. Além disso, era responsável por 43% do PIB estadual. Tais características levaram a uma forte pressão sobre áreas mais vulneráveis, como regiões de várzea e de mananciais, afetando negativamente a qualidade ambiental e, em especial, das suas águas (IPARDES, 2013). Ainda, a presença de indústrias na região potencializa o risco de danos à qualidade dos recursos hídricos (SEMA, 2013).

No contexto do saneamento básico, 94,7% dos domicílios está ligado à rede de distribuição de água tratada, 5,1% coletam água de poços ou nascentes e 0,2% obtêm água de outras formas. Do total de domicílios, 75,2% são atendidos pela rede coletora de esgotos, 13,3% possuem fossa séptica e 11,6% não têm qualquer tratamento de esgoto (IPARDES, 2013).

Os resíduos sólidos produzidos têm, em geral, sua destinação final realizada de forma adequada, sendo que a região conta com 23 aterros sanitários e somente um lixão. A coleta de lixo domiciliar abrange 97,3% dos domicílios na bacia. A maior parte dos municípios, 13 ao todo, apresenta drenagem urbana em mais de 50% da sua área, enquanto 9 possuem área drenada inferior a 50% e 2 não possuem tal informação disponível (IPARDES, 2013).

Quantos às sub-bacias dos afluentes estudados, a bacia do Rio Palmital inclui parte dos municípios de Colombo e Pinhais e possui área de aproximadamente 95 km². Seu rio principal tem uma extensão de 21 km desde a sua nascente em Colombo até sua foz no Rio Iraí em Pinhais (SUDERHSA, 2002; PORTO et al., 2007). O Rio Atuba, por sua vez, nasce no município de Colombo, percorrendo 25 km até sua junção com o Rio Iraí formando o Rio Iguaçu. Sua bacia engloba os municípios de Almirante Tamandaré, Colombo, Curitiba e Pinhais, com uma área de aproximadamente 136 km² (PORTO et al., 2007).

A bacia do Rio Belém é totalmente inserida no município de Curitiba e possui área de 101 km², com seu rio principal percorrendo uma extensão de 22 km. Por fim, o Rio Barigüi, com extensão de 67 km, possui uma área de drenagem de 267 km² e abrange os municípios de Almirante Tamandaré, onde fica sua nascente, Araucária, Colombo e Curitiba (PORTO et al., 2007)

Na tabela 1 consta um resumo das principais características dos municípios localizados na bacia do Alto Iguaçu, com dados relacionados à área geográfica de cada município, sua população, densidade demográfica, área ocupada por agropecuária, total de domicílios, número de indústrias, imóveis residenciais e totais com ligação à rede de água e esgoto, e seu grau de urbanização (percentual da população residente em área urbana).

TABELA 1 – CARACTERÍSTICAS DOS MUNICÍPIOS DA BACIA DO ALTO IGUAÇU

MUNICÍPIO	ÁREA (km ²) ⁽¹⁾	POPULAÇÃO (hab) ⁽¹⁾	DENSID. (hab/km ²) ⁽¹⁾	ÁREA AGROPEC. (km ²) ⁽²⁾	TOTAL DE DOMICÍLIOS ⁽¹⁾	INDÚSTRIAS ⁽³⁾	IMÓVEIS RESID. ÁGUA ⁽⁴⁾	IMÓVEIS. TOTAIS ÁGUA ⁽⁴⁾	IMÓVEIS RESID. ESGOTO ⁽⁴⁾	IMÓVEIS. TOTAIS ESGOTO ⁽⁴⁾	GRAU DE URBAN. (%) ⁽¹⁾
Agudos do Sul	191,3	8.270	43,2	129	3.269	8	1.608	1.746	502	597	34,1
Almirante Tamandaré	191,1	103.204	540,1	22	32.600	283	31.710	33.298	11.847	12.591	95,8
Antônio Olinto	466,4	7.351	15,8	384	2.939	9	813	913	-	-	9,4
Araucária	471,2	119.123	252,8	258	40.056	443	41.855	45.000	23.859	25.776	92,5
Balsa Nova	348,9	11.300	32,8	369	4.431	74	4.163	4.408	803	888	60,8
Campo do Tenente	304,2	7.125	23,4	231	2.424	24	2.119	2.318	-	-	58,9
Campo Largo	1.252,3	112.377	89,7	476	38.563	446	36.110	38.341	17.630	19.067	83,8
Colombo	197,8	212.967	1.076,6	73	68.363	764	72.058	76.370	37.519	39.622	95,4
Contenda	300,5	15.891	52,9	213	5.337	44	4.275	4.620	2.317	2.540	58,1
Curitiba	435,5	1.751.907	4.023,1	27	635.631	4.975	701.010	768.560	652.928	716.236	100,0
Fazenda Rio Grande	115,4	81.675	708,0	38	27.640	252	37.902	39.668	20.448	21.526	93,0
Lapa	2.096,7	44.932	21,4	1.097	16.556	93	11.549	12.611	8.815	9.690	60,6
Mandirituba	381,4	22.220	58,3	125	8.573	163	4.315	4.694	190	202	33,4
Piên	256,9	11.236	43,7	143	3.923	36	2.515	2.731	-	-	40,3
Pinhais	61,1	117.008	1.913,8	28	38.227	840	40.946	44.758	33.976	36.510	100,0
Piraquara	225,3	93.207	413,8	55	29.626	100	30.850	31.855	24.016	24.828	49,1
Porto Amazonas	186,6	4.514	24,2	100	1.726	18	1.410	1.533	1.095	1.187	65,3
Quatro Barras	181,3	19.851	109,5	71	7.071	97	6.979	7.469	5.187	5.568	90,4
Quitandinha	446,3	17.089	38,3	311	6.560	37	2.223	2.474	397	518	28,6
Rio Negro	603,5	31.274	51,8	378	10.916	154	9.030	10.033	4.669	5.312	82,2
São João do Triunfo	719,3	13.704	19,1	358	4.821	9	1.366	1.552	114	132	29,5
São José dos Pinhais	944,4	264.210	279,8	371	89.770	1.195	91.411	97.880	59.990	64.491	89,7
São Mateus do Sul	1.343,3	41.257	30,7	797	14.877	92	9.149	10.287	4.162	4.911	62,3
Tijucas do Sul	672,0	14.537	21,6	320	6.242	42	3.202	3.471	-	-	15,7
Total Alto Iguaçu	12.387,6	3.126.229	252,4	6.375	1.100.141	10.198	1.148.568	1.246.590	910.464	992.192	92,1
Estado do Paraná	199.880,2	10.444.526	52,4	153.918	3.755.090	36258	3.352.119	3.679.296	2.261.858	2.499.625	85,3

FONTE: ADAPTADO DE IPARDES (2013, 2017)

(1) CENSO IBGE (2010)

(2) CENSO AGROPECUÁRIOS IBGE (2006)

(3) MTE/RAIS (2015)

(4) Informações fornecidas por empresas de Saneamento (2015)

A região do Médio Iguaçu possui uma área de 17.073 km² e, conforme dados do último Censo, em 2010 contava com uma população de 403.425 habitantes distribuídos em 17 municípios. A densidade demográfica é bem inferior à do Alto Iguaçu, 23,6 hab/km², com um grau de urbanização de 73,2%. Possui o maior percentual de famílias pobres no estado, com 12,6% das 128.299 famílias residentes (IPARDES, 2013).

Apesar da baixa densidade demográfica, a região possui um potencial de poluição hídrica devido à falta de infraestrutura de coleta e tratamento de esgoto e de drenagem urbana (SEMA, 2013) e à presença de áreas agrícolas. Apenas 41,8% das residências estão ligadas à rede de coleta de efluentes, enquanto 13,7% utilizam fossa séptica. Nesse quesito, fica clara a falta de infraestrutura da região, pois 44,5% dos domicílios não trata adequadamente seus efluentes (IPARDES, 2013).

O abastecimento de água é realizado por rede de distribuição em 77,5% dos domicílios, 22% por poços ou nascentes e 0,5% por outras formas. Quanto aos resíduos sólidos gerados, 80% dos domicílios têm coleta de lixo doméstico e a região conta com 7 aterros controlados, 6 aterros sanitários e 4 lixões. Dos 17 municípios, 9 apresentam taxa inferior a 50% de cobertura de rede de drenagem adequada, enquanto os demais possuem mais de 50% da área com drenagem urbana (IPARDES, 2013). As principais características da região do Médio Iguaçu encontram-se descritas na tabela 2.

Ainda, parte da bacia do Rio Iguaçu encontra-se localizada no estado de Santa Catarina, sendo denominada de Região Hidrográfica 5 (RH5) – Planalto de Canoinhas, a qual possui uma área de 11.058 km², conforme Lei Estadual 10.949/98 (SANTA CATARINA, 1998). A bacia é composta por 16 municípios com área total de 11.675 km² e população de 367.593 habitantes em 2010, ou seja, uma densidade demográfica de 31,5 hab km⁻², com grau de urbanização de 63,9% e 12,6% dos domicílios em situação de pobreza (FECAM, 2016; IBGE, 2017).

A rede pública de distribuição de água tratada desta área atende 61,4% dos domicílios da região, enquanto 59,4% possuem algum tipo de tratamento dos seus efluentes domésticos, seja por fossa séptica ou por rede pública de coleta e tratamento de esgotos. A coleta de resíduos sólidos de forma direta ou indireta abrange aproximadamente 75% dos domicílios (FECAM, 2016). A tabela 3 resume as características dos municípios da bacia.

TABELA 2 – CARACTERÍSTICAS DOS MUNICÍPIOS DA BACIA DO MÉDIO IGUAÇU

MUNICÍPIO	ÁREA (km ²) ⁽¹⁾	POPULAÇÃO (hab) ⁽¹⁾	DENSID. (hab/km ²) ⁽¹⁾	ÁREA AGROPEC. (km ²) ⁽²⁾	TOTAL DE DOMICÍLIOS ⁽¹⁾	INDÚSTRIAS ⁽³⁾	IMÓVEIS RESID. ÁGUA ⁽⁴⁾	IMÓVEIS. TOTAIS ÁGUA ⁽⁴⁾	IMÓVEIS RESID. ESGOTO ⁽⁴⁾	IMÓVEIS. TOTAIS ESGOTO ⁽⁴⁾	GRAU DE URBAN. (%) ⁽¹⁾
Cruz Machado	1.476,2	18.040	12,2	1.159	5.983	62	1.896	2.110	184	187	33,6
Foz do Jordão	233,5	5.420	23,2	216	19.361	9	1.656	1.806	-	-	72,5
General Carneiro	1.071,2	13.669	12,8	585	4.447	59	2.995	3.303	915	961	70,0
Guarapuava	3.123,6	167.328	53,6	1.739	57.736	442	54.857	59.346	41.583	45.021	91,4
Inácio Martins	935,9	10.943	11,7	352	3.826	25	2.022	2.223	371	445	57,5
Mallet	723,9	12.973	17,9	486	4.484	40	3.093	3.450	658	808	58,4
Mangueirinha	1.072,8	17.048	15,9	881	5.818	32	3.555	4.006	1.594	1.933	49,2
Paula Freitas	428,7	5.434	12,7	212	1.969	23	956	1.074	-	-	50,6
Paulo Frontin	367,0	6.913	18,8	221	2.519	22	923	1.079	-	-	31,4
Pinhão	2.000,4	30.208	15,1	1.179	10.745	34	6.195	6.893	2.055	2.483	50,7
Porto Vitória	213,0	4.020	18,9	99	1.527	17	699	782	-	-	55,6
Rebouças	481,7	14.176	29,4	313	4.996	33	3.071	3.310	2.247	2.446	52,9
Reserva do Iguaçu	830,5	7.307	8,8	464	2.590	11	1.341	1.541	478	523	53,4
Rio Azul	627,0	14.093	22,5	348	4.717	33	1.895	2.156	1.712	1.943	35,6
União da Vitória	713,0	52.735	74,0	459	18.510	226	17.380	19.291	4.471	5.498	94,8
Total Médio Iguaçu	17.073,2	403.425	23,6	10.731	157.184	1169	106.514	116.816	56.268	62.248	73,2
Estado do Paraná	199.880,2	10.444.526	52,4	153.918	3.755.090	36258	3.352.119	3.679.296	2.261.858	2.499.625	85,3

FONTE: ADAPTADO DE IPARDES (2013, 2017)

(1) CENSO IBGE (2010)

(2) CENSO AGROPECUÁRIOS IBGE (2006)

(3) MTE/RAIS (2015)

(4) Informações fornecidas por empresas de Saneamento (2015)

TABELA 3 – CARACTERÍSTICAS DOS MUNICÍPIOS DA BACIA DO PLANALTO DE CANOINHAS

MUNICÍPIO	ÁREA (km ²) ⁽¹⁾	POPULAÇÃO (hab) ⁽¹⁾	DENSID. (hab/km ²) ⁽¹⁾	ÁREA AGROPEC. (km ²) ⁽²⁾	TOTAL DE DOMICÍLIOS ⁽¹⁾	INDÚSTRIAS ⁽³⁾	DOMICÍLIOS ATENDIDOS REDE ÁGUA (%) ⁽¹⁾	DOMIC. ATEND. REDE ESGOTO OU FOSSA SÉPT. (%) ⁽¹⁾	GRAU DE URBAN. (%) ⁽¹⁾
Bela Vista do Toldo	538,1	6.004	11,2	218	1.979	9	10,8	27,8	9,1
Calmon	638,2	3.387	5,3	182	1.079	9	62,8	63,9	62,4
Campo Alegre	499,1	11.748	23,5	212	4.675	121	60,4	90,1	61,6
Canoinhas	1.140,4	52.765	46,3	808	18.324	259	76,2	62,6	74,4
Irineópolis	589,6	10.448	17,7	412	3.596	30	35,5	47,0	33,7
Itaiópolis	1.295,4	20.301	15,7	831	6.940	131	50,9	50,4	52,9
Mafra	1.404,0	52.912	37,7	834	18.832	377	78,5	75,5	78,1
Major Vieira	525,5	7.479	14,2	387	2.588	33	32,0	36,8	39,6
Matos Costa	433,1	2.839	6,6	178	999	13	52,5	29,2	51,6
Monte Castelo	573,6	8.346	14,6	371	2.886	44	53,0	42,3	58,1
Papanduva	747,9	17.928	24,0	398	6.055	90	53,2	68,1	51,2
Porto união	845,3	33.493	39,6	441	11.916	183	83,2	76,4	84,4
Rio Negrinho	907,3	39.846	43,9	648	13.613	438	93,3	79,4	91,2
São Bento do Sul	501,6	74.801	149,1	56	26.556	774	93,6	94,9	95,2
Timbó Grande	598,5	7.167	12,0	404	2.344	27	62,5	38,1	57,0
Três Barras	437,6	18.129	41,4	309	5.895	57	83,8	68,4	84,8
Total Planalto de Canoinhas	11.675,1	367.593	31,5	6.689	128.277	2.595	61,4	59,4	63,9
Estado de Santa Catarina	95.737,9	6.248.436	65,3	60.625	2.427.983	47.670	62,0	57,3	84,0

FONTE: ADAPTADO DE FECAM (2016), IBGE (2017) E SEBRAE (2017)

(1) CENSO IBGE (2010)

(2) CENSO AGROPECUÁRIO IBGE (2006)

(3) SEBRAE (2008)

Para compreender a situação atual da qualidade das águas na área de estudo foi necessário avaliar a forma como ocorreu e como se encontra sua ocupação, o que será descrito nos tópicos a seguir.

2.1 HISTÓRICO DA REGIÃO

A região da bacia do Rio Iguaçu era primordialmente ocupada pelas tribos Kaigangue e Guarani, sendo que o nome “Iguaçu” é originado no idioma Guarani, e significa “muita água” ou “água grande”. A partir de 1600 a bacia foi ocupada pelos bandeirantes em busca de escravos indígenas e ouro, o que levou à fixação dos primeiros moradores (SEMA, 2013).

Em 1731, com a abertura do caminho de Viamão, o tropeirismo passou a ser a principal atividade econômica do Paraná no século XVIII, favorecendo o comércio na região por onde os tropeiros passavam, principalmente no Alto Iguaçu, causando o aparecimento de vilas que mais tarde dariam origem a diversas cidades paranaenses. Assim, ocorreu a ocupação dos Campos de Curitiba, Campos Gerais e, já no século XIX, dos Campos de Palmas e Guarapuava (SEMA, 2013; PARANÁ, 2016b).

No início do século XIX a população do estado sofreu diversas mudanças pela chegada dos imigrantes europeus e iniciou-se a exportação da erva-mate. Em 1853 o Paraná foi emancipado da Província de São Paulo e, no ano seguinte, Curitiba tornou-se a capital da nova Província. Em 1870, com o surgimento das estradas de ferro, o tropeirismo chegou ao fim (PARANÁ, 2016b). Em 1882 uma concessão imperial permitiu a navegação no Rio Iguaçu, o que facilitou o comércio de produtos e o povoamento das suas margens. Entre 1912 e 1916 ocorreu a Guerra do Contestado na região do Médio Iguaçu (SEMA, 2013), sendo que ao fim desta guerra o Paraná perdeu o território conquistado para Santa Catarina (PARANÁ, 2016b).

Em 1930 o comércio da erva-mate entrou em declínio e o transporte rodoviário começou a progredir no Paraná com a chegada de empresas automobilísticas, reduzindo o transporte fluvial de produtos pelas águas do Iguaçu. Aliado a isto, o assoreamento do rio causado pela retirada excessiva de madeira da sua mata ciliar pôs fim à navegação (SILVA; SOPELSA, 2013). Posteriormente, o potencial hidrelétrico passou a ser explorado, tornando o Paraná polo na geração de energia no Brasil (SEMA, 2013).

Na década de 50 a economia do Paraná era praticamente baseada na produção agrícola, sendo que no sudeste e sul do estado prevalecia a agricultura tradicional e a pecuária. No entanto, a forma como era preparada a terra para o plantio, baseado em tração

e dragagem da terra, causou o assoreamento dos rios devido à erosão, o que deu início a uma preocupação com a conservação do solo em bacias hidrográficas (CREA-PR, 2010). Em torno de 1960, todo o Estado encontrava-se ocupado (IPARDES, 2013), e houve grande incentivo à industrialização, que teve como consequência o aumento da população urbana do estado (CAETANO; PALHARES, 2005). O Paraná mudou seu perfil econômico essencialmente agrícola, para também industrial. Como exemplo, nos anos 70 foi criada a Cidade Industrial de Curitiba (CIC) com o objetivo de avançar a industrialização da região unida ao planejamento urbano (CREA-PR, 2010).

Na década de 80 houve grande avanço no setor de comércio varejista, com a abertura de shoppings e grandes lojas. Nos anos 90 a chegada de grandes indústrias automotivas, de peças e alimentos tornou a indústria um dos principais focos da economia paranaense, sendo que atualmente o setor é responsável por um terço do Produto Interno Bruto (PIB) estadual (CREA-PR, 2010). Tal desenvolvimento industrial acabou por concentrar a economia estadual principalmente em Curitiba e sua região metropolitana, sendo que o Alto Iguaçu tem atualmente participação de 43,1% do PIB, enquanto o Médio Iguaçu é responsável somente por 2,7% (IPARDES, 2013).

A forma como ocorreu a ocupação e o desenvolvimento econômico do estado foram essenciais à construção das características da região, sendo determinantes no uso do solo, na conservação ambiental e na qualidade das águas que temos na atualidade.

2.2 USO E OCUPAÇÃO DO SOLO

Apesar de a região do Alto Iguaçu apresentar uma alta densidade demográfica e taxa de urbanização, a maior parte da sua população urbana encontra-se apenas na RMC, concentrando o uso urbano em somente 6,27% de sua área. Grande parte de seu território é utilizado pela agropecuária, quase 78% da extensão total da bacia, sendo que a distribuição do uso do solo pode ser observada nas figuras 3 e 5 (IPARDES, 2013).

Em relação à produção agrícola estadual, o Alto Iguaçu possui grande representatividade nas lavouras de fumo, com 24,72% da área plantada do estado, e de batata, com 53,15%. Erva-mate e feijão também estão entre os vegetais mais cultivados, 15,18% e 13,97%, respectivamente, além das culturas de mandioca, soja, milho e trigo em menor quantidade (IPARDES, 2013).

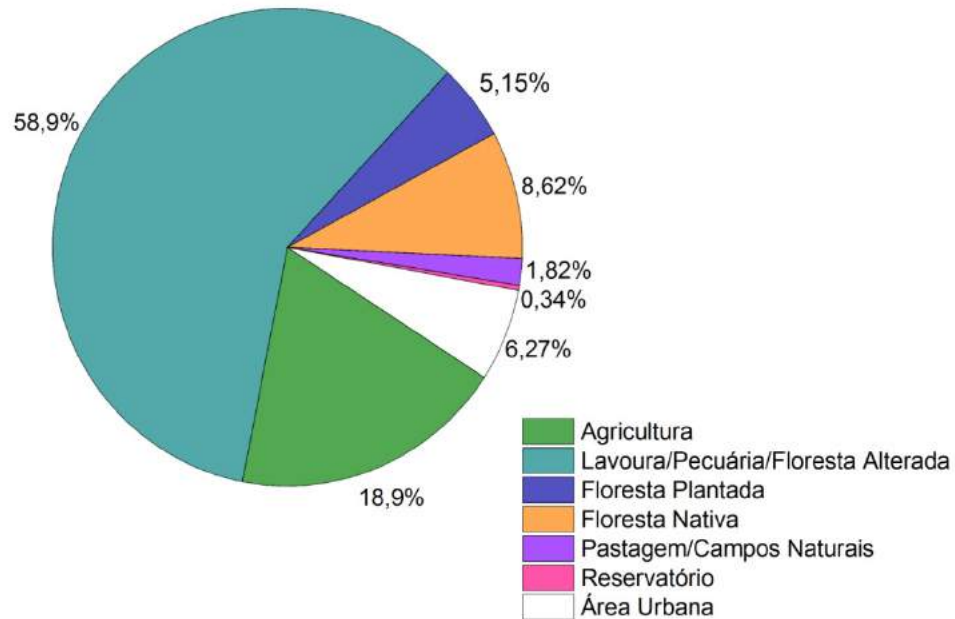


FIGURA 3 – DISTRIBUIÇÃO PERCENTUAL DO USO DO SOLO NA BACIA DO ALTO IGUAÇU
 FONTE: ADAPTADO DE IPARDES (2013)

A região não é expressiva na pecuária, sendo responsável apenas por 1,64% do rebanho de bovinos, 4,14% do de suínos e 5,44% do plantel de aves no estado, com base em dados do triênio 2008/2010. A bacia também contribui com 8,58% da área estadual de florestas plantadas de pinus e eucalipto. Ao todo possui 15% de sua área com remanescentes florestais e 14% de sua extensão protegida por Unidades de Conservação de Proteção Integral ou de Desenvolvimento Sustentável (IPARDES, 2013).

A região é a mais industrializada do estado, como já descrito anteriormente, e possuía 10.198 das 36.258 indústrias no do Paraná em 2015, cerca de 28,1% do total do estado (IPARDES, 2017). Segundo dados da SUDERHSA, em 2006 a bacia possuía o maior número de outorgas industriais, com 231 unidades, o que representava 18,41% do total do estado (ÁGUAS PARANÁ; SEMA, 2010).

Como se observa nas figuras 4 e 5 o Médio Iguaçu possui maior potencial agrícola que o Alto Iguaçu, apresentando apenas 0,5% de área urbana. É o maior produtor de ervamate no país, com mais de 60% da área colhida no Paraná, e um dos principais fornecedores de pinus no estado. Também representa 17,04% da área colhida de fumo estadual, 13,26% da de batata e 9,88% de feijão. Outras culturas menos expressivas na bacia são a de cana-de-açúcar, mandioca, soja, milho e trigo. Na pecuária, também não tem muita representatividade no estado, sendo responsável por apenas 3,31% e 4,46% dos rebanhos bovino e suíno, respectivamente, e 1,02% do plantel de aves (IPARDES, 2013).

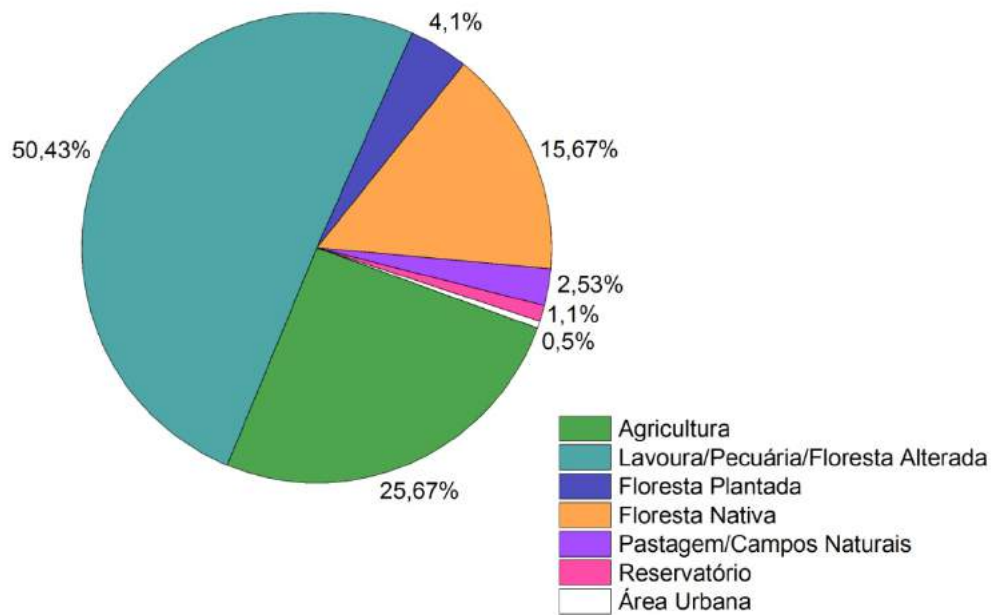


FIGURA 4 – DISTRIBUIÇÃO PERCENTUAL DO USO DO SOLO NA BACIA DO MÉDIO IGUAÇU
 FONTE: ADAPTADO DE IPARDES (2013)

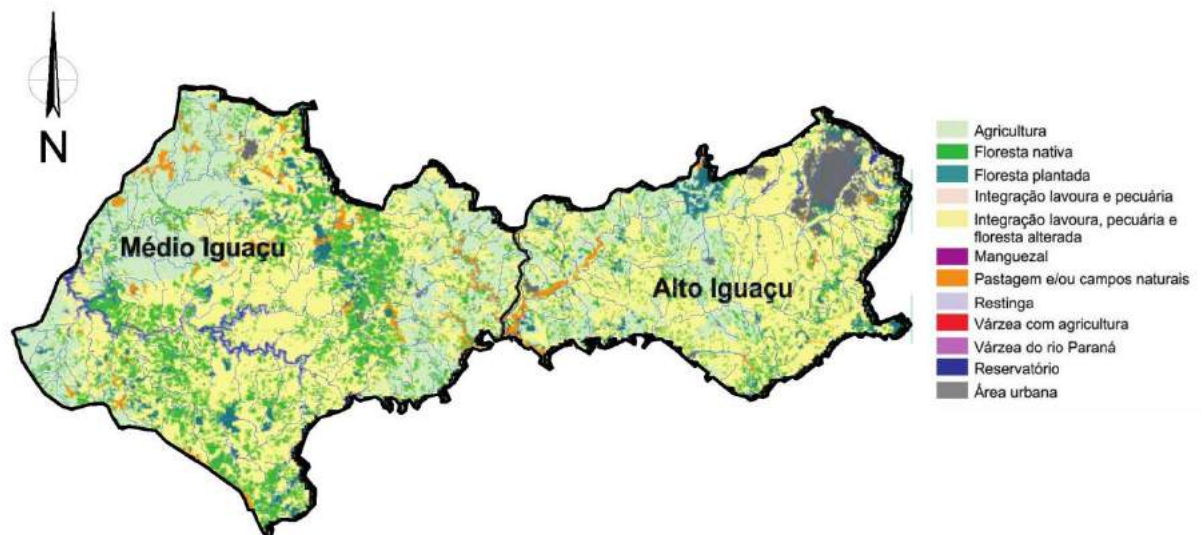


FIGURA 5 – USO DO SOLO NAS BACIAS DO ALTO E MÉDIO IGUAÇU
 FONTE: ADAPTADO DE IPARDES (2013)

O Médio Iguaçu não apresenta perfil industrial, sendo que em 2015 detinha apenas 3,2% das indústrias do Paraná, ou 1.169 indústrias (IPARDES, 2017). Das 1.255 indústrias com outorga no estado em 2006, apenas 4,38% estavam localizadas nesta bacia (ÁGUAS PARANÁ; SEMA, 2010b). Possui alto potencial hidrelétrico devido ao seu relevo acidentado

o que propiciou a instalação de grandes usinas como Foz do Areia e Salto Segredo, sendo 1,1% de sua área ocupada por reservatórios. Além disso, das quatro usinas termelétricas existentes no estado, três estão localizadas nesta bacia, sendo que estas utilizam restos de madeira como fonte de energia (IPARDES, 2013).

O Planalto de Canoinhas possui grande expressão agrícola, principalmente na produção de grãos. Praticamente toda a produção é voltada para o plantio de soja, milho, trigo, fumo, feijão, batata-inglesa, cebola e arroz (COMITÊ RIO CANOINHAS, 2012), sendo que áreas agrícolas e campos ocupam mais de 42% de seu território, enquanto as áreas urbanas apenas pouco mais de 1% (EPAGRI, 2017), conforme se observa na figura 6. A região conta ainda com aproximadamente 5,4% do total de indústrias de Santa Catarina, ou seja, 2.595 unidades industriais (SEBRAE, 2017).

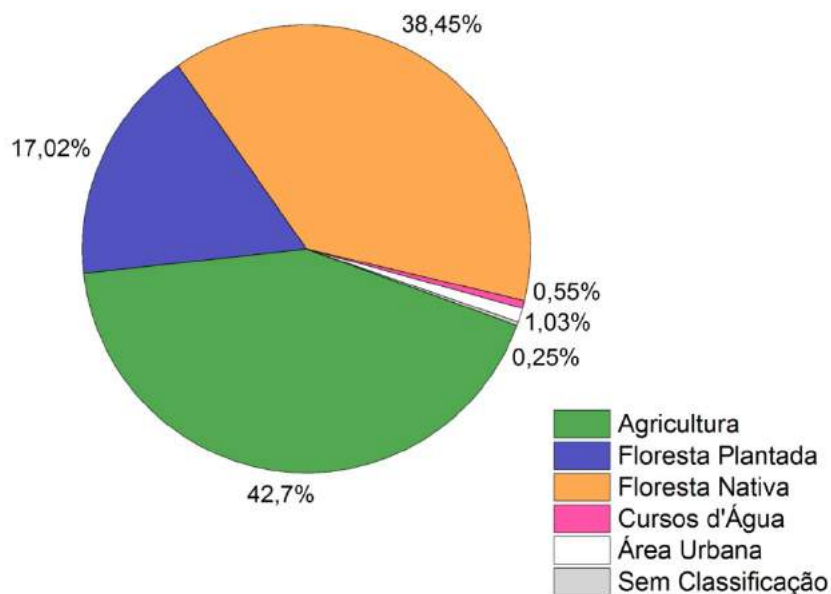


FIGURA 6 – DISTRIBUIÇÃO PERCENTUAL DO USO DO SOLO NO PLANALTO DE CANOINHAS
 FONTE: ADAPTADO DE EPAGRI (2017)

Com base no uso e ocupação do solo no Paraná o Plano Estadual de Recursos Hídricos (PLERH) estabeleceu qual o potencial de risco à contaminação que as águas superficiais estão sujeitas devido às atividades antrópicas desenvolvidas. Para tal avaliação as bacias hidrográficas foram divididas em Áreas Estratégicas de Gestão e foram analisadas as características de ocupação de cada uma delas (ÁGUAS PARANÁ; SEMA, 2010).

Os fatores de potencial risco de contaminação das águas superficiais assumidos pelo PLERH foram: i) população urbana superior a 100.000 habitantes; ii) presença de

indústria com outorga acima de $500 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$; iii) produção de resíduos sólidos superior a $44.000 \text{ kg dia}^{-1}$; iv) áreas com consumo de agrotóxico; v) áreas de maior produção agrícola; vi) áreas agrícolas com consumo de adubos corretivos superior a 60%; vii) áreas de mineração; viii) áreas com risco de inundação. As bacias do Alto e Médio Iguaçu foram divididas em sete e três áreas estratégicas de gestão, respectivamente, conforme mapa da figura 7 (ÁGUAS PARANÁ; SEMA, 2010).

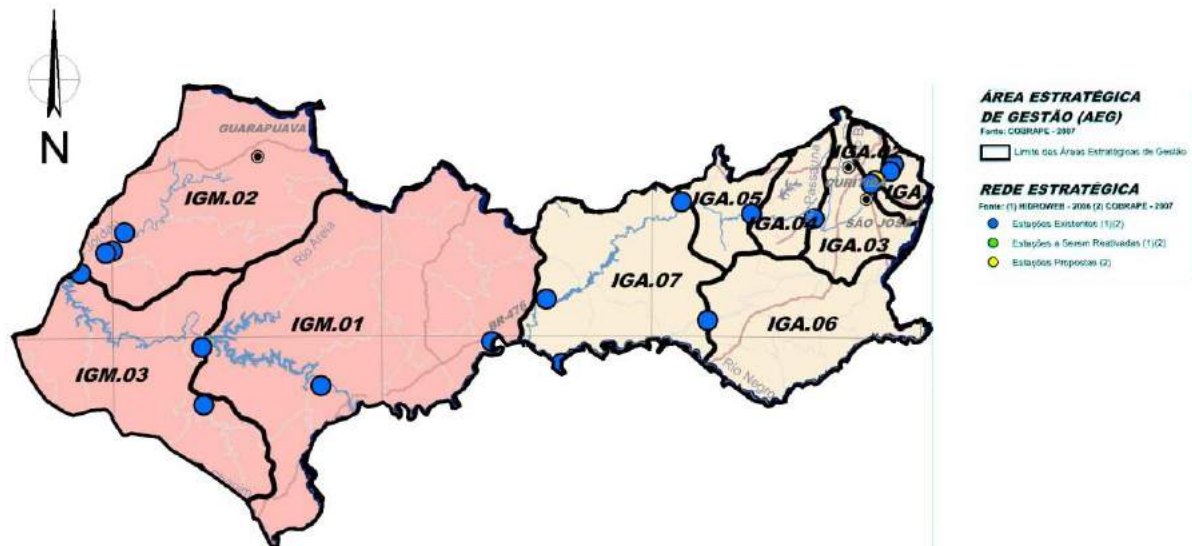


FIGURA 7 – ÁREAS ESTRATÉGICAS DE GESTÃO DO PLERH NAS BACIAS DO ALTO E MÉDIO IGUAÇU
 FONTE: ADAPTADO DE ÁGUAS PARANÁ E SEMA (2010)

No Alto Iguaçu as áreas de gestão IGA02, 03 e 04 e no Médio nas áreas IGM01 e 02 foram consideradas com alto potencial de contaminação devido ao tipo de uso e ocupação do solo, pois estas possuíam a maior parte das características de risco. As áreas IGA01, 05, 06 e 07 e IGM03 foram consideradas com médio potencial de contaminação, pois apresentaram de três a quatro fatores de risco (ÁGUAS PARANÁ; SEMA, 2010).

A RMC encontra-se justamente nas áreas de maior risco da bacia do Alto Iguaçu, pois estas estão sujeitas a quase todas as características de risco avaliadas, exceto no quesito “áreas de maior produção agrícola”, e no caso da IGA02, a presença de indústria com alta outorga de água. Tal análise descreve a alta degradação que os recursos hídricos têm sofrido nesta região e é fundamental na busca por soluções para melhorar a qualidade das suas águas.

2.3 SÍNTESE DO CAPÍTULO

Neste capítulo foram apresentadas as principais características físicas e de ocupação da área de estudo, além de uma breve descrição dos rios analisados. A RMC apresenta um perfil muito diferente do restante da área em análise, com forte impacto causado pela concentrada urbanização e industrialização em uma área relativamente pequena (pouco mais de 6% de toda a área do Alto Iguaçu), o que interfere diretamente na qualidade dos seus recursos hídricos.

3 CARACTERIZAÇÃO QUALITATIVA E QUANTITATIVA DA MATÉRIA ORGÂNICA AQUÁTICA

“Pesquisar é ver o que outros viram, e pensar o que nenhum outro pensou.”

Albert Szent-Gyorgyi – Fisiologista Húngaro

A matéria orgânica natural (MON) engloba uma grande variedade de substâncias com estruturas alifáticas e aromáticas de diferentes composições e origens e está presente nos diversos ambientes aquáticos, exercendo alta influência sobre sua qualidade. Dependendo da sua origem pode ser classificada como autóctone ou aquagênica, ou seja, formada dentro do sistema aquático pela atividade microbiana, algal, etc, e alóctone pedogênica, de origem externa ao sistema aquático e carregada para o seu interior devido à ação das chuvas, atividades geológicas, entre outras (ZUMSTEIN; BUFFLE, 1989; LEENHEER; CROUÉ, 2003; CARSTEAN, 2012).

A MON exerce influência em diversos setores do ecossistema aquático, pois age na disponibilidade e no transporte de nutrientes, atenua a penetração de radiação solar, altera a toxicidade de alguns compostos, além de compor a base da cadeia alimentar (CHEN.J. et al., 2002; CAMMACK et al., 2004).

Quanto à sua composição, é dividida em dois grandes grupos: compostos húmicos e não húmicos. As substâncias não húmicas são aquelas de mais fácil degradação, representadas por compostos nitrogenados (aminoácidos, peptídeos e proteínas), carboidratos, lipídeos, vitaminas e enzimas. As substâncias húmicas por sua vez são divididas em três grupos de acordo com a sua solubilidade em diferentes faixas de pH: húmicas, insolúveis em qualquer pH; ácidos fúlvicos, solúveis em todas as faixas de pH; e ácidos húmicos, insolúveis em soluções ácidas (pH<2) (ESTEVEZ, 1998; CHEN.J. et al., 2002).

As substâncias húmicas representam cerca de 70 a 80% da matéria orgânica natural e sua decomposição pode ocorrer em uma escala de centenas a milhares de anos, enquanto os materiais lábeis podem ser decompostos em dias ou semanas (ZUMSTEIN; BUFFLE, 1989).

A matéria orgânica aquagênica geralmente é produzida a partir da decomposição e excreção de plâncton e macrófitas, sendo composta de moléculas mais lábeis como proteínas, carboidratos, polissacarídeos (WILKINSON et al., 1997; EVANS et al., 2005) e de matéria orgânica refratária aquagênica (MORA) que possui estrutura química predominantemente alifática (ZUMSTEIN; BUFFLE, 1989). A matéria orgânica pedogênica,

por outro lado, possui estrutura molecular principalmente aromática sendo de difícil biodegradação (refratária). Sua composição é em grande parte de ácidos fúlvicos (ZUMSTEIN; BUFFLE, 1989; WILKINSON et al., 1997).

Além das fontes naturais, as atividades antrópicas também influenciam na matéria orgânica presente nos ambientes aquáticos. Esta matéria orgânica antropogênica chega aos corpos hídricos principalmente pelo despejo de efluentes domésticos, tratados ou não, e é basicamente biodegradável composta por lipídeos, carboidratos, proteínas e surfactantes (POUET et al., 2007). Porém, possui uma parcela de compostos refratários, como a matéria orgânica natural recalcitrante presente na água tratada (GUO et al., 2011) ou proveniente da dieta alimentar. Assim, a matéria orgânica alóctone antrópica possui características em comum à aquagênica, como maior presença de compostos lábeis.

As características da matéria orgânica aquática em um determinado local são resultado de uma série de fatores biogeoquímicos da bacia hidrográfica, como o regime hidrológico, a fonte precursora de matéria orgânica ou a química do solo local, influenciando tanto sua composição, quanto sua abundância (AIKEN; COTSARIS, 1995). Outros fatores ambientais também exercem grande influência em suas características, como o uso e ocupação do solo, temperatura, pH do solo e a disponibilidade de nutrientes na água (EVANS et al., 2005). Estes aspectos tornam desafiador entender sua dinâmica em bacias urbanas com forte ação antrópica.

Com isto, a matéria orgânica é uma complexa mistura de compostos com as mais variadas estruturas, o que torna a sua caracterização um grande desafio (CHEN.J. et al., 2002). Sua determinação não envolve apenas um composto puro o que leva a uma grande variação em suas propriedades e nas suas formas de análise, com resultados que possuem forte dependência da sua origem e da forma de preparação das amostras. No entanto, mesmo com todos os obstáculos à sua correta caracterização, a quantificação da matéria orgânica é necessária para diferentes campos da sociedade como, por exemplo, a definição de políticas públicas para despoluição de rios (FILELLA, 2009).

Assim, a aplicação que será dada aos dados é essencial na escolha do método de análise mais adequado. Há métodos mais indicados para determinação e controle da eficiência em estações de tratamento de água, no qual são necessários resultados com alta sensibilidade devido à baixa concentração de matéria orgânica e o risco de formação de subprodutos da desinfecção vinculados à presença de matéria orgânica na água, enquanto outros são mais indicados para análises de rotina devido à sua facilidade de execução (KNAPIK, 2014).

A Figura 8 resume de forma objetiva algumas variações entre os tipos de compostos que são sensíveis a diferentes métodos de caracterização da matéria orgânica.

O carbono orgânico total (COT) possui uma boa abrangência na quantificação da matéria orgânica, pois engloba a matéria orgânica biodegradável, carboidratos, hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos. Porém, possui uma resposta parcial em relação a substâncias húmicas, aminas alifáticas e compostos heterocíclicos insaturados que contém enxofre. A fração biodegradável é a única em comum entre todas as análises, sendo que a DQO, por exemplo, pode incluir em sua quantificação a oxidação de alguns minerais (THOMAS; THERAULAZ, 2007).



FIGURA 8 – COMPARAÇÃO ENTRE OS MÉTODOS DE ANÁLISE DA MATÉRIA ORGÂNICA
FONTE: ADAPTADO DE THOMAS; THERAULAZ (2007)

O entendimento do conceito das formas de análise da matéria orgânica possui forte implicação para a definição de monitoramento ambiental, em especial para a Gestão de Recursos Hídricos, indicando a interação dos processos químicos envolvidos em cada uma destas técnicas e sua complementariedade. Alguns métodos são quantitativos, enquanto outros fornecem informações sobre a composição e origem da matéria orgânica em estudo, como é o caso da espectroscopia de UV-Visível e de fluorescência. Um maior detalhamento sobre as características dos métodos utilizados nesta pesquisa será realizado na próxima seção.

3.1 MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO DA MATÉRIA ORGÂNICA

3.1.1 Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO)

A Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO) é uma medida indireta da matéria orgânica presente numa amostra, consistindo na quantificação do oxigênio consumido por bactérias ou outros microrganismos em sua decomposição durante um determinado período

de tempo a uma temperatura controlada (KUMAR; KUMAR, 2005; JOUANNEAU et al., 2014).

Apesar de a completa oxidação da matéria orgânica biodegradável levar de 20 dias a até alguns meses, fixou-se o período de incubação a ser seguido de 5 dias, denominada de DBO_5 . Este período foi escolhido por diversas razões, entre elas o fato de após 5 dias a nitrificação da amônia, presente principalmente em efluentes domésticos, exercer maior influência no consumo de oxigênio, interferindo na quantificação da matéria orgânica. Em 1936 o *American Public Health Association Standard Methods Committee* adotou a DBO como indicador da biodegradabilidade de produtos químicos e substâncias perigosas, além de definir a temperatura de incubação de 20°C como padrão na oitava edição do *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (KUMAR; KUMAR, 2005; JOUANNEAU et al., 2014).

O procedimento tradicional da análise da DBO consiste em medir o OD da amostra e em seguida acondicioná-la aerada em garrafa hermeticamente fechada, no escuro, com uma solução de nutrientes (nitrogênio, fósforo e metais traço) para garantir que o único elemento limitante ao crescimento microbiano seja o oxigênio. O OD inicial e final é em geral mensurado pelo método iodométrico (Winkler) ou por sondas eletroquímicas (JOUANNEAU et al., 2014).

No entanto, devido às características das amostras outros procedimentos tornam-se necessários para aumentar a precisão do método. A oxidação das formas amoniacal e orgânica do nitrogênio por microrganismo nitrificantes em nitrato acaba por interferir no consumo de oxigênio medido pela DBO. Desta forma, caso não seja utilizado um inibidor de nitrificação a DBO mensurada é relativa ao consumo de oxigênio tanto pela degradação da matéria orgânica (carbonácea) como da oxidação do nitrogênio (nitrogenada). Assim, além de realizar a medição após 5 dias, a utilização de 2-cloro-6-(triclorometil) piridina como inibidor químico da nitrificação reduz tal interferência (APHA, 1999).

Ainda, em casos onde as amostras são provenientes de locais muito preservados, com baixa presença de microrganismos, ou que tiveram sua população microbiana reduzida ou extinta devido a condições extremas de pH e temperatura, ou pelo uso de desinfetantes, como o cloro, é necessário incluir sementes com microrganismos de esgotos ou endógenos ao ambiente amostral, por exemplo, para permitir a biodegradação da matéria orgânica presente. Caso as amostras possuam baixa OD ou em que a presença de matéria orgânica é provavelmente alta é necessária a diluição das amostras, pois a quantificação da DBO é restrita pela faixa de determinação do oxigênio dissolvido na água (em torno de 2 a 9 mg L⁻¹ a 20°C) (APHA, 1999; KUMAR; KUMAR, 2005; JOUANNEAU et al., 2014).

A DBO é um dos testes mais difundidos mundialmente no monitoramento da qualidade das águas e na avaliação da eficiência das estações de tratamento de esgoto (ETEs) (JOUANNEAU et al., 2014). No Brasil, é o único parâmetro quantitativo de matéria orgânica presente na Resolução CONAMA 357/2005 que especifica classes de enquadramento para os cursos d'água em conforme a qualidade de suas águas. Os corpos hídricos de água doce são divididos em 5 categorias, da classe especial, de melhor qualidade, à classe 4, com a pior (CONAMA, 2005).

De acordo com o enquadramento, são definidos a quais usos cada classe é indicada, sendo que no caso de consumo humano a classe especial pode ser utilizada apenas após desinfecção, a classe 1 com tratamento simplificado, a classe 2 após tratamento convencional, a classe 3 com tratamento convencional ou avançado e a classe 4 somente é destinada à navegação ou a harmonização paisagística, não sendo permitido seu consumo (CONAMA, 2005).

Além da DBO, outro parâmetro de qualidade da água presente na Resolução 357/2005 é o oxigênio dissolvido (OD). Geralmente, quanto maior a DBO, menor o OD, devido ao consumo deste pelos microrganismos durante a oxidação da MO (VON SPERLING, 2014). Os limites do OD e DBO de acordo com as classes de uso estão descritas na tabela 4.

TABELA 4 – LIMITES DA DBO CONFORME CLASSES DE USO DOS RIOS

Classe	Limite Mínimo OD ($\text{mgO}_2 \text{ L}^{-1}$)	Limite Máximo DBO ($\text{mgO}_2 \text{ L}^{-1}$)
Especial	Condições naturais do corpo d'água	Condições naturais do corpo d'água
1	> 6	< 3
2	> 5	< 5
3	> 4	< 10
4	> 2	> 10

FONTE: ADAPTADO DE CONAMA (2005)

Apesar de amplamente utilizada, a DBO possui uma alta variação nos resultados para análises realizadas em um mesmo laboratório, sendo considerada permissível a variação dos resultados de até 20%. Caso as análises sejam realizadas em laboratórios diferentes esta variabilidade pode até aumentar devido à população microbiana utilizada, alcançando variação de até 50% para amostras reais (COMBER et al., 1996; APHA, 1999; KUMAR; KUMAR, 2005; JOUANNEAU et al., 2014).

O tempo de análise também é alto, 5 dias, dificultando ações emergenciais ou o monitoramento de forma contínua e/ou automática. Ainda, alguns fatores podem influenciar os resultados como: a presença de cobre, cloro ou outros desinfetantes na água de diluição provoca efeitos tóxicos aos microrganismos, resultando em valores de DBO baixos; a

oxidação de íons de ferro ou sulfetos resulta no consumo de oxigênio; a presença de bolhas no recipiente pode interferir na aferição do OD; a dificuldade de se obter uma amostra representativa quando não há homogeneidade devido à presença de particulados (COMBER et al., 1996; APHA, 1999; KUMAR; KUMAR, 2005; JOUANNEAU et al., 2014).

Com o objetivo de reduzir as limitações associadas à DBO, algumas adaptações à análise tradicional foram desenvolvidas a partir da década de 1940 (JOUANNEAU et al., 2014). Alguns são baseados na análise tradicional, variando apenas quanto a formas mais eficientes de medição do OD inicial e final: sondas óticas, que avaliam o decaimento do OD pela diminuição da fluorescência emitida pela amostra; fotométrico, no qual se adiciona um corante à amostra que possui intensidade da cor proporcional ao OD, avaliada por espectroscopia; manométrico, que determina o consumo de oxigênio pelos microrganismos através da diferença de pressão no interior dos frascos. Outros métodos, entretanto, realizam uma estimativa da DBO a partir, por exemplo, da medição da bioluminescência das bactérias, que seria proporcional à energia produzida por elas ao consumir a matéria orgânica, ou na corrente elétrica gerada pela atividade de biodegradação em células de combustível microbianas, entre outros biossensores (JOUANNEAU et al., 2014; KUMAR; KUMAR, 2005).

Adicionalmente, a demanda química de oxigênio (DQO), o carbono orgânico total e dissolvido (COT e COD), que serão descritos seguir, foram desenvolvidos com o objetivo de avaliar a eficiência das ETEs com menor variabilidade nos resultados e de forma mais rápida do que os cinco dias despendidos pela DBO (KUMAR; KUMAR, 2005). Atualmente, tais análises são utilizadas em conjunto com a DBO para avaliação da matéria orgânica aquática.

3.1.2 Demanda Química de Oxigênio (DQO)

Assim como a DBO, a análise da DQO é uma medida indireta da matéria orgânica expressa em termos de oxigênio equivalente e é muito utilizada para determinação da matéria orgânica presente em uma amostra. O método consiste na oxidação da MO na presença de um forte oxidante ao longo de duas horas, como o dicromato de potássio, sendo que a concentração de matéria orgânica em termos de oxigênio equivalente é calculada a partir da diferença na concentração do oxidante inicial e final (HU; GRASSO, 2005).

O processo pode ser realizado em refluxo aberto ou fechado, sendo que este último utiliza menor quantidade de reagentes e produz menor quantidade de resíduos. No refluxo

fechado a quantificação do consumo de oxidante ainda pode ser realizado por titulação ou pelo método colorimétrico, com base na diferença de cor entre as formas hexavalente ou trivalente do cromo. Durante o processo de oxidação da matéria orgânica, compostos inorgânicos também são oxidados pelo dicromato de potássio, sendo que se a presença de compostos inorgânicos na amostra for muito alta poderá haver interferência nos resultados (APHA, 1999; HU; GRASSO, 2005).

O processo da DQO é ineficiente na oxidação de compostos alifáticos, sendo necessária a adição de um catalisador, o sulfato de prata, para favorecer esta reação. No entanto, a presença de íons de iodo, bromo e, principalmente, de cloro inibem a ação do catalisador, pois precipitam a prata. Para minimizar este efeito é possível adicionar sulfato de mercúrio para reduzir a ação dos cloretos. Além de precipitar a prata, os íons podem reagir com o dicromato liberando halogênios, o que superestima os valores da DQO (APHA et al., 1999; HU; GRASSO, 2005).

A utilização conjunta entre os dados de DBO e DQO fornece informações qualitativas sobre a amostra em análise. A razão DBO/DQO indica a fração biodegradável da matéria orgânica presente na amostra, enquanto a sua inversa, DQO/DBO, é um indicador do porte da ETE necessária para o tratamento de certos efluentes (JOUANNEAU et al., 2014).

Compostos orgânicos refratários, como hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos halogenados, não são completamente oxidados na análise de DQO. Assim, dependendo do tipo de amostra a DQO pode não ser o método mais eficiente na demonstração do seu grau de contaminação (HU; GRASSO, 2005). Outro ponto desfavorável a esta análise é a geração de um resíduo perigoso, com a presença de cromo hexavalente e sais de mercúrio, que deve ter seu descarte realizado corretamente (APHA, 1999).

3.1.3 Carbono Orgânico Total (COT), Particulado (COP) e Dissolvido (COD)

O Carbono Orgânico Total (COT) é um dos parâmetros mais relevantes na determinação de poluição orgânica dos recursos hídricos. Apresenta uma medida direta dos átomos de carbono orgânicos presentes em uma determinada amostra. No entanto, fornece um resultado global quantitativo da matéria orgânica, sem gerar informações qualitativas quanto aos tipos de compostos (APHA., 1999; THOMAS; THERAULAZ, 2007). Sua análise consiste na quebra da matéria orgânica com transformação do carbono orgânico em CO₂, que é em seguida purgado da amostra e quantificado, sendo sua concentração associada com o valor do COT (APHA, 1999; VISCO et al., 2005).

A quebra das moléculas orgânicas pode ocorrer pela combustão do carbono a altas temperaturas ou pela presença de oxidantes aliados a calor ou radiação ultravioleta. O método de combustão é mais adequado para compostos refratários, que são resistentes aos oxidantes; no caso de partículas em suspensão, que são mais difíceis de reagir com os oxidantes; e para altos valores de COT, pois para este método em geral não são necessárias diluições das amostras. No entanto, devido à pequena espessura das seringas de injeção a quantificação do COT de uma amostra irá depender do tamanho de suas partículas, pois diâmetros muito grandes provocam o entupimento do equipamento (APHA et al., 1999).

Além da variação na forma de oxidação do carbono orgânico, há também diferenças entre os tipos de detectores de CO_2 dos equipamentos. Entre os mais utilizados estão: detector de absorção infravermelha; detectores de condutividade e eletrodos (VISCO et al., 2005).

Independente do método a ser utilizado, é necessário eliminar o carbono inorgânico, composto por CO_2 dissolvido, carbonatos e bicarbonatos, da quantificação do carbono total (CT) para se obter somente a parcela orgânica. Para tanto, existem duas formas comumente utilizadas. Na primeira, inicialmente realiza-se a retirada de todo o carbono inorgânico presente pela acidificação da amostra a um pH inferior a 2, o que transforma todas as formas inorgânicas de carbono em CO_2 , realizando-se a purga da amostra em seguida para retirada do gás carbônico formado. Assim, a amostra possui somente carbono orgânico a ser analisado (APHA, 1999; VISCO et al., 2005).

Na segunda forma, realiza-se a oxidação do carbono total e, em seguida, o carbono inorgânico é quantificado. O COT é obtido pela diferença entre os valores de carbono total e carbono inorgânico. No entanto, em ambos os casos, durante a purga do carbono inorgânico alguns compostos voláteis (como benzeno, tolueno, cicloexano e clorofórmio) podem ser eliminados no processo (APHA, 1999; VISCO et al., 2005). Além da retirada do Cl, a acidificação das amostras também é utilizada com o intuito de preservar as amostras até o momento da análise. Os ácidos mais utilizados neste caso são o sulfúrico (H_2SO_4) e o fosfórico (H_3PO_4) (APHA, 1999).

O COT também pode ser dividido em duas frações, o carbono orgânico particulado (COP), representado pelas partículas orgânicas que ficam retidas em uma membrana de $0,45 \mu\text{m}$, e o carbono orgânico dissolvido (COD), equivalente às partículas orgânicas que são capazes de atravessar a membrana (APHA, 1999).

No caso da MON, a fração dissolvida é mais representativa, cerca de 90% do carbono orgânico total. No entanto, a fração particulada se eleva quanto maiores forem o porte e a vazão do rio na qual está inserida (LEENHEER; CROUÉ, 2003). A análise do COD

é realizada da mesma forma que o COT, porém a partir de uma amostra filtrada. O COP pode ser obtido pela subtração entre o COT e o COD (KNAPIK, 2014).

Algumas interferências podem ocorrer durante as análises afetando o resultado final, como a retirada incompleta do carbono inorgânico ou a contaminação com material orgânico dos frascos e equipamentos. Além disso, no caso da análise do COD, dependendo das características do material do filtro utilizado poderá haver subestimação ou superestimação do valor encontrado (APHA, 1999; VISCO et al., 2005).

No método de combustão a alta temperatura, alguns resíduos gasosos, como vapor d'água e compostos nitrogenados, podem interferir na leitura do CO₂ produzido. Ainda, altas temperaturas (em torno de 950°C) são necessárias para decompor alguns carbonatos, por isso em casos onde a temperatura de combustão é mais baixa (como no caso de alguns equipamentos nos quais a temperatura máxima é em torno de 680°C) é necessária a retirada de todo o carbonato por acidificação para evitar interferências nos resultados (APHA, 1999; VISCO et al., 2005).

Para o método por oxidação com radiação ultravioleta, a turbidez das amostras poderá atenuar a intensidade da radiação UV e reduzir a oxidação dos compostos orgânicos. Ainda, este tipo de oxidação é muito lenta para compostos refratários. Cloretos tem uma preferência na oxidação pelo persulfato, por isso sua presença diminui a velocidade de oxidação dos compostos orgânicos (APHA, 1999).

Além das interferências que podem ocorrer durante a análise do carbono orgânico, há atualmente diferentes diretrizes, baseadas em variadas formas de oxidação da matéria orgânica e também na preparação das amostras para análise, o que dificulta a comparação entre resultados de diferentes pesquisas (VISCO et al., 2005).

3.1.4 Espectroscopia de absorção no Uv-Visível

Os métodos espectroscópicos avaliam as interações entre radiação e matéria, e são classificados de acordo com a faixa espectral empregadas nas medidas realizadas. No caso da espectroscopia de absorção no Ultravioleta(UV)-Visível ($180 < \lambda < 780$ nm) é medida a quantidade de luz transmitida e, conseqüentemente, a absorvida por uma amostra em função do comprimento de onda irradiado nesta região (SKOOG et al. 2006).

Em um composto qualquer os elétrons encontram-se preferencialmente em seu estado eletrônico fundamental (S_0), seu estado vibracional mais baixo. Porém, quando suas moléculas absorvem luz de um determinado comprimento de onda os elétrons passam ao estado singlete excitado (S_1 ou S_2), ou seja, os elétrons de uma molécula são elevados a

níveis mais altos de energia ocupando orbitais moleculares vazios (SOUZA SIERRA, 1995; LACOWICZ, 2006; CARSTEA, 2012).

Ao absorver a energia irradiada, o composto atenua o feixe de luz incidente de acordo com a Lei de Beer-Lambert, ou lei da absorção, que determina que a atenuação é diretamente proporcional à quantidade de moléculas de um composto e ao comprimento do caminho ótico. A razão entre a intensidade, ou potência, da radiação transmitida (I) e a incidente (I_0) é denominada de transmitância (T) (equação 1) e a sua absorbância (A), ou densidade ótica, é equivalente ao logaritmo da transmitância com sinal invertido (equação 2) (SKOOG et al, 2006; PAVIA et al., 2012).

$$T = \frac{I}{I_0} \quad (1)$$

$$A = -\log T = \log \frac{I_0}{I} \quad (2)$$

No entanto, na prática não é possível realizar a medição exata da intensidade transmitida pela amostra devido a fatores como perdas por reflexão nas paredes da cubeta ou espalhamento da luz pelas moléculas contidas na amostra. Assim, visando compensar tais efeitos, uma boa aproximação para determinar a absorbância de uma amostra é avaliar a relação entre a intensidade emitida pelo solvente utilizado (I_{solvente}), ou branco, e da solução ($I_{\text{solução}}$), conforme equação 3 (SKOOG et al, 2006).

$$A = \log \frac{I}{I_0} \approx \log \frac{I_{\text{solvente}}}{I_{\text{solução}}} \quad (3)$$

Conforme a Lei de Beer-Lambert a absorbância (adimensional) é função da concentração (c em mol L^{-1}) de determinado composto e do caminho ótico percorrido pelo feixe luminoso (l em cm), ou seja, o comprimento da cela na qual a amostra está contida, mas também de características intrínsecas da molécula em estudo, devido ao arranjo e ao número de elétrons nas amostras, representado pelo parâmetro absorvidade molar (ϵ em $\text{L}^{-1} \text{mol cm}^{-1}$), conforme equação 4 (VINADÉ; VINADÉ, 2005; SKOOG et al., 2006; PAVIA et al., 2012).

$$A = \epsilon cl \quad (4)$$

Desta forma, um pico no espectro de absorção pode ser relacionado a um determinado composto em estudo. Substâncias que possuem ligações duplas tendem a absorver energia em comprimentos de ondas menores, na faixa do ultravioleta remoto, enquanto aqueles que possuem ligações conjugadas, ou seja, que apresentam ligações duplas e simples alternadas, absorvem em comprimentos de onda mais elevados, chegando próximo ao visível no caso de sistemas conjugados extensos (VINADÉ; VINADÉ, 2005).

Como a absorção de uma amostra é dependente tanto da concentração, quanto do tipo de composto em estudo, a espectroscopia na região do UV-Visível possui tanto aplicações na quantificação, quanto na sua caracterização (VINADÉ; VINADÉ, 2005).

A utilização do espectro de absorbância na caracterização de substâncias orgânicas não é recente. Hartley (1881) analisou o espectro de absorção de diversos compostos contendo carbono. Chen et al. (1977) avaliaram a utilização da razão entre as absorbâncias em 465 e 665 nm (E_4/E_6) para caracterizar ácidos húmicos e fúlvicos de solos, concluindo que este parâmetro era relacionado principalmente ao tamanho das partículas ou sua massa molar.

Buffle et al. (1982) ao analisarem a matéria orgânica presente em fontes de água doce através de diversas técnicas analíticas, concluíram que a razão entre a absorbância em 285 nm e o COD (A_{285}/COD) era um bom indicador do conteúdo húmico e fúlvico em amostras de água.

Rostan e Cellot (1995) avaliando a variação temporal da razão A_{285}/COD em amostras de rio (incluindo meandros abandonados) e observando as características hidrológicas e as épocas de maior produtividade primária durante as coletas, concluíram que valores de razão próximos a 20 L g^{-1} correspondiam à matéria orgânica composta essencialmente por compostos pedogênico refratários (compostos fúlvicos), enquanto valores próximos ou inferiores a 10 L g^{-1} indicavam a presença de compostos de origem aquagênica (compostos refratários alifáticos).

Além da absorbância em 285 nm, outros estudos avaliaram a utilização da absorbância em comprimento de onda de 254 nm como parâmetro para determinação da concentração de COT não purgável e precursores de trihalometanos em água bruta (EDZWALD et al., 1985) ou como estimativa da aromaticidade da matéria orgânica (AIKEN; COTSARIS, 1995).

Westerhoff e Anning (2000) analisaram amostras com diferentes características, tanto hidrológicas, quanto de influência por efluentes domésticos, além do próprio efluente de uma ETE, através da absorbância em UV-Visível normalizada pelo COD, denominado absorvidade ultravioleta e visível específica (SUVA), para o comprimento de onda de 254 nm. Comparando as amostras analisadas ao espectro de absorbância de uma amostra

padrão de matéria orgânica pedogênica (ácido fúlvico do Rio Suwannee) os autores observaram que a amostra de ácido fúlvico apresentou um valor de $SUVA_{254}$ maior, $4,4 \text{ L (mg m)}^{-1}$, indicando uma maior concentração de ligações duplas carbono-carbono que a amostra de efluente da ETE, com $SUVA_{254}$ de $1,2 \text{ L (mg m)}^{-1}$.

Assim, diversos estudos demonstraram que medidas de absorbância no espectro de UV-Visível podem ser utilizadas na caracterização da matéria orgânica, indicando maior ou menor presença de ligações duplas e, portanto, indicando a provável composição e fonte das amostras analisadas.

3.1.5 Espectroscopia de Fluorescência

Após a absorção de energia pelas moléculas de um composto, com conseqüente excitação dos elétrons ao estado S_1 ou S_2 , há a tendência destes retornarem ao seu estado fundamental (S_0) através da liberação de um fóton. A este fenômeno é dado o nome de emissão de fluorescência. Geralmente, o feixe de luz emitido possui comprimento de onda maior e, portanto, menor energia que o absorvido (SOUZA SIERRA, 1995; LACOWICZ, 2006; CARSTEA, 2012).

A estrutura molecular de um composto é essencial à sua fluorescência, pois as ligações σ possuem elétrons fortemente ligados, sendo necessário fornecer muita energia para que estes passem a um novo orbital molecular. Assim, a fluorescência está geralmente relacionada às ligações π , presente em ligações duplas ou triplas, pois seus elétrons estão mais livres (SOUZA SIERRA, 1995) ocorrendo geralmente em moléculas aromáticas (LACOWICZ, 2006). Desta forma, apenas parte das moléculas que absorvem luz ultravioleta e visível são capazes de emitir fluorescência, e a estas é dado o nome de fluoróforos (CHRISTENSEN, 2005).

Os espectros de fluorescência podem ser obtidos principalmente de três formas, pelo espectro de emissão, no qual se fixa um comprimento de onda de excitação realizando-se a leitura da intensidade de emissão pela amostra em uma determinada faixa espectral; espectro de excitação, no qual é feita a irradiação da amostra com uma gama de comprimentos de onda, mantendo-se fixo o comprimento de onda de emissão observado; e o espectro sincronizado, no qual o comprimento de onda de excitação e de emissão são variados, porém mantendo-se sempre o mesmo intervalo de comprimento de onda ($\Delta\lambda$) entre eles (SOUZA SIERRA et al, 1995).

A partir da utilização de diversos espectros de emissão para diferentes comprimentos de onda de excitação obtém-se um espectro 3D de fluorescência denominado

matriz de excitação-emissão (MEE) (CARSTEA, 2012). As MEEs fornecem importantes informações sobre fluoróforos presentes em misturas complexas (COBLE, 1996), como no caso de amostras de águas naturais.

O espectro de emissão pode sofrer alguns tipos de perturbação devido ao espalhamento da luz e este pode ocorrer de duas formas, uma difusão elástica, ou seja, com comprimento de onda de emissão igual ao de excitação, pois não há perda de energia, denominado espalhamento **Rayleigh**; e uma difusão da luz inelástica, no qual a energia emitida é menor e, portanto, com comprimento de onda maior, que o de excitação, ou espalhamento **Raman** (SOUZA SIERRA et al., 1995; CARSTEA, 2012).

O espalhamento Rayleigh é devido à presença de moléculas de tamanho muito inferior ao do feixe de luz incidente, como é o caso da molécula de água. Além disso, grande parte dos monocromadores de excitação dos espectrofotômetros de fluorescência irradiam um pouco de luz com o dobro do comprimento de onda escolhido, gerando uma segunda banda de emissão, denominada Rayleigh de segunda ordem. Nas espectroscopias 3D os espalhamentos Rayleigh de 1ª e 2ª ordem são caracterizados como duas linhas no espectro final obtido (CHRISTENSEN, 2005).

A intensidade de fluorescência é afetada por fatores como a composição e concentração de substâncias, mas também pelas interações soluto-solvente, viscosidade, força iônica e polaridade do solvente, pH, salinidade e temperatura da solução (SOUZA SIERRA et al., 1995; CARSTEA, 2012).

Processos que diminuem a intensidade de fluorescência, ou *quenchings*, podem ocorrer por interações intra ou intermoleculares e podem ser divididos em dois tipos: dinâmico ou estático. O *quenching* dinâmico ocorre quando o extintor de fluorescência age sobre a molécula após a formação do estado excitado devido a colisões internas ou com outras moléculas. Entretanto, o *quenching* estático se dá quando há a inibição da formação do estado excitado por algum fator ambiental (CHRISTENSEN, 2005). Altas temperaturas aumentam o número de colisões moleculares, diminuindo a intensidade de fluorescência (SOUZA SIERRA, 1995).

Outra interferência sobre a fluorescência é o chamado efeito de filtro interno. Geralmente, quanto maior a concentração de um fluoróforo, maior a intensidade de fluorescência emitida por ele. No entanto, no caso de altas concentrações podem ocorrer distorções ou redução da intensidade de fluorescência emitida pelo composto. Isto se deve geralmente a dois fatores, pela absorção da energia de excitação pelas moléculas do composto com conseqüente atenuação do feixe de luz antes deste atingir a região de medição da fluorescência, denominado efeito de filtro interno primário, ou pela reabsorção

da energia emitida pelas moléculas após excitação por outras moléculas, denominado de efeito de filtro interno secundário (CHRISTENSEN, 2005; CARSTEA, 2012; OMIDO, 2014).

Diversas abordagens podem ser utilizadas para reduzir o efeito de filtro interno, sendo as mais comuns a utilização de correção empírica baseada na banda de espalhamento Raman ou no espectro de absorbância da mesma amostra analisada. Porém, outras abordagens também foram sugeridas como a diluição das amostras, a redução do caminho ótico da cubeta ou a mudança no ângulo de incidência da luz (CARSTEA, 2012).

A espectroscopia de fluorescência é utilizada em várias áreas das ciências químicas e biológicas, como na avaliação de processos moleculares, interações de fluoróforos e seus solventes, interações entre ligações químicas, e muitas outras (LAKOWICZ, 2006). Na avaliação de qualidade das águas naturais, esta técnica tem se mostrado promissora na estimativa e determinação da composição de componentes e poluentes aquáticos orgânicos (CARSTEA, 2012).

McLean e Speas (1946), com base no conhecimento de que certas substâncias presentes na urina e no esgoto apresentavam fluorescência sob luz ultravioleta, realizaram um estudo com o objetivo de investigar se a análise de intensidade de fluorescência poderia ser utilizada para determinar poluição de amostras de águas não tratadas por efluentes domésticos, sem a necessidade da realização de testes bacteriológicos. Os autores mostraram que a intensidade de fluorescência pode ser utilizada para indicar contaminação por fezes e urina, pois bactérias do grupo dos coliformes sintetizam substâncias fluorescentes.

Buffle et al. (1982) utilizaram os espectros de emissão e de excitação para determinar aproximadamente o conteúdo de grupos benzênicos e fenólicos e o grau de aromaticidade da MO aquática de diferentes origens, como rios, lagos, lagoas, pântanos e águas intersticiais. Utilizaram a razão da absorbância e da intensidade de fluorescência pelo COD (A/COD e F/COD, respectivamente) combinados à porcentagem de compostos orgânicos nas frações estudadas, obtendo uma forma simples de definir os grupos presentes na MO aquática.

Cabaniss e Shuman (1987) utilizaram os espectros de emissão, de excitação e sincronizado e as MEEs em amostras de diferentes rios para avaliar qual a melhor forma de utilização destas técnicas e o que pode interferir em seus resultados. Os autores verificaram que metais e pH podem interferir tanto no formato, quanto na intensidade das bandas e, desta forma, devem ser considerados durante as análises. Ainda, concluíram que o espectro sincronizado pode ser utilizado como traçador químico, pois difere conforme as características da MO de cada rio.

Senesi et al. (1989) caracterizaram ácidos húmicos e fúlvicos de diferentes origens (turfa, rios, solo) através de análise elementar e espectroscopias de UV-Visível, fluorescência, infravermelho e ressonância de spin eletrônico. Os espectros de emissão, excitação e sincronizado foram utilizados na espectroscopia de fluorescência.

No caso do espectro de emissão foram observados picos em comprimentos de onda mais elevados para o ácido húmico de solos e turfa devido à presença de núcleos aromáticos altamente substituídos com alta capacidade de ressonância, e em menores para o ácido húmico aquático e todos os tipos de ácido fúlvico, característico de composições estruturais mais simples. Quanto aos espectros sincronizados obtidos, foi utilizado um $\Delta\lambda = 18$ nm e observou-se que o ácido fúlvico fluoresce próximo à faixa de 450 nm de emissão e os ácidos húmicos na faixa de 465 a 500 nm (SENESI et al., 1989).

Ahmad e Reynolds (1995) verificaram que picos na região de 340 nm nos espectros de emissão e em 280 nm (λ_{Ex}) nos espectros sincronizados ($\Delta\lambda = 20$ nm) indicam a presença de aminoácidos aromáticos biodegradáveis, os quais geralmente estão presentes em efluentes domésticos.

Peuravuori et al. (2002) verificaram que para o espectro sincronizado picos na região de $\lambda_{Ex}=280$ nm/ $\lambda_{Em}=298$ nm correspondem principalmente a aminoácidos e outros ácidos voláteis com estruturas alifáticas altamente conjugadas; na região de $\lambda_{Ex}=330$ nm/ $\lambda_{Em}=348$ nm pode representar naftaleno; estruturas policíclicas aromáticas geram picos centrados em $\lambda_{Ex}=355$ nm/ $\lambda_{Em}=373$ nm quando possuem três ou quatro anéis benzênicos fundidos, em $\lambda_{Ex}=400$ nm/ $\lambda_{Em}=418$ nm no caso de cinco anéis benzênicos e em $\lambda_{Ex}=460$ nm/ $\lambda_{Em}=478$ nm quando estão presentes sete anéis, provavelmente.

Westerhoff e Anning (2000) com base no seu estudo de diversas fontes de MO aquática encontraram duas relações no espectro de emissão ($\lambda_{Ex}=370$ nm) para determinar qual a provável origem da matéria orgânica em uma amostra, o pico do espectro (PW) que indica que a MO é predominantemente autóctone quando ocorre em $\lambda_{Em}<450$ nm ou alóctone quando $\lambda_{Em}>450$ nm; e a razão de fluorescência (FR) equivalente à razão entre a intensidade obtida entre os comprimentos de onda de emissão de 450 e 500 nm, no qual valores superiores a 1,8 indicam MO autóctone e inferiores a 1,5 MO alóctone.

Quanto às MEEs, Coble (1996) avaliou a oscilação nas propriedades fluorescentes da MON de amostras de águas doces e marinhas de diferentes locais com características muito variáveis. Com base nisto, propôs uma classificação para a localização da fluorescência de cada grupo de compostos presentes na MO aquática. Para as substâncias semelhantes a proteínas foram definidas duas bandas, B ($\lambda_{Ex}=275$ nm/ $\lambda_{Emx}=310$ nm), com compostos semelhantes a tirosina, e T ($\lambda_{Ex}=275$ nm/ $\lambda_{Emx}=340$ nm) para aquelas semelhantes a triptofano. A banda A ($\lambda_{Ex}=260$ nm/ $\lambda_{Emx}=380$ a 460 nm) e C ($\lambda_{Ex}=350$ nm/ $\lambda_{Em}=420$ a

480 nm) representariam compostos semelhantes a substâncias húmicas e a banda M ($\lambda_{Ex}=312$ nm/ $\lambda_{Em}=380$ a 420 nm) a substâncias húmicas marinhas.

Carstea (2012), com base na nomenclatura e regiões inicialmente propostas por Coble (1996), aprimorou as especificações das bandas referentes à MO, além de propor uma subdivisão da banda T em T₁ e T₂, conforme se observa na figura 9 e tabela 5.

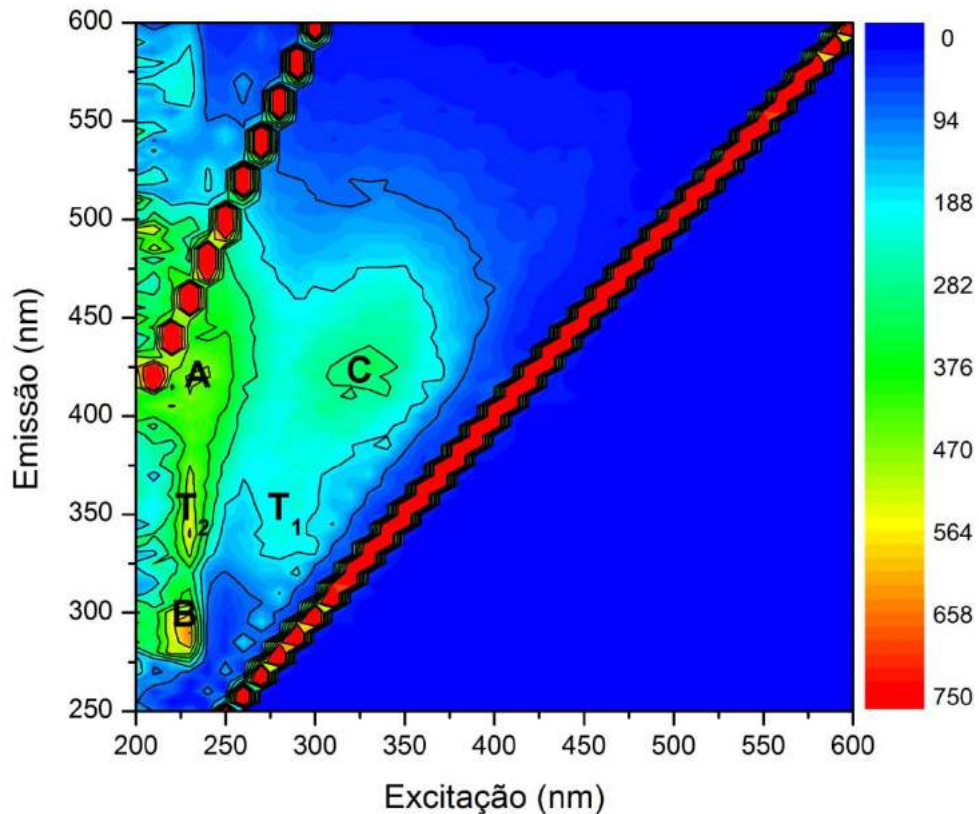


FIGURA 9 – MEE E LOCALIZAÇÃO DAS BANDAS DEFINIDAS POR COBLE (1996) E CARSTEA (2012) (intensidade de fluorescência em *Raman Units* (r.u.))

TABELA 5 – BANDAS DA MATÉRIA ORGÂNICA AQUÁTICA

Banda	Substância Semelhante a	λ_{Ex} (nm)	λ_{Em} (nm)
A	Ácido Húmico	230	400 a 500
C	Ácido Fúlvico	300 a 350	400 a 500
B	Tirosina	230 a 275	310
T ₁	Triptofano	290	350
T ₂	Triptofano	230	350

FONTE: ADAPTADO DE CARSTEA (2012)

Com a crescente utilização das MEEs na caracterização da MO pesquisas foram feitas para avaliar as interferências sobre a intensidade de fluorescência. Como visto,

quando há alta concentração de fluoróforos pode ocorrer o chamado efeito de filtro interno (CHRISTENSEN, 2005) e para corrigi-lo podem ser aplicadas diversas técnicas.

Uma abordagem simples é a diluição da amostra a um nível no qual o efeito seja negligenciável (MORAN et al., 2000; GONE et al., 2009). Outra abordagem é a correção através de equações matemáticas inserindo no cálculo a absorbância na faixa do UV-Visível da amostra tanto apenas na radiação de excitação, quanto nas de excitação e emissão (PUCHALSKI et al., 1991). McKnight et al (2001) aplicou a correção do efeito a partir do uso da energia absorvida, na excitação e na emissão, juntamente ao valor do COD da amostra e a distância percorrida pelo feixe luminoso no interior da cubeta até chegar ao detector, ou seja, metade do caminho ótico.

Diversos estudos utilizaram-se da espectroscopia de fluorescência para caracterizar a matéria orgânica aquática em diferentes recursos hídricos como em oceanos (COBLE, 1990; FERRARI; MINGAZZINI, 1995; MINGAZZINI et al., 1995); em variados tipos de águas naturais (KALBITZ et al., 2000); em rios afetados por efluentes domésticos (BAKER, 2001); em rios e esgotos (CHEN et al., 2003); ou visando a diferenciação entre MO pedogênica e aquagênica (ZUMSTEIN; BUFFLE, 1989; MOBED et al., 1996).

Outros estudos procuraram utilizar a fluorescência também como forma de quantificar a MO. Ahmad e Reynolds (1999), com objetivo de desenvolver uma forma de monitoramento de qualidade da água *on-line*, avaliaram a possibilidade de se determinar a DBO de efluentes domésticos a partir da intensidade de fluorescência no espectro de emissão para $\lambda_{EX}=248$ nm e $\lambda_{EM}=340$ nm, encontrando um coeficiente de correlação de 0,97 no caso de valores superiores a $350 \text{ mgO}_2 \text{ L}^{-1}$.

Hudson et al. (2008) demonstraram que as intensidades das bandas T_1 e T_2 estão fortemente correlacionadas com a DBO ($r= 0,906$ e $r= 0,848$, respectivamente), enquanto as intensidades das bandas A e C são fortemente correlacionadas com os valores de COT ($r=0,870$ e $r=0,802$, respectivamente). Porém, para obter tais resultados, valores de DBO inferiores a 1 mg L^{-1} foram excluídas devido à incerteza no seu real valor, restando 294 amostras, sendo 135 de águas superficiais e 159 de efluentes. Os pesquisadores concluíram que a utilização da fluorescência pode ser uma poderosa ferramenta na determinação da DBO, principalmente no caso de amostras com baixa concentração de MO biodegradável, devido às incertezas no método tradicional.

Hur e Kong (2008), por outro lado, utilizaram o espectro sincronizado para avaliar qual a melhor abordagem para determinar a DBO. Eles analisaram quatro tipos de pré-tratamentos das amostras e cinco formas diferentes de utilização dos dados do espectro ((I) intensidade de fluorescência em 230 (II) e 283 nm; (III) integração da intensidade de fluorescência entre 245 e 310 nm; (IV) intensidade de fluorescência relativa entre 283 e

245 nm; e (V) integração da intensidade da primeira derivação do espectro entre 245 e 280 nm). Como conclusão, a abordagem que ofereceu a melhor correlação com a DBO foi a utilização do pico em 283 nm com um pré-tratamento das amostras com filtração em membranas de fibra de vidro e ajuste do pH para 3 ($r=0,900$).

Como visto, a espectroscopia de fluorescência tem grande aplicabilidade na caracterização da MO aquática e pode ser utilizada inclusive na quantificação das suas frações lábil e refratária.

3.2 O ESTUDO DA MATÉRIA ORGÂNICA AQUÁTICA NO CONTEXTO GLOBAL ATUAL

A matéria orgânica aquática é base de muitos estudos em todo o mundo com diferentes enfoques e a partir de variadas fontes de dados.

A tabela 6 foi construída a partir de artigos publicados em diversos países sobre MO aquática e resume as principais informações de cada um deles sendo: autores; país onde foram coletadas as amostras e/ou de origem dos autores; os objetivos do estudo; qual o enfoque da pesquisa; a utilização das espectroscopias de UV-Visível e de fluorescência; se a análise realizou análises quantitativas e/ou qualitativas; as características do local de estudo (o tipo de recurso hídrico analisado, sua área de drenagem e vazão); a condição ambiental da área de estudo (ambientes preservados e/ou degradados); e as características da amostragem realizada (número de pontos amostrais, de amostras coletadas e o período em que foram realizadas as coletas).

Sobre a pesquisa realizada os artigos foram divididos entre os seguintes enfoques; artigos de revisão; monitoramento de qualidade da água; dinâmica da MO; caracterização da MO; utilização de modelagem matemática; análises ou ensaios envolvendo a degradação da MO.

Entre os artigos de revisão Filella (2014) avaliou as principais dificuldades em se estudar determinadas frações da MO aquática presente em águas doces (carboidratos, tióis, partículas de exopolímeros transparentes e substâncias húmicas). Chen e Hur (2015) avaliaram as análises (forma de coleta, pré-tratamento e procedimentos analíticos) e as características, quantitativas e qualitativas, da matéria orgânica dissolvida (MOD) presente em sedimentos costeiros e de águas interiores e sua relação com a MOD presente na coluna d'água. Com foco na utilização da espectroscopia de fluorescência no monitoramento de águas residuárias, Carstea et al. (2016) realizaram um levantamento da utilização desta técnica na caracterização da MO aquática tanto qualitativa, como quantitativamente.

TABELA 6 – REVISÃO DE ARTIGOS SOBRE MATÉRIA ORGÂNICA ATUAIS

Autor(es) (Ano)	País	Objetivos	Estudo Realizado						Espectroscopia		Análise		Área de Estudo			Condição Ambiental		Amostragem		
			1	2	3	4	5	6	Fluor	UV-Vis	Quant	Qualit	Área Bacia (km ²)	Vazão (m ³ s ⁻¹)	Recurso Hídrico	Preserv	Degrad	n° Pts Amost	n° Amost	Período Amostral
Weishaar et al. (2003)	EUA	Eficácia da SUVA ₂₅₄ como indicador da aromaticidade e reatividade química da MO aquática.				x					x		-	-	Amostras de AF, AH, Ác. Hidrofóbicos de lagos, rios, pântano e oceano	-	-	-	34	-
Uyguner; Bekbolet (2005)	Turquia	Avaliar as variações espectrais dos ácidos húmicos durante a oxidação catalítica com uso de espectroscopia de UV-Vis e fluorescência			x	x		x	x		x	-	-	AH	-	-	-	-	-	
Baker et al. (2008)	Reino Unido	Identificar correlações entre a intensidade de fluorescência da MOD e suas propriedades funcionais.				x		x			x	0,83 a 17,1	-	3 Rios e 1 lago	x		4	25	EHB (1 ano, 2x), GG (9 meses, 2x), RS (3 anos, 9x), EW (2 anos, 10x)	
Hur; Kong (2008)	Coreia do Sul	Selecionar o melhor índice para estimar a DBO para rios urbanos através do espectro sincronizado de fluorescência; aprimorar esta estimativa pelo uso de várias abordagens como pré tratamentos e regressões múltiplas.			x			x		x	x	-	-	Efluente ETE, rios	x	x	6 (3 rios + ETE)	17	5 meses (3x)	
Bierzoa et al. (2009)	Reino Unido	Utilização de fluorescência para caracterizar e avaliar a remoção de matéria orgânica em ETAs.			x	x		x	x	x	x	-	-	Rios, Reservatórios, ETA (após clarificação)	x	x	16 (13 em rio e 3 em reserv.)	-	1 ano (12 x)	
Birdwell; Engel (2010)	EUA, Itália, Chile	Comparação da absorvância e fluorescência de águas do material microbiológico de fontes subterrâneas e de nascentes com outras fontes superficiais.			x			x	x		x	-	-	Águas subterrâneas, nascentes e águas superficiais	x		27	27	1 x	
Weissenberger et al. (2010)	Canadá	Modelagem da dinâmica do carbono num complexo de hidrelétricas.	x	x		x	x				x	260 a 4.275	795 a 3.374	Reservatórios e lagos	-	-	7	-	-	

(1) Artigo de revisão; (2) Monitoramento de qualidade da água; (3) Dinâmica da MO; (4) Caracterização da MO; (5) Modelagem MO; (6) Análise ou ensaios de degradação

TABELA 6 - REVISÃO DE ARTIGOS SOBRE MATÉRIA ORGÂNICA ATUAIS (CONTINUAÇÃO)

Autor(es) (Ano)	País	Objetivos	Estudo Realizado						Espectroscopia		Análise		Área de Estudo			Condição Ambiental		Amostragem			
			1	2	3	4	5	6	Fluor	UV-Vis	Quant	Qualit	Área Bacia (km ²)	Vazão (m ³ s ⁻¹)	Recurso Hídrico	Preserv	Degrad	n° Pts Amost	n° Amost	Período Amostral	
Guo et al. (2010)	China	Avaliar as características espectrais da MO presente em esgoto e a sua variação ao longo do seu tratamento.				x	x		x	x	x	x	-	-	ETE e baía (corpo receptor)	-	-	9	-	5x	
Yu et al. (2010)	Coréia	Descrever a influência da poluição difusa nas características espaciais e temporais num reservatório estratificado.	x	x	x	x				x	x	-	-	Reservatório e afluentes	x	x	12	-	18 meses (18x)		
Zhang et al. (2011)	China	Caracterizar espacial e temporalmente a concentração, fonte e composição da MOD cromofórica em lagos.	x	x	x				x	x	x	x	148,5	-	Lago e Afluentes	x	x	28 (9 no lago e 19 no rios da bacia)	224	10 meses (8x)	
Stedmon et al. (2011)	Dinamarca	Caracterizar a variabilidade natural da fluorescência da MO em uma captação de água subterrânea e avaliar a utilização da fluorescência como indicador de contaminação por esgotos.	x		x	x				x	x	-	-	ETA (água subterrânea) e ETE	-	-	-	88 (87 da ETA e 1 da ETE para controle)	1 ano (2x de 3 dias)		
Wang et al. (2011)	China	Determinar a composição da MO e as características e modelagem da cinética de liberação de MOD oriunda de sedimentos, além de discutir sua relação.		x	x	x				x	x	-	-	Lagos (8)	x	x	8	80	1x		
Pisani et al. (2011)	EUA	Avaliar a qualidade e quantidade de MOD foto-produzida a partir de material particulado de diferentes composições e origens em variados ambientes e estações.			x	x			x	x	x	x	-	-	Rio estuarino	x		2	-	2x	
Nguyen; Hur (2011)	Coreia	Comparar as características estruturais e químicas de várias fontes de MOD refratária; sugerir as principais fontes de MODR do lago utilizando PCA como uma abordagem sistemática.				x				x	x	x	x	23.800	-	Lago e amostras de MO de diversas fontes	x		-	-	1x

(1) Artigo de revisão; (2) Monitoramento de qualidade da água; (3) Dinâmica da MO; (4) Caracterização da MO; (5) Modelagem MO; (6) Análise ou ensaios de degradação

TABELA 6 - REVISÃO DE ARTIGOS SOBRE MATÉRIA ORGÂNICA ATUAIS (CONTINUAÇÃO)

Autor(es) (Ano)	País	Objetivos	Estudo Realizado						Espectroscopia		Análise		Área de Estudo			Condição Ambiental		Amostragem		
			1	2	3	4	5	6	Fluor	UV-Vis	Quant	Qualit	Área Bacia (km ²)	Vazão (m ³ s ⁻¹)	Recurso Hídrico	Preserv	Degrad	n° Pts Amost	n° Amost	Período Amostral
Bagthoth et al. (2011)	Holanda	Caracterizar a MON em amostras de águas tratada com uso de MEE e PARAFAC. Examinar a relação entre componentes extraídos do PARAFAC e as frações de MON obtidas utilizando cromatografia líquida.			x	x		x	x	x	x	-	-	ETA's (2)	-	-	8/6	-	1 ano (12x), 6 meses (6x)	
Loiselle et al. (2012)	Itália	Comparar mudanças nas propriedades óticas da MOD cromofórica (MODC) durante a produção de espécies transientes em experimentos controlados de fotodegradação.			x	x		x	x		x	-	-	Lago (costeiro)	x		2	-	-	
Berto et al. (2013)	Itália	Comparar as variações espectrais da MODC sob irradiação de luz solar simulada entre amostras de lagos superficiais e lagoas subterrâneas.			x	x		x	x		x	-	-	Lagos, Cavernas, Minas	-	-	6	6	1x	
Meng et al. (2013)	China	Compreender a origem e o destino da MOD em um rio fortemente impactado para revelar como e qual a extensão dos impactos da urbanização sobre a MOD dos rios. Resolver os diferentes papéis das influências antropogênicas e os padrões sazonais sobre a MOD. Compreender como a luz solar contribui para a transformação da MOD originária de diferentes fontes.			x	x	x	x	x	x	x	-	-	Rio estuarino e ETE	x	x	14	-	8 meses (2x)	
Yan et al. (2013)	China	Examinar a influência do pH sobre as propriedades óticas da MOD.			x			x			x	-	-	Amostras preparadas de ácido fúlvico e MON	-	-	-	-	-	
Bem et al. (2013)	Brasil	Avaliar as características da MO em 2 BHS com diferentes níveis de impactos antrópicos.	x	x	x			x	x	x	x	3.000 e 279	-	Rio e lago	x	x	10	45	-	

(1) Artigo de revisão; (2) Monitoramento de qualidade da água; (3) Dinâmica da MO; (4) Caracterização da MO; (5) Modelagem MO; (6) Análise ou ensaios de degradação

TABELA 6 - REVISÃO DE ARTIGOS SOBRE MATÉRIA ORGÂNICA ATUAIS (CONTINUAÇÃO)

Autor(es) (Ano)	País	Objetivos	Estudo Realizado						Espectroscopia		Análise		Área de Estudo			Condição Ambiental		Amostragem		
			1	2	3	4	5	6	Fluor	UV-Vis	Quant	Qualit	Área Bacia (km ²)	Vazão (m ³ s ⁻¹)	Recurso Hídrico	Preserv	Degrad	n° Pts Amost	n° Amost	Período Amostral
Filella (2014)	Suíça e Luxemburgo	Revisão sobre os diferentes métodos de caracterização e mensuração de frações da MON.	x			x				x	x	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Palma et al. (2014)	Portugal	Avaliar a variabilidade espacial e temporal da qualidade da água e sedimentos do reservatório; identificar os parâmetros químicos mais importantes que explicam esta variabilidade e quais são responsáveis pela deterioração da sua qualidade; o que é mais importante em questão de otimizar as amostragens e reduzir os custos do monitoramento.			x	x				x		-	-	Rio e Reservatório		x	5	-	22 meses (12x)	
Knapik et al. (2014)	Brasil	Avaliar a aplicabilidade das espectroscópicas de fluorescência e absorvância para estimar a variabilidade da MO em rios poluídos; explorar as interações associadas com a dinâmica da MO; e consolidar uma abordagem integrada para avaliar a poluição orgânica utilizando diversos parâmetros de qualidade da água.	x	x	x			x	x	x	x	2.700	-	Rio	x	x	7	66	16 meses (10x)	
Korak et al. (2014)	EUA	Análise crítica da utilização de fluorescência para caracterização da MO.				x		x		x	x	-	-	Amostras preparadas de AF, AH e NOM (4), lago, reservatório, ETE e ETA (5)	-	-	5	9	1x	
Lee et al. (2014)	Coréia do Sul	Caracterizar a MO particulada e dissolvida em um lago e seus afluentes nas estações seca e úmida; determinar suas fontes e contribuições utilizando composições isotópicas de C e N; identificar os fatores que controlam a composição e a fonte da MO em eventos severos de chuva.	x			x				x	x	476,5	-	Lago Artificial costeiro e afluentes		x	19 (9 no lago e 10 nos afluentes)	-	4 meses (2x)	

(1) Artigo de revisão; (2) Monitoramento de qualidade da água; (3) Dinâmica da MO; (4) Caracterização da MO; (5) Modelagem MO; (6) Análise ou ensaios de degradação

TABELA 6 - REVISÃO DE ARTIGOS SOBRE MATÉRIA ORGÂNICA ATUAIS (CONTINUAÇÃO)

Autor(es) (Ano)	País	Objetivos	Estudo Realizado						Espectroscopia		Análise		Área de Estudo			Condição Ambiental		Amostragem		
			1	2	3	4	5	6	Fluor	UV-Vis	Quant	Qualit	Área Bacia (km ²)	Vazão (m ³ s ⁻¹)	Recurso Hídrico	Preserv	Degrad	n° Pts Amost	n° Amost	Período Amostral
Carstea et al. (2014)	Reino Unido	Investigar a resposta da MOD de diversas fontes a baixas temperaturas para um melhor entendimento de suas características; avaliar o impacto da temperatura nas frações mais lábeis da MOD; avaliar o potencial de aplicação das ferramentas de correção para temperaturas abaixo de 5°C; investigar o uso combinado de MEE-PARAFAC com o resfriamento para melhorar a compreensão sobre o caráter da MOD.				x			x	x		x	-	-	Rio, riacho, lago, lagoa, galeria pluviométrica e canal.	x	x	6	-	1x
Balch; Guéguen (2015)	Canadá	Determinar as propriedades difusivas da MOD aquática e das substâncias húmicas com uma grande gama de pesos moleculares utilizando aparelhos de células difusoras; avaliar a integridade da MO após a passagem pelo gel difusivo.				x				x		x	-	-	Rio, riacho, wetland, algas e amostras preparadas de AH e AF.	-	-	7	20	1x
Goldman et al. (2014)	EUA	Avaliar as fontes e quantidades de MO através de instrumentos óticos para calcular o transporte da MO total, particulada e dissolvida; avaliar as fontes e composição por espectroscopia de fluorescência e de isótopos de N e C; amostragem sinótica para investigar as variações sazonais e hidrológicas nas características e quantidades de MO.	x	x	x			x	x	x	x	82,4	de 1 a 140	Rio	x	x	8	-	1 ano (10x)	
Dong et al. (2014)	China	Determinar a distribuição espaço-temporal da MOD em um rio; discutir as fontes dos componentes da MOD e os fatores influentes na distribuição espacial da MOD e sua biodisponibilidade.	x	x	x			x	x	x	x	-	-	Rio	-	-	11	-	18 meses (9x)	

(1) Artigo de revisão; (2) Monitoramento de qualidade da água; (3) Dinâmica da MO; (4) Caracterização da MO; (5) Modelagem MO; (6) Análise ou ensaios de degradação

TABELA 6 - REVISÃO DE ARTIGOS SOBRE MATÉRIA ORGÂNICA ATUAIS (CONTINUAÇÃO)

Autor(es) (Ano)	País	Objetivos	Estudo Realizado						Espectroscopia		Análise		Área de Estudo			Condição Ambiental		Amostragem		
			1	2	3	4	5	6	Fluor	UV-Vis	Quant	Qualit	Área Bacia (km ²)	Vazão (m ³ s ⁻¹)	Recurso Hídrico	Preserv	Degrad	n° Pts Amost	n° Amost	Período Amostral
Dang et al. (2014)	França	Investigar os processos de transformação da MO sedimentar em sedimentos costeiros utilizando monitoramento sazonal de parâmetros da coluna d'água; do traçador de diagênese dinâmico nas águas intersticiais; e do monitoramento da quantidade/qualidade e do tamanho da MOD.	x		x	x	x		x	x	x	x	-	-	Sedimentos e coluna d'água de baía		x	2	275	4 anos
Yang et al. (2014)	China	Investigar as mudanças na MO originada de efluentes induzida por irradiação solar natural e pelas variações de salinidade. A fotodegradação da MON foi estudada como comparação à degradação da MO de efluentes.				x	x	x	x	x	x	x	-	3,47 e 6,37 (efluentes)	Amostras preparadas de MON e efluentes de ETE's (2)	-	-	2	-	3 dias (3x por dia)
Wang et al. (2015)	China	Revelar os componentes da MODF envolvidas na extinção de fluorescência e qual a extensão da interação entre eles.				x	x	x	x		x	-	-	Amostras preparadas de MON, triptofano, tirosina e albumina	-	-	-	-	-	
Ya et al. (2015)	EUA	Avaliar as variações espaciais e temporais da MOD através de isótopos estáveis de C e MEE-PARAFAC em ambientes estuarinos.	x	x	x			x	x	x	x	-	-	Baía	-	-	15	-	10 meses (3x)	
Yu et al. (2015)	China	Investigar as componentes estruturais da MOD em um rio urbano; revelar as relações com a qualidade da água e identificar suas fontes por análise multivariada.			x	x			x		x	x	-	-	Rio		x	8	8	2 dias (1x)
Moyer et al. (2015)	EUA	Examinar a abundância e os fluxos de COD em rios que drenam para uma baía.	x	x		x				x		5.700	63 (entrada na baía)	Baía/rios	-	-	31	-	~4 anos	

(1) Artigo de revisão; (2) Monitoramento de qualidade da água; (3) Dinâmica da MO; (4) Caracterização da MO; (5) Modelagem MO; (6) Análise ou ensaios de degradação

TABELA 6 - REVISÃO DE ARTIGOS SOBRE MATÉRIA ORGÂNICA ATUAIS (CONTINUAÇÃO)

Autor(es) (Ano)	País	Objetivos	Estudo Realizado						Espectroscopia		Análise		Área de Estudo			Condição Ambiental		Amostragem		
			1	2	3	4	5	6	Fluor	UV-Vis	Quant	Qualit	Área Bacia (km ²)	Vazão (m ³ s ⁻¹)	Recurso Hídrico	Preserv	Degrad	n° Pts Amost	n° Amost	Período Amostral
Chen; Hur (2015)	Coréia do Sul	Revisão: Fornecer uma ampla visão dos métodos analíticos e pré tratamento da MO em sedimentos, suas características únicas e sua dinâmica; comparar a MOD em sedimentos em sistemas interiores e costeiros; comparar a MO dos sedimentos com a presente na água; discutir os papéis ambiental e biogeoquímico da MO sedimentar.	x		x	x			x	x	x	x	-	-	Sedimentos	-	-	-	-	-
Gibert et al. (2015)	Espanha	Aplicar HPSEC para caracterizar a MON da água bruta que alimenta uma ETA em termos de COD e suas frações; rastrear os conteúdos do COD ao longo das etapas do tratamento; determinar as frações orgânicas retidas pela membrana de ultrafiltração.		x		x	x			x	x	-	5,3 (capacidade nominal)	ETA	-	-	-	-	1 ano (4x)	
Yamashita et al. (2015)	Nova Zelândia	Determinar a distribuição de MOD de acordo com a profundidade em fiordes através do uso de parâmetros de massa, COD e MEE-PARAFAC.		x	x			x		x	x	-	-	Fiordes (2)	x		9	-	3 meses	
Hestir et al. (2015)	Austrália	Avaliar o potencial de métodos óticos para determinar a concentração de COD em reservatórios.	x		x				x			1.606 a 114.240	-	Reservatórios (6)	x	x	-	105	7 meses (2x)	
Carstea et al. (2016)	R. Unido, Romênia e Austrália	Revisão: acompanhar o progresso da utilização da espectroscopia de fluorescência na avaliação de qualidade das águas residuárias.	x	x		x	x	x	x	x	x	-	-	ETEs	-	-	-	-	-	
Zhou et al (2016)	China	Utilizar a fluorescência da MODC para detectar fontes pontuais de contaminação em águas de captação e determinar o comprimento de onda com melhor resposta à contaminação pontual.		x	x			x		x	x	-	-	Lago e ETE		x	-	199 água e 27 esgoto	14 meses (3x)	

(1) Artigo de revisão; (2) Monitoramento de qualidade da água; (3) Dinâmica da MO; (4) Caracterização da MO; (5) Modelagem MO; (6) Análise ou ensaios de degradação

O monitoramento das características quali-quantitativas da MO ao longo de um determinado período de tempo são o objetivo de diversas pesquisas em reservatórios e lagos (YU et al., 2010; ZHANG et al., 2011; LEE et al., 2014; PALMA et al., 2014; HESTIR et al., 2015); em estações tratamento de água ou efluentes (STEDMON et al., 2011; GIBERT et al., 2015); em rios (DONG et al., 2014; GOLDMAN et al., 2014; KNAPIK et al., 2014; MOYER et al., 2015); em estuários (DANG et al., 2014; YA et al., 2015); e comparando dois ambientes distintos, como um lago e um rio (BEM et al., 2013).

A presente pesquisa e os estudos de Bem et al. (2013), Knapik et al. (2014) e Dong et al. (2014) possuíram objetivos semelhantes, pois caracterizaram a MO aquática em regiões urbanizadas pelo uso das espectroscopias de fluorescência e UV-Visível, sendo que Bem et al. (2013) e Knapik et al. (2014) utilizaram-se de parte da base de dados do mesmo projeto em que esta pesquisa está inserida. Estes dois estudos comprovaram a poluição dos pontos mais urbanizados da bacia do Iguaçu por matéria orgânica lábil.

De forma semelhante, Dong et al. (2014) concluíram que a grande urbanização da área em estudo (região de Zhejiang e Xangai, China) tem alta influência sobre a poluição orgânica do rio Huangpu, que é inclusive fonte de água para uma ETA em Xangai, sendo necessária uma cooperação entre institutos de pesquisa locais a fim de iniciar uma prevenção à poluição do rio analisado.

Yu et al. (2010) visaram descrever a influência das fontes difusas nas características espaciais e temporais da MOD em um reservatório utilizando o modelo CE-QUAL-W2 e dados disponíveis de nutrientes, OD, turbidez e MO para compreender sua dinâmica. O estudo concluiu que a turbidez no reservatório é boa representante da MO alóctone de fontes difusas em épocas chuvosas.

As simulações realizadas pelo modelo demonstraram boa consistência com os dados observados em termos de COD, além de representar de forma adequada os movimentos internos dos constituintes e o fenômeno de estratificação no reservatório. Foi observado que parte da MO refratária pode gradualmente ser transformada em sua forma solúvel e afetar o acréscimo de MOD no reservatório nas camadas mais profundas e mais próximas à barragem. Para evitar este acréscimo, a abertura das comportas deve ser realizada de forma apropriada visando o controle da turbidez pela redução do tempo de detenção da barragem (YU et al., 2010).

Muitas das pesquisas que avaliam o monitoramento da MO o fazem não só temporalmente, mas espacialmente também. Porém, alguns se concentram nesta questão de dinâmica da MO, incluindo em suas análises modelagem matemática destes processos (WEISSENBERGER et al., 2010; WANG et al., 2011; MENG et al., 2013; YAMASHITA et al., 2015; YU et al., 2015; ZHOU et al., 2016).

Meng et al. (2013) procuraram entender a origem e o destino da MOD do Rio Zhujiang, que é fortemente impactado por atividades antropogênicas, identificando qual a extensão da influência da urbanização e qual o papel dos impactos antropogênicos e da sazonalidade sobre a MOD. Para tanto, utilizaram-se de MEEs e análises estatísticas, além de compreender a contribuição da fotodegradação para a transformação da MOD de diferentes fontes.

O estudo concluiu que os níveis de COD e fósforo total não foram afetados pelas variações sazonais, entretanto a SUVA e os níveis de nitrogênio total foram maiores durante o inverno devido ao acúmulo de substâncias aromáticas e às menores taxas de nitrificação/desnitrificação combinada com a baixa fotoprodução de nitrogênio inorgânico. A ocorrência de altos níveis de substâncias semelhantes a proteínas e de substâncias húmicas antropogênicas foi consequência da influência antrópica em rios urbanos. Tais componentes são mais suscetíveis às variações sazonais e espaciais em comparação aos componentes húmicos pedogênicos e microbianos, sendo que estes últimos exibiram pequena variabilidade sazonal e foram menos impactadas pelas ações humanas (MENG et al., 2013).

A análise por agrupamento mostrou-se uma boa ferramenta para quantificar tanto semelhanças, quanto diferenças, entre amostras de MOD de variadas fontes. A fotodegradação foi um dos mais importantes mecanismos de decomposição das substâncias húmicas geradas pelas atividades antrópicas em rios urbanos, devido a esses compostos apresentarem maiores taxas de remoção durante a exposição à luz solar que os demais componentes encontrados nas análises (MENG et al., 2013).

O estudo de Meng et al. (2013) foi realizado a partir de uma boa base de dados espacial, pois realizou coletas em pontos com características bem distintas e ainda comparou com fontes naturais de MO e com efluentes tratados. Além disso, analisou as mudanças conforme a sazonalidade, indicando importantes causas das diferentes composições da MO ao longo não só do espaço, como do tempo. Demonstrou também que as MEEs, aliadas a ferramentas estatísticas, são eficientes na caracterização da composição da MO, tendo fundamental importância na avaliação das suas fontes e na sua forma de degradação.

Outro estudo que aplicou a análise da fluorescência juntamente a recursos estatísticos para caracterizar a MO foi Yu et al. (2015). O trabalho investigou os componentes estruturais da MOD presente no Rio Xihe em área urbanizada para revelar suas relações com a qualidade da água e identificar suas fontes utilizando análises multivariadas.

Como conclusão, foi considerado que a combinação entre MEEs e análises estatísticas pode ser utilizada para determinar a composição estrutural da MOD e suas relações com a qualidade da água no rio analisado. Os componentes da MOD presentes no rio mostraram-se com maior concentração de carbono aromático e nível de humificação na zona de mistura dos efluentes que na região de descarga dos mesmos, com a predominância de compostos semelhantes a proteínas na região em estudo provenientes de efluentes industriais não tratados (YU et al., 2015).

Um ponto forte da pesquisa de Yu et al. (2015) foi o acompanhamento da variabilidade espacial da qualidade das águas e composição da MOD presente ao longo de um rio altamente urbanizado e com vários pontos de despejo de efluentes tratados e não tratados, verificando o nível de degradação de suas águas. No entanto, as amostras foram coletadas em um único período, o que pode não representar o verdadeiro estado do curso d'água, pois, como outras pesquisas indicaram, as condições climáticas e sazonais exercem profunda influência nas características dos corpos d'água. Desta forma, seria necessária uma avaliação também da variabilidade temporal da qualidade destas águas para definir o seu real grau de deterioração.

Outra abordagem comum nos estudos de MO é a modelagem matemática, sendo esta utilizada inclusive em casos de avaliação qualitativa da MO, como em Wang et al. (2015) que avaliaram as interações entre os compostos húmicos e os semelhantes à proteína na MO a partir de modelo de complexação.

Ainda, a degradação da MO, seja por foto ou biodegradação, também é objetivo de diversas pesquisas. Em alguns casos utilizaram-se de amostras padrão de MO (UYGUNER; BEKBOLET, 2005; YANG et al., 2014) enquanto outros coletaram amostras ambientais (BIEROZA et al., 2009; GUO et al., 2010; BAGHOTH et al., 2011; PISANI et al., 2011; LOISELLE et al., 2012; BERTO et al., 2013) para avaliar a degradação da MO.

Bieroza et al. (2009) investigaram a utilização da variação da intensidade do pico C para avaliar a remoção do COT ao longo do tratamento de água como forma de minimizar a formação de organoclorados durante a etapa de cloração, obtendo bons resultados no uso desta técnica ($r^2=0,91$ entre a intensidade do pico C e os valores obtidos pelas técnicas convencionais). O estudo contou com uma boa base de dados para chegar a essa conclusão, pois levou em conta a variabilidade sazonal das características da água bruta e também sua fonte, com coletas realizadas em locais com diferentes usos do solo.

Guo et al. (2010) utilizaram os espectros de fluorescência e de absorção de amostras de esgoto em diversas fases do tratamento para avaliar a modificação em suas características, além de comparar esta MO com aquela de outras fontes, como águas costeiras. As análises realizadas demonstraram que o esgoto possui uma alta concentração

de substâncias semelhantes a proteínas e compostos xenobióticos. A combinação do pico de substâncias semelhantes a proteínas, da razão entre os componentes semelhantes a proteínas e compostos húmicos, além da absorção em 350 nm, a_{350} , mostrou-se um bom indicador da presença de esgoto bruto ou tratado em amostras marinhas, sendo possível sua utilização no monitoramento de poluição orgânica em ambientes aquáticos, tanto no local, como a distância.

No entanto, a pesquisa de Guo et al. (2010) utilizou-se de poucos dados para chegar a tais conclusões, tendo sido realizada apenas uma campanha com a coleta de 9 amostras. Mesmo assim, o estudo demonstrou que as espectroscopias de fluorescência e de absorbância são boas ferramentas para analisar quanti-qualitativamente a evolução da MO ao longo do processo de tratamento e disposição final de efluentes.

Ainda, diversas pesquisas visam especificamente a caracterização da MO com objetivos como: avaliar o uso de técnicas espectroscópicas como indicadores de suas propriedades (WEISHAAR et al., 2003; BAKER et al., 2008; KORAK et al., 2014; BALCH; GUÉGUEN, 2015); utilizar as técnicas espectroscópicas para estimar parâmetros quantitativos, como a DBO (HUR; KONG, 2008); comparação das propriedades entre MO de diversas fontes (BIRDWELL; ENGEL, 2010; NGUYEN; HUR, 2011); ou avaliar as interferências sobre as análises espectroscópicas (YAN et al., 2013; CARSTEADT et al., 2014).

Por outro lado, pesquisas têm incluído a análise de compostos emergentes em conjunto com a MO, avaliando, por exemplo, sua interação, como se observa na tabela 7. Entre os autores, alguns avaliaram, sob diferentes condições ambientais, a interação de padrões de MO e hormônios (NEALE et al., 2009); ou a degradação de antibióticos na presença de MO (XU et al., 2011; LIANG et al., 2015). Outros optaram por amostras coletadas em rios para avaliação de hormônios (GRZYBOWSKI; SZYDŁOWSKI, 2014); ou avaliaram a dinâmica dos compostos emergentes em rios (LIANG et al., 2013) e ETEs (HE et al., 2014).

Neale et al. (2009) avaliaram a interferência do pH nas interações entre MO e hormônios, e quanto estas interações são significativas ambientalmente. Como conclusão, indicou que a sorção dos hormônios à MO é mais forte em soluções ácidas, devido à sua forma não-dissociada, e a partição decresceu significativamente em soluções alcalinas quando a MO estava carregada negativamente.

TABELA 7 – REVISÃO DE ARTIGOS SOBRE MATÉRIA ORGÂNICA E COMPOSTOS EMERGENTES

Autor(es) (Ano)	País	Objetivos	Estudo Realizado						Espectroscopia		Análise		Área de Estudo			Condição Ambiental		Amostragem		
			1	2	3	4	5	6	Fluor	UV-vis	Quant	Qualit	Área Bacia (km ²)	Vazão (m ³ s ⁻¹)	Recurso Hídrico	Preser	Degrad	n° Pts Amost	n° Amost	Período Amostral
Neale et al. (2009)	R. Unido e Suíça	Avaliar a influência do pH nas interações entre a MO e hormônios (sorção)								x	x	-	-	Amostras preparadas de hormônios e MON	-	-	-	-	-	
Xu et al. (2011)	EUA e Coréia	Determinar a taxa de reação da amoxicilina com ΔO ₂ e avaliar a contribuição direta e indireta da fotodegradação na fotólise total; determinar as reações da amoxicilina com ΔO ₂ , •OH e MOD				x		x	x	x				Amostras preparadas de amoxicilina, AH, AF e MON	-	-	-	-	-	
Liang et al. (2013)	China	Avaliar a distribuição de antibióticos comumente usados em água e sedimentos; compreender o comportamento particionado dos antibióticos na porção água-sedimento.	x	x						x	x	-	-	Rios, estuário.		x	14	28 de água e 14 de sedimento	8 meses (2x)	
Grzybowski; Szydłowski (2014)	Polônia, Mar Báltico	Examinar a fotodegradação do 17α-ethinylestradiol em soluções com alta concentração de MON.				x			x	x				Rio e Oceano	-	-	-	-	-	
Liang et al. (2015)	China	Apresentar o resultado da fotólise de diferentes espécies dissociadas de fluoroquinolona em soluções aquosas com MOD. Investigar a influência da MOD de diversas fontes na fotodegradação da norfloxacin e sua intermediação na degradação.					x			x	x	-	-	Amostras preparadas de AH, AF e antibiótico	-	-	-	-	-	
He et al. (2015)	EUA	Examinar a presença de um grupo de 11 antibióticos em efluentes domésticos e nas águas afetadas por eles.	x				x			x	x	-	-	ETEs (3) e rios		x	-	-	17 meses (17x)	
Kordatou (2015)	EUA	Revisão: Avaliar a estrutura química da MOD de efluentes e respectivas frações relacionadas; fornecer uma visão geral dos métodos de caracterização; apresentar o conhecimento atual sobre os seus efeitos biológicos.	x					x	x	x	x	-	-	Esgoto	-	-	-	-	-	

(1) Artigo de revisão; (2) Monitoramento de qualidade da água; (3) Dinâmica dos CEs; (4) Caracterização da MO; (5) Modelagem MO; (6) Análise ou ensaios de degradação

O artigo apresentou informações relevantes quanto à dinâmica de hormônios em soluções contendo MO, sendo um assunto pouco estudado conforme este mesmo indicou. O conhecimento da influência do pH na sorção dos hormônios pela matéria orgânica tem importância em, por exemplo, estações de tratamento de água, pois, conforme descrito no artigo, alguns processos de tratamento necessitam de um pH mais alcalino, aumentando a concentração de hormônios dissolvidos na água (NEALE et al., 2009).

Quanto à pesquisa de Xu et al. (2011) os objetivos foram determinar a taxa de reação da amoxicilina com oxigênio singlete, ou excitado, avaliando a contribuição da fotodegradação direta e indireta na fotólise total, além de determinar as reações da amoxicilina com oxigênio singlete, radical hidroxila e MOD. Os resultados encontrados sugeriram que em ambientes aquáticos iluminados pelo Sol a reação com MOD excitada é a principal forma de perda de amoxicilina, sendo que a associação do antibiótico à MOD influencia na sua taxa de fotodegradação. Este demonstrou que a presença de MOD no ambiente aquático é fundamental na taxa de degradação da amoxicilina, comprovando, inclusive, que o tipo de MO tem grande influência nas suas taxas de decréscimo.

No entanto, o estudo de Xu et al. (2011) não apresentou uma maior exploração das diferenças entre os tipos de MO utilizados, determinando quais as causas da maior taxa de degradação de uma substância em relação a outra, somente indicando que quanto maior a porcentagem de amoxicilina sorvida à MO maior a sua taxa de fotodegradação.

Kordatou et al. (2015) apresentaram a partir da revisão de diversas pesquisas uma profunda análise sobre os constituintes do efluentes domésticos, seu potencial biológico e suas formas de tratamento, avaliando a presença inclusive dos compostos emergentes.

Como se observou nos diversos estudos, há uma tendência mundial na caracterização qualitativa dos recursos hídricos, além das análises quantitativas já muito difundidas, focando na possível composição da matéria orgânica aquática, nas interações com as demais substâncias, como compostos emergentes, na determinação de suas fontes e suas formas de degradação. Com isso, pretende-se facilitar a identificação dos responsáveis pelo aporte de matéria orgânica em corpos d'água, além de permitir a proposição de medidas mais eficientes de despoluição hídrica.

3.3 SÍNTESE DO CAPÍTULO

No presente capítulo foi apresentada uma revisão bibliográfica sobre as técnicas analíticas utilizadas nesta pesquisa, desde as suas primeiras utilizações até a atualidade,

com a síntese de trabalhos recentes sobre MO aquática em uma tabela contendo as principais informações presentes em diversos artigos sobre o assunto.

As pesquisas desenvolvidas por Hur e Kong (2008), Meng et al. (2013), Bem et al. (2013), Knapik et al. (2014), Dong et al. (2014) e Yu et al. (2015) particularmente possuem conexão com esta pesquisa por avaliarem a MO aquática em rios urbanos, principalmente no caso de Bem et al. (2013) e Knapik et al. (2014) por se tratar em parte da mesma área de estudo. Assim como neste estudo, foram realizadas coletas em pontos antes e após a região mais urbanizada para avaliar a MO de diferentes naturezas avaliando a aplicação de métodos de espectroscopia na sua caracterização.

4 CARACTERIZAÇÃO DA MATÉRIA ORGÂNICA EM BACIAS URBANIZADAS

“O começo de todas as ciências é o espanto de as coisas serem o que são.”

Aristóteles – Filósofo Grego

Neste capítulo os pontos de coleta e suas principais características e particularidades que exercem influência sobre a qualidade da água amostrada em cada ponto são apresentados. Além disso, são expostas a forma de monitoramento da qualidade da água da área de estudo e os dados de MO resultantes deste monitoramento. A seguir, as técnicas analíticas de determinação da MO aquática utilizadas para a pesquisa estão descritas e, por fim, é apresentada a forma como foram realizadas as coletas e a preparação das amostras.

4.1 ÁREA DE ESTUDO

O principal foco desta pesquisa foi a avaliação da variação temporal e espacial da matéria orgânica na região da bacia hidrográfica do Alto Iguaçu, região muito afetada pela intensa urbanização da RMC, o que gerou alta degradação ambiental dos seus recursos hídricos.

Assim, para acompanhar a dinâmica da MO aquática ao longo desta bacia foram escolhidos no total 23 pontos de monitoramento, sendo 13 nos afluentes mais degradados, Rios Palmital, Atuba, Belém e Barigui, e mais 10 no rio principal, com 1 ponto na bacia do Médio Iguaçu, local com menor interferência antrópica para permitir uma melhor compreensão dos efeitos da urbanização sobre as características da MO aquática.

Além disso, na nascente do Rio Iguaçu, ou seja, na confluência dos Rios Iraí e Atuba, foram coletadas amostras nas duas margens, devido às diferenças de qualidade da água encontradas entre elas. A figura 10 aponta a localização e a tabela 8 traz algumas informações sobre os pontos de amostragem. As figuras 11 a 15 exibem as fotos dos pontos de coleta.

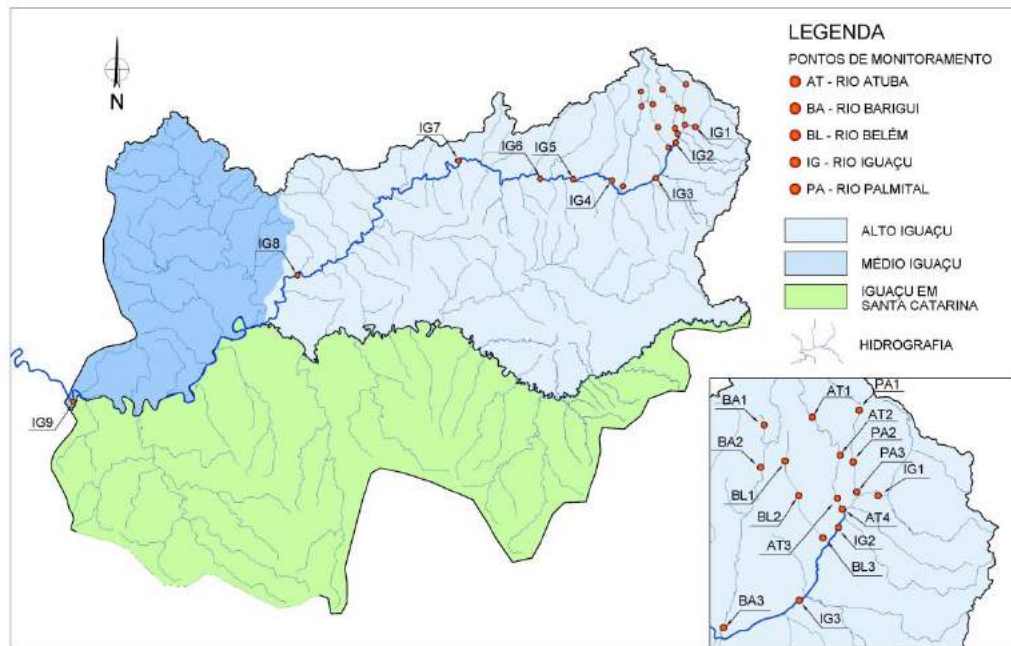


FIGURA 10 – PONTOS DE MONITORAMENTO
FONTE: ADAPTADO DE FERNANDES et al. (2016)

TABELA 8 – PONTOS DE COLETA DO ESTUDO

PONTO DE COLETA	RIO	MUNICÍPIO	ÁREA DE DRENAGEM (km ²)	DISTÂNCIA NASCENTE (km)	UTM (m)		ESTAÇÃO ANA
					LATITUDE	LONGITUDE	
PA1	Palmital	Colombo	27,2	8,48	7.198.041,145	684.935,143	65006040
PA2		Colombo	71,7	16,34	7.190.258,348	683.701,073	65006047
PA3		Pinhais	89,2	21,68	7.184.911,736	684.171,139	65006055
AT1	Atuba	Colombo	26,3	7,59	7.196.015,496	677.386,596	-
AT2		Pinhais	76,7	14,87	7.190.595,322	681.733,138	-
AT3		Curitiba	122,2	23,54	7.182.327,621	681.932,964	-
AT4		Curitiba	126,0	24,42	7.180.443,145	682.007,920	65008000
BL1	Belém	Curitiba	3,7	1,88	7.191.966,599	674.394,376	65011000
BL2		Curitiba	43,0	10,36	7.184.303,288	675.853,963	65011400
BL3		Curitiba	86,0	18,43	7.177.653,392	679.386,044	65012000
BA1	Barigui	Curitiba	60,8	1,28	7.199.347,495	671.599,932	65019600
BA2		Curitiba	107,0	5,60	7.190.963,507	670.547,129	65019640
BA3		Araucária	262,0	32,12	7.166.073,327	665.016,813	65019700
IG1	Iraí	Piraquara	282,9	21,82	7.184.651,350	686.974,225	-
IG2E/D	Iguaçu	S. J. dos Pinhais	625,5	28,97	7.180.287,792	682.025,920	65009000
IG3		S. J. dos Pinhais	1.283,7	45,03	7.167.578,838	674.659,448	65017006
IG4		Araucária	2.122,2	65,32	7.167.597,183	660.896,966	65019980
IG5		Araucária	2.577,8	79,12	7.167.732,331	649.296,458	65025000
IG6		Balsa Nova	3.048,7	93,64	7.169.311,301	637.420,050	65028000
IG7		Porto Amazonas	3.662,0	129,48	7.173.883,511	611.572,869	65035000
IG8		São Mateus do Sul	6.050,0	230,34	7.137.918,390	561.142,424	65060000
IG9		União da Vitória	24.500,0	384,43	7.099.293,639	487.354,435	65310000

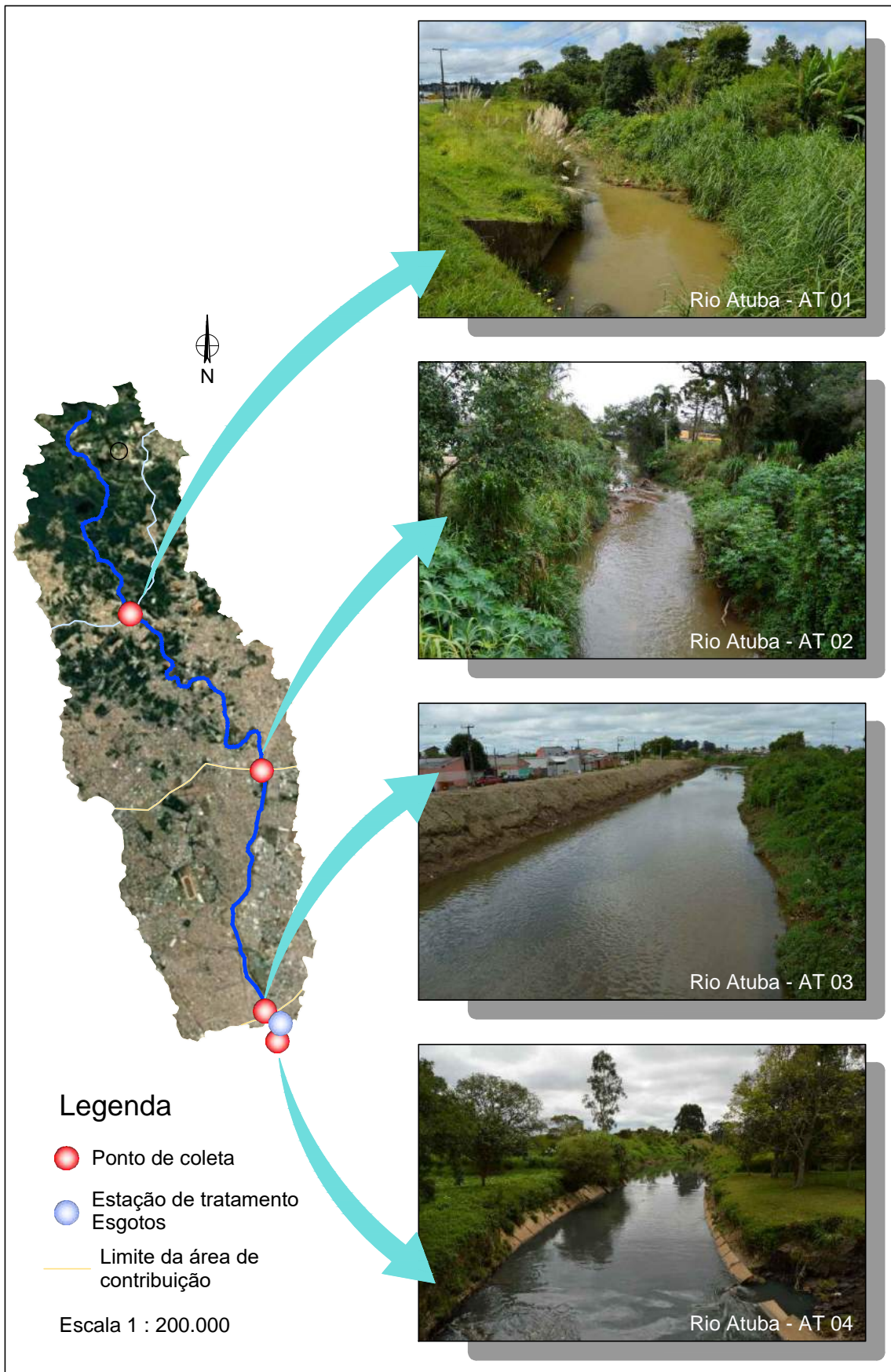
FONTE: ADAPTADO DE FERNANDES et al. (2016)



Fotos dos pontos de amostragem no Rio Palmital

Data
Março de 2017

Figura Nº
11



Fotos dos pontos de amostragem no Rio Atuba

Data
Março de 2017

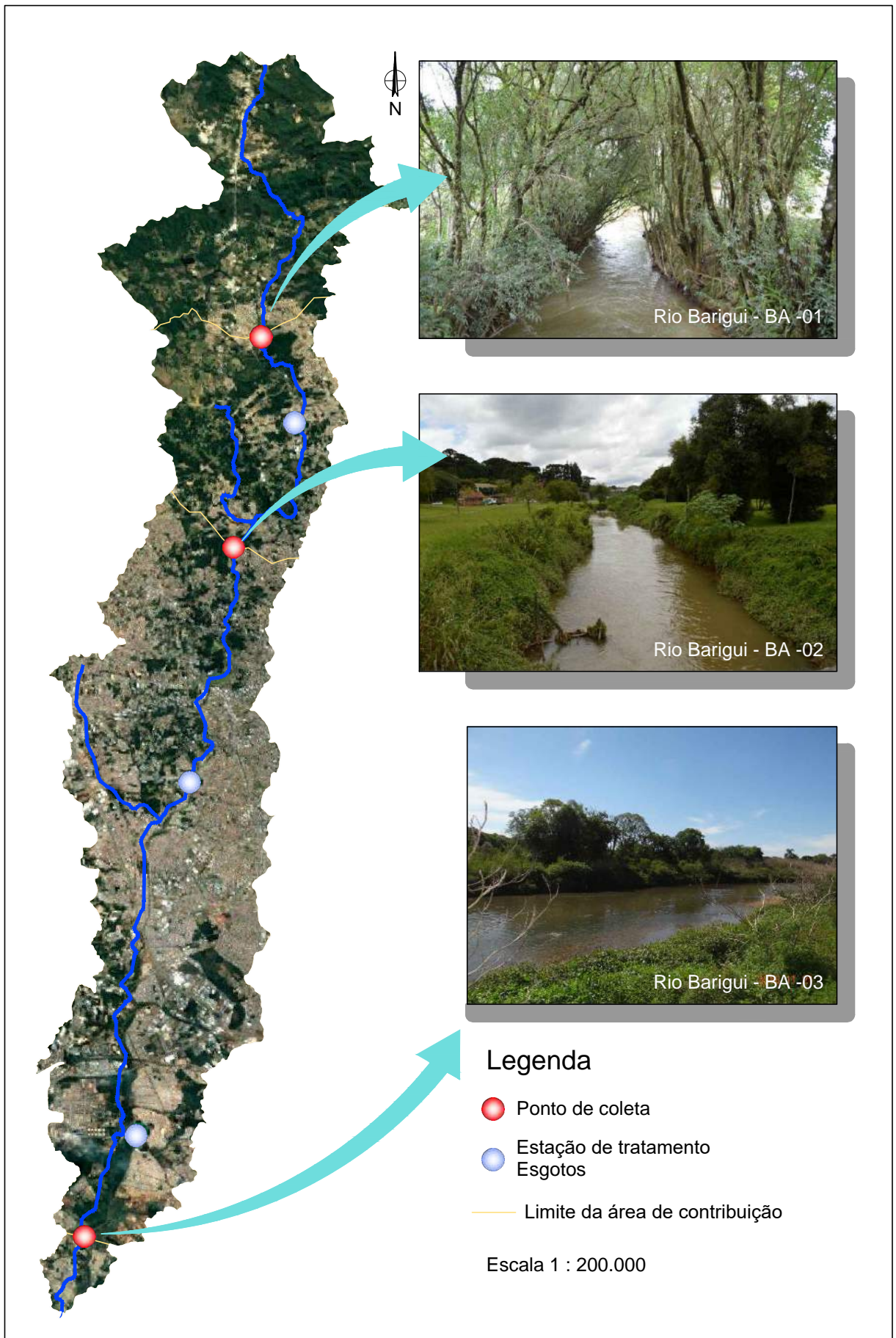
Figura N°
12



Fotos dos pontos de amostragem no Rio Belém

Data
Março de 2017

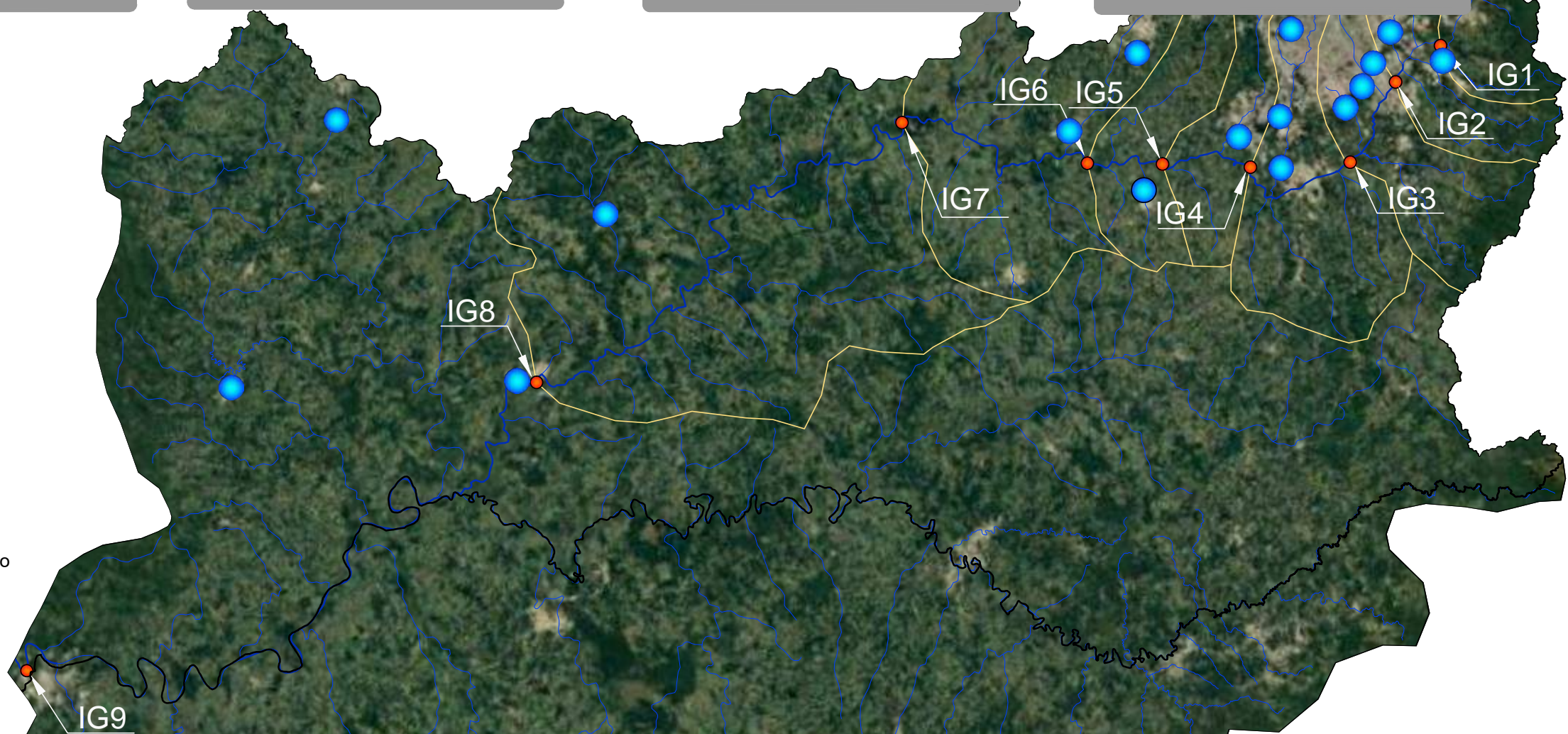
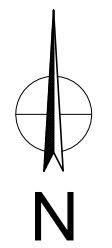
Figura Nº
13



Fotos dos pontos de amostragem no Rio Barigui

Data
Março de 2017

Figura Nº
14



Legenda

- Ponto de coleta
- Estação de tratamento Esgotos
- Área de contribuição

Escala 1 : 750.000



Fotos dos pontos de amostragem no Rio Iguazu

Data
Março de 2017

Figura Nº
15



As figuras 16 e 17 apresentam imagens aéreas da área de estudo nas quais é possível observar a diferença no uso e ocupação do solo na RMC e no restante da região de estudo. A figura 18 demonstra a localização das estações de tratamento de esgoto (ETEs) na área de estudo.

Os pontos PA1 e AT1 encontram-se sob menor influência da urbanização, estando em locais com predominância de vegetação. O IG1 também se encontra em área pouco urbanizada, estando a jusante do Reservatório do Iraí a uma distância inferior a 5 km deste. O BA1 encontra-se numa pequena aglomeração populacional, enquanto o BL1 localiza-se em local bastante ocupado, com a presença de apenas alguns remanescentes de vegetação.

Os pontos PA2 e BL2 estão localizados em regiões de ocupação desordenada, sendo o primeiro a jusante das vilas Liberdade e Zumbi, e o segundo na Vila Torres. O BA2 está inserido no Parque Tingui, sendo que seu entorno é constituído tanto de áreas vegetadas, quanto ocupadas por residências. Os pontos BL3, AT2 e AT3 situam-se em locais muito urbanizados, sendo que no caso dos dois primeiros há a presença de alguns galpões industriais e comerciais no entorno.

O PA3 encontra-se em local com muita urbanização, porém logo a sua montante há uma área com baixa ocupação e maior presença de vegetação. Os pontos BA3 e AT4 estão localizados a jusante de duas ETEs, ETE CIC-Xisto no primeiro caso, a uma distância de aproximadamente 4 km, e ETE Atuba Sul no segundo, estando o ponto de coleta a poucos metros do local de lançamento dos efluentes tratados.

Em relação ao Rio Iguaçu o IG2 está localizado logo após a confluência entre os Rios Iraí (margem esquerda, IG2E) e Atuba (margem direita, IG2D), assim cada uma das margens apresenta características distintas de qualidade da água. O entorno do ponto IG3 caracteriza-se por uma menor urbanização, com presença de chácaras e ranchos, estando este ponto a jusante do Zoológico Municipal de Curitiba, dos Parques Náutico e São José, mas também de três ETEs, a ETE Belém, ETE Iguaçu I e ETE Padilha Sul (SANEPAR, 2015).

O IG4 está localizado quase no exutório da grande mancha urbana da RMC. Os pontos IG5 a IG9 estão localizados em locais menos urbanizados, com maior presença de campos e vegetação e com pequenas aglomerações urbanas, quando comparado à RMC, em seu entorno.

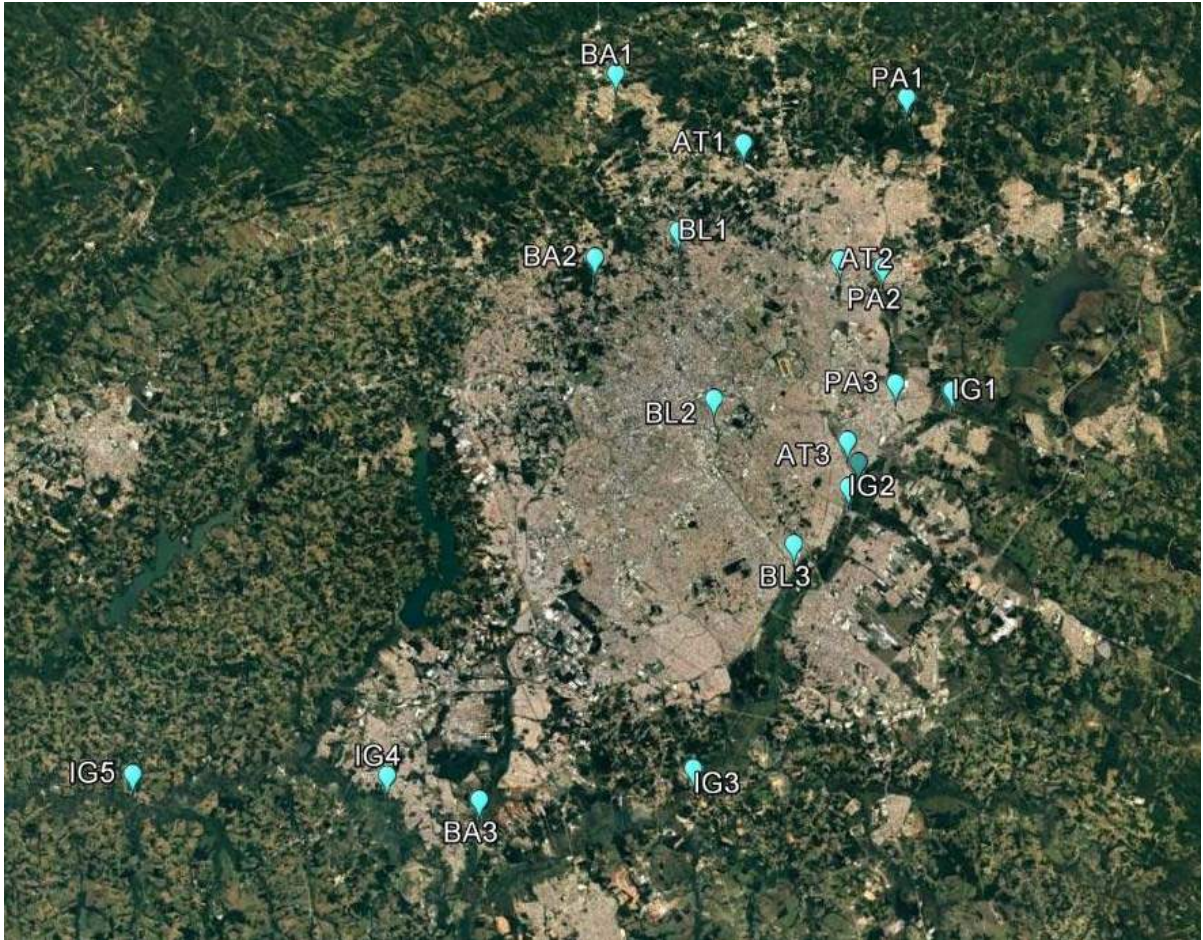


FIGURA 16 – IMAGEM AÉREA DOS PONTOS DE COLETA NA RMC
FONTE: ADAPTADO DE GOOGLE EARTH (2016) E FERNANDES et al. (2010)

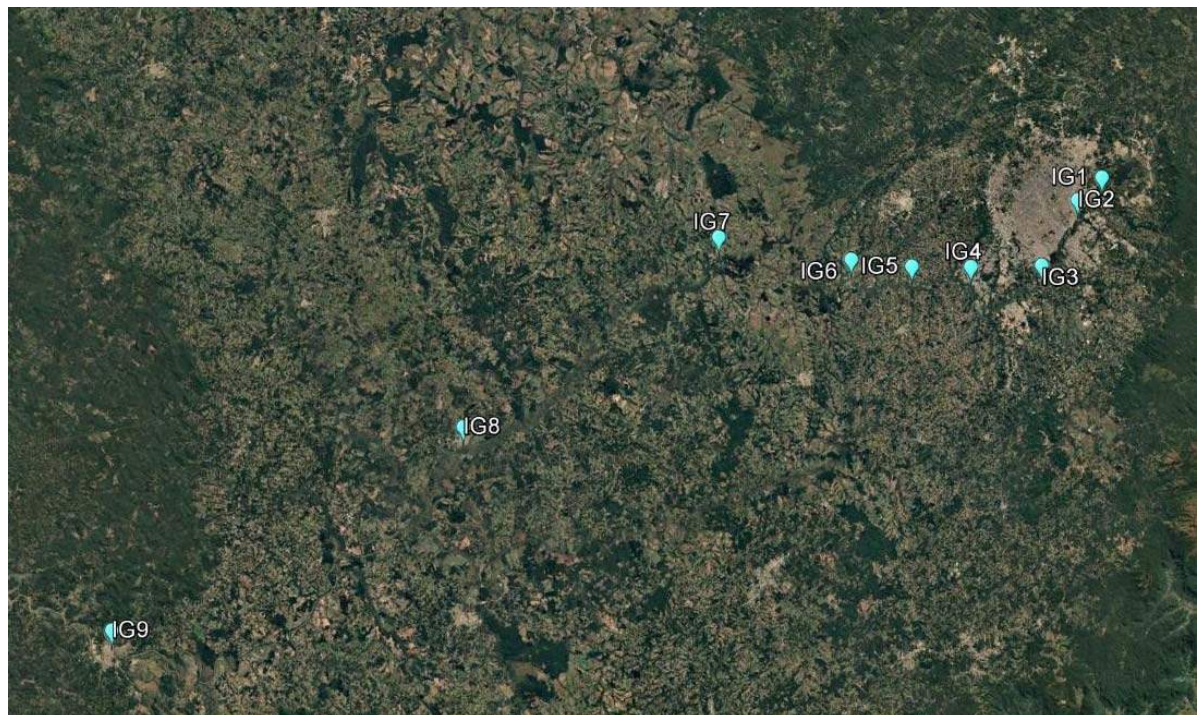


FIGURA 17 – IMAGEM AÉREA DOS PONTOS DE COLETA NO RIO IGUAÇU
FONTE: ADAPTADO DE GOOGLE EARTH (2016) E FERNANDES et al. (2010)



FIGURA 18 – LOCALIZAÇÃO DAS ETEs NA ÁREA DE ESTUDO
 FONTE: ADAPTADO DE GOOGLE EARTH (2016) E SANEPAR (2017)

De acordo com a Resolução nº 04/2013 do Comitê das Bacias do Alto Iguaçu e Afluentes do Alto Ribeira – COALIAR, e a Portaria SUREHMA nº20/1992 os rios de interesse estão enquadrados nas classes de uso previstas na Resolução CONAMA 357/2005, conforme descrito na tabela 9.

TABELA 9 – CLASSES DE USO DOS RIOS EM ESTUDO

CORPO D'ÁGUA	DESCRIÇÃO	CLASSE DE USO
Rio Palmital	Da nascente até a coordenada UTM 7.196.574N; 684.780E	2
Rio Palmital	Da coordenada UTM 7.196.574N; 684.780E à sua foz	3
Rio Atuba	Da nascente à sua foz	4
Rio Belém	Da nascente até o Bosque do Papa	3
Rio Belém	Do Bosque do Papa até sua foz	4
Rio Barigüi	Da sua nascente até a coordenada UTM 7.201.344N; 672.424E	2
Rio Barigüi	Da coordenada UTM 7.201.344N; 672.424E até o vertedouro do lago no Parque Barigüi	3
Rio Barigüi	Do vertedouro do lago do Parque Barigüi até a sua foz.	4
Rio Iraí/Iguaçu	Da nascente do Rio Iraí até a coordenada UTM 7.180.336N; 682.030E	3
Rio Iguaçu	Da coordenada UTM 7.180.336N; 682.030E até Balsa Nova	4
Rio Iguaçu	De Balsa Nova às corredeiras em Porto Amazonas	3
Rio Iguaçu	De Porto Amazonas a União da Vitória	2

FONTE: ADAPTADO DE RESOLUÇÃO COALIAR Nº 04/2013 E PORTARIA SUREHMA Nº20/1992 (2016)

A tabela 10 resume o enquadramento dos pontos de coleta. Comparando-se as classes de uso de cada ponto e o apresentado nas imagens das figuras 16 e 17 nota-se grande influência da mancha urbana da RMC sobre a qualidade da água, pois os pontos localizados na foz de suas respectivas bacias e o pontos IG2 a IG5 apresentam péssima qualidade de suas águas, geralmente enquadrados na classe 4.

TABELA 10 – ENQUADRAMENTO DOS PONTOS DE MONITORAMENTO

PONTO	CLASSE DE USO
PA1	2
PA2 e PA3	3
AT1 ao AT4	4
BL1	3
BL2 e BL3	4
BA1 e BA2	3
BA3	4
IG1	3
IG2 ao IG5	4
IG6 e IG7	3
IG8 e IG9	2

FONTE: ADAPTADO DE RESOLUÇÃO COALIAR Nº 04/2013 E PORTARIA SUREHMA Nº20/1992 (2016)

4.1.1 Qualidade das águas superficiais na bacia do Alto Iguaçu

A degradação da qualidade das águas superficiais é uma das principais questões ambientais discutidas atualmente. No caso das bacias hidrográficas do estado, o Instituto Ambiental do Paraná (IAP) realiza o acompanhamento da qualidade através de análises físicas, químicas e biológicas das águas através de uma rede de monitoramento composta por 125 pontos de coleta presentes em 16 bacias hidrográficas (IPARDES, 2013).

De acordo com as análises realizadas nos últimos anos, a bacia do Alto Iguaçu apresenta algumas das situações mais alarmantes de qualidade da água no Paraná, resultado do seu alto adensamento urbano. As microbacias da margem direita do Rio Iguaçu são as mais afetadas por esta situação (IPARDES, 2013).

Assim, é de suma importância o acompanhamento da qualidade das águas para avaliar a sua evolução e buscar soluções adequadas para a sua recuperação e também na identificação de situações críticas para tomada de decisões emergenciais, por exemplo. Não só os órgãos ambientais têm realizado este acompanhamento, mas diversos projetos de pesquisa acadêmicos têm buscado avaliar a real situação dos nossos rios.

Nesse contexto, desde 2005, um monitoramento intensivo da qualidade da água da bacia do Alto Iguaçu vem sendo realizado, com foco em pesquisa acadêmica, pela análise de diversos parâmetros, tanto na coluna d'água, como nos sedimentos. Ao longo deste monitoramento, tanto o número de pontos de coleta, quanto de parâmetros analisados foram gradativamente sendo ampliados (PORTO et al., 2007; FERNANDES et al., 2010).

Inicialmente as coletas vinculadas aos projetos de pesquisas (PORTO et al., 2007; FERNANDES et al., 2010) eram realizadas em 6 pontos no rio principal na bacia do Alto Iguaçu, chegando atualmente a 23 pontos entre o Rio Iguaçu e quatro de seus afluentes na RMC (Rios Palmital, Atuba, Belém e Barigüi). Um dos pontos de monitoramento do rio principal está localizado na bacia do Médio Iguaçu a fim de avaliar a qualidade das águas em local menos afetado pela intensa urbanização.

Quanto às análises realizadas, estas englobam parâmetros físicos, nutrientes, matéria orgânica, sólidos, coliformes, alcalinidade, OD e, mais recentemente, diversos compostos emergentes, como cafeína, anti-inflamatórios, analgésicos, hormônios, betabloqueadores, reguladores lipídicos e produtos de higiene pessoal. Até o momento foram realizadas 57 campanhas de monitoramento e parte dos seus resultados, desde a campanha 49 até o momento, em relação à MO e OD, compõem a base de dados utilizada nesta pesquisa. Um maior detalhamento das campanhas realizadas está descrito na tabela 11.

TABELA 11 – CONSTRUÇÃO DA BASE DE DADOS

ANO	RIO	Nº DE PONTOS	Nº CAMPANHAS	PRODUÇÃO CIENTÍFICA
2005	Rio Iguaçu	5 (IG1 ao IG5)	3 (C1 a C3)	BAUMLE (2005)
2005/06	Rio Iguaçu	6 (IG1 ao IG6)	17 (C4 a C20)	PRZYBYSZ (2007); KONDAGESKI (2008)
2008	Rio Iguaçu	6 (IG1 ao IG6)	5 (C21 a C25)	KNAPIK (2009); FRANÇA (2009)
2009/11	Rio Iguaçu	7 (IG1 ao IG6 – IG2D/E)	13 (C26 a C38)	
2012	Rios Iguaçu, Palmital, Atuba, Belém e Barigui	12 (IG1 ao IG7 – IG2D/E – PA3, AT4, BL3, BA3)	5 (C39 a C43)	COELHO (2011); COELHO (2013)
2013	Rio Iguaçu	6 (IG1 ao IG6 – IG2E)	5 (C44 a C48)	KNAPIK (2014)
2014	Rios Iguaçu, Palmital, Atuba e Belém	20 (IG1 ao IG9 – IG2D/E – PA1 ao PA3, AT1 ao AT4, BL1 ao BL3)	2 (C49 e C50)	
2014/15	Rios Iguaçu, Palmital, Atuba, Belém e Barigui	23 (IG1 ao IG9 – IG2D/E – PA1 ao PA3, AT1 ao AT4, BL1 ao BL3, BA1 ao BA3)	7 (C51 a C57)	Projeto Integra II - FERNANDES et al. (2016)

A pesquisa desenvolvida por Knapik (2014) uniu as análises quantitativas tradicionais aos métodos espectroscópicos para avaliar de forma mais detalhada a MO aquática presente no Rio Iguaçu nas proximidades da RMC, incluindo a modelagem matemática da dinâmica do carbono orgânico entre os pontos IG1 a IG6. Desta forma, o presente estudo tem o intuito de ampliar esta análise conjunta de parâmetros quantitativos e qualitativos para os 23 pontos monitorados atualmente no âmbito do Projeto Integra II.

Além das amostras para análises de qualidade da água, foram determinadas para cada coleta as vazões em cada ponto de amostragem a partir das réguas de nível existentes e respectivas curvas de descarga. Devido a problemas em diversas réguas, foi realizada regionalização de vazões de todos os pontos pelo Projeto Integra II a partir da vazão calculada para o ponto IG7 (FERNANDES et al., 2016). As vazões dos pontos de amostragem para as coletas analisadas neste estudo estão descritas na tabela 12.

TABELA 12 – VAZÕES DOS PONTOS ESTUDADOS

PONTO/C	VAZÃO (m ³ s ⁻¹)								
	49	50	51	52	53	54	55	56	57
AT1	0,05	0,65	0,34	0,11	0,89	0,89	0,67	0,78	0,46
AT2	0,14	1,89	0,98	0,33	2,60	2,60	1,97	2,28	1,34
AT3	0,22	3,01	1,57	0,53	4,14	4,14	3,14	3,64	2,14
AT4	0,22	3,10	1,61	0,55	4,27	4,27	3,23	3,75	2,21
BA1	-	-	0,78	0,26	2,06	2,06	1,56	1,81	1,06
BA2	-	-	1,37	0,47	3,62	3,62	2,75	3,18	1,87
BA3	-	-	3,36	1,14	8,87	8,87	6,73	7,80	4,59
BL1	0,01	0,09	0,05	0,02	0,13	0,13	0,09	0,11	0,06
BL2	0,08	1,06	0,55	0,19	1,46	1,46	1,10	1,28	0,75
BL3	0,15	2,12	1,10	0,37	2,91	2,91	2,21	2,56	1,51
IG1	0,50	6,96	3,63	1,23	9,58	9,58	7,26	8,42	4,95
IG2D	1,10	15,38	8,02	2,73	21,18	21,18	16,06	18,62	10,95
IG2E	1,10	15,38	8,02	2,73	21,18	21,18	16,06	18,62	10,95
IG3	2,27	31,57	16,45	5,59	43,47	43,47	32,95	38,21	22,47
IG4	3,75	52,20	27,20	9,25	71,86	71,86	54,48	63,17	37,15
IG5	4,55	63,40	33,04	11,23	87,29	87,29	66,17	76,73	45,12
IG6	5,38	74,98	39,07	13,28	103,23	103,23	78,26	90,74	53,36
IG7	6,46	90,07	46,93	15,95	124,00	124,00	94,00	109,00	64,10
IG8	10,68	148,80	77,53	26,36	204,86	204,86	155,30	180,08	105,90
IG9	43,24	602,58	313,98	106,73	829,60	829,60	628,89	729,25	428,85
PA1	0,05	0,67	0,35	0,12	0,92	0,92	0,70	0,81	0,48
PA2	0,13	1,76	0,92	0,31	2,43	2,43	1,84	2,13	1,26
PA3	0,16	2,19	1,14	0,39	3,02	3,02	2,29	2,66	1,56

FONTE: ADAPTADO DE FERNANDES et al. (2016)

Uma forma de sintetizar os dados coletados durante o monitoramento é a partir da construção de curvas de permanência dos parâmetros, tanto em função de concentração como de carga, sendo que esta última inclui as vazões dos pontos monitorados no momento da coleta.

Curvas de permanência indicam qual a porcentagem de tempo um determinado evento, por exemplo, de concentração, é igualado ou superado. Para construí-las os valores do parâmetro em questão (X) são ordenados de forma decrescente, classificando cada valor da série com uma ordem m . Em seguida calcula-se a probabilidade empírica ($P \geq X_m$) de cada valor da série. O método de Kimball foi utilizado para a determinação da frequência, no qual dividiu-se o valor de ordem, m , pelo número total de dados, N ($m/N+1$). Então, os valores de probabilidade em formato de porcentagem foram plotados na abscissa contra os valores do parâmetro na ordenada, obtendo-se desta forma a curva de permanência (NAGHETTINI; PINTO, 2007).

As curvas de permanência para os parâmetros analisados neste estudo foram construídas com todos os dados disponíveis de OD e MO coletados ao longo das 57 campanhas realizadas no período de 2005 a 2016. Para os parâmetros de OD e DBO as curvas de permanência podem ser utilizadas para verificar qual a frequência que um determinado ponto se encontra em cada uma das classes de uso da Resolução CONAMA 357/2005. Como exemplo, a figura 19 apresenta a curva de permanência para concentração e carga de DBO no ponto IG1.

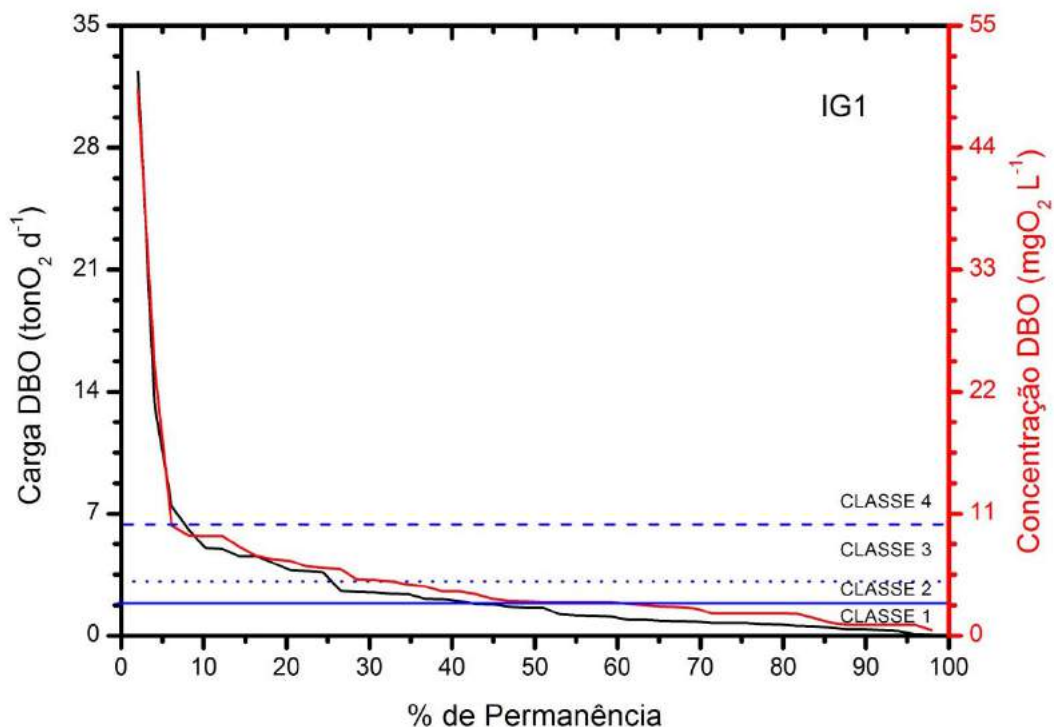


FIGURA 19 – CURVA DE PERMANÊNCIA DE DBO PARA O PONTO IG1

Observando a figura 19 verificou-se que para o parâmetro DBO o ponto IG1 permaneceu cerca de 6% do tempo incluído na classe 4, 24% na classe 25%, 2% na classe 2 e 45% na classe 1. Como visto, este ponto está enquadrado na classe 3 de acordo com a Resolução COALIAR 4/2013.

No entanto, na maior parte do tempo em que ocorreram as análises, esta seção do rio apresentou qualidade relativa às classes 1 e 2 (em torno de 70% do tempo). Neste sentido, a análise de curvas de permanência tem relevância, pois o enquadramento de um corpo d'água em classe inferior à sua qualidade propicia a sua degradação por permitir lançamentos de efluentes com maior carga de poluentes. O mesmo pode ser aplicado aos demais pontos, tanto para o parâmetro de DBO, quanto de OD.

As curvas de permanência de concentração de OD com a indicação dos limites de classe e as curvas de permanência dos parâmetros concentração e carga de DBO, DQO e COD, com indicação dos limites de classe para as concentrações de DBO estão apresentadas nos apêndices A a L.

Contudo, devido à pouca quantidade de dados em alguns pontos, a utilização das curvas de permanência ainda não é aplicável em todos os trechos analisados nos rios nesta pesquisa. Assim, para este estudo as curvas de permanência serão utilizadas apenas como uma exposição da base de dados utilizada, sem maiores análises adicionais.

4.2 TÉCNICAS ANALÍTICAS

Neste item serão descritas as técnicas analíticas utilizadas durante a pesquisa para obtenção dos dados: OD, DBO, DQO, COD e as espectroscopias de absorvância no UV-Visível e de fluorescência.

4.2.1 Oxigênio Dissolvido

O oxigênio dissolvido (OD) foi medido em campo com o uso de sondas multiparamétricas das marcas Hach[®], que utiliza o método de luminescência para medição do OD, e Horiba[®], que se baseia no método polarográfico (HACH, 2006; HORIBA, 2016).

4.2.2 Demanda Bioquímica de Oxigênio

A demanda bioquímica de oxigênio de cinco dias (DBO_5) foi mensurada a partir da diferença do oxigênio dissolvido (OD) na amostra entre o primeiro e o quinto dia, mantendo-se as amostras a uma temperatura de $20\pm 1^\circ\text{C}$, conforme especificado no método 5210-B do *Standard Methods* (APHA., 1999). As amostras logo que coletadas foram armazenadas em garrafas de vidro e mantidas em caixa térmica com gelo até a chegada ao laboratório para análise.

O OD presente no primeiro e no quinto dia foi quantificado por dois métodos: Winkler Modificado por Azida Sódica (4500-O C do *Standard Methods*) e o Método Respirométrico com o uso do equipamento OxiTop[®] da WTW. No primeiro caso, o OD foi fixado na solução pela transformação de todo oxigênio presente na amostra em óxido de manganês (MnO_2) através da adição de soluções de sulfato manganoso (MnSO_4) e de álcali-iodeto-azida ($\text{NaOH} + \text{NaI} + \text{NaN}_3$), ocorrendo a floculação do produto da reação com posterior decantação. A solução de azida foi utilizada para remover a interferência dos nitritos presentes na amostra (APHA, 1999).

Em seguida adicionou-se ácido sulfúrico (H_2SO_4) para romper os flocos formados e provocar a transformação de iodeto em iodo molecular, deixando a amostra com uma cor amarelada que possuía intensidade proporcional ao OD. A seguir, titulou-se o iodo pela adição de uma solução de tiosulfato de sódio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$), sendo o indicador utilizado uma solução de amido que possui como ponto de viragem a mudança da cor azul para incolor. A concentração de OD na amostra é equivalente ao dobro do volume de tiosulfato de sódio gasto até a viragem, corrigido pelo fator de correção do tiosulfato de sódio (volume gasto/volume teórico). Após a incubação de 5 dias analisou-se novamente o OD das amostras e a DBO (em $\text{mgO}_2 \text{ L}^{-1}$) foi equivalente à diferença entre os valores obtidos entre o primeiro e o quinto dias dividida pela fração volumétrica da amostra utilizada na análise (APHA, 1999).

No Método Respirométrico a DBO foi mensurada a partir da diferença de pressão causada pelo consumo de OD pelos microrganismos presentes na amostra para oxidar a matéria orgânica. As amostras foram acondicionadas em garrafas específicas, com um volume de amostra pré-determinado conforme a faixa de DBO esperada para cada ponto. As garrafas foram fechadas hermeticamente com cabeças de análise providas de um manômetro. O dióxido de carbono liberado pelos microrganismos foi absorvido por pastilhas de hidróxido de sódio suspensas junto à cabeça de análise, gerando a alteração de pressão captada pelo manômetro e convertida automaticamente no consumo de oxigênio lido diretamente no sensor do OxiTop[®] após o período de 5 dias (JOUANNEAU et al., 2014).

4.2.3 Demanda Química de Oxigênio

A demanda química de oxigênio (DQO) foi determinada pelo método do refluxo fechado-colorimétrico, conforme especificações do método 5220 D do *Standard Methods* (APHA., 1999). Foi realizada preservação ácida das amostras com ácido sulfúrico e estas foram mantidas refrigeradas a 4°C até o momento da análise.

A DQO foi mensurada a partir da oxidação da matéria orgânica presente na amostra por dicromato de potássio ($K_2Cr_2O_7$). Este processo tem como resultado a redução do cromo hexavalente, Cr^{6+} , para o seu estado trivalente, Cr^{3+} . Como as duas espécies possuem coloração e absorvem em regiões diferentes do espectro visível (Cr^{6+} absorve fortemente na região de 400 nm, enquanto o Cr^{3+} na região de 600 nm) foi possível quantificar o consumo do dicromato de potássio e, conseqüentemente, mensurar a matéria orgânica oxidada pela análise espectroscópica de absorbância na região do Uv-Visível (APHA., 1999).

Para tanto, foram construídas curvas de calibração padrão a partir de diversas diluições da solução padrão de hidrogenoftalato de potássio (KHP), sendo que cada uma dessas diluições representa uma determinada concentração de DQO em $mgO_2 L^{-1}$. Em seguida, a absorbância de cada uma das concentrações teóricas é analisada no espectrofotômetro de Uv-Visível, em 420 nm pra concentrações até $90 mgO_2 L^{-1}$ e em 600 nm para concentrações de 100 a $900 mgO_2 L^{-1}$, e a partir da plotagem das concentrações versus absorbância obtiveram-se as curvas analíticas para determinação das concentrações de DQO. Após a análise espectroscópica, a DQO das amostras foi determinada através da equação da reta obtida das respectivas curvas de calibração utilizadas (APHA, 1999).

4.2.4 Carbono Orgânico Dissolvido

O carbono orgânico dissolvido (COD) foi mensurado pelo método de combustão a alta temperatura (5310 B do *Standard Methods*). As amostras foram coletadas e armazenadas em frascos de vidro âmbar e acondicionadas em caixas térmicas com gelo até a chegada ao laboratório.

Para a análise da fração dissolvida do carbono orgânico aproximadamente 50 mL de amostra foram filtrados em membrana de acetato de celulose com porosidade de $0,45 \mu m$, previamente lavadas com água ultrapura, transferidos para frascos âmbar calcinados a $550^\circ C$ e, em seguida, acidificados com 0,5% do volume com ácido sulfúrico

PA. Antes do início das análises as amostras já acidificadas foram purgadas com o uso de gás nitrogênio para eliminar o carbono inorgânico (CI). O equipamento utilizado para a quantificação do COD foi o TOC V-CPH, marca Shimadzu, com curva de calibração realizada automaticamente pelo equipamento a partir de diluições das soluções padrão de bftalato hidrogênio de potássio para carbono total (CT), e de carbonato de cálcio para carbono inorgânico, ambas com concentração teórica de 1.000 mgC L^{-1} , conforme especificação do manual do equipamento. A curva tem como concentração máxima de CT e CI de 100 mgC L^{-1} (BEM; DOMBROSKI, 2016).

O carbono total da amostra foi mensurado pela combustão da amostra a 680°C , que resultou na formação de gás carbônico que foi determinado em uma célula de detecção infravermelha não dispersiva (NDIR) que gerou um sinal formando um pico. A área deste pico era diretamente proporcional ao carbono presente e sua quantidade foi determinada de acordo com a curva de calibração de CT anteriormente construída. O método programado no equipamento realizou ainda a quantificação do CI remanescente através da acidificação da amostra com ácido fosfórico para transformação de todo o CI em gás carbônico, o qual foi arrastado por gás nitrogênio e foi detectado da mesma forma que o CT, com a quantificação do CI determinada conforme sua curva de calibração. O carbono orgânico (CO) foi obtido pela diferença entre o CT e o CI e lido diretamente no *software* do equipamento em mgC L^{-1} (SHIMADZU, 2003; BEM; DOMBROSKI, 2016).

4.2.5 Espectroscopia de Absorbância no Uv-Visível

O espectro de absorbância foi obtido em Espectrofotômetro de Absorbância no UV-Visível Varian, modelo Cary 50 Conc, em cubeta de quartzo com 1 cm de caminho ótico. A leitura foi realizada entre 800 a 200 nm, com intervalo de 0,2 nm e taxa de escaneamento de 960 nm min^{-1} . Foi utilizada água ultrapura como referência e como branco. O espectro completo é necessário para a correção do efeito de filtro interno na construção das MEEs.

Além disso, as absorbâncias em 254 e 285 nm foram utilizadas para a determinação das possíveis fontes da MO. Conforme Westerhoff e Anning (2000), a absorvidade específica em ultravioleta em 254 nm, ou SUVA_{254} , foi obtida pela normalização da absorbância em 254 nm pelo COD e correção pelo caminho ótico, tendo como unidade L (mg m)^{-1} . O SUVA_{254} forneceu uma indicação da estrutura molecular da MO, pois quanto maior o teor aromático, maior a absorvidade específica. Assim, valores próximos a $4,4 \text{ L (mg m)}^{-1}$ indicaram a presença de material alóctone, que contém maior

concentração de ligações duplas carbono-carbono, enquanto valores próximos a $1,2 \text{ L (mg m)}^{-1}$ foram indicativos de MO autóctone ou oriunda de efluentes domésticos.

Similarmente, a razão entre absorvância em 285 nm e a concentração de COD, ou A_{285}/DOC , também foi uma indicação da estrutura molecular da MO e, conseqüentemente de suas possíveis fontes. Valores próximos a 20 L g^{-1} foram indícios de MO primordialmente formada por compostos fúlvicos, de fonte pedogênica enquanto resultados próximos ou inferiores a 10 L g^{-1} indicaram que a MO era proveniente de produção primária, fonte aquagênica (ROSTAN; CELLOT, 1995), ou de fonte alóctone antrópica (BEM et al., 2013).

Assim, com base nos valores de SUVA_{254} e A_{285}/COD obtidos foi possível estimar as possíveis fontes da MO encontrada nos rios estudados.

4.2.6 Espectroscopia de Fluorescência

As análises espectroscópicas, tanto de fluorescência como de UV-Vis, foram realizadas em amostras filtradas por membrana de acetato de celulose com porosidade $0,45 \mu\text{m}$. O equipamento utilizado na espectroscopia de fluorescência foi um Espectrofotômetro de Fluorescência Varian, modelo Cary Eclipse, sendo realizados os espectros de emissão e 3D.

Conforme metodologia descrita em Knapik (2014) os espectros de emissão foram obtidos na região de 200 a 600 nm, com intervalos de 5 nm e fenda de excitação e emissão também de 5 nm. O escaneamento foi realizado em velocidade de 600 nm min^{-1} com excitação em 370 nm e voltagem PMT de 900 V. Quanto à varredura 3D o comprimento de onda de emissão variou de 200 a 600 nm, com intervalos de 5 nm, e de excitação entre 200 a 600 nm, com intervalos de 10 nm. Ambos possuíam fenda de 5 nm e o escaneamento foi realizado a uma velocidade de $3.000 \text{ nm min}^{-1}$, com a mesma voltagem PMT das demais análises. Água ultrapura foi utilizada como branco e como referência, e também como solvente quando necessária diluição. As leituras foram realizadas em cubeta de quartzo com 1 cm de caminho ótico.

Os dados obtidos no espectro de emissão a uma excitação de 370 nm foram utilizados de duas formas após normalização pela concentração do COD: a primeira foi definida pela localização do pico do espectro (PW). Caso este ocorresse a uma emissão inferior a 450 nm haveria indício de prevalência de material autóctone, caso ocorresse em um comprimento de onda maior indica a predominância de material alóctone (WESTERHOFF; ANNING, 2000).

A segunda forma foi a partir da razão entre as intensidades de emissão em 450 nm e 500 nm, ou razão de fluorescência (FR), em que valores de FR inferiores a 1,5 indicaram a presença de matéria orgânica de origem alóctone pedogênica e valores superiores a 1,8 indicaram matéria orgânica autóctone (WESTERHOFF; ANNING, 2000) ou alóctone antrópica.

As matrizes de excitação-emissão (MEE) foram construídas a partir dos dados obtidos pela varredura 3D com correção do efeito de filtro interno de acordo com McKnight et al. (2001) e normalização em Unidades Raman (r.u.) pela divisão dos valores pela área do pico Raman obtido no espectro de emissão com excitação em 350 nm (KNAPIK, 2014). Em seguida, a matéria orgânica presente nas amostras foi avaliada conforme metodologia proposta por Coble (1996) e revisada por Carstea (2012) na qual as bandas A ($\lambda_{Ex}=230$ nm/ $\lambda_{Em}=400$ a 500 nm) e C ($\lambda_{Ex}=300$ a 350 nm/ $\lambda_{Em}=400$ a 500 nm) indicam a presença de substâncias húmicas, as bandas T_1 ($\lambda_{Ex}=290$ nm/ $\lambda_{Em}=350$ nm) e T_2 ($\lambda_{Ex}=230$ nm/ $\lambda_{Em}=350$ nm) indicam a presença de compostos semelhantes ao triptofano e a banda B ($\lambda_{Ex}=230$ a 275 nm/ $\lambda_{Em}=310$ nm) a presença de compostos semelhantes à tirosina. Com base nas MEEs obtidas foi avaliada a possível composição da MO em cada ponto e suas prováveis fontes.

Os dados tanto de Uv-Visível quanto de fluorescência foram tratados a partir de rotina de cálculo em VBA desenvolvida e denominada "Análise MEE". A rotina desenvolvida extraiu os valores de A_{285}/COD , $SUVA_{254}$, PW, FR, além de promover a correção do efeito de filtro interno e normalização das MEEs, e a extração da intensidade máxima das bandas A, C, B, T_1 e T_2 . A utilização desta rotina possibilitou uma maior agilidade no processamento de dados com diminuição da possibilidade de erros, pois a extração de todas estas informações em diversas amostras é trabalhosa quando realizada manualmente.

4.2.7 Síntese da Metodologia Analítica

TABELA 13 – SÍNTESE DOS MÉTODOS QUANTITATIVOS UTILIZADOS

MÉTODO	PRINCÍPIO	LIMITE DE DETECÇÃO	PRECISÃO	OBSERVAÇÕES	REFERÊNCIAS
OD	Luminescência (HACH)	0,1 a 20,0 mg L ⁻¹	±0,1 mg L ⁻¹ (até 8 mg L ⁻¹) ±0,2 mg L ⁻¹ (>8 mg L ⁻¹)	Sonda Multiparamétrica	HACH (2006)
	Polarográfico (Horiba)	0 a 50,0 mg L ⁻¹	±0,2 mg L ⁻¹ (até 20 mg L ⁻¹) ±0,5 mg L ⁻¹ (>20 mg L ⁻¹)	Sonda Multiparamétrica	HORIBA (2016)
DBO	Winkler	2 a 7/9 mg L ⁻¹	±15% (aceitável)	5210-B <i>Standard Methods</i>	APHA (1999); BEM; DOMBROSKI (2016)
	Respirométrico	0 a 2.000 mg L ⁻¹	±2 hPa	5210-D <i>Standard Methods</i>	APHA (1999); BEM; DOMBROSKI (2016); GLOBALW (2016)
DQO	Refluxo Fechado/ Colorimétrico	0 a 90 mg L ⁻¹	8,7% (para 193 mgO ₂ L ⁻¹ / ausência de cloretos)	5220-D <i>Standard Methods</i>	APHA (1999); BEM; DOMBROSKI (2016)
COD	Combustão a alta Temperatura	4 µg L ⁻¹ a 100 mg L ⁻¹ (TC e IC)	5 a 10%	5310-B Standard Methods T: 680°C; membrana 0,45 µm; acidificação → H ₂ SO ₄ ; purga Cl → N ₂	APHA (1999); BEM; DOMBROSKI (2016)

TABELA 14 – SÍNTESE DOS MÉTODOS ESPECTROSCÓPICOS UTILIZADOS

MÉTODO	PRINCÍPIO	PARÂMETROS	ANÁLISE RESULTADOS	OBSERVAÇÕES	REFERÊNCIAS
Fluorescência	Espectro de emissão	Pico do espectro (PW) ($\lambda_{Ex} = 370 \text{ nm}$)	PW<450 nm → autóctone; PW>450 nm → alóctone	λ_{Em} : 200 a 600 nm; V: 600 nm min ⁻¹ ;	WESTERHOFF; ANNING (2000)
		Razão de fluorescência FR = I_{450}/I_{500} ($\lambda_{Ex} = 370 \text{ nm}$)	FR>1,8 → autóctone; FR<1,5 → alóctone		
	MEE	A ($\lambda_{Ex} = 230/\lambda_{Em} = 400 \text{ a } 500 \text{ nm}$); C ($\lambda_{Ex} = 300 \text{ a } 350/\lambda_{Em} = 400 \text{ a } 500 \text{ nm}$); T1 ($\lambda_{Ex} = 290/\lambda_{Em} = 350 \text{ nm}$); T2 ($\lambda_{Ex} = 230/\lambda_{Em} = 350 \text{ nm}$); B ($\lambda_{Ex} = 230 \text{ a } 275/\lambda_{Em} = 310 \text{ nm}$).	A e C → subs. húmicas; T1 e T2 → tipo triptofano; B → tipo tirosina.	λ_{Ex} : 200 a 600 nm λ_{Em} : 200 a 600 nm V: 3.000 nm min ⁻¹ normalização Raman; correção filtro interno.	MCKNIGHT et al. (2001); COBLE (1996); CARSTEADT (2012)
UV-Visível	Espectro completo	Razão entre absorbância em 285 nm e COD	A_{285}/COD : ~10 L g ⁻¹ : autóctone; ~20 L g ⁻¹ : alóctone	espectro 800 a 200 nm; V: 960 nm min ⁻¹	ROSTAN; CELLOT (1995)
		Absorbância em 254 nm normalizada pelo COD e caminho ótico	SUVA ₂₅₄ = $A_{254}/(\text{COD L})$ ~1,2 L (mg m) ⁻¹ : autóctone; ~4,4 L (mg m) ⁻¹ : alóctone.		

4.3 DESENVOLVIMENTO EXPERIMENTAL

A presente pesquisa foi desenvolvida com base na caracterização da matéria orgânica aquática presente no Rio Iguazu e em quatro de seus afluentes, desde a RMC até o município de União da Vitória. Tal caracterização foi realizada pelos parâmetros quantitativos Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO), Demanda Química de Oxigênio (DQO) e Carbono Orgânico Dissolvido (COD), e pelas análises espectroscópicas de Fluorescência e UV-Visível. Outro parâmetro analisado foi o Oxigênio Dissolvido (OD).

O levantamento dos dados de OD, DBO e DQO foi realizado ao longo de nove campanhas (C49 a C57), enquanto, devido a problemas no equipamento e no armazenamento das amostras, o COD foi obtido apenas para cinco destas campanhas (C49, C50, C55 a C57) e as análises espectroscópicas para as três últimas (C55 a C57).

O OD foi mensurado ainda em campo com o auxílio de sondas multiparamétricas. DBO, DQO e COD foram analisados no Laboratório de Engenharia Ambiental Professor Francisco Borsari Neto (LABEAM) da UFPR, conforme metodologias descritas anteriormente. As análises espectroscópicas foram conduzidas no laboratório de espectroscopia da UTFPR.

Complementarmente, problemas referentes à coleta, armazenamento e procedimento analítico ao longo da pesquisa limitaram o número de dados a serem utilizados. Além disso, mesmo nas coletas que foram feitas as análises, alguns dados isolados não foram utilizados devido a problemas durante as análises, tais como identificação de contaminação nas amostras e/ou vidrarias e prazo de validade/congelamento acima do indicado.

Como exemplo, o COD do ponto BA1 da coleta 55 precisou ser descartado devido à interferência do carbono inorgânico na sua quantificação. Após esta campanha, adotou-se como prática realizar a purga das amostras antes da injeção no equipamento, pois foi verificado que neste caso, devido à baixa concentração de carbono orgânico e alta concentração de carbono inorgânico, apenas a acidificação prévia das amostras e a purga realizada pelo equipamento não foram suficientes para eliminar todo o Cl.

Alguns outros dados tiveram de ser descartados devido a discrepâncias em relação aos demais resultados obtidos, como no caso de valores de concentração de DBO superiores à DQO, o que pode indicar erro analítico, contaminação de amostras entre outros. Desta forma, após as análises realizadas ainda foi necessário avaliar os resultados obtidos para determinar quais seriam ou não utilizados.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

“Nenhum problema pode ser resolvido pelo mesmo estado de consciência que o criou.”

Albert Einstein – Físico Teórico Alemão

Neste capítulo são apresentados os resultados obtidos ao longo das campanhas realizadas. Inicialmente é realizada uma análise da variação espacial dos dados para todos os pontos visando compreender a dinâmica da matéria orgânica ao longo do curso dos rios estudados.

Em seguida uma análise da variabilidade temporal dos resultados quantitativos da matéria orgânica no Rio Iguaçu é apresentada a partir dos dados das três últimas coletas para quatro pontos escolhidos por suas particularidades.

Complementarmente, são apresentadas as relações entre dados quantitativos e qualitativos a fim de se obter uma correspondência entre estes, avaliando a possibilidade do uso das técnicas espectroscópicas na quantificação da MO aquática.

5.1 ANÁLISE DA VARIABILIDADE ESPACIAL DA MATÉRIA ORGÂNICA NO RIO IGUAÇU E AFLUENTES

Neste item são apresentados os resultados de quantificação da matéria orgânica aquática presente no Rio Iguaçu e seus afluentes, DBO, DQO e COD, tanto em concentração, como carga (sendo apresentados inicialmente os dados de vazão para as coletas realizadas), além dos resultados de OD, que é um parâmetro fundamental do ponto de vista de qualidade ambiental e muito afetado pela presença da MO, principalmente suas frações lábeis. Em seguida são apresentados e discutidos os resultados qualitativos obtidos pelas espectroscopias de absorvância no UV-Visível e de fluorescência, com a determinação da provável composição da MO aquática e, conseqüentemente, suas fontes predominantes.

5.1.1 Vazões

A figura 20 apresenta, em formato de gráficos box-plots, as vazões dos pontos de monitoramento ao longo das coletas 49 a 57.

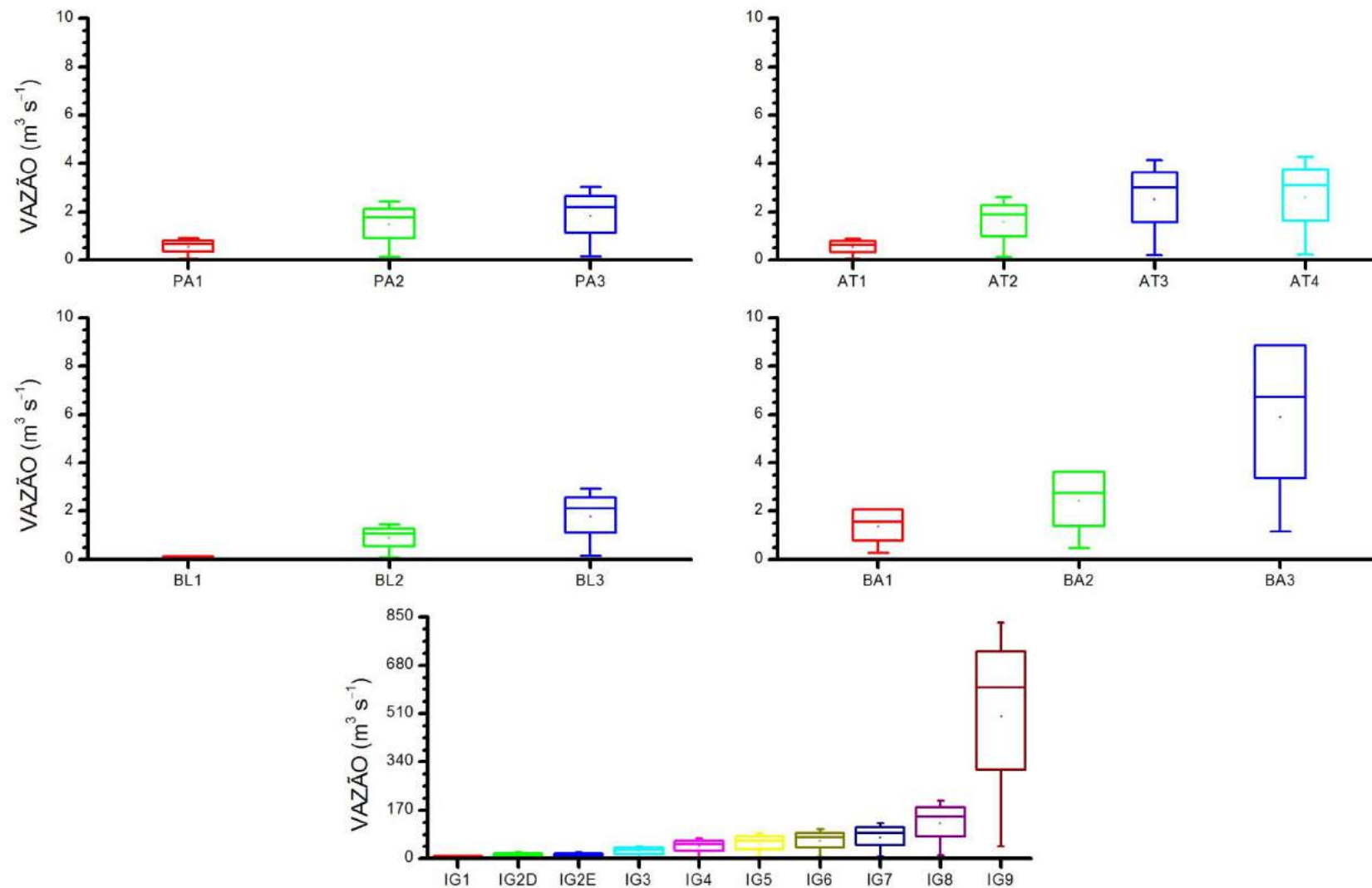


FIGURA 20 – BOX-PLOTS DAS VAZÕES OBSERVADAS NOS DIAS DE COLETA DAS AMOSTRAS DE QUALIDADE DA ÁGUA

Como se observa na figura 20 houve uma alta variabilidade entre as vazões dos pontos amostrados devido às diferentes áreas de contribuição, o que gerou muita influência sobre as análises de cargas como observado nas próximas sessões.

5.1.2 Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO) e Oxigênio Dissolvido (OD)

A DBO é um dos principais indicadores de qualidade da água. O COALIAR a utiliza, inclusive, como parâmetro para enquadrar os cursos d'água nas bacias do Alto Iguaçu e Alto Ribeira nas classes da Resolução CONAMA 357/2005. É um forte indicador de poluição orgânica, pois representa a fração biodegradável da MO, geralmente originada pelo despejo de esgotos domésticos, tratados ou não. Os gráficos box-plot da concentração e carga de DBO para os rios Palmital (3 pontos de monitoramento), Atuba (4 pontos de monitoramento), Belém (3 pontos de monitoramento) e Barigüi (3 pontos de monitoramento), além do trecho em estudo do Rio Iguaçu (10 pontos de monitoramento), são apresentados nas figuras 21 e 22.

Conforme pode ser observado, os pontos com menor concentração de DBO estão geralmente próximos às nascentes (valores de mediana de $4,5 \text{ mgO}_2 \text{ L}^{-1}$ no PA1, $3,3 \text{ mgO}_2 \text{ L}^{-1}$ no AT1, $1,5 \text{ mgO}_2 \text{ L}^{-1}$ no BA1 e $3,5 \text{ mgO}_2 \text{ L}^{-1}$ no IG1), assim como se espera devido à menor urbanização nestes locais, como visto no item 4.1. De forma geral, o Rio Palmital apresentou a melhor qualidade de suas águas da nascente à sua foz em relação aos afluentes estudados, pois está justamente em uma região menos urbanizada, havendo uma aglomeração urbana mais acentuada apenas próximo ao PA3 (mediana de $10,0 \text{ mgO}_2 \text{ L}^{-1}$).

A influência da urbanização ficou clara no Rio Belém, pois devido ao fato de sua nascente estar inserida em região muito ocupada, mesmo o ponto BL1 apresentou qualidade da água já bem deteriorada, possuindo média ($18,8 \text{ mgO}_2 \text{ L}^{-1}$) e mediana ($13,0 \text{ mgO}_2 \text{ L}^{-1}$) de seus valores inseridas na classe 4. Isto também foi consequência da baixa vazão neste ponto, o que prejudica a capacidade de diluição do rio, pois a carga de DBO foi uma das mais baixas entre os pontos analisados.

Os demais trechos analisados do Rio Belém também apresentaram alta degradação, estando inseridos, em geral, na classe 4. A intensa urbanização desta bacia, além de ocupações desordenadas, irregularidades nas ligações de esgoto e despejo de resíduos sólidos em suas margens são os principais responsáveis pela deterioração da qualidade da água (IAP, 2009).

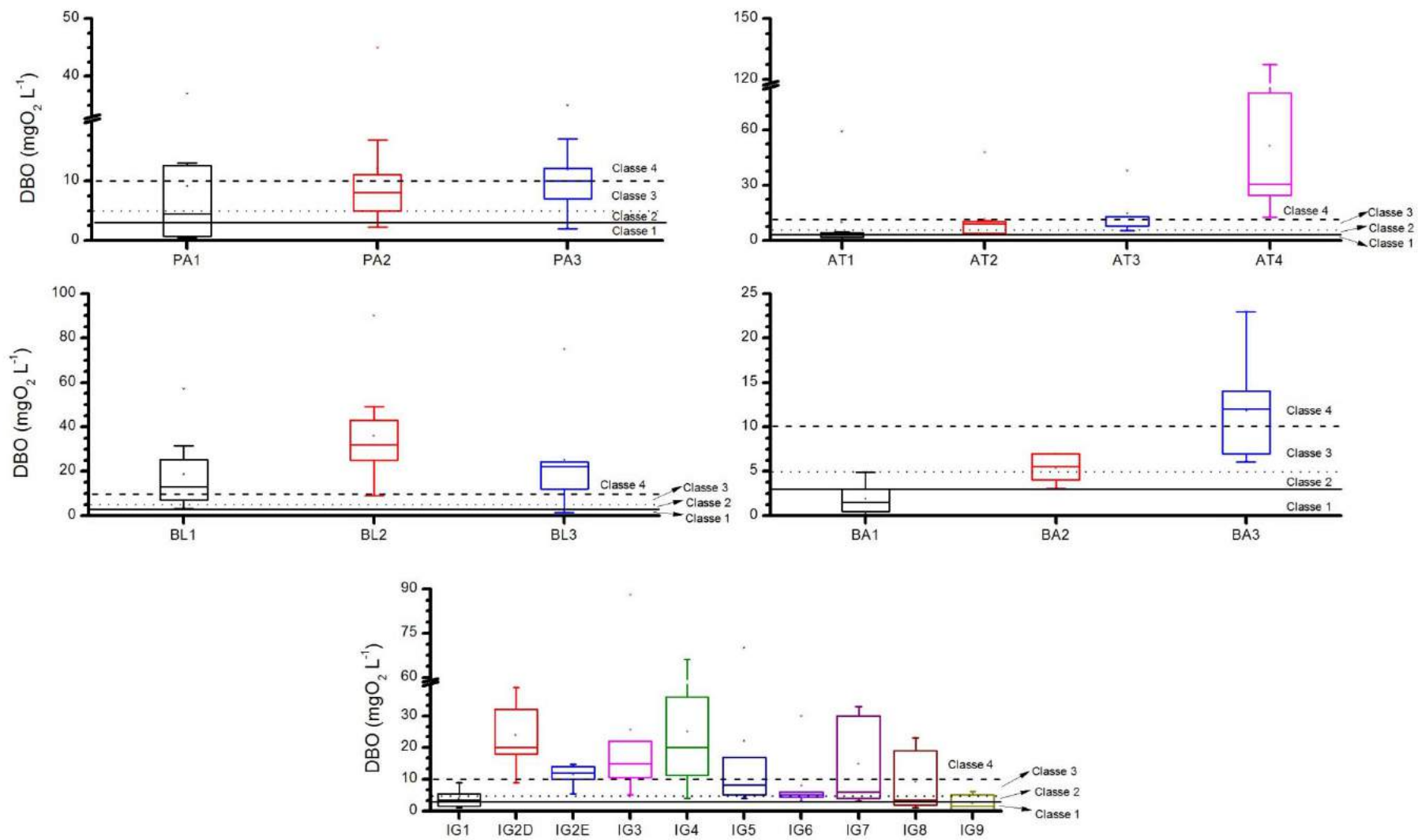


FIGURA 21 – BOX-PLOTS DAS CONCENTRAÇÕES DE DEMANDA BIOQUÍMICA DE OXIGÊNIO (DBO) PARA OS PONTOS ANALISADOS

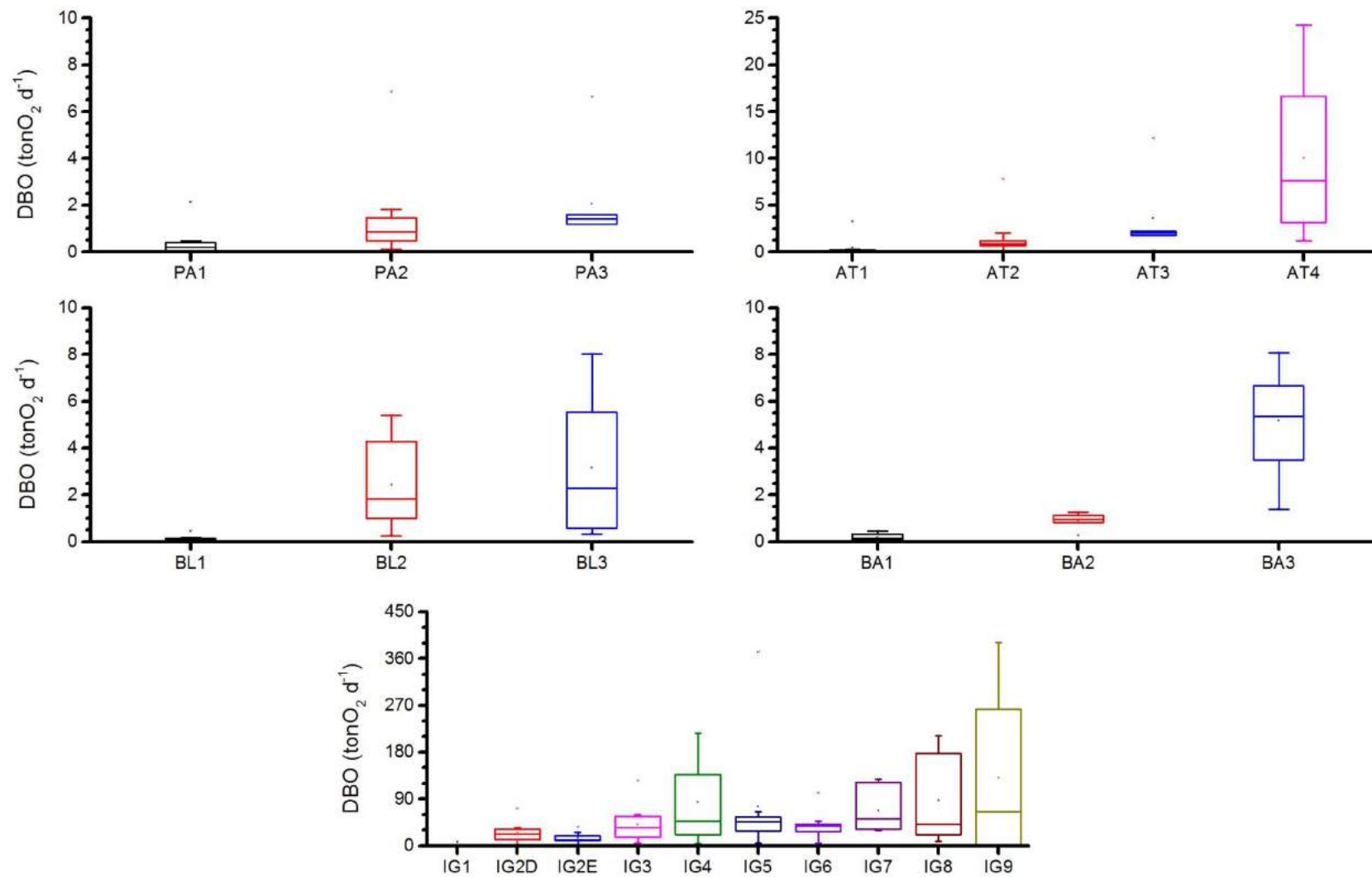


FIGURA 22 – BOX-PLOTS DAS CARGAS DE DEMANDA BIOQUÍMICA DE OXIGÊNIO (DBO) PARA OS PONTOS ANALISADOS

Os pontos AT3 e AT4 representam o impacto gerado pelo lançamento de efluentes tratados em um curso d'água. Tais pontos possuem distância de aproximadamente 800 m, no entanto houve um súbito aumento da DBO (tanto em concentração, 8,0 e 30,7 mgO₂ L⁻¹, como carga, 2,0 e 7,6 ton d⁻¹, respectivamente) devido à presença entre eles da ETE Atuba Sul. O ponto BA3 também foi fortemente afetado pela presença de uma ETE a sua montante, a CIC-Xisto, causando grande influência sobre a concentração e carga de DBO neste ponto (medianas de 12,0 mgO₂ L⁻¹ e 5,46 ton d⁻¹, respectivamente).

A alta carga orgânica proveniente da ETE Atuba Sul provoca impacto inclusive sobre o Rio Iguaçu, o que pode ser observado pela variação entre os resultados obtidos para as margens esquerda e direita do IG2, sendo que o IG2D (23,9 mgO₂ L⁻¹), sob maior influência do Rio Atuba, apresentou valores superiores de concentração de DBO que o IG2E (11,3 mgO₂ L⁻¹), com maior influência do Rio Iraí.

Analisando os demais pontos do Rio Iguaçu de forma conjunta entre concentração e carga de DBO, o ponto 4 foi o que apresentou pior qualidade das águas (20,0 mgO₂ L⁻¹ e 47,0 ton d⁻¹). Isto foi decorrente do fato de este ponto estar localizado próximo ao exutório da área mais urbanizada, ou seja, concentra toda a carga orgânica da RMC, porém com baixa vazão para promover sua diluição e pouco tempo para permitir a biodegradação dos poluentes.

Os pontos IG5 a IG9 apresentaram valores de concentração de DBO, na maior parte do tempo, mais baixos (medianas de 8,3 a 1,5 mgO₂ L⁻¹), sendo que o IG9 apresentou valores de DBO equivalentes às classes 1 e 2. Para estes pontos, além da menor urbanização no entorno dos pontos de coleta, há o fator de diluição devido à maior vazão do Rio Iguaçu.

Comparando-se os dados de carga e concentração houve uma inversão em relação aos pontos IG7 a IG9, sendo que a carga se elevou de montante para jusante (51,7 a 65,6 ton d⁻¹), enquanto a concentração diminuiu (6,0 a 1,5 mgO₂ L⁻¹). Isto foi resultado do aporte de matéria orgânica entre estes pontos, mesmo que em menor escala que na RMC, aliado ao aumento de vazão. Assim, o acréscimo de MO não causou tanto impacto sobre a qualidade das águas neste trecho, permitindo a manutenção de baixas concentrações de DBO.

A presença de MO lábil nos corpos d'água gerou a depleção na concentração de OD, devido ao seu consumo na respiração aeróbia dos microrganismos. Desta forma, os valores da DBO foram, geralmente, inversamente proporcionais à concentração de OD.

Concentrações muito baixas de OD podem levar à mortandade de seres aeróbios, principalmente de peixes, além de levar à formação de gases tóxicos devido à oxidação

anaeróbia da MO, como metano e gás sulfídrico (ESTEVES, 1998), tendo forte impacto sobre a qualidade ambiental dos corpos hídricos.

No entanto, em casos de locais mais rasos ou com alta turbulência, é possível a ocorrência de reaeração da água, com elevação do OD, mesmo perante concentrações de DBO mais elevadas. O gráfico da concentração de OD ao longo dos pontos é apresentado na figura 23.

Os pontos próximos às nascentes dos afluentes apresentaram uma concentração de OD bem elevada, estando, de acordo com este parâmetro, inseridos quase em todas as coletas na classe 1 (medianas de $7,3 \text{ mgO}_2 \text{ L}^{-1}$ no AT1, $7,8 \text{ mgO}_2 \text{ L}^{-1}$ no BA1, $6,3 \text{ mgO}_2 \text{ L}^{-1}$ no BL1, $6,0 \text{ mgO}_2 \text{ L}^{-1}$ no IG1 e $7,7 \text{ mgO}_2 \text{ L}^{-1}$ no PA1). Além da menor carga de MO biodegradável, o fato destes pontos estarem localizados em seções mais rasas dos rios, propiciou a sua reaeração, aumentando o OD.

De forma geral, o Rio Palmital foi o corpo d'água que apresentou melhor qualidade ambiental na região avaliada em relação a este parâmetro, consequência da menor carga orgânica, conforme apresentado anteriormente (mediana de $6,3 \text{ mgO}_2 \text{ L}^{-1}$ mesmo no PA3). A maior parte de suas análises revelou OD equivalente às classes de enquadramento 1 e 2 do CONAMA 357/2005.

O Rio Barigüi também apresentou uma concentração alta de OD para os pontos BA1 e BA2 ($7,8$ e $6,4 \text{ mgO}_2 \text{ L}^{-1}$, respectivamente), sendo a maior parte de seus valores enquadrados pela classe 1. No entanto, o ponto BA3, localizado próximo à foz e a jusante da ETE CIC-Xisto, possui valores de OD compatíveis em geral com a classe 4 ($2,5 \text{ mgO}_2 \text{ L}^{-1}$), tendo atingido até mesmo valores inferiores a $2 \text{ mgO}_2 \text{ L}^{-1}$, o que o tornou fora de classe em alguns momentos.

O Rio Atuba apresentou uma depleção do OD ao longo de seu percurso, com os pontos AT2 e AT3, geralmente, incluídos entre as classes 1 e 2 ($6,1$ e $5,5 \text{ mgO}_2 \text{ L}^{-1}$). Quanto ao ponto localizado a jusante do lançamento de efluente tratado da ETE Atuba Sul, a concentração de OD esteve na maioria das vezes inserida na classe 4 ($3,5 \text{ mgO}_2 \text{ L}^{-1}$).

O Rio Belém, exceto pelo ponto BL1, apresentou concentrações de OD muito baixas, principalmente para o BL2 no qual tanto a média ($2,5 \text{ mgO}_2 \text{ L}^{-1}$), quanto a mediana dos valores encontrados ($2,2 \text{ mgO}_2 \text{ L}^{-1}$) foram muito próximas ao limite entre a classe 4 e a faixa fora de classe. Isto significa que a sobrevivência de seres mais complexos como peixes nesta parte do rio é improvável.

Para o Rio Iguaçu o comportamento do OD foi reflexo da concentração de DBO, com queda no OD a partir do IG2 ($5,0 \text{ mgO}_2 \text{ L}^{-1}$ para a margem direita) e recuperação a partir do IG5 ($1,7 \text{ mgO}_2 \text{ L}^{-1}$ contra $1,3$ no IG4 $\text{mgO}_2 \text{ L}^{-1}$) ponto no qual iniciou-se a queda na concentração de DBO.

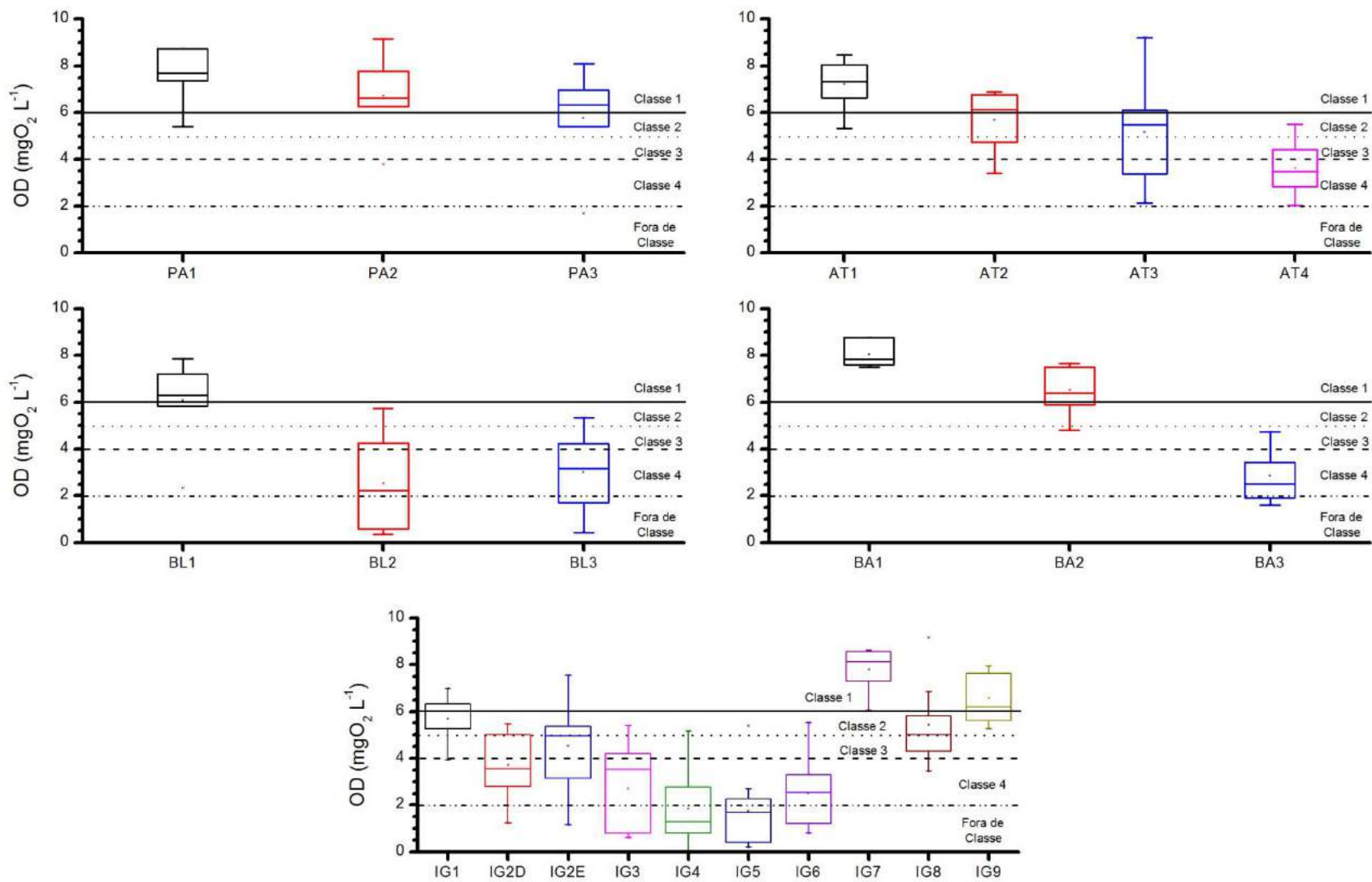


FIGURA 23 – BOX-PLOT DAS CONCENTRAÇÕES DE OXIGÊNIO DISSOLVIDO (OD) PARA OS PONTOS ANALISADOS

5.1.3 Demanda Química de Oxigênio (DQO) e Carbono Orgânico Dissolvido (COD)

A DQO e o COD são métodos analíticos que avaliam mais frações da MO aquática que a DBO, pois incluem em sua determinação, além da MO biodegradável, a oxidação de compostos de maior refratabilidade.

Os resultados obtidos para a concentração e carga de DQO (figuras 24 e 25) apresentaram um comportamento bem semelhante ao longo dos cursos d'água quando comparado à DBO. No Rio Iguaçu as maiores concentrações de DQO foram constatadas nos pontos IG2 a IG5 (de 33,3 mgO₂ L⁻¹ no IG3 a 55,1 mgO₂ L⁻¹ no IG2D), enquanto entre os afluentes os pontos mais impactados por MO foram o AT4 (63,2 mgO₂ L⁻¹) e o BL2 (52,1 mgO₂ L⁻¹).

Porém, uma análise qualitativa pôde ser obtida ao calcular a razão entre os valores de DBO e DQO, pois esta representa a fração biodegradável da MO das amostras. Os valores encontrados para esta razão estão apresentados em formato box-plot, conforme se observa na figura 26. De acordo com estes resultados, em geral, os pontos com maior concentração de MO, ou seja, aqueles localizados nas porções mais intensamente urbanizadas, foram também os com maior fração biodegradável (0,62 no AT4, 0,52 no BL2, 0,46 no IG3 e 0,44 no IG4). Isto indica que houve uma provável contaminação dos rios analisados por efluentes antrópicos, como esgotos parcialmente ou não tratados.

Quanto às análises de COD devido ao menor número de dados não foi possível a confecção de gráficos tipo box-plot, sendo apresentados os resultados pontuais das coletas nos gráficos 27 (concentração) e 28 (carga). Devido a possíveis problemas de interferência de carbono inorgânico na leitura da campanha 55, o valor de COD do BA1 nesta campanha foi eliminado das análises devido à alta presença de carbonatos no Rio Barigüi, principalmente neste ponto, o que causou erro considerável no valor obtido.

A distribuição de COD ao longo dos rios foi muito semelhante às das análises de DBO e DQO, com a concentração de carbono geralmente mais elevada nos pontos próximos a foz dos afluentes Palmital (3,1 mgC L⁻¹ no PA3), Atuba (12,6 mgC L⁻¹ no AT4) e Barigüi (5,9 mgC L⁻¹ no BA3) e no ponto BL2 no caso do Rio Belém (11,4 mgC L⁻¹). No Rio Iguaçu os maiores valores se concentraram nos pontos inseridos na RMC (6,2 mgC L⁻¹ no IG2D a 5,4 mgC L⁻¹ no IG4).

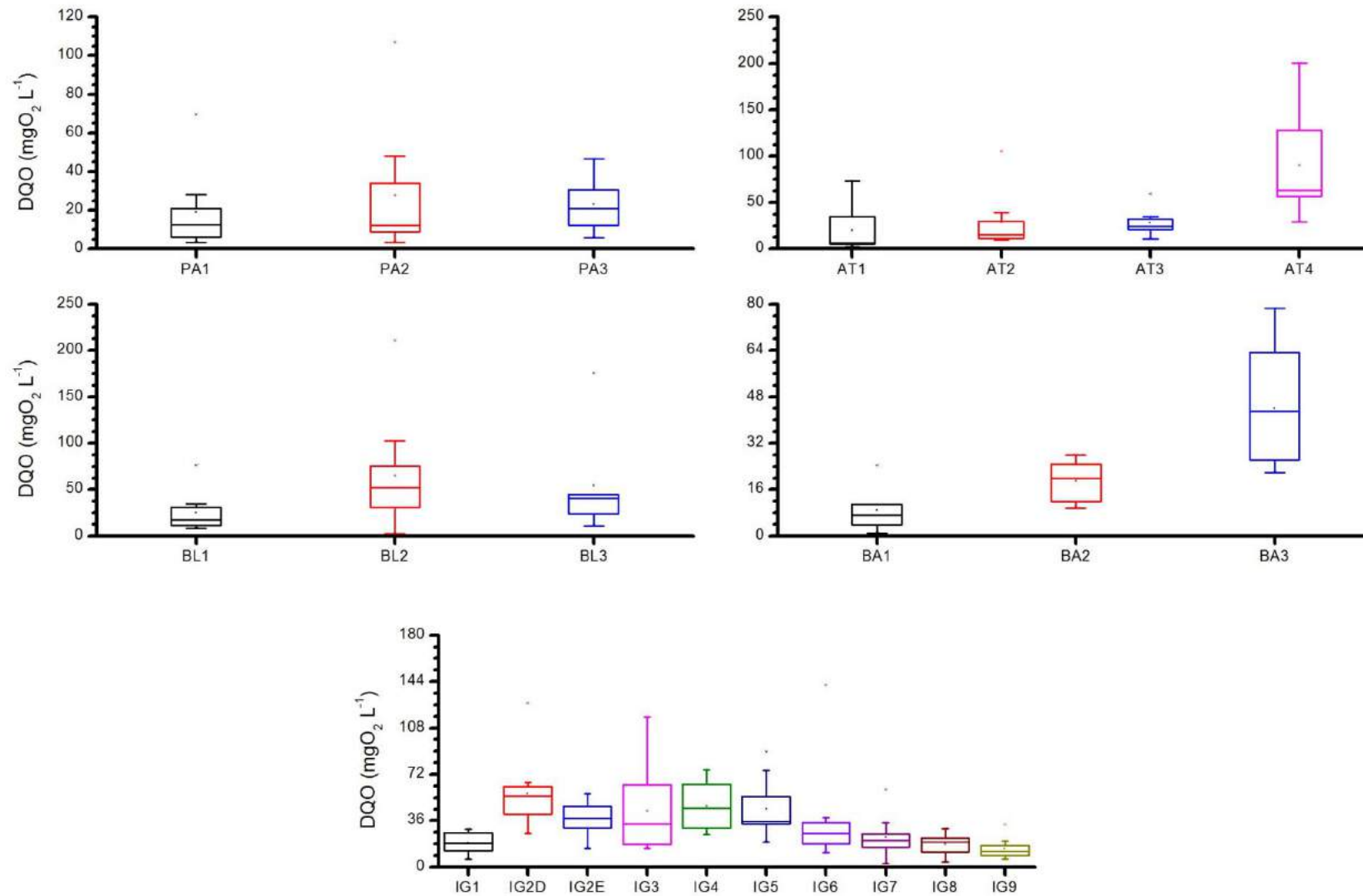


FIGURA 24 – BOX-PLOTS DAS CONCENTRAÇÕES DE DEMANDA QUÍMICA DE OXIGÊNIO (DQO) PARA OS PONTOS ANALISADOS

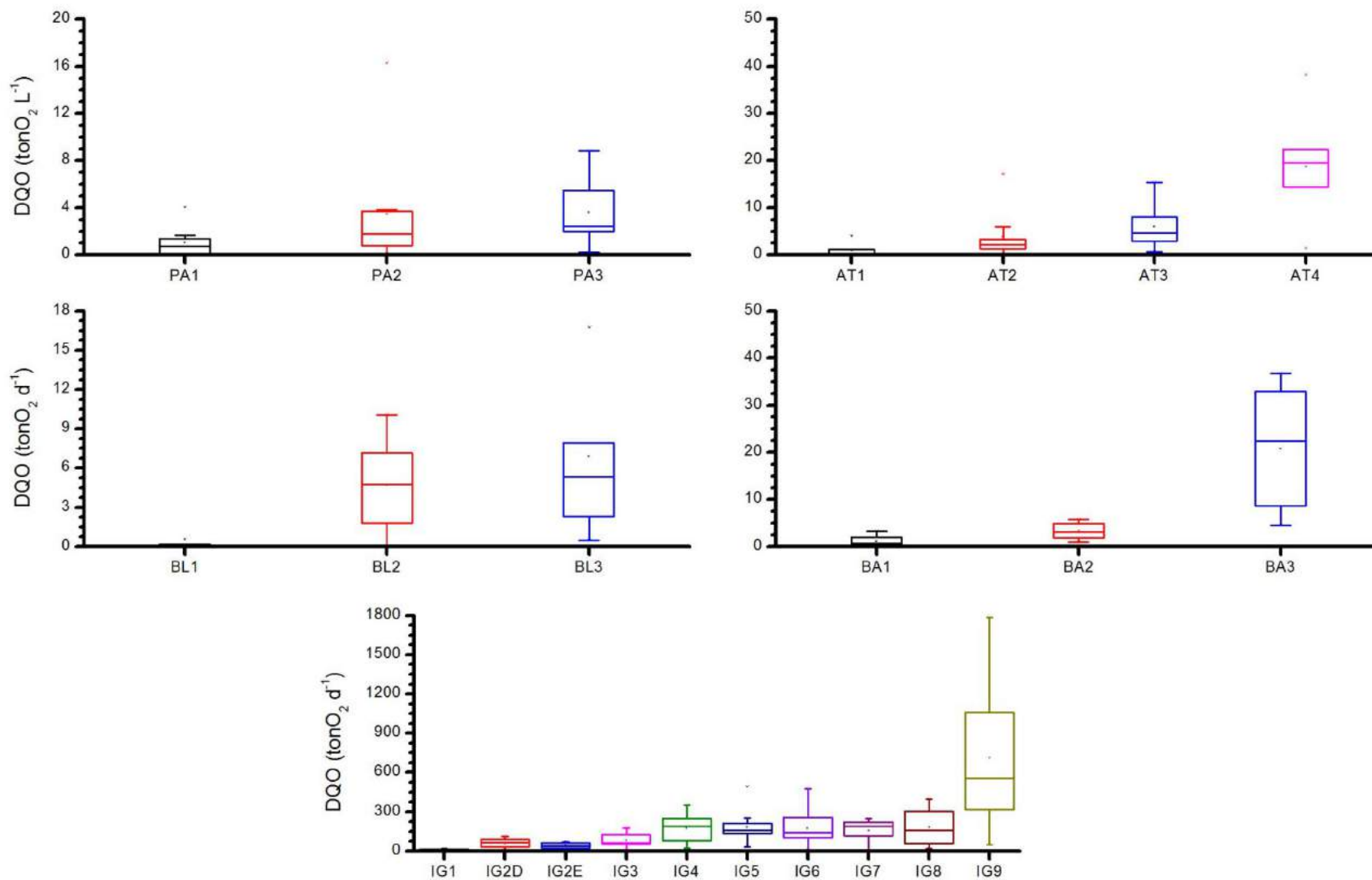


FIGURA 25 – BOX-PLOTS DAS CARGAS DE DEMANDA QUÍMICA DE OXIGÊNIO (DQO) PARA OS PONTOS ANALISADOS

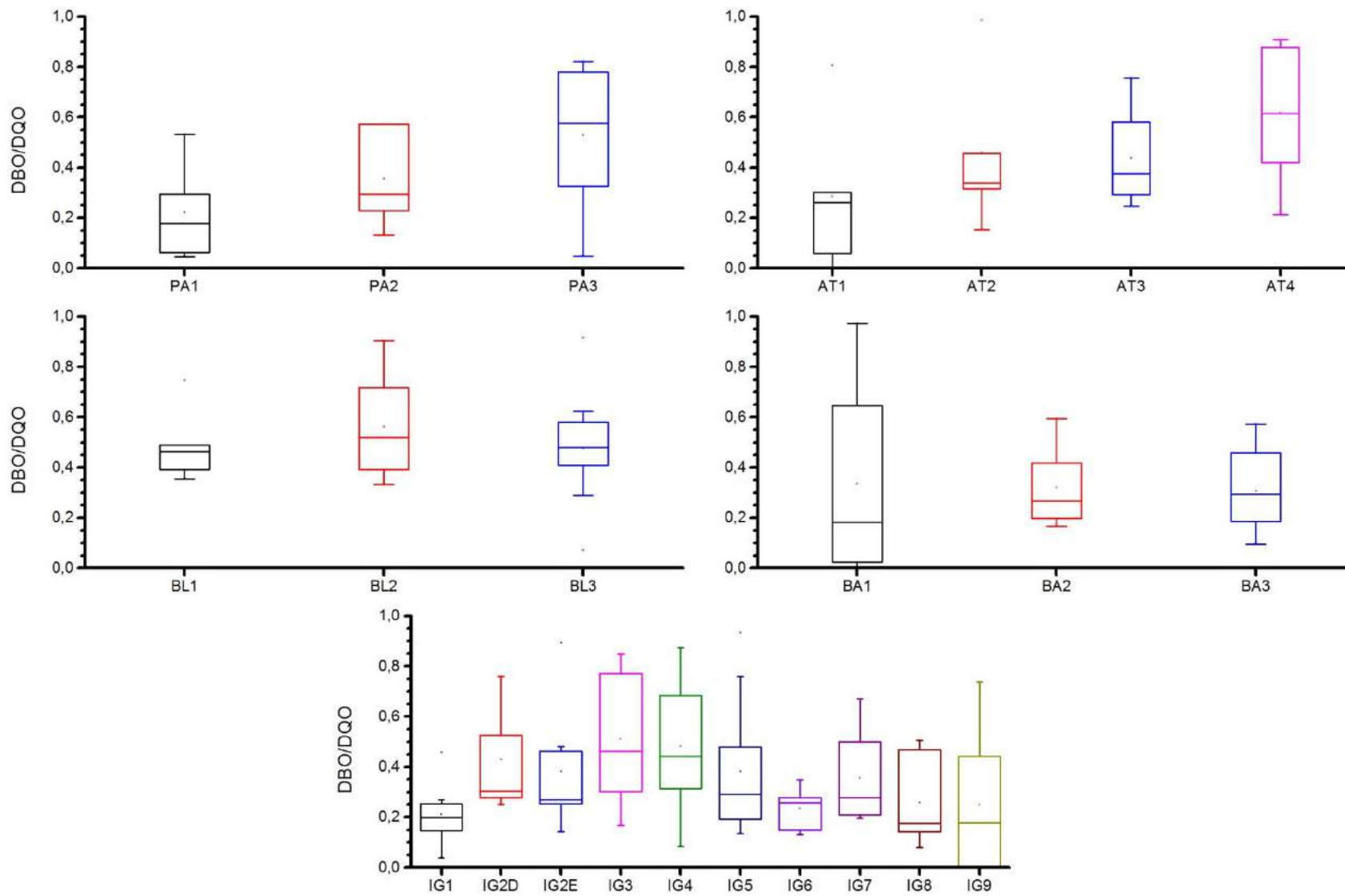


FIGURA 26 – BOX-PLOTS DA RAZÃO DBO/DQO PARA OS PONTOS ANALISADOS

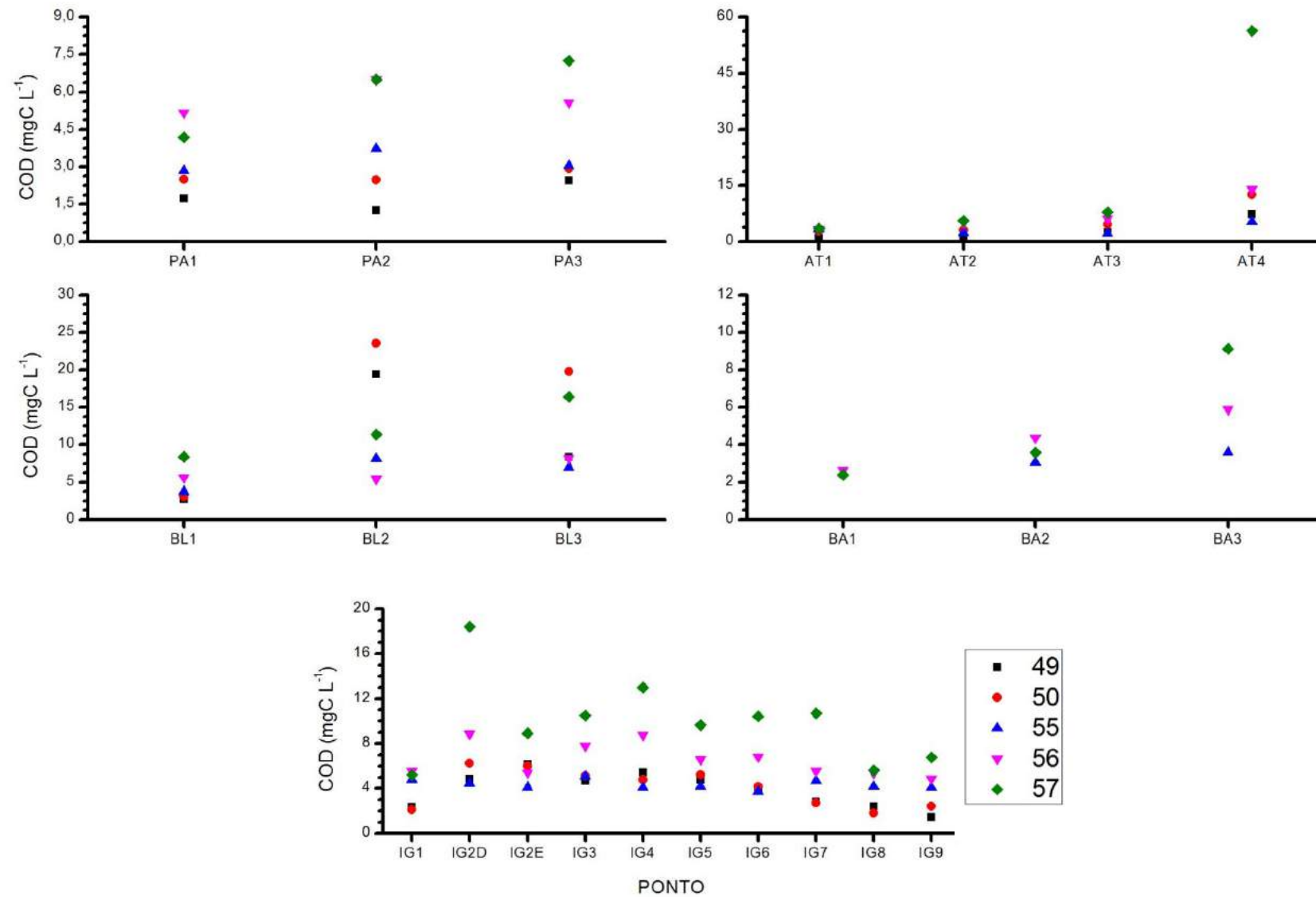


FIGURA 27 – CONCENTRAÇÃO DE CARBONO ORGÂNICO DISSOLVIDO NOS PONTOS ANALISADOS

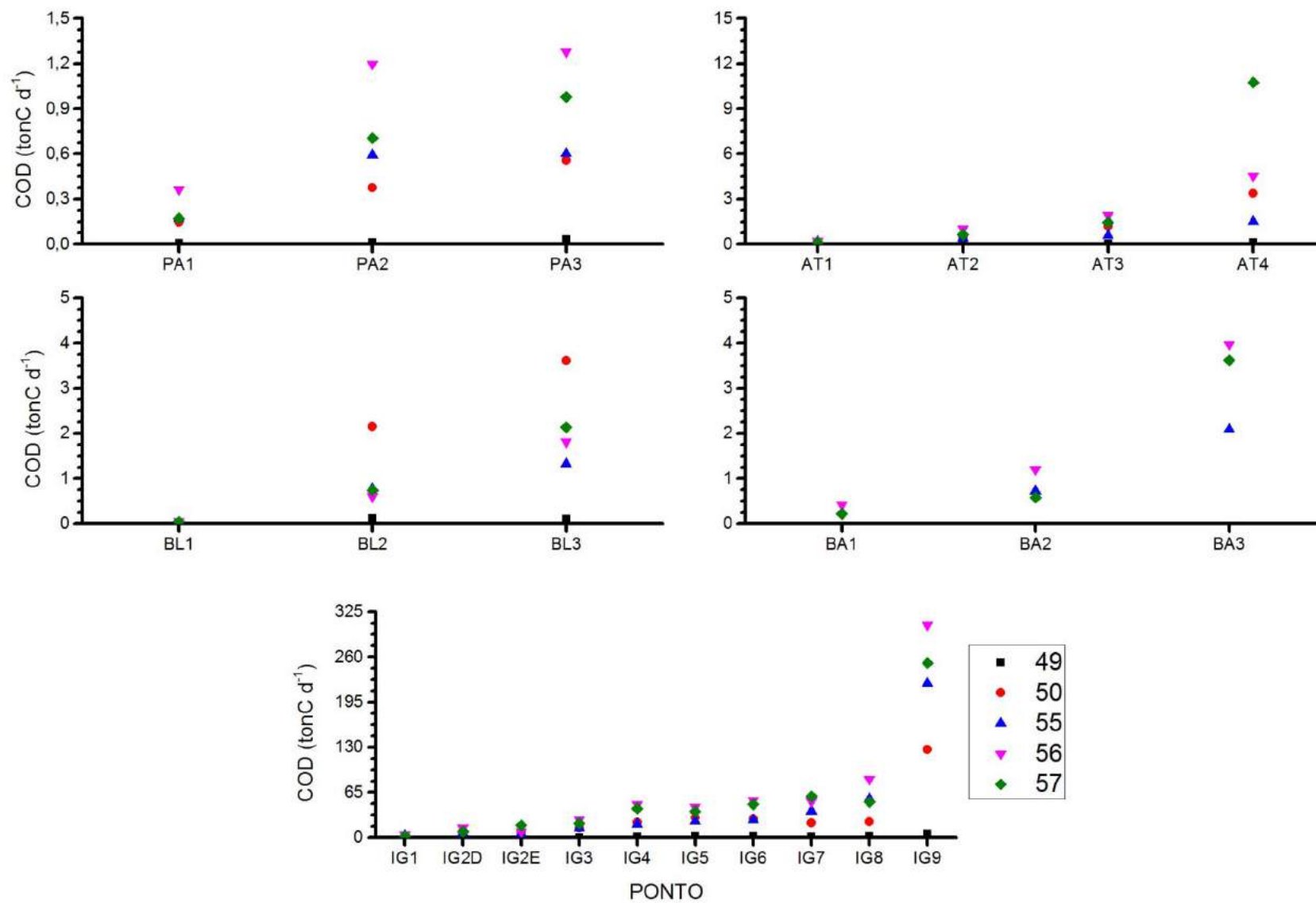


FIGURA 28 – CARGA DE CARBONO ORGÂNICO DISSOLVIDO NOS PONTOS ANALISADOS

No entanto, deve-se destacar a concentração e carga de carbono no ponto AT4 durante a campanha 57. Esta coleta revelou uma carga orgânica muito elevada presente próximo à foz do rio Atuba representada por COD de $56,4 \text{ mgC L}^{-1}$, DBO $127,4 \text{ mgO}_2 \text{ L}^{-1}$ e DQO $200,3 \text{ mgO}_2 \text{ L}^{-1}$. Tais parâmetros a montante da ETE Atuba Sul (AT3) eram de COD= $7,9 \text{ mgC L}^{-1}$, DBO= $11,9 \text{ mgO}_2 \text{ L}^{-1}$ e DQO $15,8 \text{ mgO}_2 \text{ L}^{-1}$ para esta coleta, demonstrando que o lançamento de efluentes tratados pela ETE estava superior aos $30 \text{ mgO}_2 \text{ L}^{-1}$ de DBO definidos no Plano Diretor de Esgoto da SANEPAR para alcançar a DBO de $25 \text{ mgO}_2 \text{ L}^{-1}$ após a mistura (SANEPAR, 2015).

Estes valores tão elevados provavelmente foram resultado de algum problema ou modificação na operação da estação, pois estão destoantes até mesmo das medianas dos parâmetros de MO neste ponto, COD $12,6 \text{ mgC L}^{-1}$, DBO $30,7 \text{ mgO}_2 \text{ L}^{-1}$ e DQO $63,2 \text{ mgO}_2 \text{ L}^{-1}$, indicando que esta não é uma situação comum.

A MO lançada pela ETE no Rio Atuba na campanha 57 teve impacto também sobre a concentração de COD, DBO e DQO do Rio Iguaçu com concentrações de COD= $18,4 \text{ mgC L}^{-1}$, DBO= $37,8 \text{ mgO}_2 \text{ L}^{-1}$ e DQO= $42,3 \text{ mgO}_2 \text{ L}^{-1}$ para o ponto IG2D, contra os valores de COD= $8,9 \text{ mgC L}^{-1}$, DBO= $14,7 \text{ mgO}_2 \text{ L}^{-1}$ e DQO= $30,4 \text{ mgO}_2 \text{ L}^{-1}$ para o mesmo ponto na margem esquerda.

Na tabela 15 consta a média de todos os resultados quantitativos obtidos nesta pesquisa, tanto em termos de concentração como de carga, com o devido enquadramento das médias de DBO e OD nas respectivas classes de uso da Resolução 357/2005 para cada ponto.

TABELA 15 – MÉDIA DOS RESULTADOS QUANTITATIVOS DE MATÉRIA ORGÂNICA

PONTOS	CLASSE LEGAL	DBO mgO ₂ L ⁻¹	CLASSE DBO	DBO tonO ₂ d ⁻¹	OD mgO ₂ L ⁻¹	CLASSE OD	DQO mgO ₂ L ⁻¹	DQO tonO ₂ d ⁻¹	COD mgC L ⁻¹	COD tonC d ⁻¹
PA1	2	9,1 ± 12,3	3	0,4 ± 0,7	7,7 ± 1,1	1	19,0 ± 21,9	1,1 ± 1,3	3,3 ± 1,4	0,2 ± 0,1
PA2	3	12,0 ± 13,1	4	1,5 ± 2,1	6,7 ± 1,6	1	27,7 ± 33,0	3,4 ± 5,0	4,1 ± 2,4	0,6 ± 0,4
PA3	3	11,8 ± 9,7	4	2,1 ± 2,1	5,8 ± 2,0	2	23,3 ± 14,2	3,6 ± 3,1	4,3 ± 2,1	0,7 ± 0,4
AT1	4	9,8 ± 19,9	3	0,5 ± 1,1	7,2 ± 1,0	1	20,3 ± 25,8	0,9 ± 1,4	2,8 ± 1,1	0,1 ± 0,1
AT2	4	11,7 ± 13,9	4	1,6 ± 2,4	5,7 ± 1,3	2	28,8 ± 30,5	3,9 ± 5,3	3,4 ± 2,0	0,5 ± 0,3
AT3	4	14,7 ± 12,4	4	3,6 ± 4,3	5,2 ± 2,2	2	28,1 ± 14,1	6,0 ± 4,9	4,6 ± 2,4	1,0 ± 0,7
AT4	4	51,3 ± 40,1	4	10,0 ± 8,5	3,6 ± 1,2	4	89,9 ± 56,0	18,7 ± 12,5	19,1 ± 21,1	4,1 ± 3,7
BL1	3	18,8 ± 17,9	4	0,1 ± 0,1	6,1 ± 1,8	1	25,4 ± 22,5	0,2 ± 0,2	4,7 ± 2,3	0,0 ± 0,0
BL2	4	36,2 ± 23,9	4	2,4 ± 1,9	2,5 ± 2,2	4	65,2 ± 62,4	4,7 ± 3,8	13,6 ± 7,7	0,9 ± 0,7
BL3	4	25,0 ± 22,5	4	3,2 ± 3,0	3,0 ± 1,7	4	54,1 ± 51,0	6,9 ± 6,1	11,9 ± 5,8	1,8 ± 1,1
BA1	3	1,9 ± 1,8	1	0,2 ± 0,2	8,0 ± 0,5	1	9,0 ± 8,2	1,2 ± 1,2	2,5 ± 0,2	0,3 ± 0,1
BA2	3	5,3 ± 1,8	3	0,9 ± 0,3	6,5 ± 1,0	1	19,0 ± 7,6	3,3 ± 1,8	3,7 ± 0,7	0,8 ± 0,3
BA3	4	11,8 ± 5,8	4	5,2 ± 2,2	2,9 ± 1,1	4	44,0 ± 20,8	20,8 ± 11,8	6,2 ± 2,8	3,2 ± 0,8
IG1	3	3,9 ± 2,7	2	2,0 ± 2,4	5,7 ± 1,0	2	18,5 ± 8,4	8,7 ± 5,9	4,0 ± 1,6	2,1 ± 1,4
IG2D	4	21,3 ± 9,0	4	26,6 ± 20,9	3,7 ± 1,6	4	57,4 ± 29,5	61,3 ± 39,0	8,6 ± 5,8	9,32 ± 5,99
IG2E	4	14,0 ± 9,4	4	12,1 ± 7,7	4,5 ± 1,9	3	37,8 ± 14,5	40,2 ± 26,3	6,1 ± 1,8	6,27 ± 3,04
IG3	4	25,6 ± 27,6	4	40,7 ± 37,1	2,7 ± 1,8	4	43,6 ± 33,3	84,6 ± 61,9	6,6 ± 2,5	15,1 ± 8,3
IG4	4	25,1 ± 21,0	4	83,9 ± 79,9	1,8 ± 1,7	a	47,3 ± 18,8	173,5 ± 121,6	7,2 ± 3,7	26,4 ± 16,6
IG5	4	22,2 ± 27,0	4	75,3 ± 112,9	1,7 ± 1,7	FC	45,2 ± 23,3	182,0 ± 137,1	6,1 ± 2,2	27,2 ± 14,4
IG6	3	8,1 ± 8,4	3	37,3 ± 28,7	2,5 ± 1,5	FC	37,3 ± 40,0	171,8 ± 142,6	5,8 ± 2,9	31,1 ± 18,4
IG7	3	14,9 ± 13,3	4	67,4 ± 41,1	7,8 ± 0,9	1	23,2 ± 16,6	154,5 ± 94,6	5,3 ± 3,3	34,4 ± 21,0
IG8	2	9,1 ± 9,7	3	87,9 ± 86,2	5,4 ± 1,7	2	17,6 ± 8,1	181,4 ± 145,7	3,9 ± 1,7	43,3 ± 28,3
IG9	2	2,4 ± 2,6	1	131,0 ± 156,6	6,6 ± 1,1	1	14,3 ± 8,6	713,8 ± 601,5	3,9 ± 2,1	182,3 ± 105,9

*FC = fora de classe

Os perfis de MO ao longo do Rio Iguaçu obtidos foram consonantes com os encontrados por Knapik (2014) para os pontos IG1 a IG6 (com resultados apenas para a margem esquerda no ponto IG2) nas campanhas 1 a 48, conforme se observa na tabela 16.

TABELA 16 – MÉDIAS DOS PARÂMETROS DE MATÉRIA ORGÂNICA NO RIO IGUAÇU

PONTOS	OD (mgO ₂ L ⁻¹)	DBO (mgO ₂ L ⁻¹)	DQO (mgO ₂ L ⁻¹)	COD (mgC L ⁻¹)
IG1	5,6 ± 1,2	3,1 ± 2,5	16,3 ± 6,7	5,6 ± 1,6
IG2E	2,6 ± 1,1	13,1 ± 6,4	31 ± 10	7,1 ± 3,3
IG3	2,0 ± 1,1	13,0 ± 10,8	31 ± 11,4	7,8 ± 3,4
IG4	1,6 ± 0,7	12,4 ± 8,0	30,9 ± 12,2	6,8 ± 3,7
IG5	1,7 ± 0,7	8,9 ± 5,9	24,9 ± 13,5	7,2 ± 2,4
IG6	2,5 ± 0,8	7,0 ± 3,8	17,7 ± 8,1	5,9 ± 2,1

FONTE: ADAPTADO DE KNAPIK (2014)

Os dados de Knapik (2014) indicaram que entre os pontos IG2 e IG4 encontravam-se maiores concentrações de MO, com conseqüente depleção do OD. Nos pontos IG5 e IG6 houve redução na MO e aumento do OD, indicando a melhoria na qualidade da água a jusante da área mais intensamente ocupada, assim como verificado nos dados do presente estudo.

Com base nos resultados discutidos até o momento verificou-se a forte influência da urbanização da RMC sobre a quantidade de matéria orgânica presente no Rio Iguaçu e afluentes estudados e sua interferência na qualidade das águas devido à redução do OD.

5.1.4 Espectroscopia de Absorbância no UV-Visível

As absorbâncias em 285 e 254 nm foram utilizadas para o cálculo da razão A_{285}/COD e $SUVA_{254}$, respectivamente, visando a determinação das prováveis fontes da MO aquática em cada ponto nas campanhas 55, 56 e 57. Os gráficos das figuras 29 e 30 apresentam os resultados obtidos.

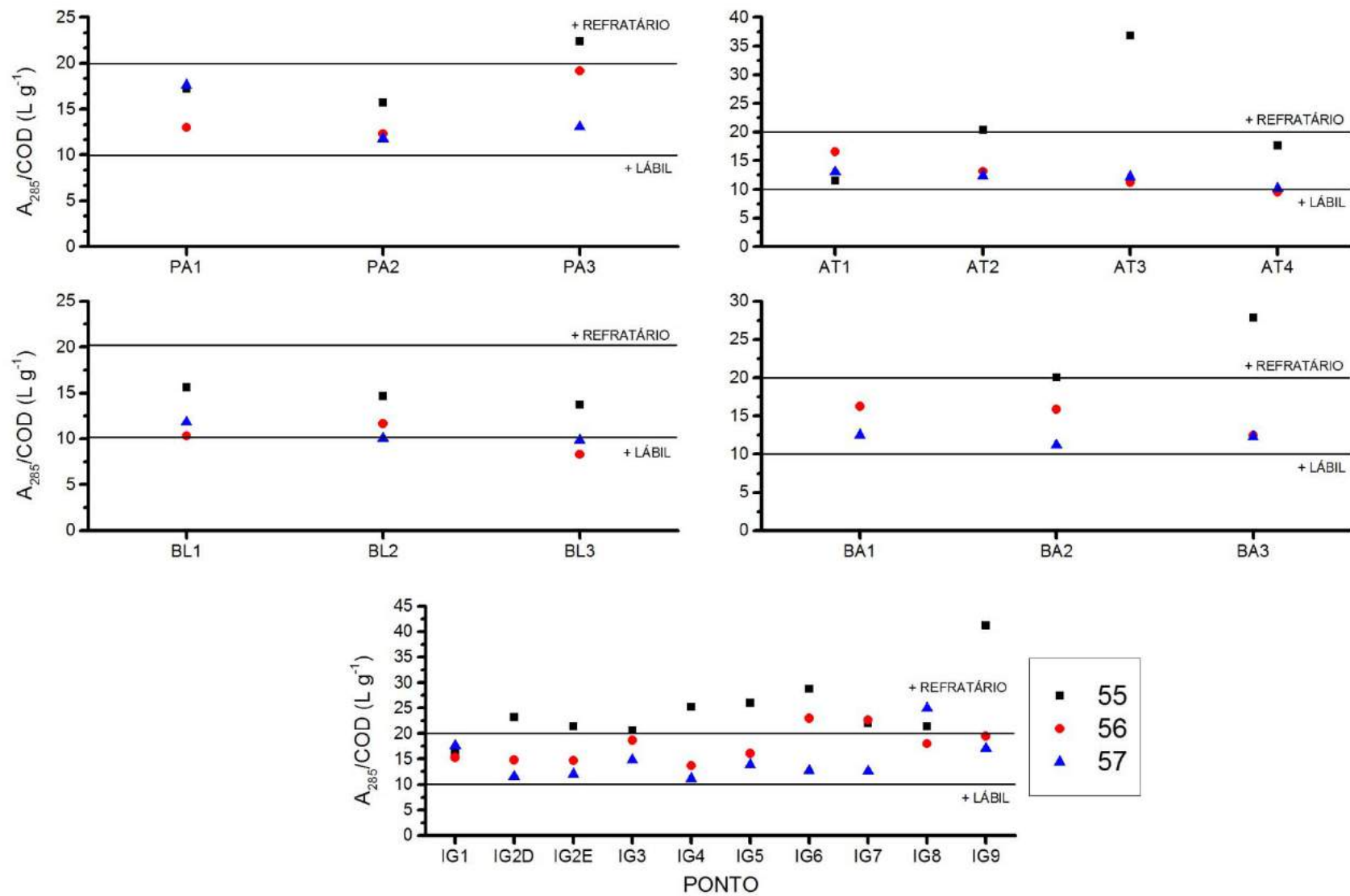


FIGURA 29 – RAZÃO DOS VALORES DE ABSORBÂNCIA EM 285 nm E O CARBONO ORGÂNICO DISSOLVIDO (A_{285}/COD) DOS PONTOS ANALISADOS

Os parâmetros A_{285}/COD e SUVA_{254} indicaram que a região mais urbanizada da área de estudo, a RMC, exerceu forte influência também na composição da MO aquática. Os pontos mais próximos às nascentes geralmente apresentaram uma maior refratibilidade em relação aos localizados na foz, no caso dos afluentes, indicando, portanto, uma possível predominância de compostos de origem alóctone pedogênica.

Com relação ao Rio Iguaçu os pontos IG2 a IG5 (medianas do A_{285}/COD variando de 13,6 a 16,1 L g^{-1} e do SUVA_{254} de 1,9 a 2,3 L (mg m)^{-1}) apresentaram maior presença de compostos lábeis, exceto no caso do ponto IG3 que exibiu valores mais elevados de A_{285}/COD (18,7 L g^{-1}) e SUVA_{254} (2,6 L (mg m)^{-1}), provavelmente devido ao seu entorno apresentar mais áreas vegetadas que os demais pontos localizados na RMC, propiciando um maior aporte de MO pedogênica.

O ponto IG1 apresentou características mistas em relação às fontes da MO (A_{285}/COD de 16,1 L g^{-1} e SUVA_{254} 2,3 L (mg m)^{-1}), porém neste caso específico, a parcela mais lábil provavelmente foi originária de produção primária devido à sua proximidade do Reservatório do Iraí, localizado aproximadamente 5 km a sua montante. A MO nos pontos IG6 em diante, de acordo com estes parâmetros, apresentou alta refratibilidade, resultado de menor aporte de efluentes domésticos e maior porção com vegetação em seu entorno (A_{285}/COD de 19,5 a 23,0 L g^{-1} e SUVA_{254} de 2,7 a 3,0 L (mg m)^{-1}).

Entre os afluentes o rio que apresentou MO com maior labilidade foi o Belém, com valores de A_{285}/COD geralmente próximos a 10 L g^{-1} e de SUVA_{254} próximos a 1,5 L (mg m)^{-1} . Os pontos próximos a ETEs, AT4 e BA3, também apresentaram valores baixos desses parâmetros devido ao despejo de efluentes tratados a sua montante (A_{285}/COD de 10,2 e 12,4 L g^{-1} e SUVA_{254} de 1,4 e 1,8 L (mg m)^{-1} , respectivamente). O Rio Palmital apresentou valores mais altos dos parâmetros analisados, indicando maior presença de compostos aromáticos na sua MO em relação aos demais afluentes, resultado da menor influência da RMC sobre a qualidade das suas águas (A_{285}/COD de 12,3 a 19,2 L g^{-1} e SUVA_{254} de 1,8 a 2,4 L (mg m)^{-1}).

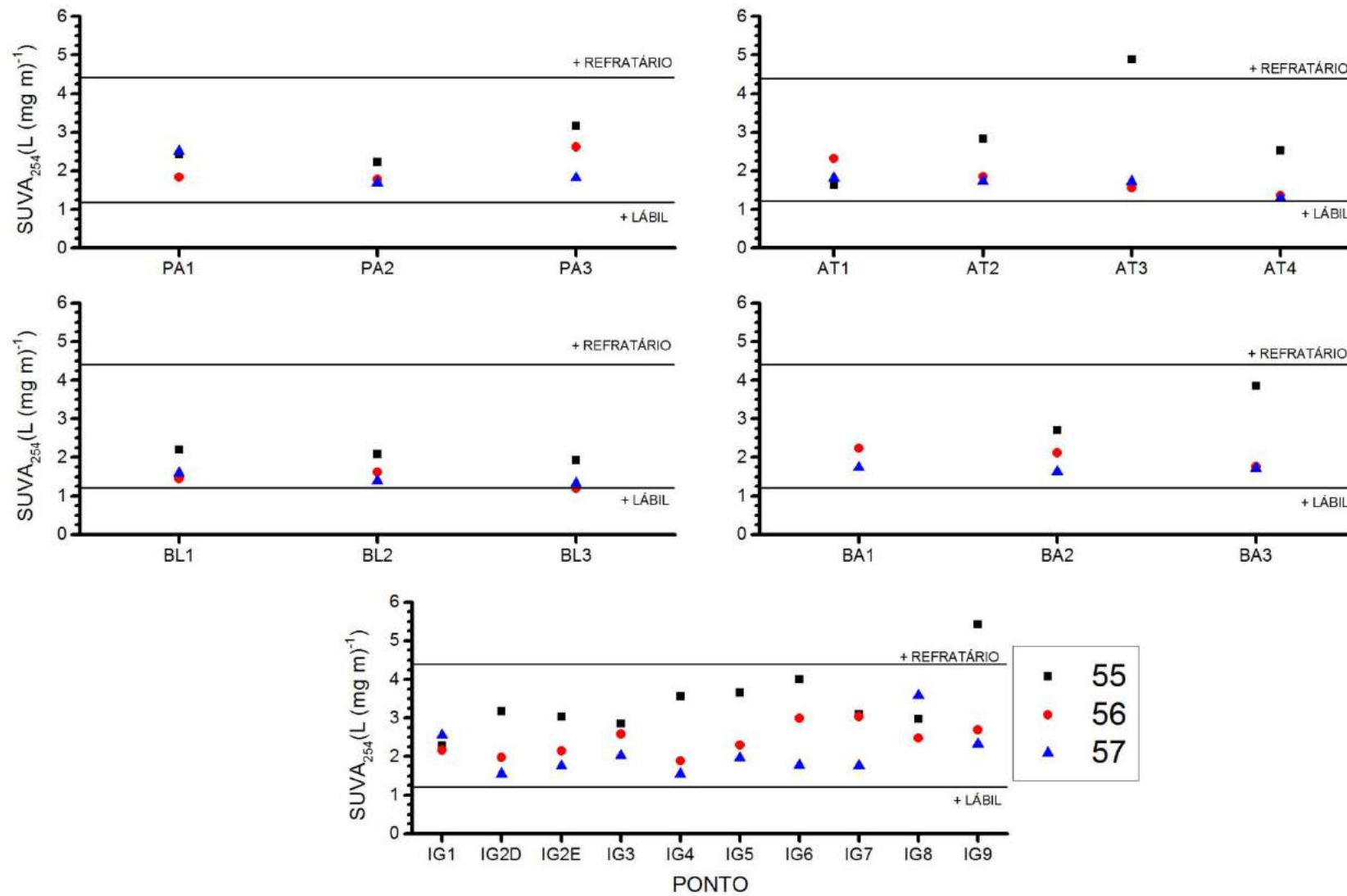


FIGURA 30 – VALORES DE ABSORTIVIDADE ESPECÍFICA NO UV-VISÍVEL EM 254 nm PARA OS PONTOS ANALISADOS

5.1.5 Espectroscopia de Fluorescência

A espectroscopia de fluorescência forneceu diversos resultados que são apresentados nesta seção. Do espectro de emissão construído pela excitação em 370 nm foi possível avaliar, assim como a A_{285}/COD e a SUVA_{254} , a origem predominante da MO aquática a partir de parâmetros como a localização do pico do espectro (PW) e a razão entre as intensidade de fluorescência em 450 e 500 nm (FR).

Os valores de PW obtidos para os pontos estudados ao longo das campanhas 55, 56 e 57 estão retratados nos gráficos da figura 31. Para a maioria dos pontos monitorados os valores de PW foram iguais ou ficaram muito próximos a 450 nm, indicando novamente uma possível mistura entre MO de origem pedogênica e aquagênica/antrópica. No entanto, os pontos do Rio Belém e os próximos à foz do Rio Atuba e Barigui apresentaram maior predominância de MO lábil em comparação com os demais (mediana do PW variando de 442 a 449).

Quanto ao Rio Iguaçu, pontos como o IG1, IG7 e IG8 geralmente apresentaram altos valores de PW (459, 451 e 453, respectivamente), sugerindo a refratabilidade da MO nestes locais. Todavia, este parâmetro apresentou alguns pontos que estão em desacordo com as demais análises, como no caso dos pontos IG3 e IG9 (medianas de 446), que se mostraram mais lábeis quando analisado o PW em relação aos demais pontos, e o IG4 que pelos demais parâmetros sugeriu maior labilidade, para o caso do PW indicou composição da MO majoritariamente pedogênica, principalmente na campanha 56 (PW nesta campanha de 468).

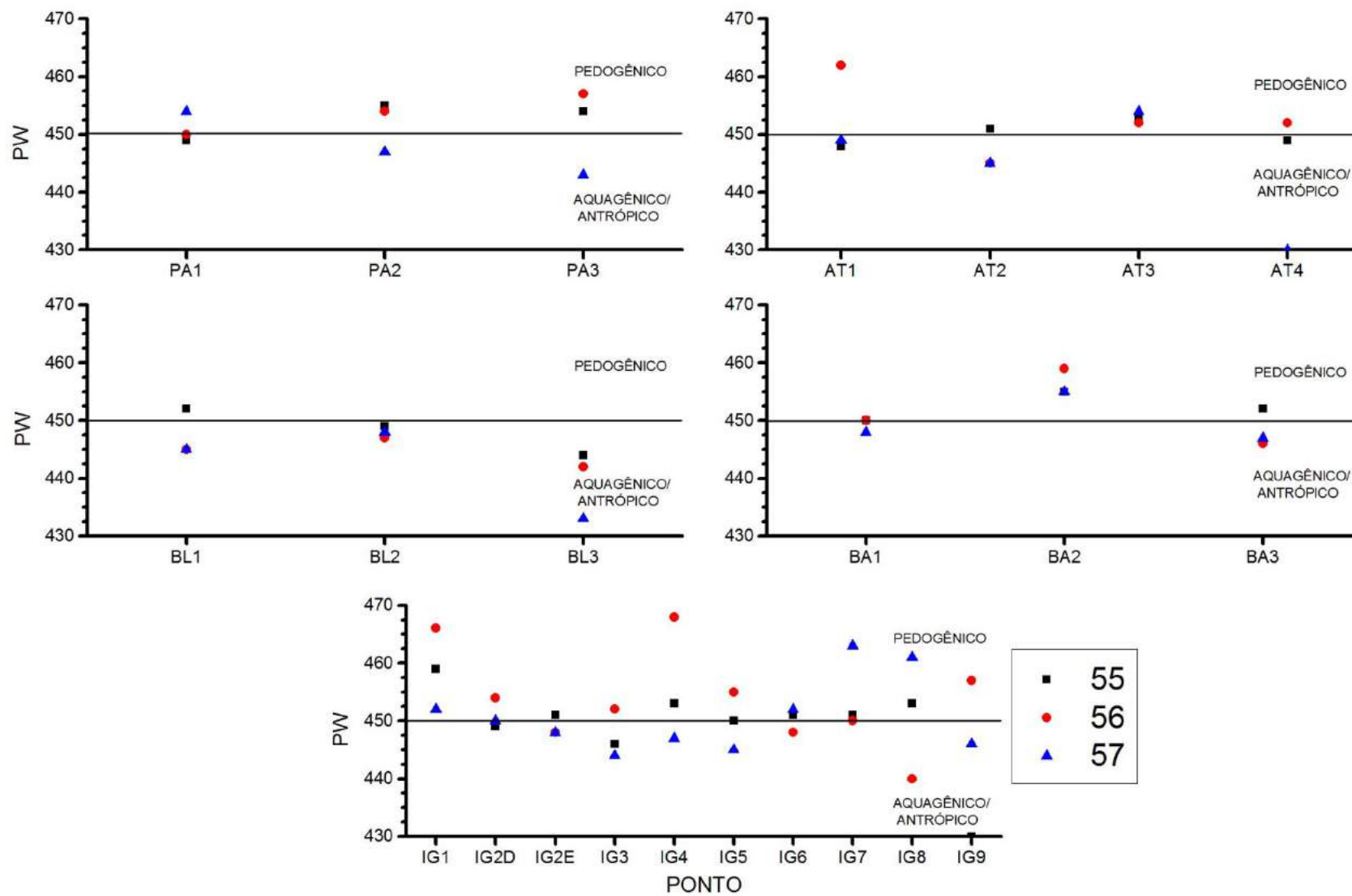


FIGURA 31 – PICO DE ESPECTRO (PW) DOS PONTOS ANALISADOS

Adicionalmente, o FR também permitiu obter informações sobre a origem e composição da MO. A figura 32 apresenta os valores obtidos para este parâmetro que ratificaram de forma geral os resultados encontrados pela A_{285}/COD e $SUVA_{254}$ com resultados indicando MO mais refratária próximo às nascentes e maior labilidade nos pontos localizados nas áreas mais urbanizadas. Os pontos IG1 e IG6 a IG9 demonstraram possuir MO com predominância de fonte pedogênica (mediana do FR variando de 1,2 a 1,5), enquanto os demais pontos do Iguaçu geralmente demonstraram ter uma composição de fontes mistas da sua MO (valores superiores a 1,5)

O ponto AT4 e, conseqüentemente, o IG2D apresentaram durante a coleta 57 alta presença de MO lábil proveniente da ETE Atuba Sul (FR de 1,8 e 2,0, respectivamente), como já verificado nos dados de DBO, DQO e COD.

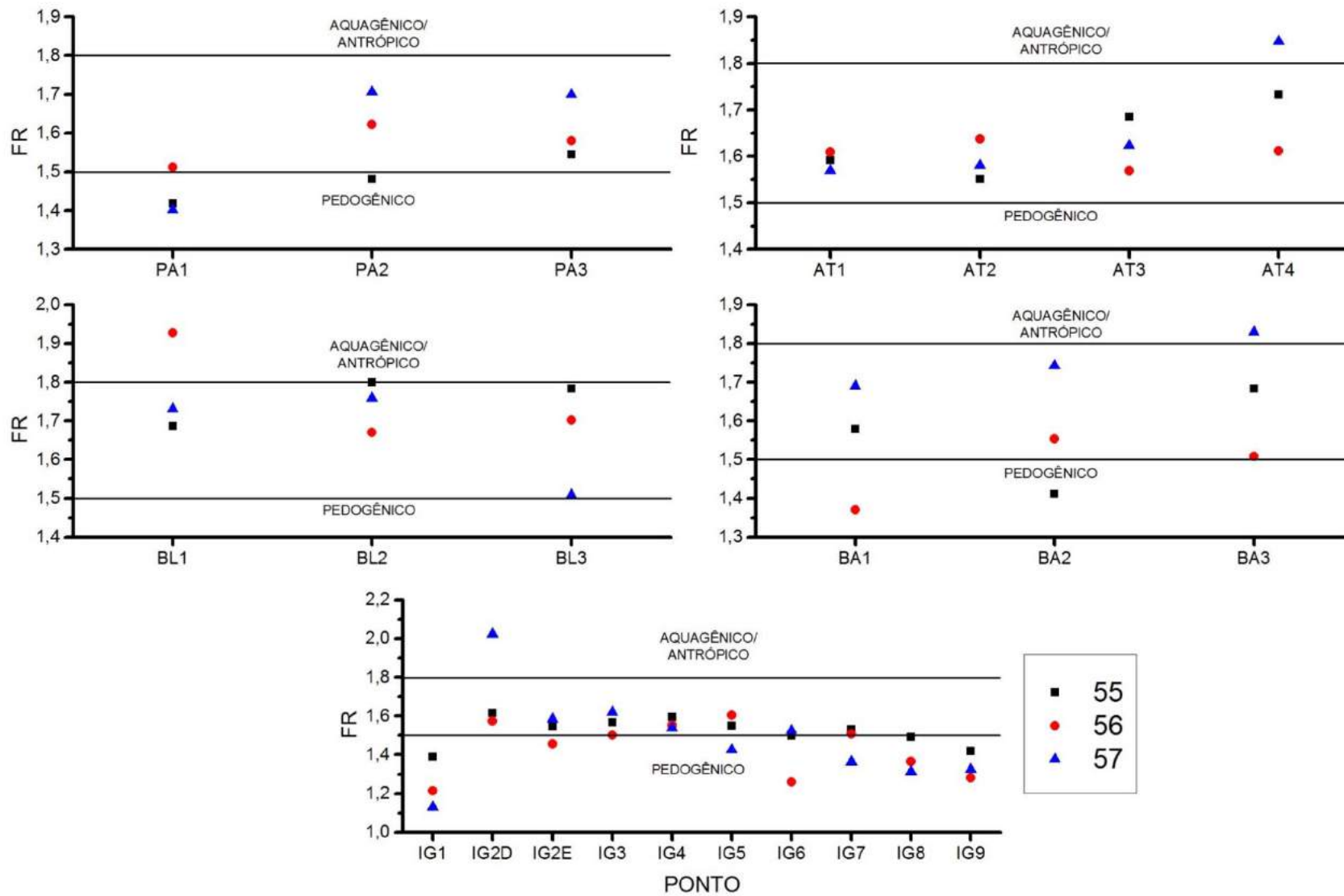


FIGURA 32 – RAZÃO DE FLUORESCÊNCIA (FR) DOS PONTOS ANALISADOS

A tabela 17 resume a média dos valores dos parâmetros qualitativos que indicaram a fonte predominante da MO (A_{285}/COD , $SUVA_{254}$, PW, FR). No caso de contradição entre a os diferentes parâmetros quanto à fonte predominante da MO, foi considerada como origem provável a mais recorrente.

TABELA 17 – MÉDIAS DOS PARÂMETROS QUALITATIVOS DE MATÉRIA ORGÂNICA

PONTO	A_{285}/COD ($L g^{-1}$)	$SUVA_{254}$ $L (mg m)^{-1}$	PW (nm)	FR	ORIGEM MO PREDOMINANTE
PA1	15,9 ± 2,5	2,3 ± 0,4	451 ± 3	1,4 ± 0,1	PEDOGÊNICO
PA2	13,3 ± 2,1	1,9 ± 0,3	452 ± 4	1,6 ± 0,1	MISTO
PA3	18,2 ± 4,7	2,5 ± 0,7	451 ± 7	1,6 ± 0,1	MISTO
AT1	13,7 ± 2,6	1,9 ± 0,4	453 ± 8	1,6 ± 0,0	MISTO
AT2	15,3 ± 4,4	2,1 ± 0,6	447 ± 3	1,6 ± 0,0	MISTO
AT3	20,1 ± 14,5	2,7 ± 1,9	453 ± 1	1,6 ± 0,1	PEDOGÊNICO
AT4	12,4 ± 4,5	1,7 ± 0,7	444 ± 12	1,7 ± 0,1	ANTRÓPICO/AQUAGÊNICO
BL1	12,6 ± 2,7	1,7 ± 0,4	447 ± 4	1,8 ± 0,1	ANTRÓPICO/AQUAGÊNICO
BL2	12,1 ± 2,3	1,7 ± 0,4	448 ± 1	1,7 ± 0,1	ANTRÓPICO/AQUAGÊNICO
BL3	10,6 ± 2,8	1,5 ± 0,4	440 ± 6	1,7 ± 0,1	ANTRÓPICO/AQUAGÊNICO
BA1	14,4 ± 2,6	2,0 ± 0,3	449 ± 1	1,5 ± 0,2	MISTO
BA2	15,7 ± 4,4	2,1 ± 0,5	456 ± 2	1,6 ± 0,2	MISTO
BA3	17,5 ± 8,9	2,4 ± 1,2	448 ± 3	1,7 ± 0,2	MISTO
IG1	16,3 ± 1,2	2,3 ± 0,2	459 ± 7	1,2 ± 0,1	PEDOGÊNICO
IG2D	16,5 ± 6,0	2,2 ± 0,8	451 ± 3	1,7 ± 0,2	ANTRÓPICO/AQUAGÊNICO
IG2E	16,1 ± 4,8	2,3 ± 0,7	449 ± 2	1,5 ± 0,1	MISTO
IG3	18,1 ± 2,9	2,5 ± 0,4	447 ± 4	1,6 ± 0,1	MISTO
IG4	16,7 ± 7,5	2,3 ± 1,1	456 ± 11	1,6 ± 0,0	MISTO
IG5	18,7 ± 6,5	2,6 ± 0,9	450 ± 5	1,5 ± 0,1	MISTO
IG6	21,5 ± 8,1	2,9 ± 1,1	450 ± 2	1,4 ± 0,1	PEDOGÊNICO
IG7	19,1 ± 5,6	2,6 ± 0,7	455 ± 7	1,5 ± 0,1	PEDOGÊNICO
IG8	21,5 ± 3,5	3,0 ± 0,6	451 ± 11	1,4 ± 0,1	PEDOGÊNICO
IG9	25,9 ± 13,3	3,5 ± 1,7	444 ± 14	1,3 ± 0,1	PEDOGÊNICO

Os parâmetros qualitativos apresentados até o momento indicaram qual a fração da MO predominante em cada amostra analisada, mas não avaliou separadamente cada uma destas frações. Assim, a análise das bandas nas MEEs, conforme definido por Coble (1996) e Carstea (2012), ofereceu uma avaliação mais detalhada de cada tipo de composto presente na MO, sendo que as bandas B, T_1 e T_2 representam as substâncias semelhantes a proteínas, ou seja, aquelas predominantes em efluentes domésticos ou em MO autóctone, e as bandas A e C substâncias húmicas, ou seja, de origem principalmente pedogênica.

As intensidades das bandas extraídas das MEEs de cada ponto para as coletas 55, 56 e 57 estão apresentadas nos gráficos das figuras 33 a 37. Todas as frações apresentaram em geral o mesmo comportamento, ou seja, não só a MO lábil aumenta com a intensa urbanização, mas a refratária também apresenta um incremento. Tanto a intensidade da banda A, quanto da banda C, aumentaram ao longo dos cursos dos afluentes e entre os pontos IG2E e IG5 (com mediana variando de 1,054 r.u. a 1,330 r.u. para a banda A e 0,746 r.u. a 0,837 r.u. na banda C), representando que as substâncias húmicas tiveram aumento em sua concentração nestes pontos.

Da mesma forma, a intensidade das bandas B, T₁ e T₂ aumentou nestes locais (banda B variando de 0,739 a 1,217, T₁ de 0,332 a 0,538 e T₂ de 0,765 a 1,302), sugerindo elevação na concentração de substâncias semelhantes a proteínas presentes em esgotos domésticos. Os pontos AT4 e IG2D durante a campanha 57 apresentaram alta intensidade de fluorescência nas cinco bandas (4,780 e 3,430 para a banda A, 2,497 e 1,681 para a C, 13,29 e 3,609 para a B, 5,262 e 1,582 para a T₁ e 12,20 e 3,694 para a T₂, respectivamente), indicando que a alta carga de MO despejada pela ETE Atuba Sul era composta de substâncias lábeis e também refratárias.

Como visto a urbanização interferiu fortemente na quantidade e na composição da MO aquática do Rio Iguaçu e seus afluentes. Houve uma predominância de MO lábil nas regiões mais próximas à RMC, mas analisando os gráficos de intensidade de fluorescência, houve também maior aporte de substâncias húmicas. A tabela 18 apresenta a média dos valores obtidos para as bandas A, C, B, T₁ e T₂.

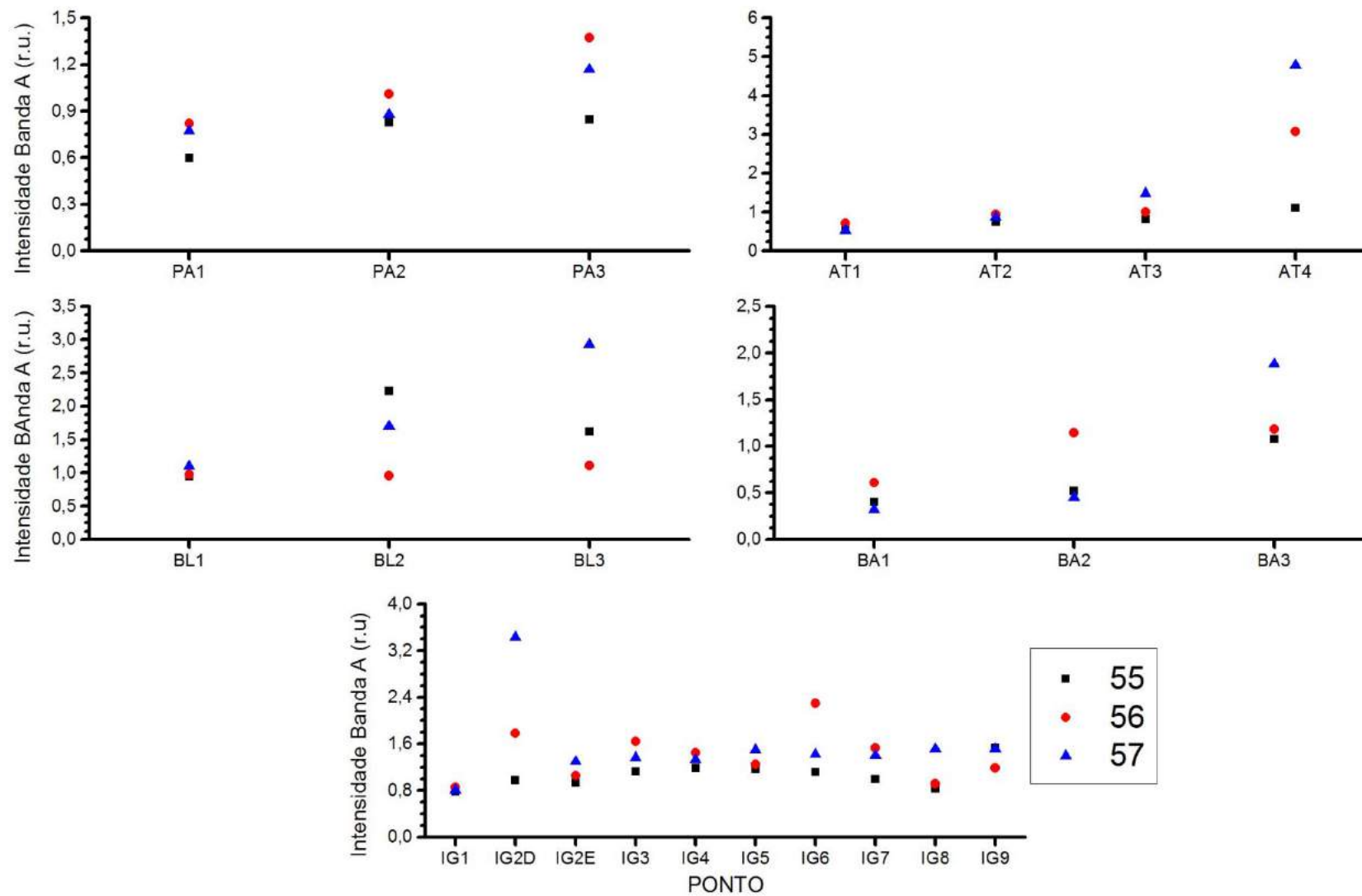


FIGURA 33 – INTENSIDADE DA BANDA A (SUBSTÂNCIAS HÚMICAS) DOS PONTOS ESTUDADOS

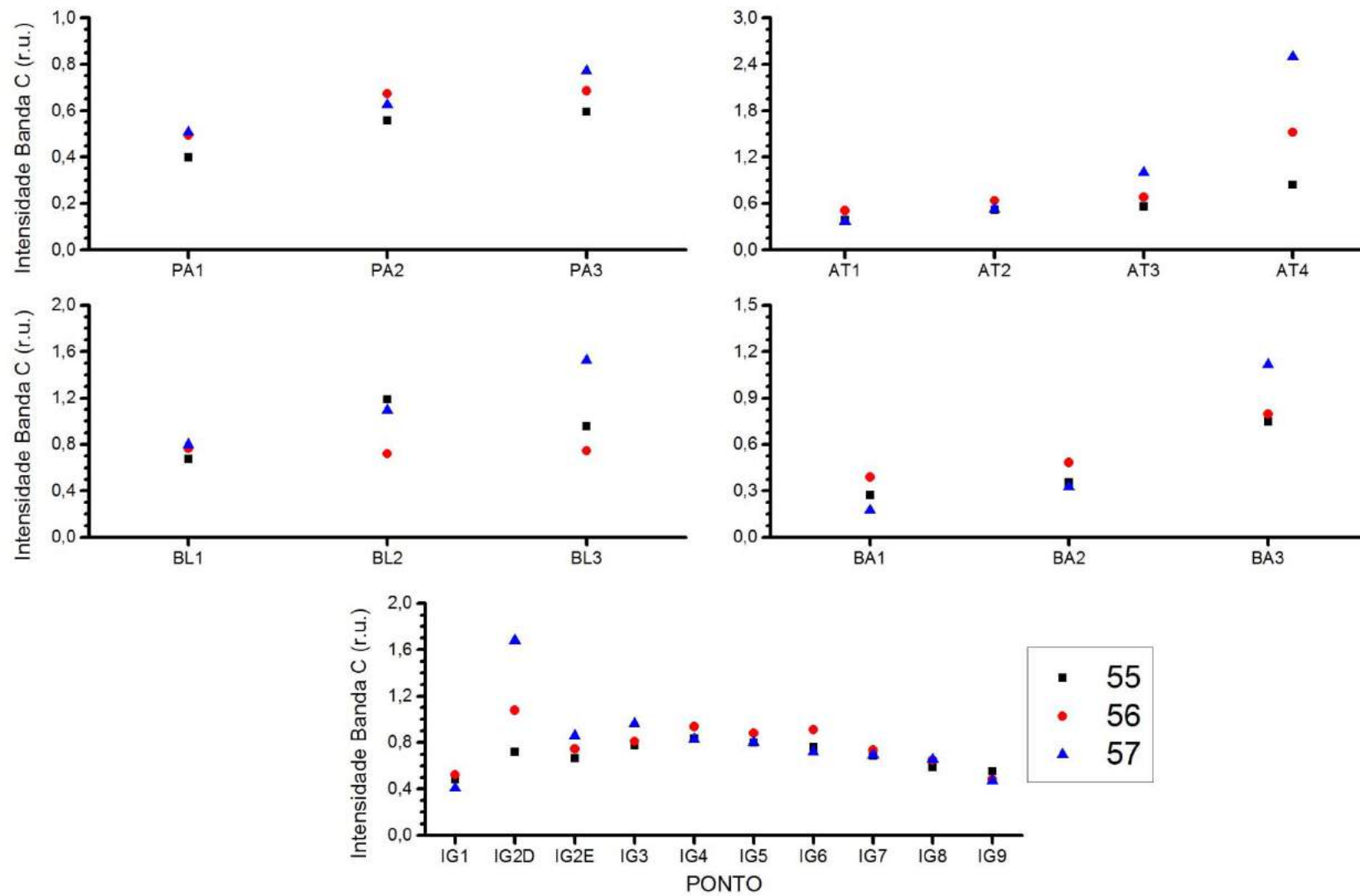


FIGURA 34 – INTENSIDADE DA BANDA C (SUBSTÂNCIAS HÚMICAS) DOS PONTOS ANALISADOS

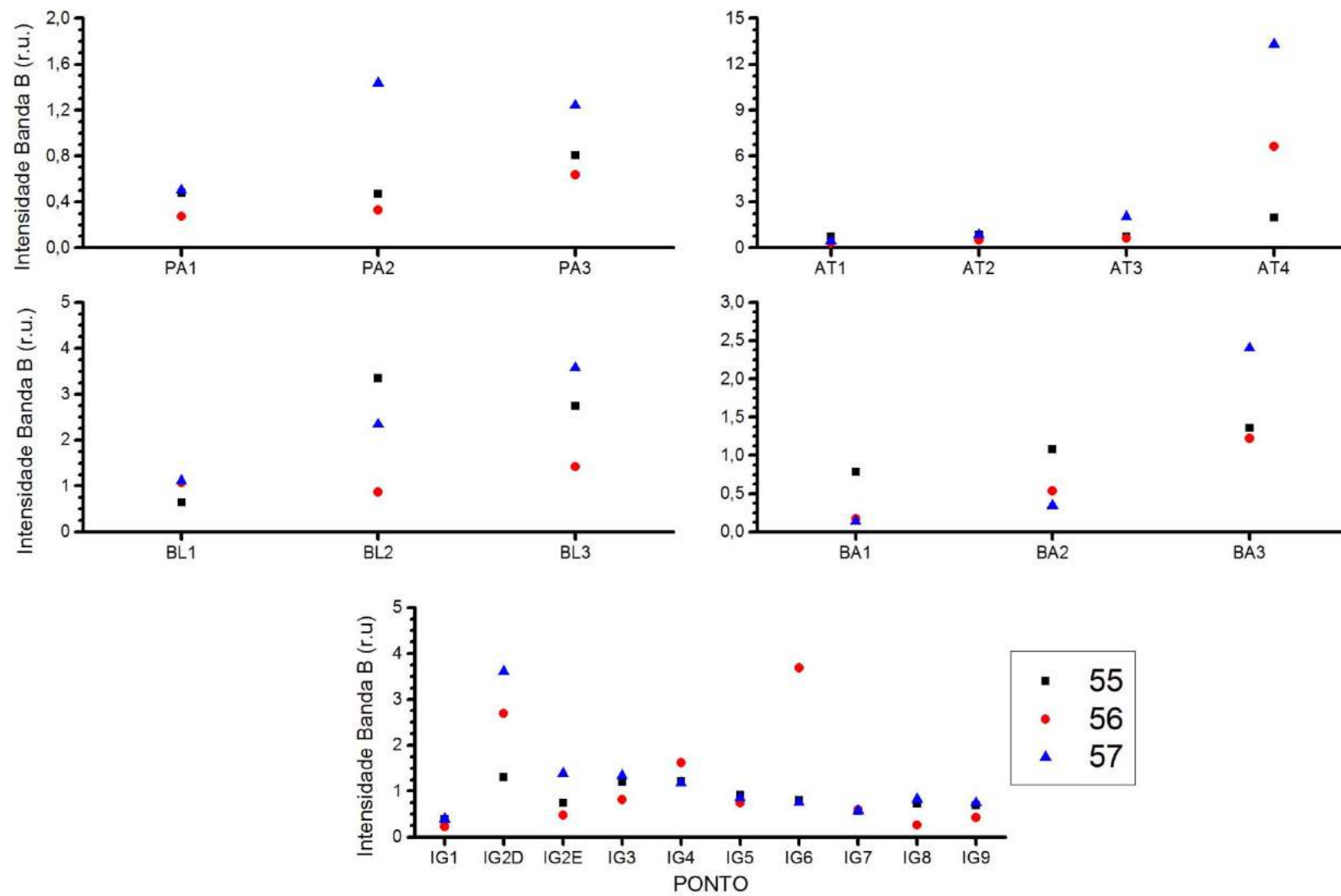


FIGURA 35 – INTENSIDADE DA BANDA B (SUBSTÂNCIAS SEMELHANTES A TIROSINA) DOS PONTOS ANALISADOS

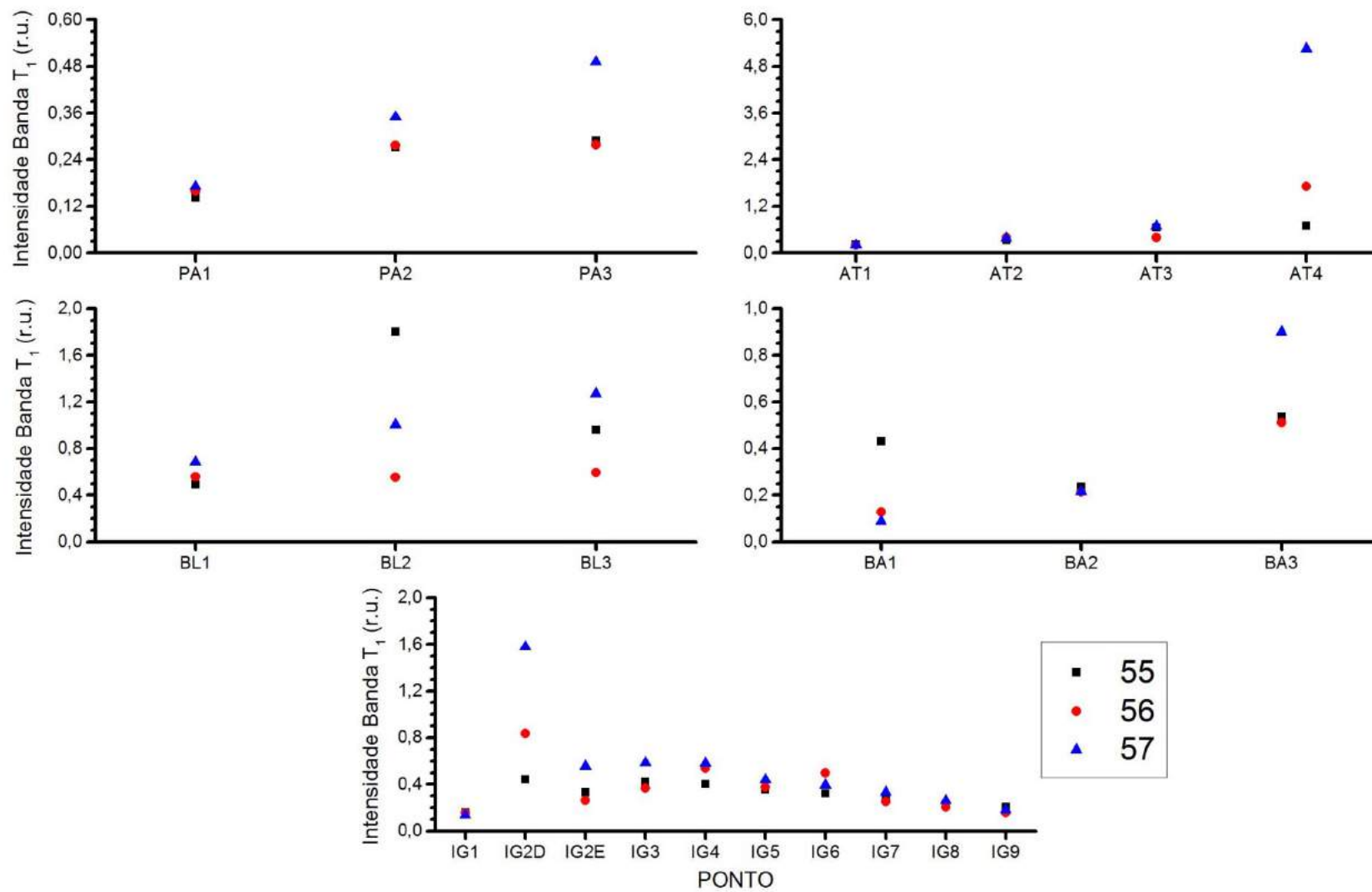


FIGURA 36 – INTENSIDADE DA BANDA T₁ (SUBSTÂNCIAS SEMELHANTES A TRIPTOFANO) DOS PONTOS ANALISADOS

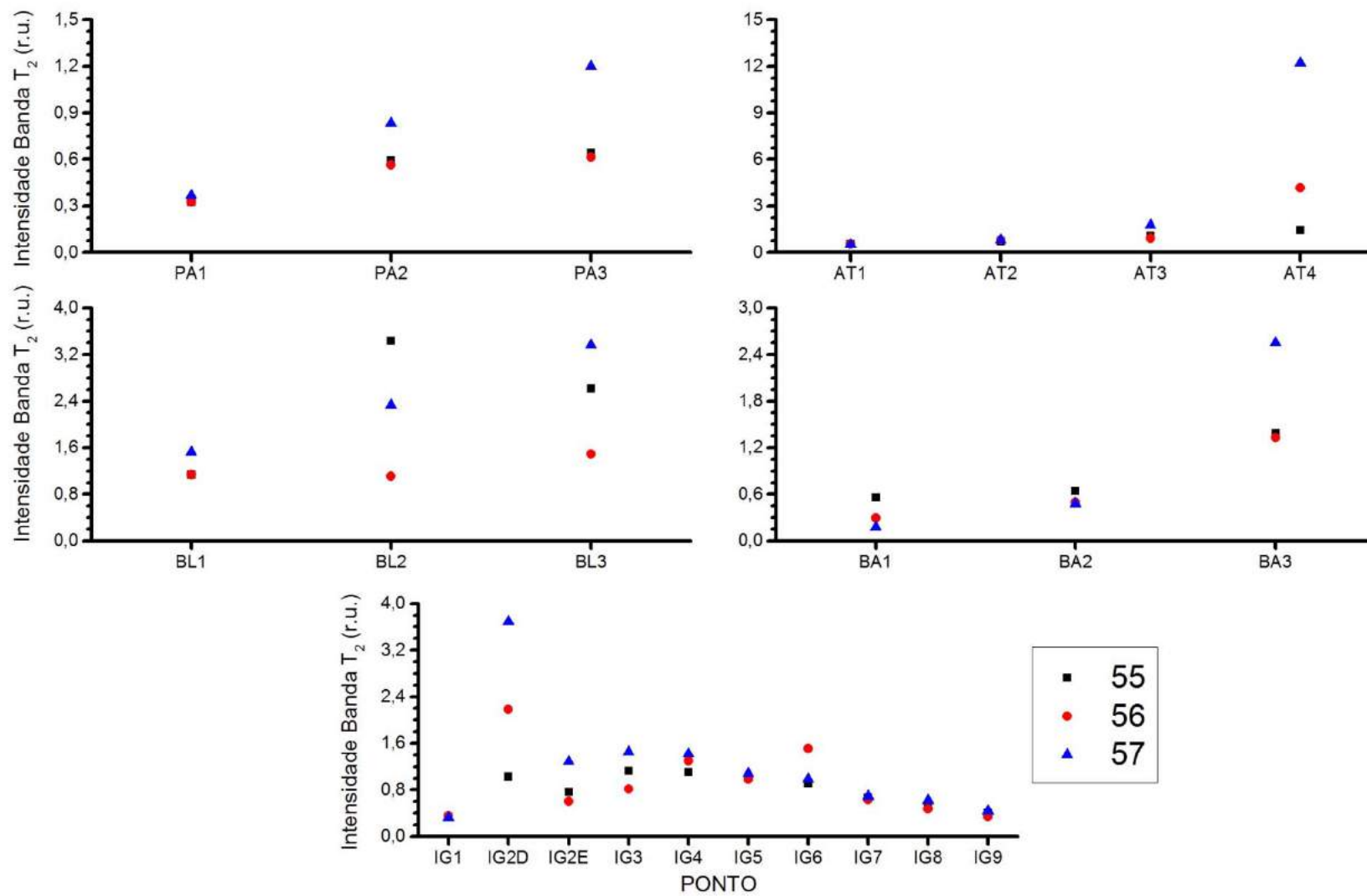


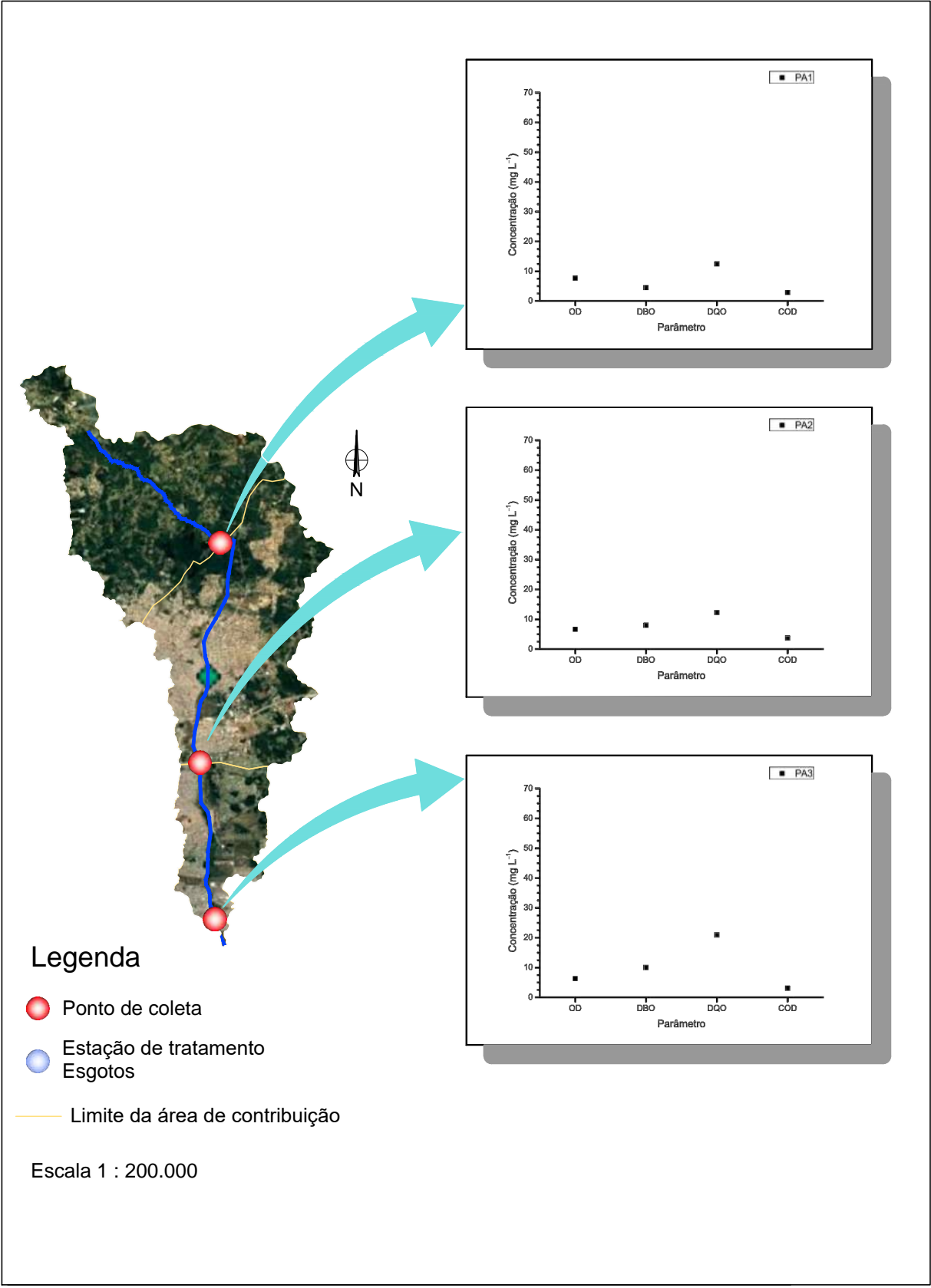
FIGURA 37 – INTENSIDADE DA BANDA T₂ (SUBSTÂNCIAS SEMELEHANTES A TRIPTOFANO) DOS PONTOS ANALISADOS

TABELA 18 – MÉDIAS DAS INTENSIDADES DE FLUORESCÊNCIA

PONTO	BANDA A	BANDA C	BANDA B	BANDA T ₁	BANDA T ₂
PA1	0,731 ± 0,118	0,467 ± 0,059	0,418 ± 0,127	0,158 ± 0,014	0,340 ± 0,025
PA2	0,906 ± 0,094	0,618 ± 0,059	0,746 ± 0,603	0,299 ± 0,044	0,664 ± 0,147
PA3	1,129 ± 0,265	0,684 ± 0,088	0,895 ± 0,312	0,353 ± 0,120	0,819 ± 0,329
AT1	0,611 ± 0,096	0,421 ± 0,075	0,489 ± 0,205	0,207 ± 0,005	0,527 ± 0,013
AT2	0,849 ± 0,103	0,561 ± 0,069	0,728 ± 0,190	0,375 ± 0,032	0,783 ± 0,036
AT3	1,099 ± 0,340	0,746 ± 0,229	1,132 ± 0,781	0,581 ± 0,163	1,253 ± 0,469
AT4	2,987 ± 1,838	1,620 ± 0,831	7,301 ± 5,683	2,557 ± 2,398	5,942 ± 5,591
BL1	1,007 ± 0,083	0,746 ± 0,064	0,942 ± 0,260	0,579 ± 0,097	1,266 ± 0,227
BL2	1,629 ± 0,636	1,001 ± 0,250	2,187 ± 1,253	1,121 ± 0,632	2,291 ± 1,167
BL3	1,887 ± 0,941	1,076 ± 0,404	2,579 ± 1,086	0,942 ± 0,341	2,489 ± 0,945
BA1	0,443 ± 0,149	0,278 ± 0,107	0,365 ± 0,364	0,215 ± 0,187	0,342 ± 0,193
BA2	0,704 ± 0,383	0,387 ± 0,084	0,652 ± 0,380	0,222 ± 0,013	0,539 ± 0,087
BA3	1,381 ± 0,439	0,887 ± 0,200	1,661 ± 0,647	0,648 ± 0,218	1,756 ± 0,691
IG1	0,815 ± 0,039	0,472 ± 0,058	0,336 ± 0,101	0,151 ± 0,013	0,338 ± 0,015
IG2D	2,061 ± 1,251	1,158 ± 0,487	2,537 ± 1,157	0,953 ± 0,580	2,298 ± 1,341
IG2E	1,098 ± 0,185	0,756 ± 0,097	0,870 ± 0,472	0,383 ± 0,154	0,888 ± 0,359
IG3	1,376 ± 0,261	0,851 ± 0,100	1,120 ± 0,277	0,460 ± 0,114	1,130 ± 0,322
IG4	1,320 ± 0,132	0,867 ± 0,059	1,341 ± 0,242	0,507 ± 0,093	1,277 ± 0,156
IG5	1,301 ± 0,177	0,827 ± 0,045	0,838 ± 0,090	0,391 ± 0,045	1,022 ± 0,052
IG6	1,610 ± 0,611	0,796 ± 0,099	1,750 ± 1,680	0,405 ± 0,089	1,136 ± 0,327
IG7	1,308 ± 0,283	0,703 ± 0,027	0,574 ± 0,016	0,284 ± 0,044	0,664 ± 0,028
IG8	1,086 ± 0,369	0,631 ± 0,038	0,603 ± 0,303	0,228 ± 0,029	0,533 ± 0,079
IG9	1,408 ± 0,195	0,503 ± 0,046	0,615 ± 0,172	0,180 ± 0,027	0,393 ± 0,051

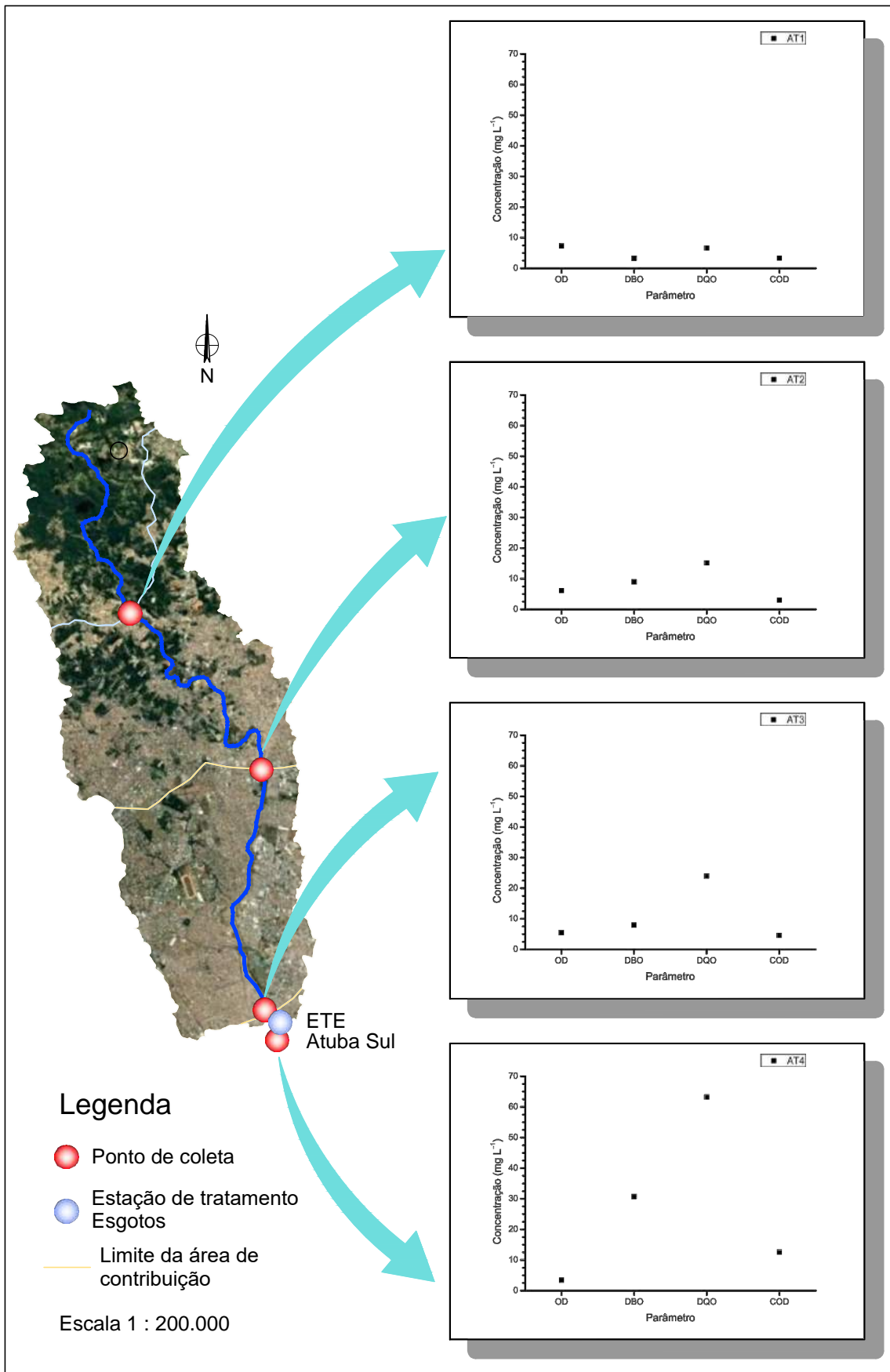
5.1.6 Análise Conjunta dos Dados de Matéria Orgânica

Os itens anteriores retrataram os resultados obtidos nesta pesquisa reunidos por parâmetros e por rios estudados. Porém, para fornecer uma visão da dinâmica espacial da MO aquática, nesta seção as medianas dos resultados quantitativos (OD, DBO, DQO e COD) das campanhas 49 a 57 e das intensidade das bandas de fluorescência das campanhas 55 a 57, além das MEEs da campanha 56, estão reunidas por ponto e apresentadas conforme sua distribuição espacial nas figuras 38 a 52. Para permitir a avaliação da variação destes parâmetros ao longo do curso dos rios, as escalas dos gráficos foram mantidas constantes para todos os pontos.



Dados quantitativos por ponto para o Rio Palmital

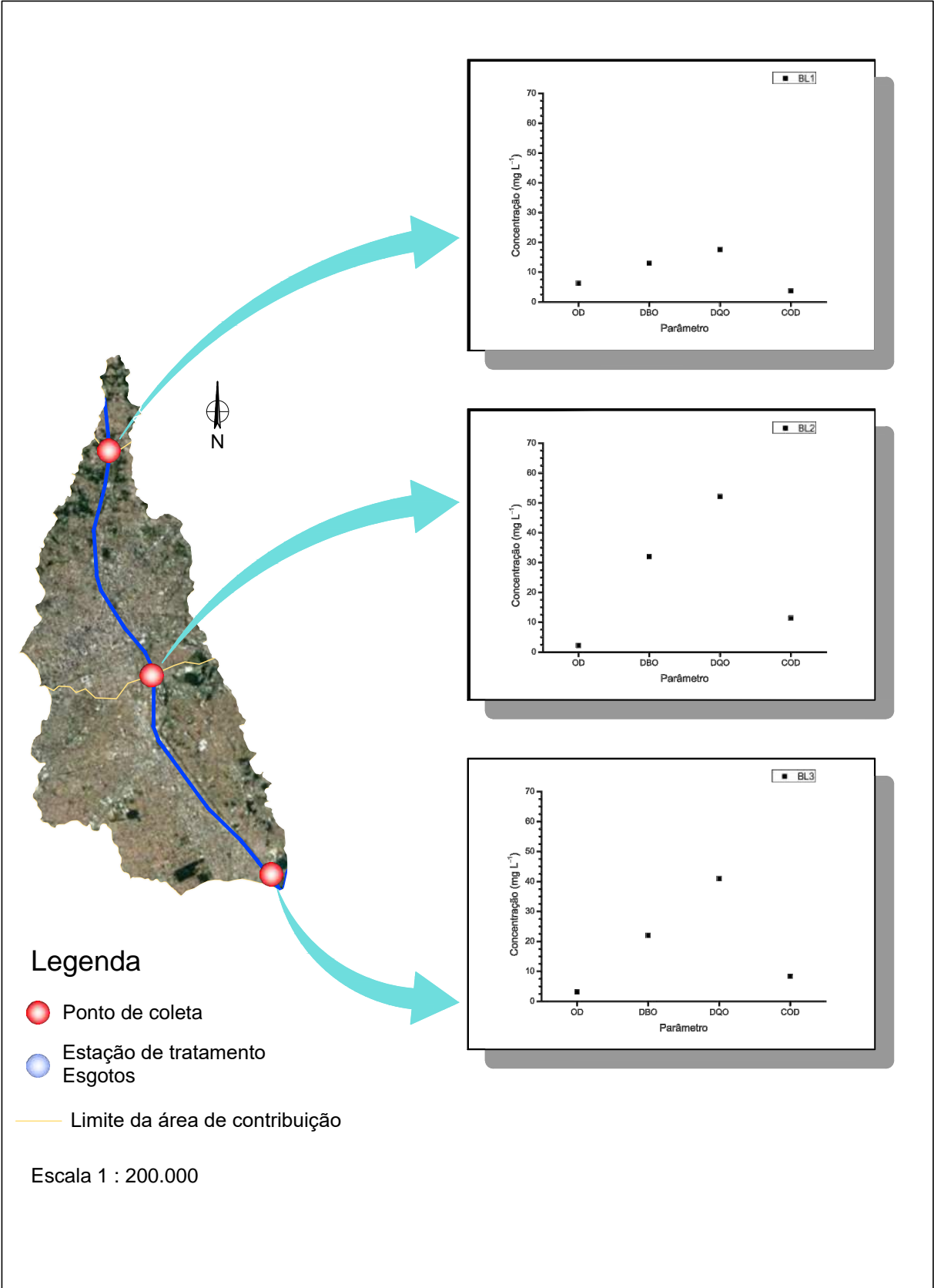
Data
Março de 2017



Dados quantitativos por ponto para o Rio Atuba

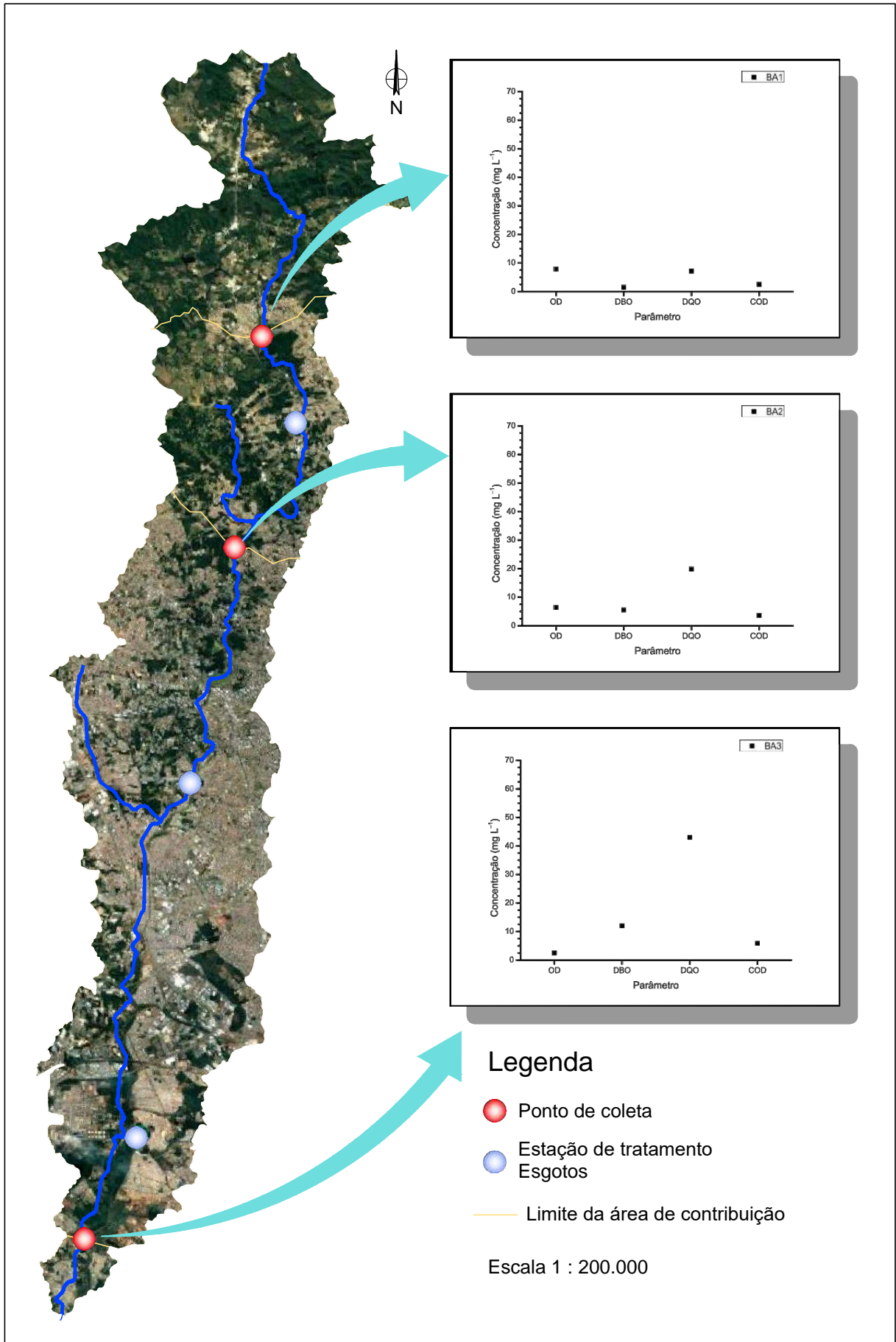
Data
Março de 2017

Figura N°
39



Dados quantitativos por ponto para o Rio Belém

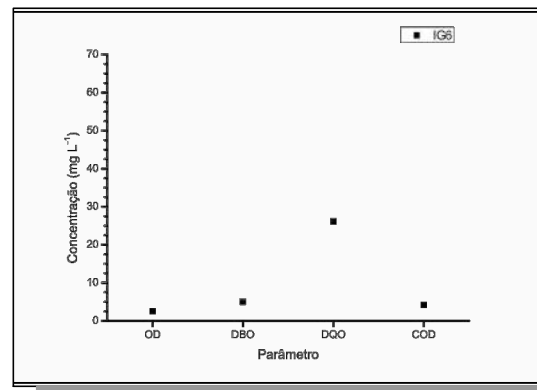
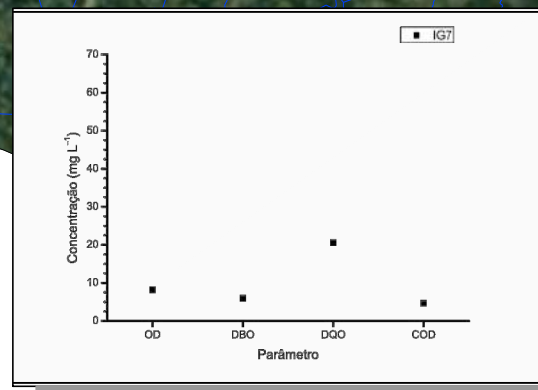
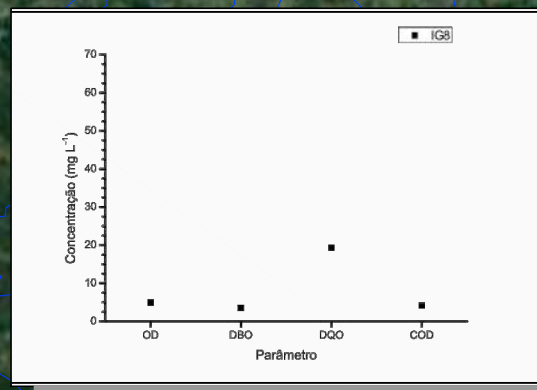
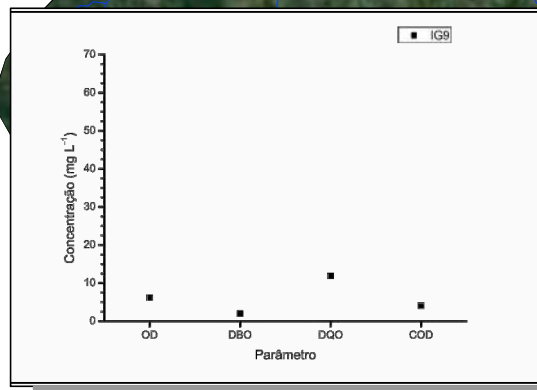
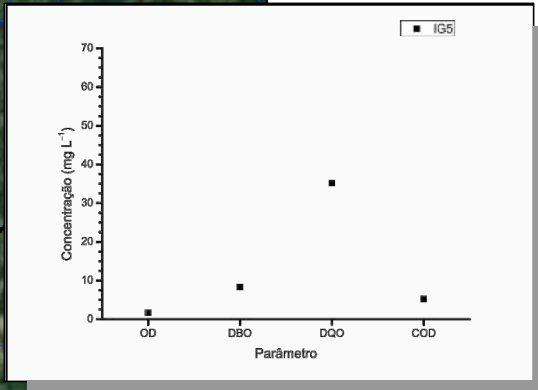
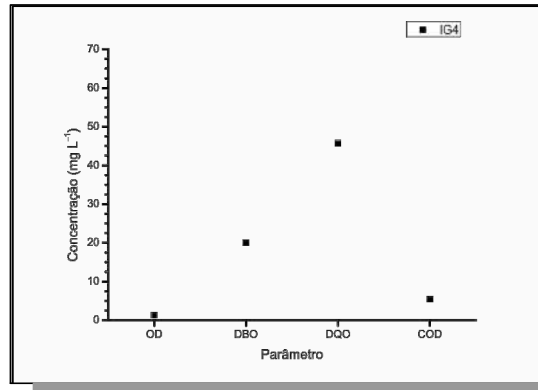
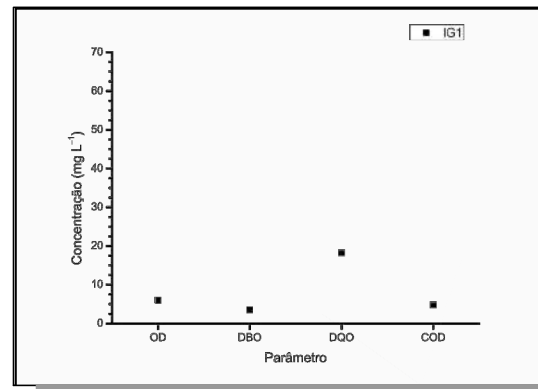
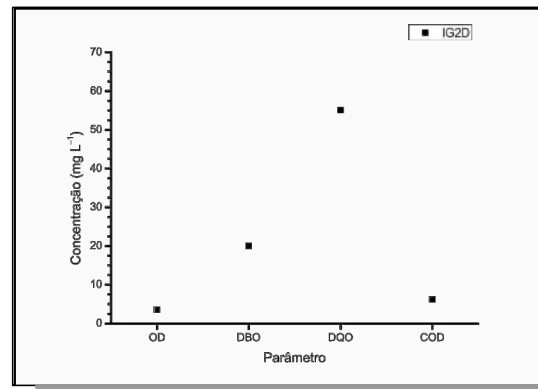
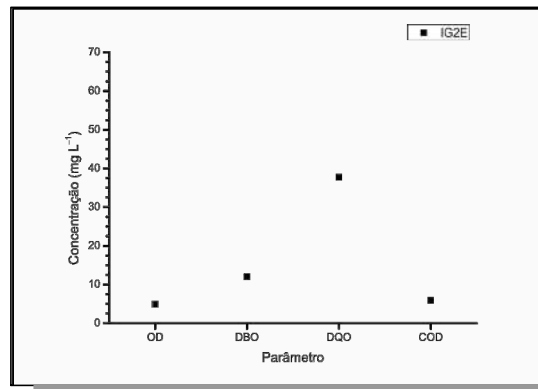
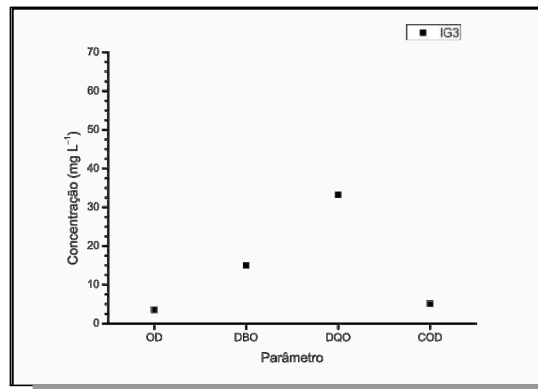
Data
Março de 2017



Dados quantitativos por ponto para o Rio Barigui

Data
Março de 2017

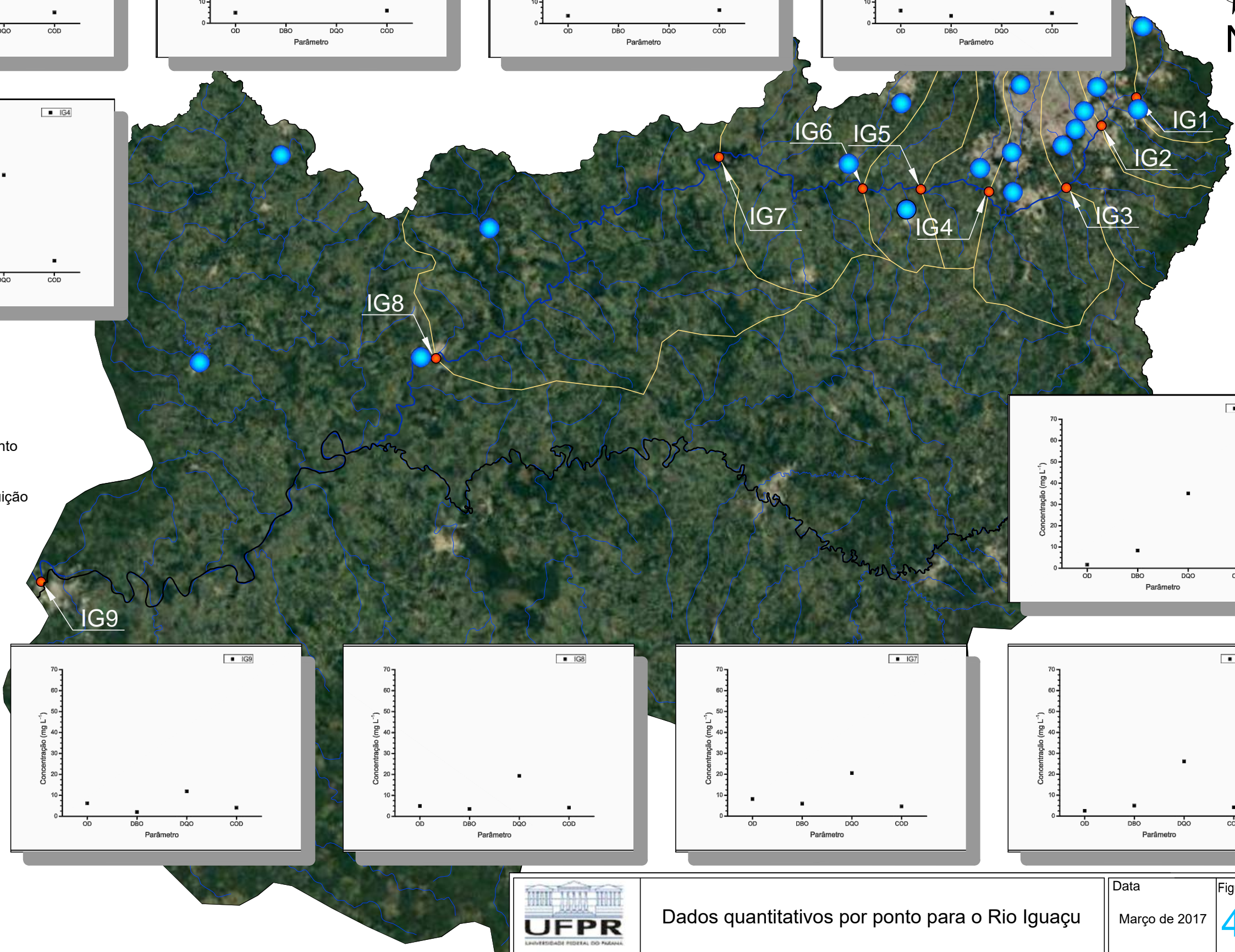
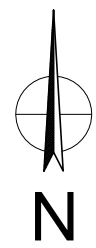
Figura Nº
41



Legenda

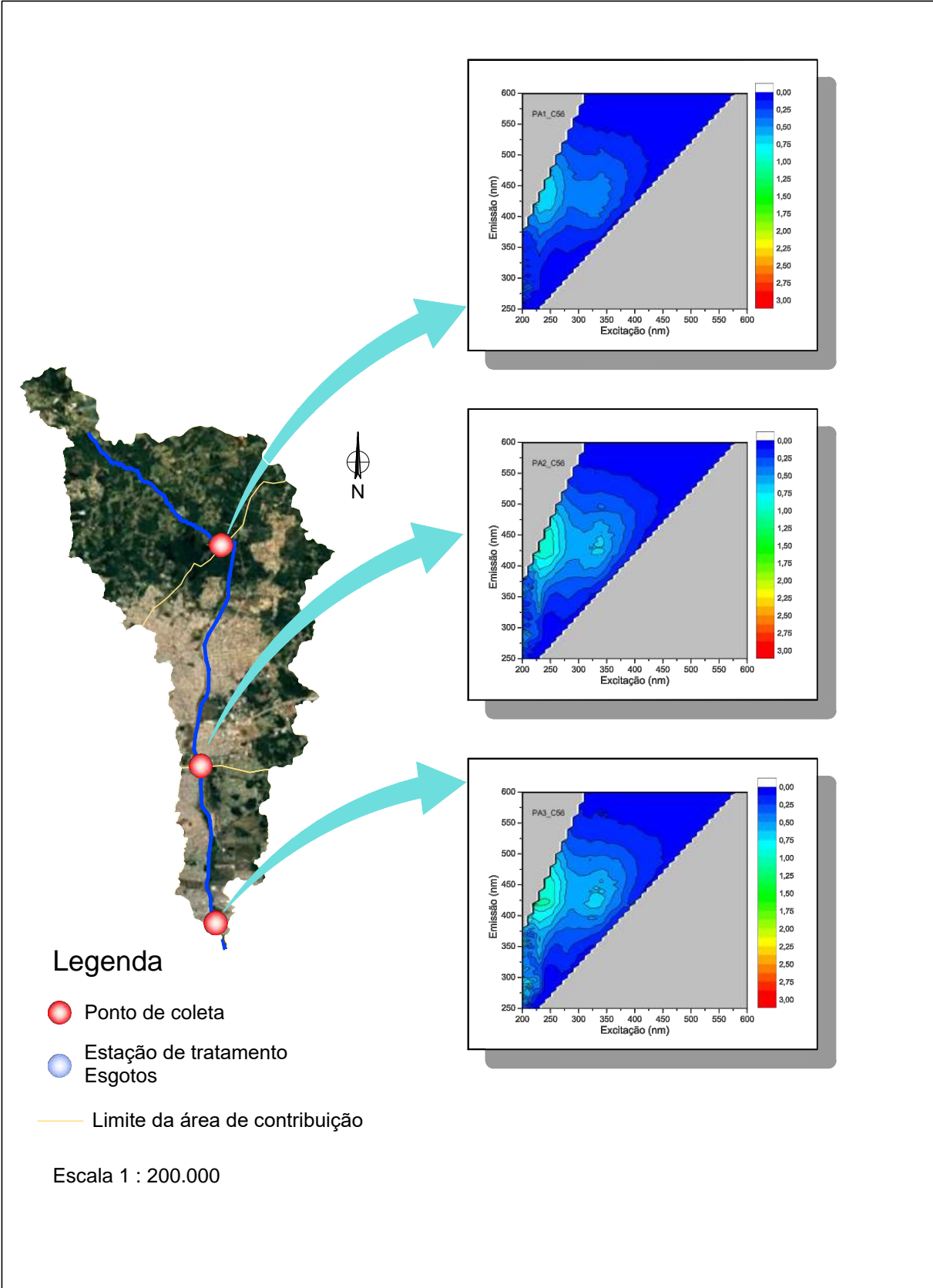
- Ponto de coleta
- Estação de tratamento Esgotos
- Área de contribuição

Escala 1 : 750.000



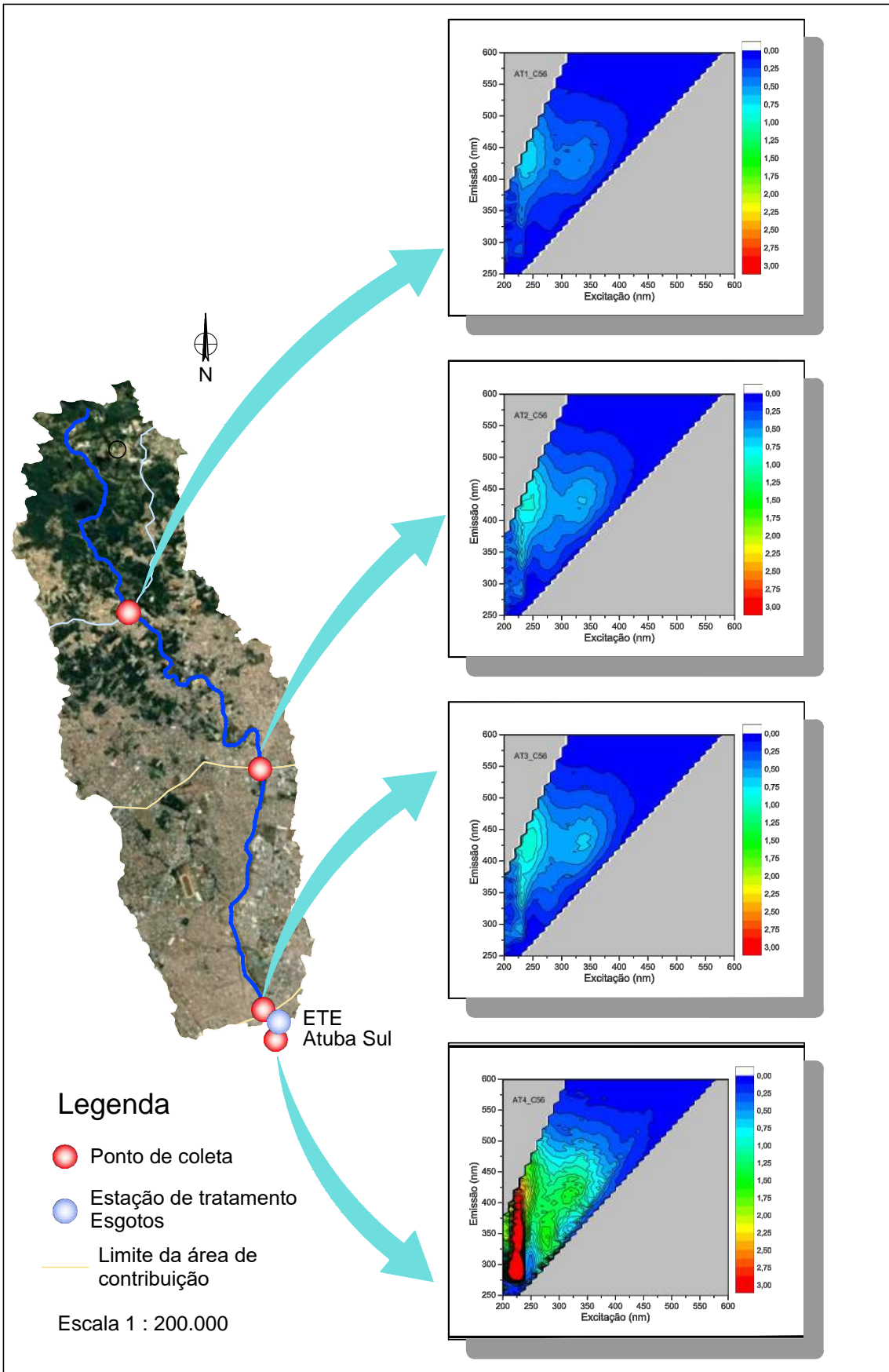
Dados quantitativos por ponto para o Rio Iguaçu

Data
Março de 2017



MEEs por ponto para o Rio Palmital
(Intensidade de fluorescência em r.u.)

Data
Março de 2017



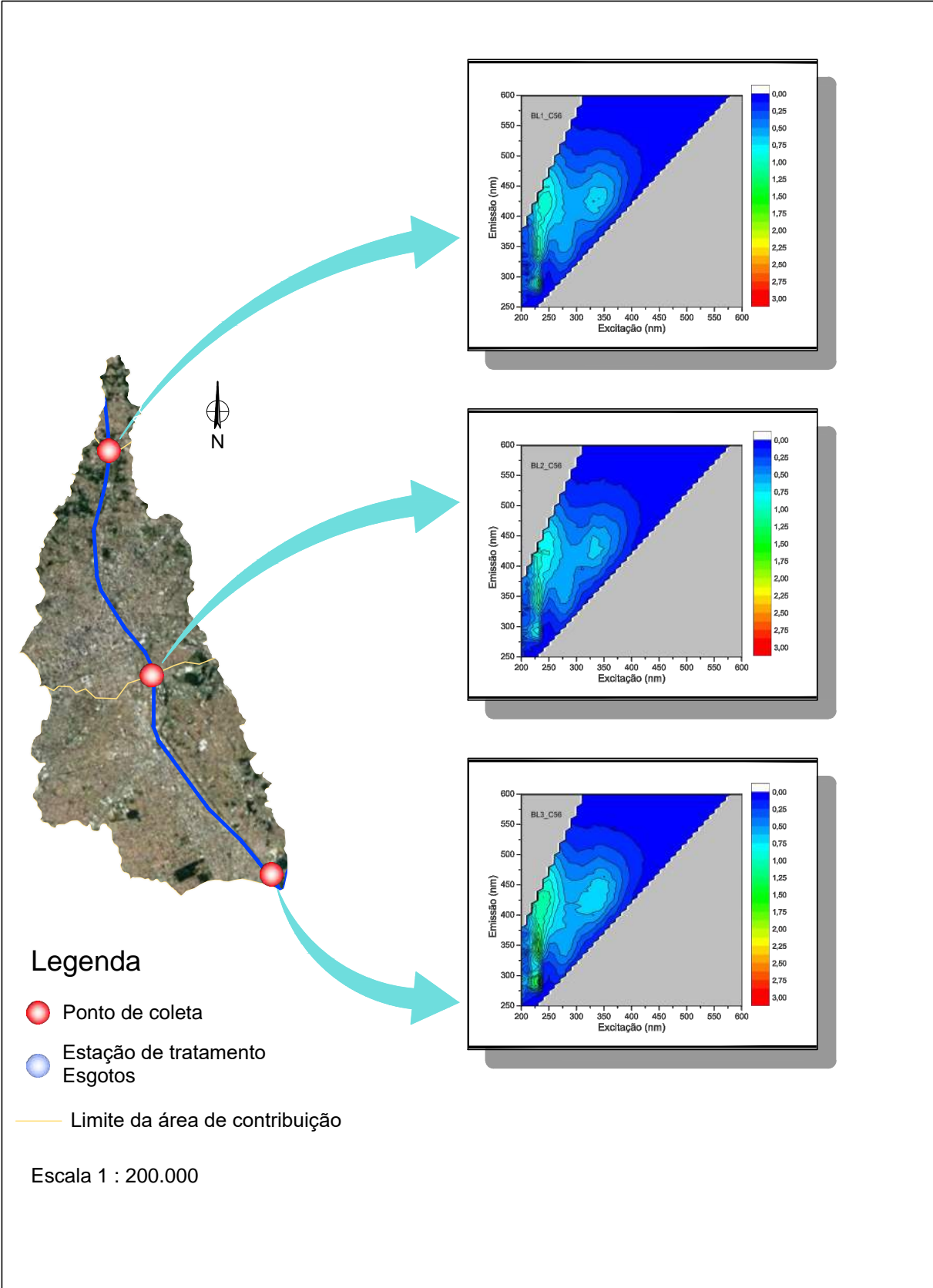
MEEs por ponto para o Rio Atuba
(Intensidade de fluorescência em r.u.)

Data

Março de 2017

Figura N°

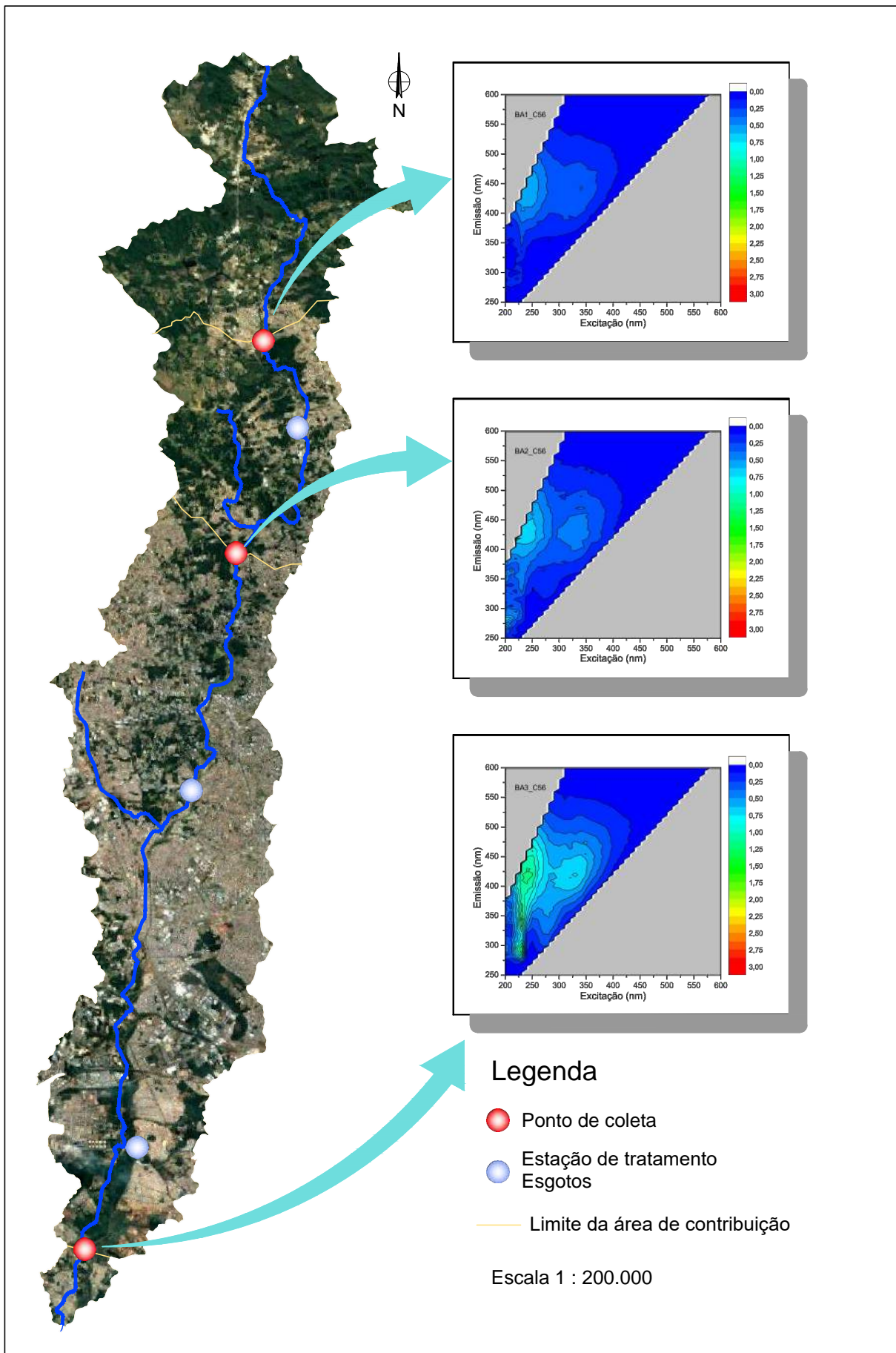
44



MEEs por ponto para o Rio Belém
(Intensidade de fluorescência em r.u.)

Data
Março de 2017

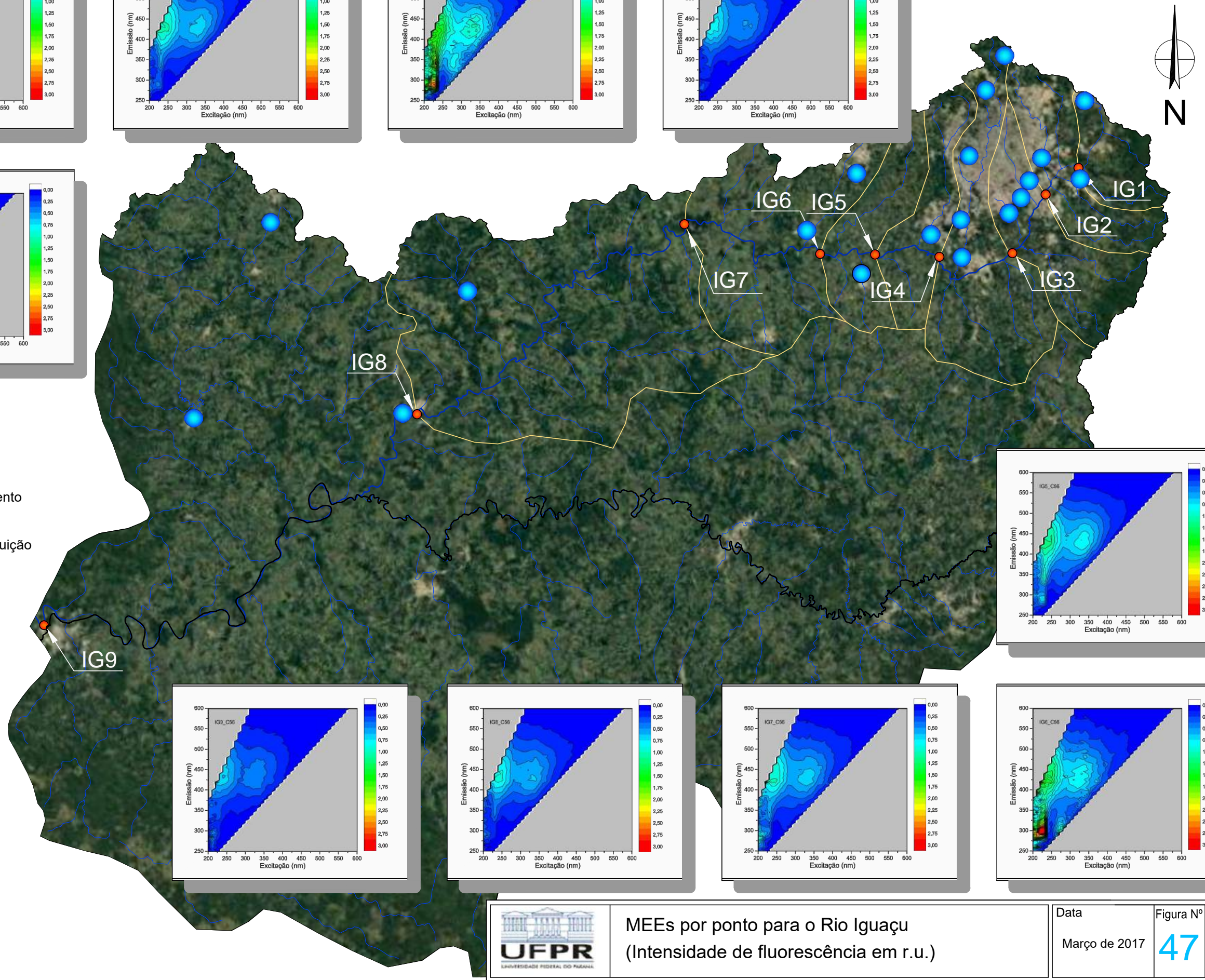
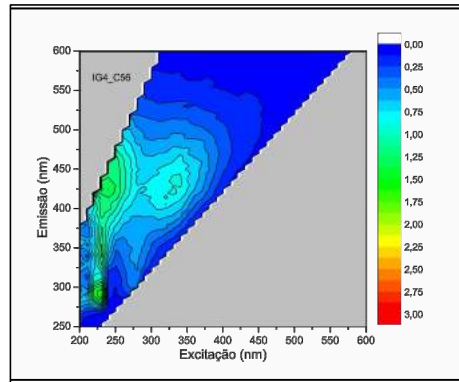
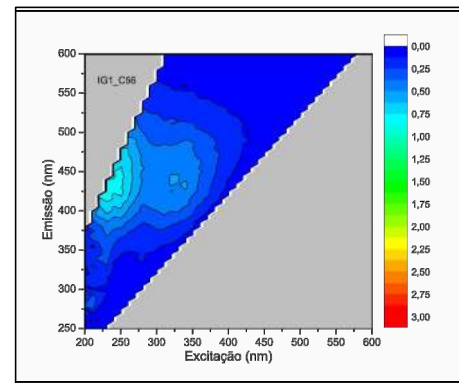
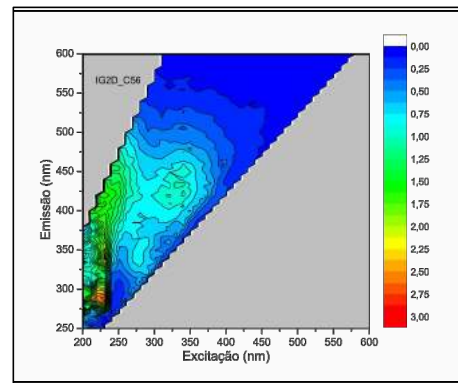
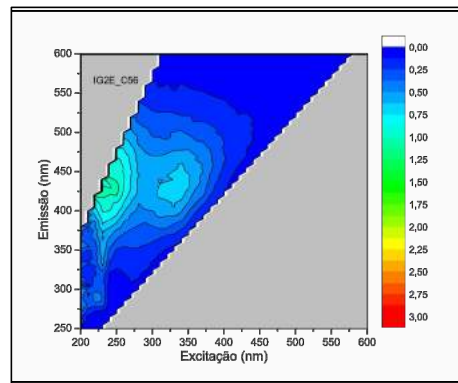
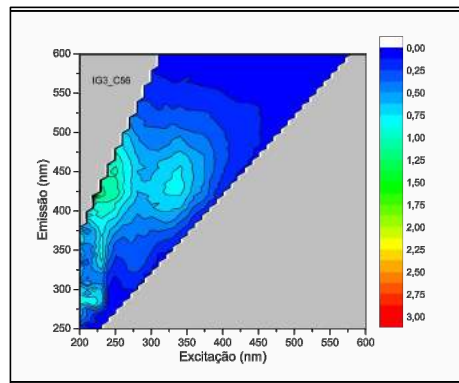
Figura Nº
45



MEEs por ponto para o Rio Barigui
(Intensidade de fluorescência em r.u.)

Data
Março de 2017

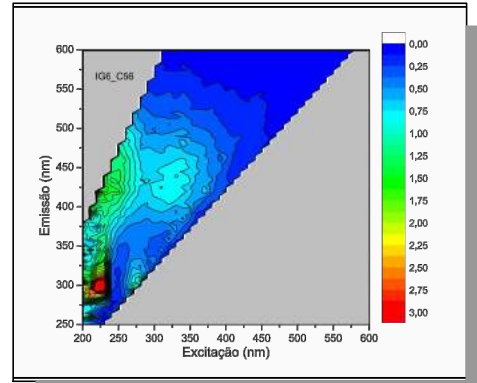
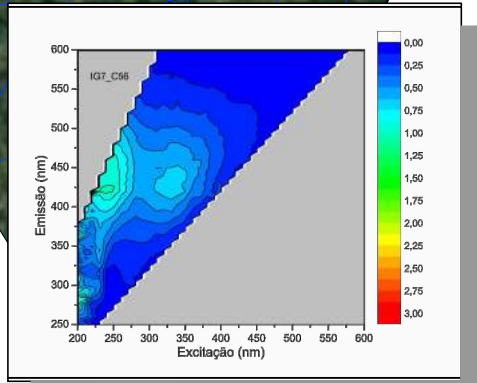
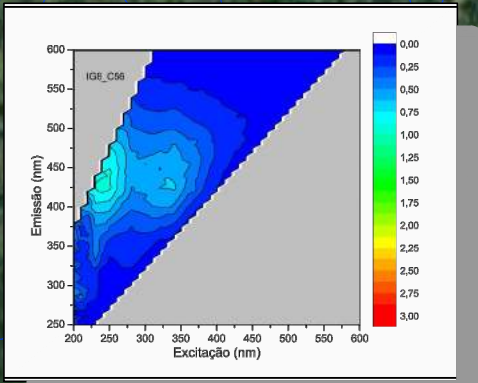
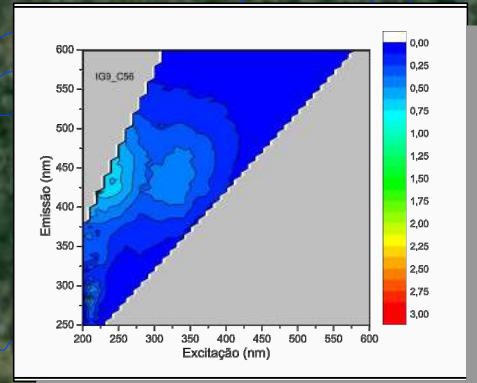
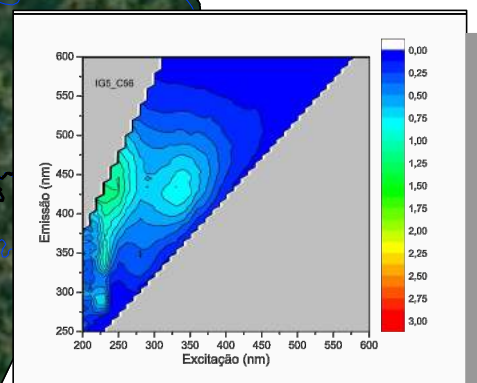
Figura Nº
46



Legenda

- Ponto de coleta
- Estação de tratamento Esgotos
- Área de contribuição

Escala 1 : 750.000

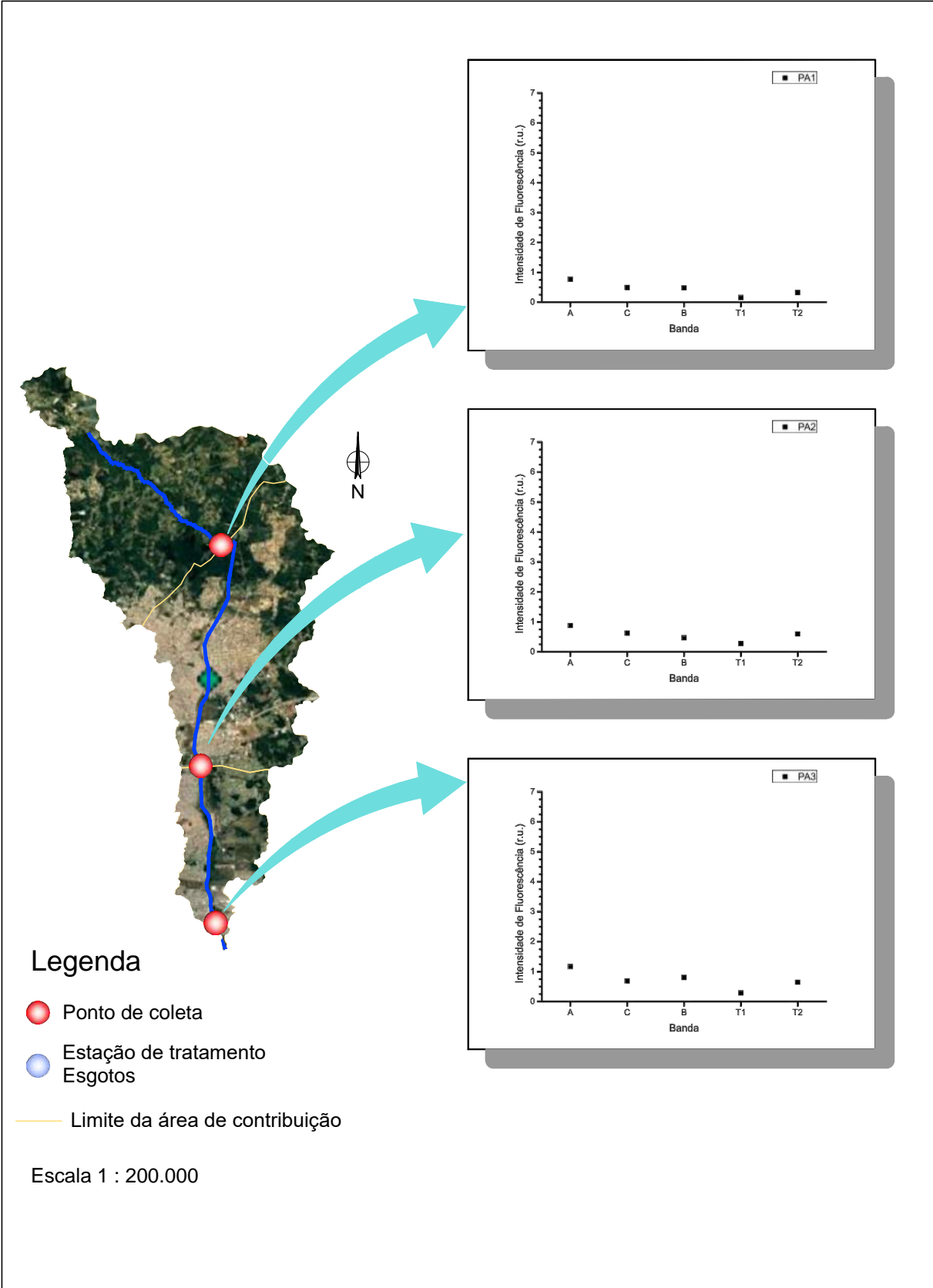


MEEs por ponto para o Rio Iguaçu
(Intensidade de fluorescência em r.u.)

Data
Março de 2017

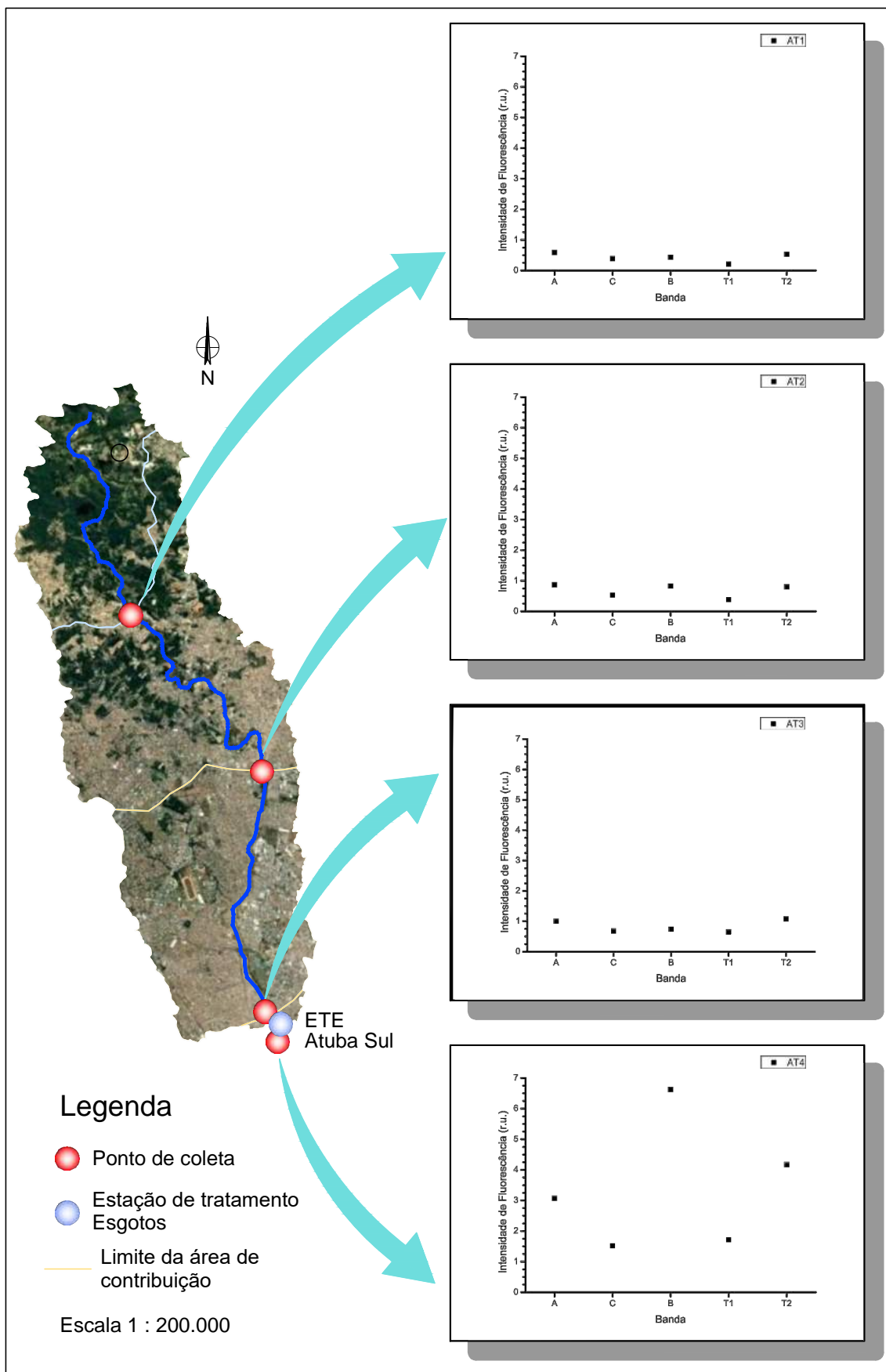
Figura Nº
47





Intensidade máxima de fluorescência das bandas A, C, B, T₁ e T₂ por ponto para o Rio Palmital

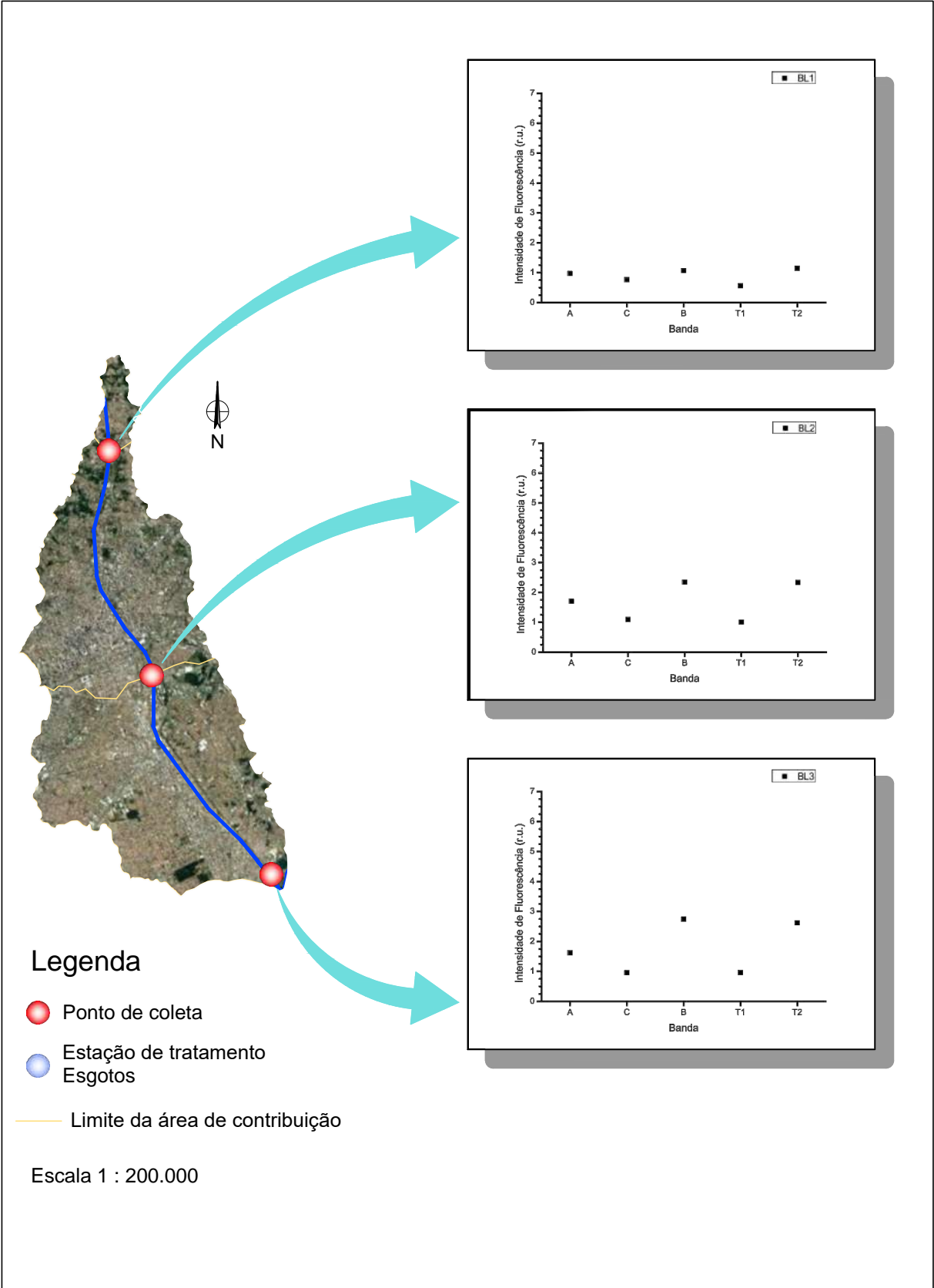
Data
Março de 2017



Intensidade máxima de fluorescência das bandas A, C, B, T₁ e T₂ por ponto para o Rio Atuba

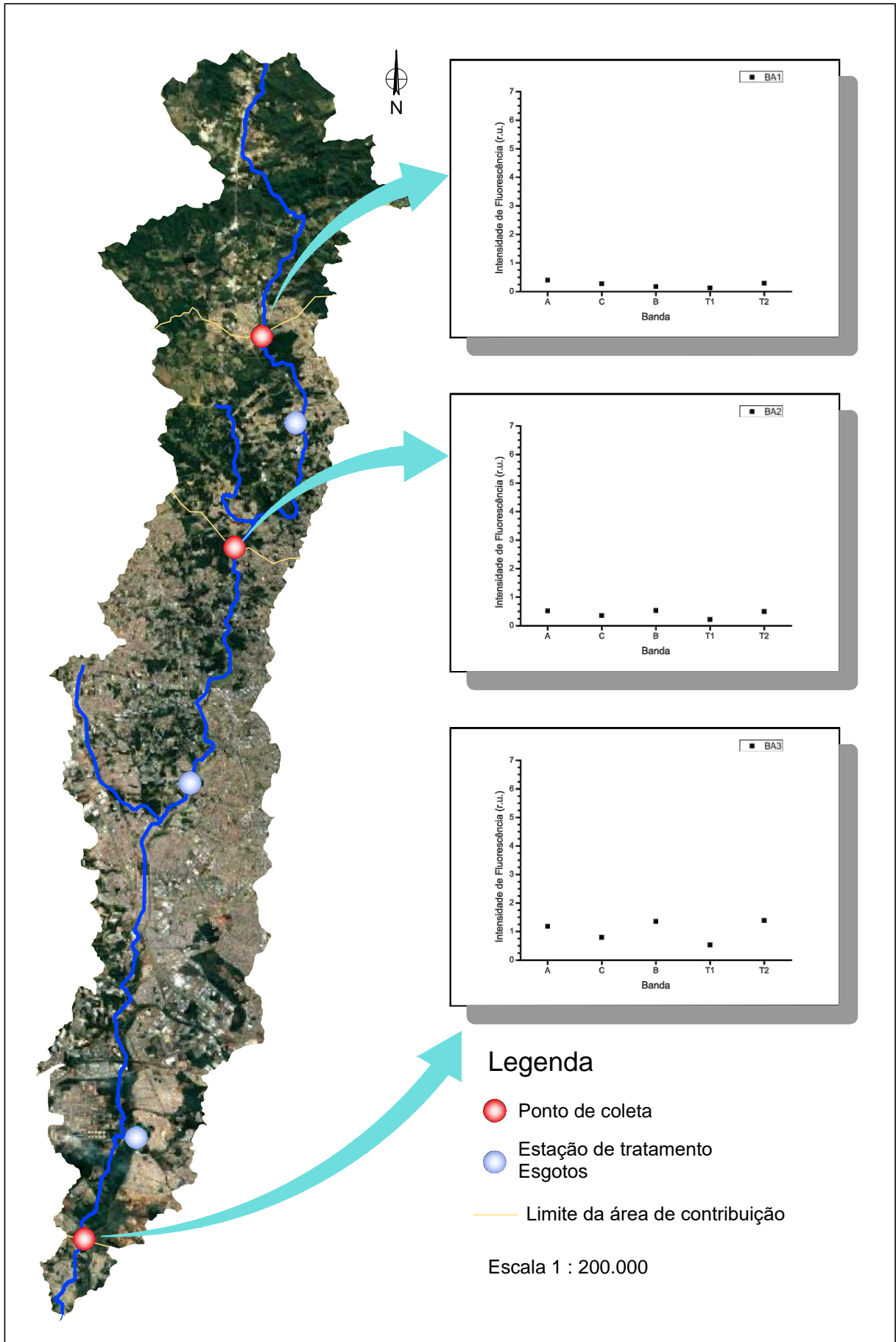
Data
Março de 2017

Figura N°
49



Intensidade máxima de fluorescência das bandas A, C, B, T₁ e T₂ por ponto para o Rio Belém

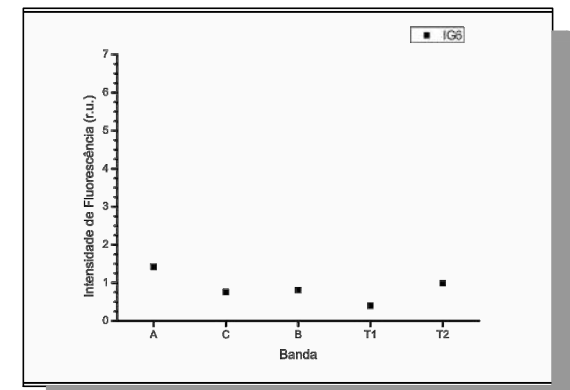
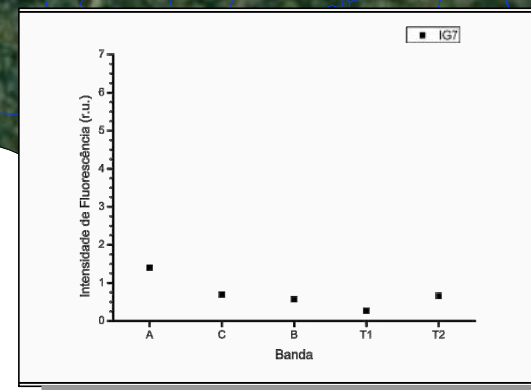
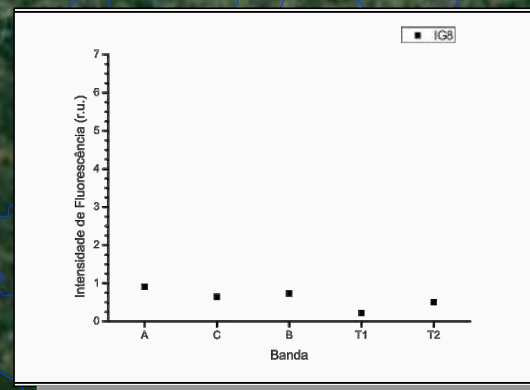
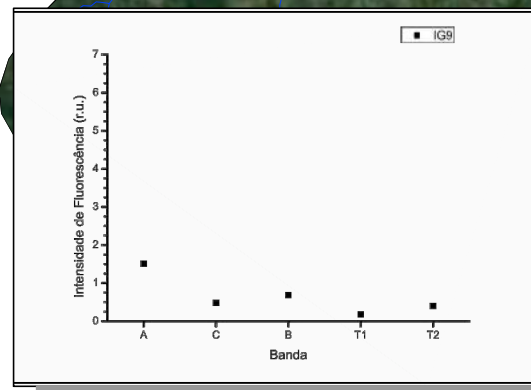
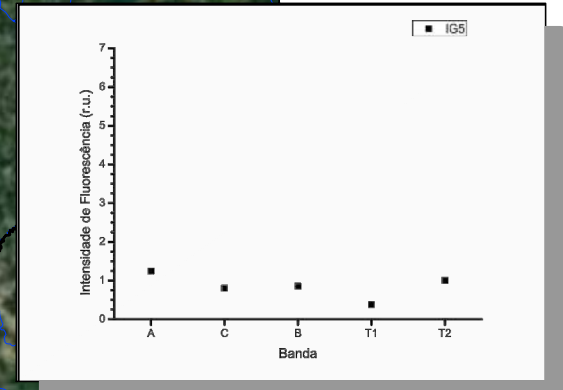
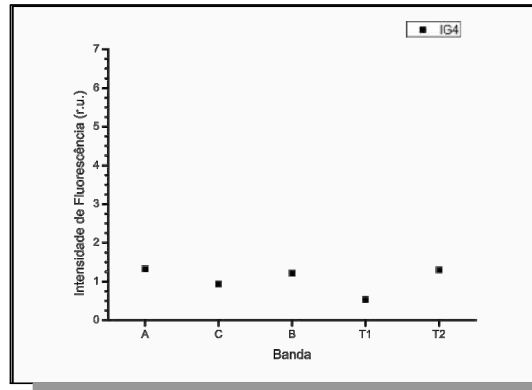
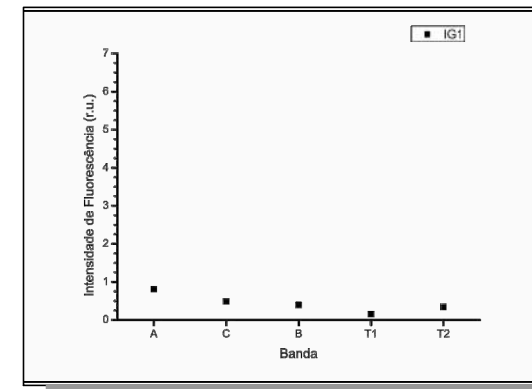
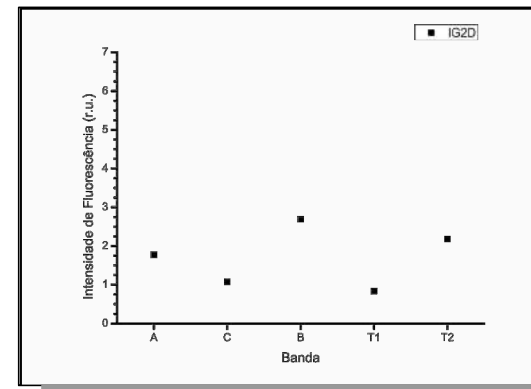
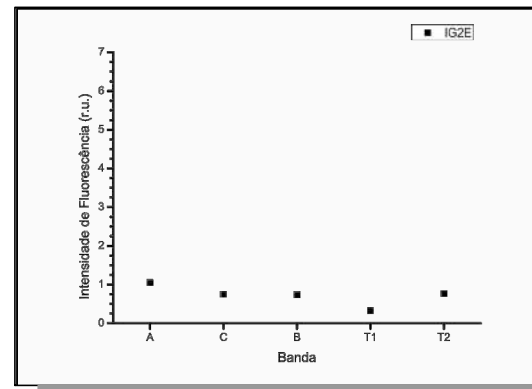
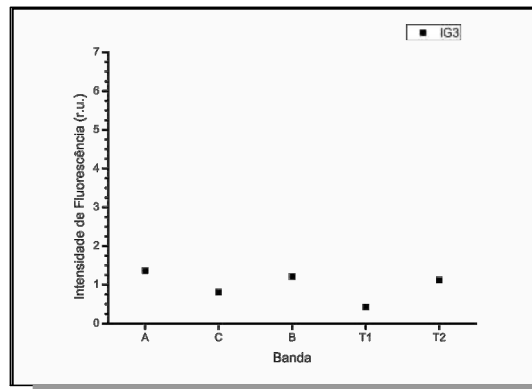
Data
Março de 2017



Intensidade máxima de fluorescência das bandas A, C, B, T₁ e T₂ por ponto para o Rio Barigui

Data
Março de 2017

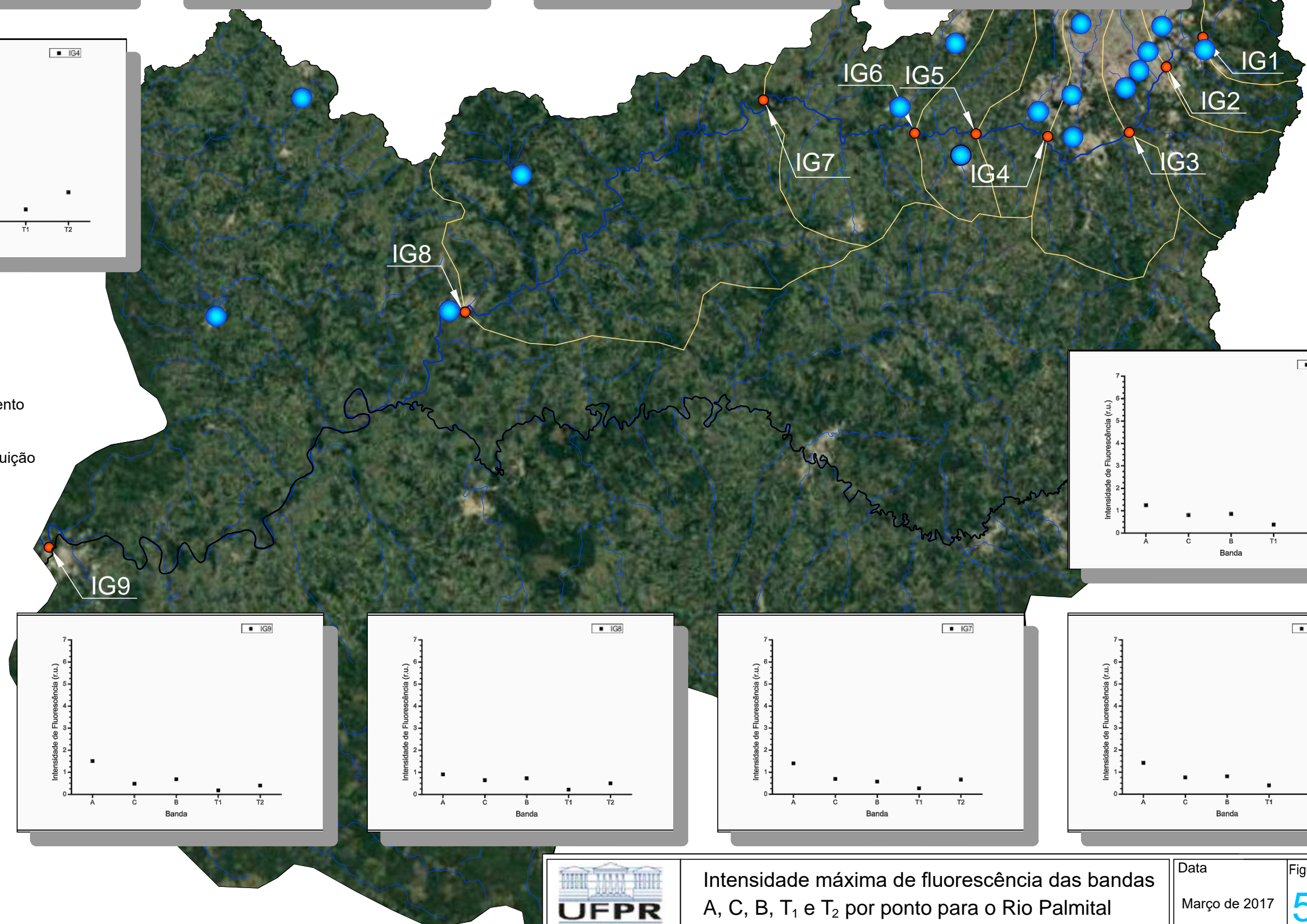
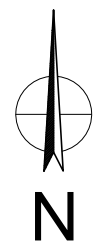
Figura N°
51



Legenda

- Ponto de coleta
- Estação de tratamento Esgotos
- Área de contribuição

Escala 1 : 750.000



Intensidade máxima de fluorescência das bandas A, C, B, T₁ e T₂ por ponto para o Rio Palmital

Data
Março de 2017

O Rio Palmital (figuras 38, 43 e 48) apresentou a melhor qualidade das águas, de acordo com os parâmetros analisados. O ponto PA1 apresentou baixa concentração de MO lábil, com predominância das frações refratárias, representadas pelas bandas A e C.

Os pontos PA2 e PA3 tiveram maior impacto da urbanização, com o aporte de MO lábil, o que elevou os valores da DBO e DQO, e as intensidades das bandas B e T_2 nestes pontos. Houve aumento também nas intensidades das bandas A e C, representando que, além do aporte de MO lábil, também ocorreu elevação na concentração das substâncias húmicas provenientes de fonte pedogênica ou de efluentes domésticos. Porém, de forma geral, apesar do aporte de MO lábil, o Rio Palmital não se encontrava tão poluído quanto os demais rios estudados tendo, inclusive, alto OD em todos os pontos relativos aos padrões de classificação da Resolução CONAMA 357/2005.

O Rio Atuba (figuras 39, 44 e 49) sofreu maior influência da urbanização que o Rio Palmital ao longo do seu curso. A partir do ponto AT2 começou a apresentar aumento nas intensidades das bandas relativas a substâncias lábeis (B, T_1 e T_2) e também em relação aos parâmetros quantitativos de MO, principalmente DQO. Porém, sua qualidade foi fortemente impactada quase em sua foz, devido à presença da ETE Atuba Sul. No ponto AT4 foram encontrados altos valores de DBO, DQO, COD e também de intensidade das bandas B, T_1 e T_2 , além de baixas concentrações de OD, comprovando a degradação ambiental causada neste ponto pela ETE.

Observando-se também as MEEs da figura 44 verificou-se a gradativa interferência da urbanização sobre o trecho analisado do rio, havendo uma variação súbita das bandas no ponto AT4, confirmando a alteração dos parâmetros quantitativos devido à presença da ETE.

O Rio Belém (figuras 40, 45 e 50) apresentou um perfil diferente dos demais, pois mesmo o ponto de coleta mais a montante possui alto impacto da urbanização. A MEE do ponto BL1 apresentou as bandas B, T_1 e T_2 bem evidenciadas, demonstrando que nesta seção do rio já há fonte de poluição antrópica por MO. Os parâmetros quantitativos neste ponto encontraram-se, algumas vezes, até mesmo superiores aos do pontos PA3 e AT3, por exemplo. Ou seja, o Rio Belém já tem a região próxima à sua nascente com alto fator de degradação ambiental.

Ao longo de seu curso, nos pontos BL2 e BL3, houve aumento de MO lábil, o que restou evidenciado pela intensidade das bandas representantes de substância semelhantes a proteínas, assim como pelo aumento dos parâmetros de DBO e DQO, o que gerou depleção na concentração de OD.

A partir da comparação da qualidade da água dos Rios Belém e Atuba demonstrou-se que na RMC os rios são impactados tanto pela presença de ETES, como no caso do Rio

Atuba, quanto de uma poluição mais difusa, proveniente de ligações irregulares de efluentes parcialmente ou não tratados, como no caso do Rio Belém, o qual apresentou a pior qualidade entre os afluentes analisados mesmo não recebendo lançamentos de ETEs.

O ponto BA1 no Rio Barigüi foi o que apresentou melhores condições ambientais em relação à MO entre os locais de estudo (figuras 41, 46 e 51), com baixa concentração de MO, tanto lábil quanto refratária, como indicaram os dados quantitativos e as intensidades de fluorescência. No entanto, a urbanização da região, além da presença da ETE São Jorge ainda no município de Almirante Tamandaré, causaram a alteração da qualidade da água a montante do ponto BA2.

Porém, no ponto BA3 foi mais perceptível a alta urbanização da bacia na qual ele se encontra. Com a presença de duas ETEs entre os pontos BA2 e BA3 e a área de drenagem incremental de aproximadamente 155 km², o ponto mais a jusante da bacia apresentou alta degradação ambiental, com elevação dos parâmetros quantitativos de MO e redução na concentração de OD, o que se confirmou pelo aumento das intensidades das bandas nas MEE, principalmente aquelas relativas à MO lábil.

Por fim, devido ao Rio Iguaçu já nascer em região muito alterada e seguir em direção a locais menos urbanizados, este teve como característica que os pontos mais poluídos foram aqueles próximos às nascentes. O Rio Iguaçu recebe tal nome a partir da junção dos Rios Iraí e Atuba e, como observado entre os dados das figuras 42, 47 e 52, este foi um dos pontos que apresentou maior degradação ambiental por poluição orgânica no trecho estudado. O Rio Atuba provocou intensa influência sobre a qualidade do Rio principal da bacia, pois houve visível diferença entre os parâmetros das amostras coletadas nas margens esquerda (Rio Iraí) e direita (Rio Atuba).

O ponto IG2E exibiu maior aporte de MO tanto lábil quanto refratária em relação ao ponto IG1, localizado no Rio Iraí. No entanto, o IG2D apontou alta concentração de compostos orgânicos lábeis, provenientes da ETE Atuba Sul, que alteraram a qualidade do Rio Iguaçu, neste ponto, destacando um importante exemplo de aspectos de dados para controle ambiental e para a Gestão de Recursos Hídricos. Nos pontos IG3 e IG4 houve aumento da MO lábil, observada nos dados de DBO, DQO e nas bandas relativas a substâncias semelhantes a proteínas nas MEEs, com declínio desses parâmetros do ponto IG5 em diante, pois este já se encontra fora da área mais densamente urbanizada.

O ponto IG9, já na bacia do Médio Iguaçu, apresentou características em relação à concentração e composição da MO aquática muito próximas às do IG1, ainda no Rio Iraí, o que demonstrou a capacidade de recuperação e diluição do Rio em locais com maior vazão e menor presença antrópica.

5.2 VARIABILIDADE TEMPORAL DA MATÉRIA ORGÂNICA

Para analisar a variabilidade temporal da MO aquática serão novamente apresentados os resultados no Rio Iguaçu para os pontos IG1, IG4, IG6 e IG9 durante as coletas 55 a 57, realizadas em março, junho e novembro de 2016, porém de forma pontual. As maiores vazões foram encontradas na coleta de junho (8,4; 63,2; 90,7 e 729,3 m³ s⁻¹, respectivamente) e as menores em novembro (5,0; 37,2; 53,4 e 428,9 m³ s⁻¹).

Os pontos foram escolhidos devido às suas características e por representarem todo o trecho do Rio Iguaçu analisado. O IG1 e o IG9 apresentaram menor concentração de MO orgânica, porém o IG1 devido ao menor impacto da região à sua montante e o IG9 devido em boa parte à recuperação da qualidade das suas águas pelo menor aporte de efluentes domésticos, mas também devido ao maior efeito de diluição e da autodepuração do rio.

O IG4, como observado nas análises anteriores, teve a pior qualidade considerando a concentração e carga de MO entre os pontos analisados e se encontra a jusante da área urbana recebendo, portanto, forte impacto desta região. Quanto ao IG6, tal ponto encontra-se já afastado da área intensamente urbanizada e apresentou melhoria na qualidade do rio relativo aos parâmetros analisados.

Conforme figuras 53 e 54, para o IG1 a campanha 56 foi a que apresentou a menor presença de MO lábil, evidenciada pelos menores valores de DBO (1,0 mgO₂ L⁻¹) e DQO (6,3 mgO₂ L⁻¹), mas também pela menor intensidade da Banda B (0,219 r.u.). Quanto ao valor de COD, esta campanha foi a que apresentou o maior valor (5,5 mgC L⁻¹), porém, pela análise das MEEs, concluiu-se que este acréscimo de MO no meio foi devido ao maior aporte de MO pedogênica, uma vez que as bandas A e C foram mais expressivas nesta campanha que nas demais (0,857 e 0,523, respectivamente).

Assim, é perfeitamente razoável o fato de o OD ter sido superior para esta coleta, mesmo com uma maior concentração de MO aquática (maior COD), pois as frações preponderantes foram refratárias e não causaram a depleção do OD de forma rápida, como no caso de frações mais lábeis. Nas outras duas coletas apesar de a MO total ter sido inferior, as frações lábeis estavam mais presentes, indicadas pelos valores de DBO (4,0 e 4,9 mgO₂ L⁻¹), DQO (29,3 e 18,3 mgO₂ L⁻¹) e intensidade da banda B (0,392 e 0,397 r.u.) mais altos e pela menor concentração de OD (5,27 e 4,46 mgO₂ L⁻¹).

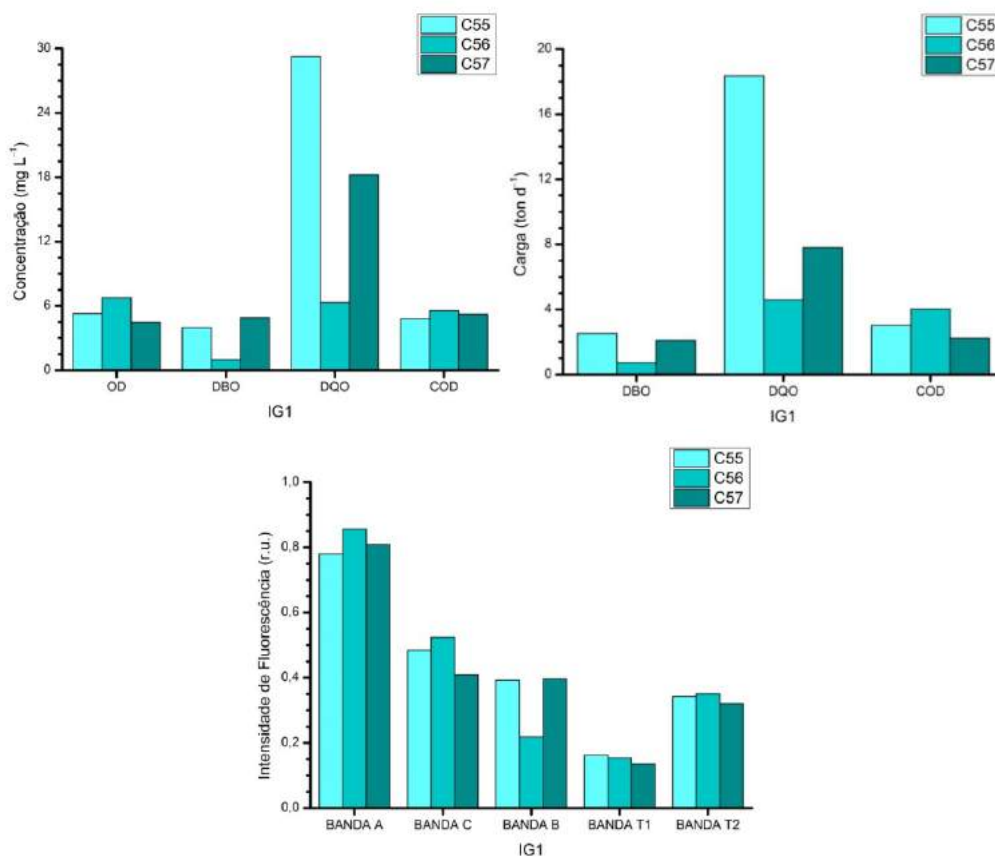


FIGURA 53 – VARIAÇÃO DOS RESULTADOS DE MO PARA O PONTO IG1 NAS CAMPANHAS 55 A 57 (unidades de O₂ para OD, DBO e DQO e de C para COD)

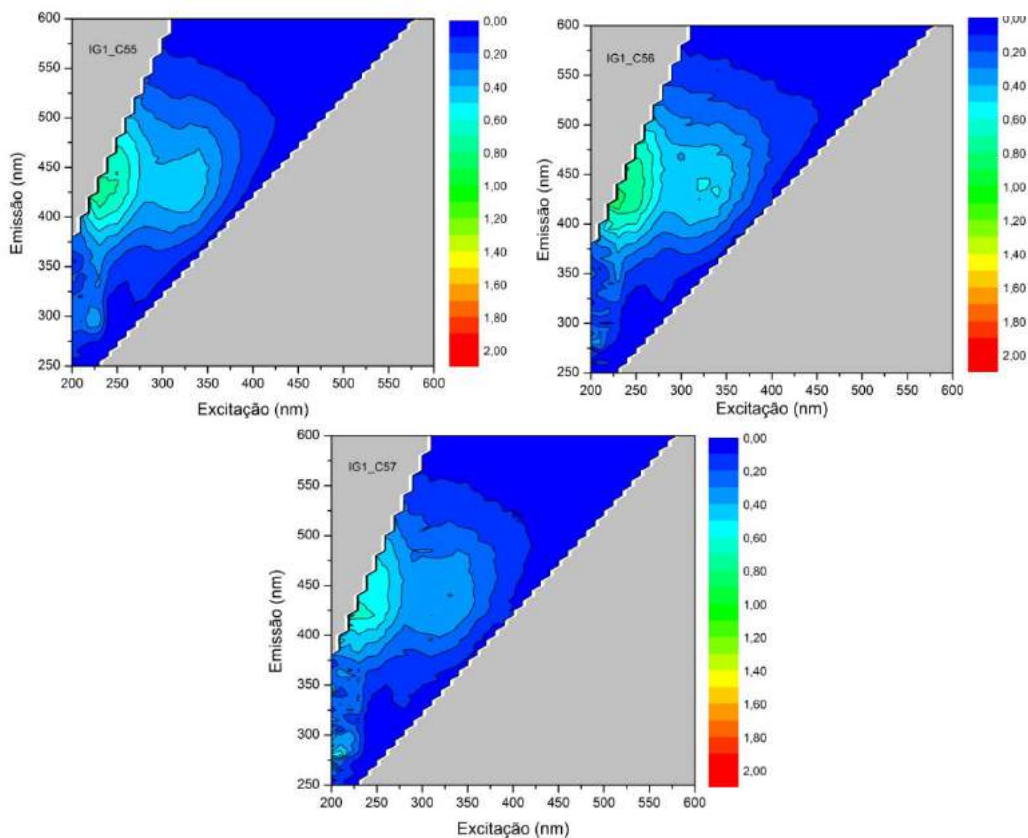


FIGURA 54 – VARIAÇÃO DAS MEEs DO PONTO IG1 PARA AS CAMPANHAS 55 A 57 (intensidade de fluorescência em *Raman Units* (r.u.))

Os resultados de carga de MO tiveram perfil semelhante ao de concentração, porém na campanha 57 os resultados de concentração de DBO ($4,9 \text{ mgO}_2 \text{ L}^{-1}$) e COD ($5,2 \text{ mgC L}^{-1}$) foram maiores que os da campanha 55 ($4,0 \text{ mgO}_2 \text{ L}^{-1}$ e $4,8 \text{ mgC L}^{-1}$), enquanto os de carga da campanha 55 foram superiores (DBO de 2,5 e 2,1 $\text{tonO}_2 \text{ d}^{-1}$ e COD de 3,0 e 2,2 tonC d^{-1} para C55 e C57, respectivamente).

De forma geral, como se observou nas MEEs da figura 54 o ponto IG1 expôs maior fração de substâncias húmicas semelhantes a proteínas, sendo que a MO lábil deste ponto foi possivelmente proveniente de produção primária devido à proximidade ao reservatório do Iraí.

O ponto IG4 apresentou uma das piores situações de qualidade no Rio Iguaçu. Conforme figuras 55 e 56 observou-se que para este ponto a coleta 56 contou com as maiores concentrações de MO lábil, representadas por altos valores de DBO ($36,0 \text{ mgO}_2 \text{ L}^{-1}$), DQO ($64,4 \text{ mgO}_2 \text{ L}^{-1}$) e intensidade da Banda B (1,620 r.u.). Porém, para este ponto, não apenas a fração lábil, banda B, foi superior na C56, a fração refratária também foi mais alta nesta campanha que nas demais, devido aos maiores valores de intensidade das bandas A (1,446 r.u.) e C (0,935 r.u.).

O COD teve alta influência das substâncias semelhantes a triptofano (bandas T_1 e T_2) na coleta 57, pois mesmo com intensidades menores das demais bandas, a concentração do COD foi superior nesta coleta. Os resultados de OD nestas campanhas foi muito baixo (variando de 0,81 a $2,76 \text{ mgO}_2 \text{ L}^{-1}$), o que está de acordo com a alta carga orgânica lábil presente neste ponto e naqueles a sua montante.

As cargas de MO tiveram perfil similar às concentrações, exceto em relação ao COD na campanha 57, pois a concentração de COD nesta campanha ($13,0 \text{ mgC L}^{-1}$) foi superior à da C56 ($8,8 \text{ mgC L}^{-1}$), enquanto a carga foi inferior ($2,2 \text{ tonC d}^{-1}$ para C57 e $4,0 \text{ tonC d}^{-1}$ para C56), devido à menor vazão na C57.

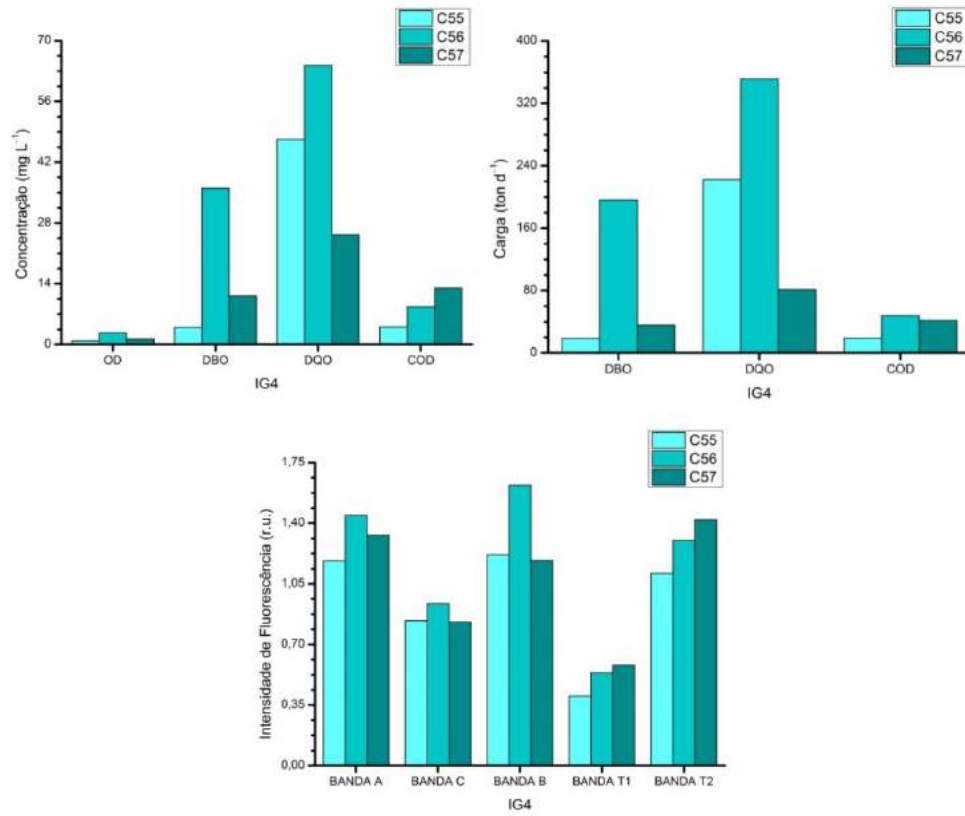


FIGURA 55 – VARIAÇÃO DOS RESULTADOS DE MO PARA O PONTO IG4 NAS CAMPANHAS 55 A 57 (unidades de O₂ para OD, DBO e DQO e de C para COD)

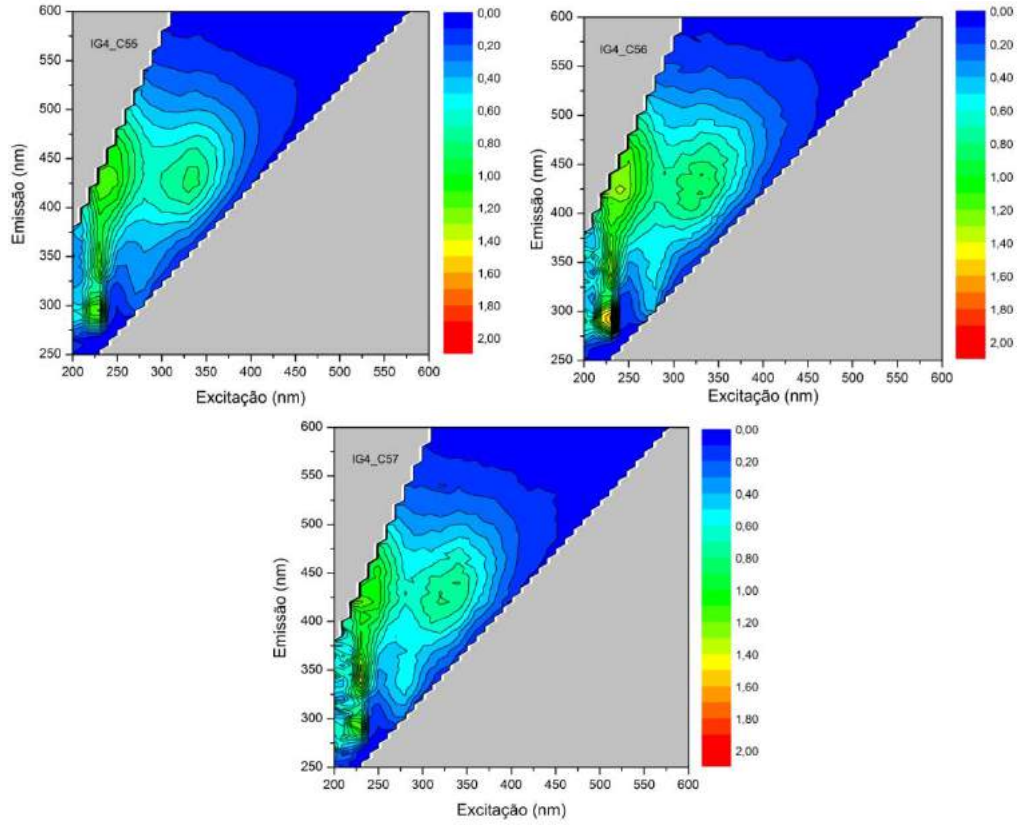


FIGURA 56 – VARIAÇÃO DAS MEEs DO PONTO IG4 PARA AS CAMPANHAS 55 A 57 (intensidade de fluorescência em Raman Units (r.u.))

Conforme as figuras 57 e 58 o ponto IG6 apresentou resultados interessantes na coleta 56, pois, apesar de não possuir os maiores valores quantitativos de MO, a intensidade de fluorescência, principalmente para a banda B, foi superior às demais campanhas (intensidade na banda B de 3,690 r.u. na C56, contra 0,807 r.u. e 0,754 r.u. para as C55 e C57).

Em relação às outras duas campanhas, as MEEs foram bem semelhantes, sendo que a C55 apresentou maior intensidade para a banda B (0,807 r.u. na C55 e 0,754 r.u. na C57), relativa à tirosina, enquanto na C57 a intensidade das bandas T_1 (0,319 r.u. na C55 e 0,397 r.u. na C57) e T_2 (0,909 r.u. na C55 e 0,987 r.u. na C57), relativas ao triptofano, foram superiores.

Finalmente, quanto ao ponto IG9 representado nas figuras 59 e 60, houve nas três campanhas visível predominância das substâncias húmicas sobre as lábeis. A campanha 56 obteve as menores intensidades de fluorescência para praticamente todas as bandas, exceto na Banda C, na qual a C57 apresentou-se ligeiramente inferior (0,482 na C56 e 0,471 na C57). Isto provavelmente foi consequência da maior vazão durante esta coleta que provocou um efeito de maior diluição nas amostras, assim como ocorreu na concentração de DQO ($8,4 \text{ mgO}_2 \text{ L}^{-1}$ na C56, contra $32,9 \text{ mgO}_2 \text{ L}^{-1}$ na C55 e $12,7 \text{ mgO}_2 \text{ L}^{-1}$ na C57).

As campanhas 55 e 57 apresentaram MEEs mais semelhantes com intensidade dos picos próximas (1,530 e 1,510 r.u. para a banda A, 0,555 e 0,471 r.u. para a banda C, 0,807 e 0,754 r.u. para a banda B, 0,319 e 0,397 r.u. para a banda T_1 e 0,401 e 0,440 r.u. para a banda T_2).

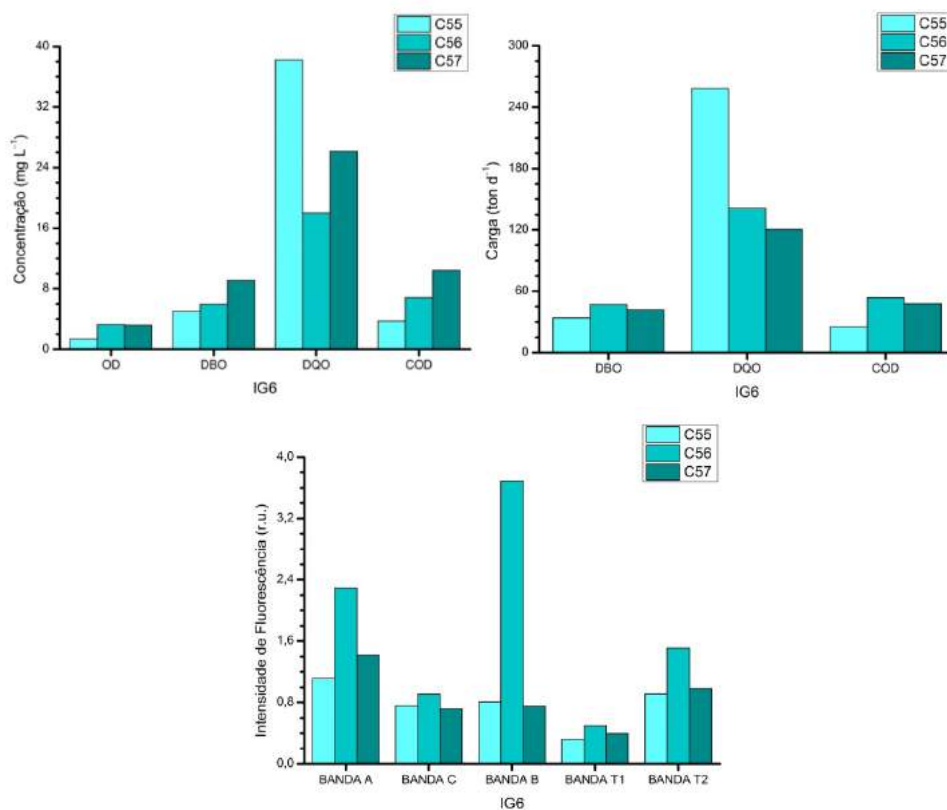


FIGURA 57 – VARIAÇÃO DOS RESULTADOS DE MO PARA O PONTO IG6 NAS CAMPANHAS 55 A 57 (unidades de O₂ para OD, DBO e DQO e de C para COD)

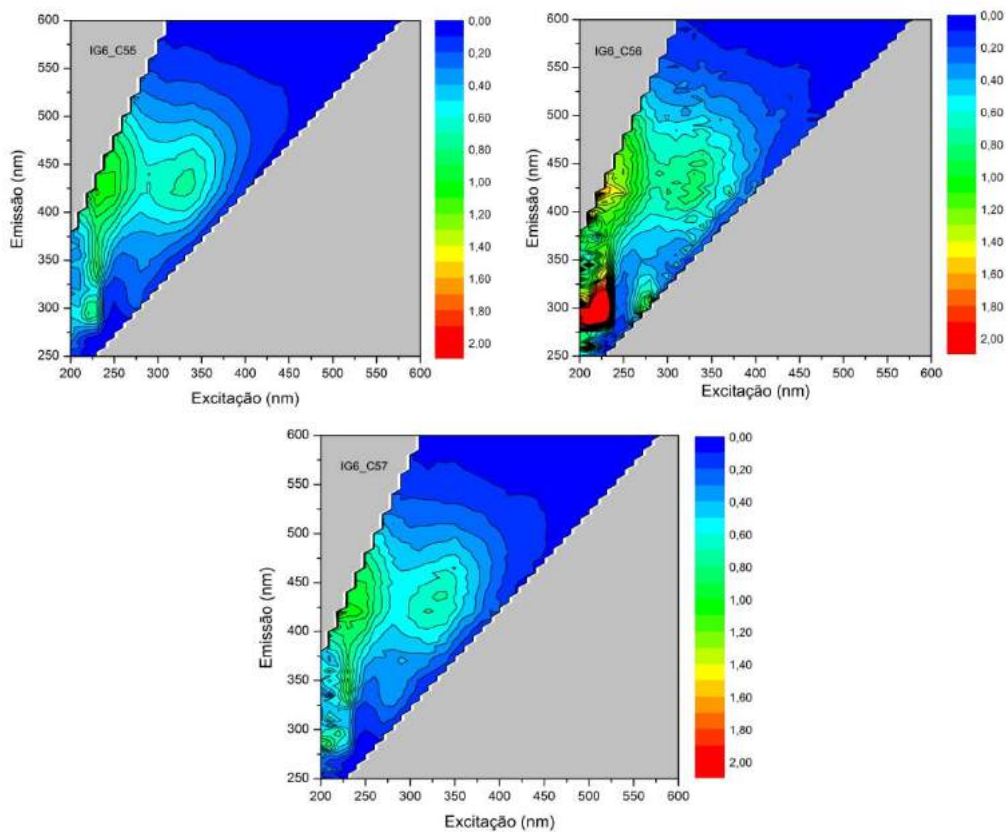


FIGURA 58 – VARIAÇÃO DAS MEEs DO PONTO IG6 PARA AS CAMPANHAS 55 A 57 (intensidade de fluorescência em Raman Units (r.u.))

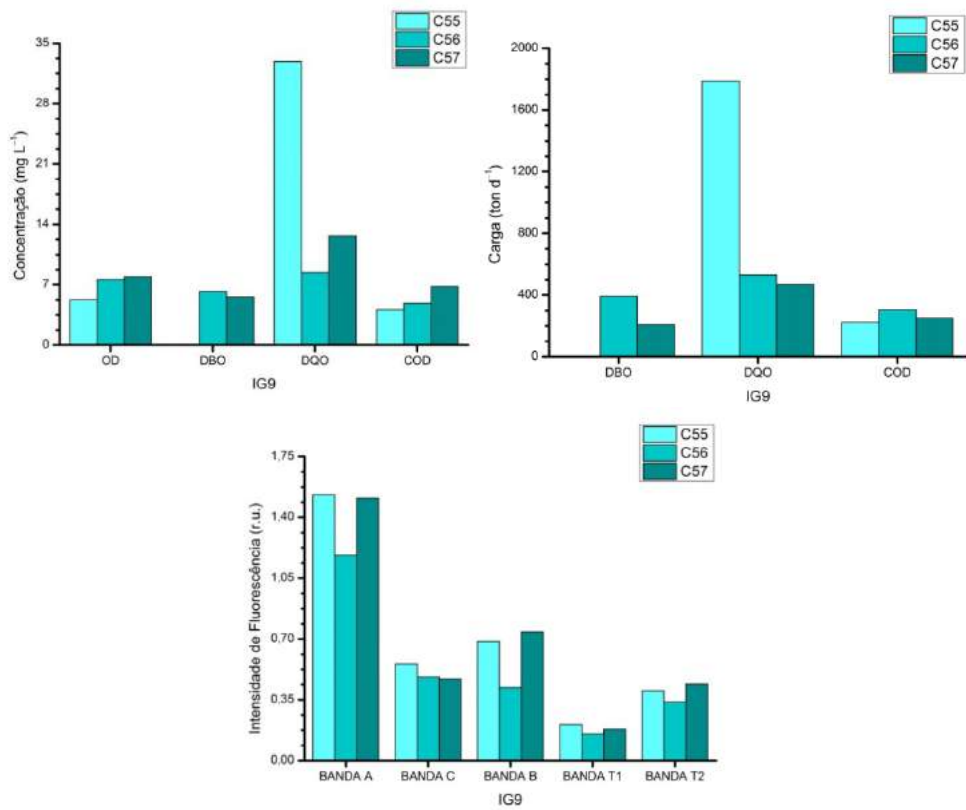


FIGURA 59 – VARIACÃO DOS RESULTADOS DE MO PARA O PONTO IG9 NAS CAMPANHAS 55 A 57 (unidades de O₂ para OD, DBO e DQO e de C para COD)

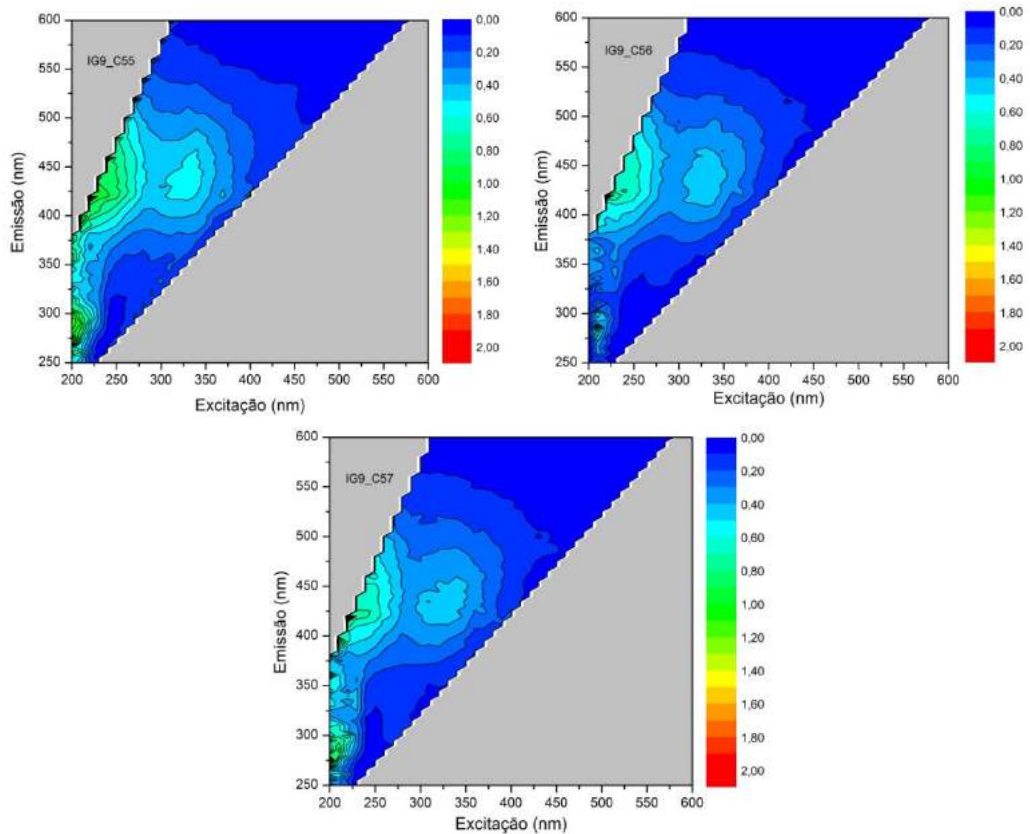


FIGURA 60 – VARIACÃO DAS MEEs DO PONTO IG9 PARA AS CAMPANHAS 55 A 57 (intensidade de fluorescência em Raman Units (r.u.))

5.3 UTILIZAÇÃO DAS ANÁLISES ESPECTROCÓPICAS COMO SUBSTITUTOS ÀS ANÁLISES CLÁSSICAS

Diferentes autores verificaram se a utilização de métodos espectroscópicos poderiam ser empregados como substitutos aos métodos tradicionais na quantificação da MO. Hudson et al. (2008) relacionaram a DBO com a intensidade das bandas T_1 e T_2 das MEEs, Bieroza et al. (2009) da mesma forma relacionaram a intensidade de fluorescência nas MEEs com a remoção de COT em ETAs para prevenir a formação de organoclorados na fase de cloração.

Desta forma, a partir dos resultados obtidos neste trabalho procurou-se também obter correlações entre os dados tradicionais de DBO, DQO e COD com os resultados dos métodos espectroscópicos. Para tanto, foi utilizada a ferramenta de Análise de Dados do programa Microsoft Excel, construindo-se uma matriz de correlações entre os parâmetros estudados.

Foram utilizados dados de todos os pontos em todas as campanhas, excetuando-se fontes de potenciais erros de análise, quais sejam: valores de DQO negativos, resultados de DBO superiores aos de DQO, valores de DBO abaixo do limite de quantificação (ou seja, resultados inferiores a 2 mg L^{-1}) e o ponto BA1 da campanha 55 devido à problema na análise do COD como anteriormente discutido. Assim, as correlações foram avaliadas com base num conjunto de $n=54$ dados para cada parâmetro. Os valores do coeficiente de correlação, r , entre cada um dos pares obtidos estão descritos na tabela 19. Os valores de r superiores a 0,7 estão destacados na tabela 19.

Os parâmetros correlacionados foram os seguintes: DBO, DQO, COD, as intensidades máximas das bandas A, C, B, T_1 e T_2 , a soma das intensidades das bandas mais lábeis B, T_1 e T_2 , das refratárias A e C, das bandas A e B, das bandas A, B e C, a $SUVA_{254}$ e a A_{285}/COD .

As intensidades de fluorescência das bandas A, C, B, T_1 e T_2 (r variando de 0,857 a 0,973) são claramente correlacionadas, pois como avaliado nos tópicos anteriores, maiores concentrações de MO aumentam a intensidade em todas as bandas das MEEs.

TABELA 19 – MATRIZ DE CORRELAÇÃO ENTRE OS PARÂMETROS ANALISADOS

PARÂMETRO	DBO	DQO	COD	A	C	B	T ₁	T ₂	T ₂	A+C	A+B	A+B+C	SUVA ₂₅₄	A ₂₈₅ /COD
DBO	1													
DQO	0,897	1												
COD	0,941	0,813	1											
A	0,796	0,711	0,854	1										
C	0,890	0,855	0,895	0,890	1									
B	0,833	0,770	0,858	0,948	0,896	1								
T ₁	0,933	0,880	0,928	0,857	0,960	0,895	1							
T ₂	0,927	0,876	0,936	0,876	0,973	0,914	0,994	1						
T ₂	0,927	0,873	0,934	0,890	0,970	0,930	0,994	0,999	1					
A+C	0,884	0,834	0,904	0,941	0,992	0,931	0,953	0,968	0,970	1				
A+B	0,817	0,738	0,865	0,995	0,902	0,976	0,880	0,899	0,914	0,949	1			
A+B+C	0,884	0,832	0,905	0,949	0,987	0,946	0,953	0,968	0,972	0,999	0,959	1		
SUVA ₂₅₄	-0,333	-0,071	-0,429	-0,353	-0,301	-0,369	-0,322	-0,331	-0,337	-0,322	-0,362	-0,330	1	
A ₂₈₅ /COD	-0,304	-0,054	-0,396	-0,315	-0,267	-0,341	-0,291	-0,300	-0,307	-0,287	-0,327	-0,295	0,997	1

A DBO apresentou boa correlação com os demais ensaios tradicionais DQO ($r=0,897$) e COD ($r=0,941$), com as intensidades das bandas de compostos semelhante a triptofanos, T_1 e T_2 ($r= 0,933$ e $r=0,927$, respectivamente), tirosina, banda B ($r=0,833$), e também com as bandas de substâncias húmicas, A e C ($r=0,796$ e $r= 0,890$, respectivamente). A correlação entre a soma de bandas apresentou bons resultados também, principalmente para a soma das bandas de substâncias semelhantes a proteínas ($r=0,927$).

A DQO exibiu boa correlação com os mesmo parâmetros, porém em menor grau ($r=0,813$ para COD, $r=0,880$ para a banda T_1 e $r=0,876$ para a banda T_2 , por exemplo). As melhores correlações apresentadas pelo COD foram com as banda T_2 ($r=0,936$) e a soma das bandas semelhantes a proteínas ($r= 0,934$).

Os parâmetros quantitativos não apresentaram boa correlação com os índices obtidos por espectroscopia de UV-Visível (r variando de $-0,482$ a $-0,071$). Tais índices já se encontram normalizados pelo COD e indicam qual o tipo de MO predominante numa amostra, mas não qual a concentração de cada fração. Assim, a regressão linear entre os parâmetros que apresentaram melhor correlação entre si estão apresentadas nos gráficos da figura 61. Os valores com as equações de regressão encontradas estão descritas na tabela 20

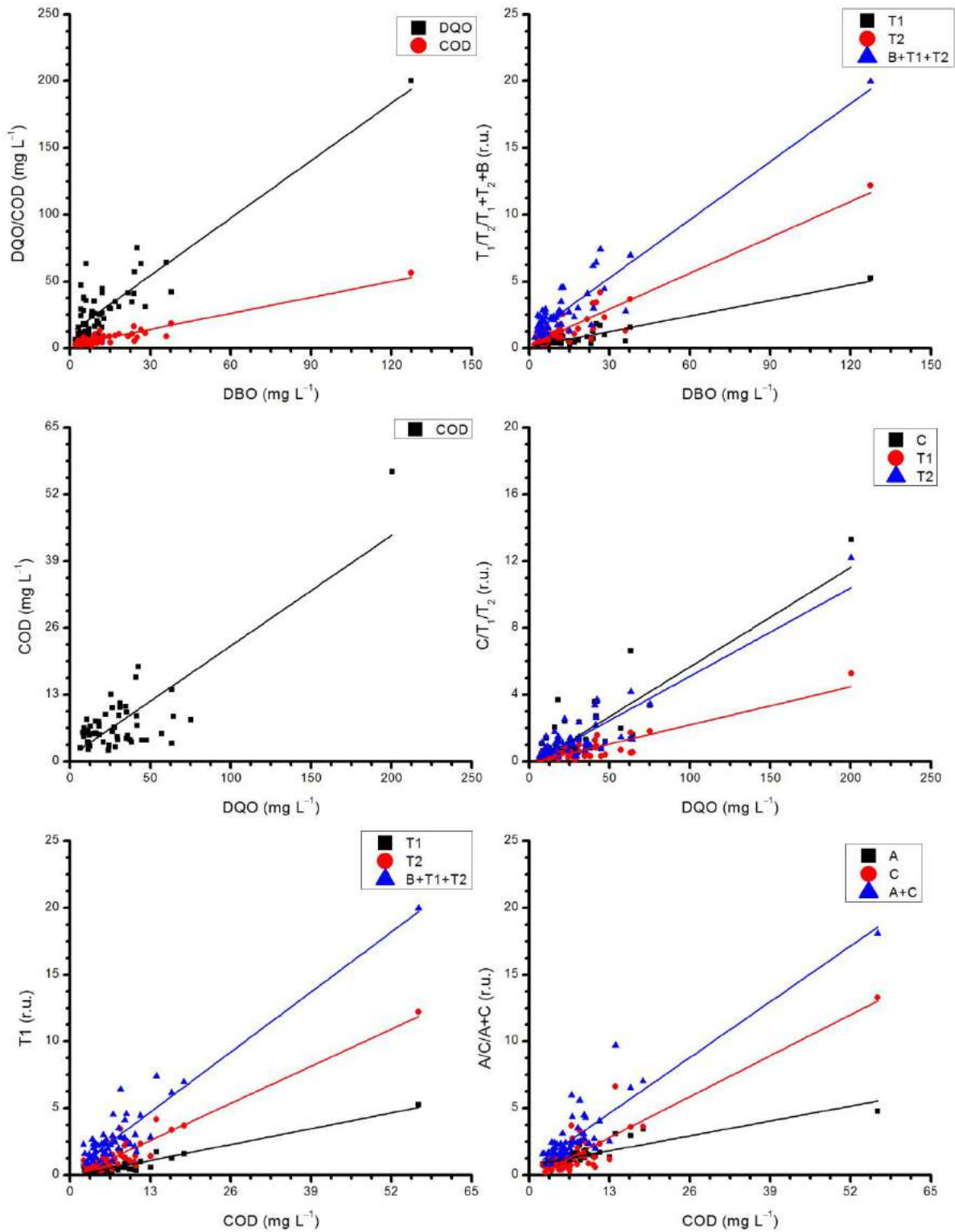


FIGURA 61 – REGRESSÃO LINEAR ESTRE OS PARÂMETROS QUANTITATIVOS E QUALITATIVOS

TABELA 20 – COEFICIENTES DAS EQUAÇÕES DE REGRESSÃO LINEAR ENTRE OS PARÂMETROS

PARÂMETROS RELACIONADOS	COEFICIENTE LINEAR	COEFICIENTE ANGULAR	PARÂMETROS RELACIONADOS	COEFICIENTE LINEAR	COEFICIENTE ANGULAR
DBO X DQO	11,61	1,43	DQO X T ₂	-0,18	0,053
DBO X COD	2,35	0,4	COD X A	0,7	0,086
DQO X COD	1,04	0,21	COD X C	-0,25	0,24
DBO X T ₁	0,096	0,039	COD A+C	0,45	0,32
DBO X T ₂	0,26	0,089	COD X T ₁	-0,086	0,091
DBO X B+T ₁ + T ₂	0,94	0,14	COD X T ₂	-0,19	0,21
DQO X C	-0,28	0,059	COD X B+T ₁ + T ₂	0,22	0,35
DQO X T ₁	-0,091	0,023			

Todavia, como se constatou nos gráficos de regressão linear da figura 61, houve a presença entre os dados analisados de um *outlier*, sendo que sua contabilização nas correlações entre os dados pode causar grande influência. Desta forma, após a retirada deste dado, foi construída uma nova matriz de correlações (tabela 21).

A maioria dos valores de r foram reduzidos após a exclusão do ponto AT4 da campanha 57. Como já destacado anteriormente, este resultado apresentou uma concentração de MO muito acima dos valores geralmente encontrados, até mesmo para este ponto que apresenta forte influência da ETE Atuba Sul.

Em nova análise, mesmo que em menor grau, ainda foi possível considerar que a DBO possui boa correlação com o COD ($r=0,725$), com a intensidade máxima de fluorescência das bandas B ($r=0,729$), T₁ ($r=0,717$), T₂ ($r=0,700$) e a soma destas ($r=0,722$); o COD principalmente com as bandas A ($r=0,840$), B ($r=0,816$) e sua soma ($r=0,849$). Quanto à DQO, entre os melhores valores de r obtidos foram com a intensidade das bandas C ($r=0,562$), T₁ ($r=0,593$) e T₂ ($r=0,583$).

A figura 62 apresenta as novas retas de regressão linear para os maiores valores de r obtidas após a exclusão do ponto AT4 da C57 e os coeficientes linear e angular das equações, que poderão ser utilizados numa possível estimativa dos parâmetros quantitativos a partir dos resultados da análise de espectroscopia de fluorescência, estão expostos na tabela 22.

TABELA 21 – MATRIZ DE CORRELAÇÃO ENTRE OS PARÂMETROS ANALISADOS APÓS EXCLUSÃO DE OUTLIER

PARÂMETRO	DBO	DQO	COD	A	C	B	T ₁	T ₂	B+T ₁ +T ₂	A+C	A+B	A+B+C	SUVA ₂₅₄	A ₂₈₅ /COD
DBO	1													
DQO	0,643	1												
COD	0,725	0,316	1											
A	0,666	0,445	0,840	1										
C	0,626	0,562	0,638	0,842	1									
B	0,729	0,551	0,816	0,913	0,836	1								
T ₁	0,717	0,593	0,687	0,812	0,876	0,880	1							
T ₂	0,700	0,583	0,729	0,855	0,919	0,922	0,978	1						
B+T ₁ +T ₂	0,722	0,589	0,747	0,870	0,909	0,942	0,982	0,997	1					
A+C	0,663	0,542	0,733	0,930	0,982	0,894	0,886	0,931	0,929	1				
A+B	0,699	0,488	0,849	0,991	0,857	0,959	0,850	0,893	0,910	0,936	1			
A+B+C	0,682	0,550	0,755	0,939	0,974	0,921	0,897	0,942	0,943	0,998	0,952	1		
SUVA ₂₅₄	-0,380	0,133	-0,608	-0,315	-0,275	-0,339	-0,342	-0,357	-0,356	-0,299	-0,329	-0,309	1	
A ₂₈₅ /COD	-0,368	0,123	-0,585	-0,286	-0,252	-0,323	-0,326	-0,340	-0,339	-0,274	-0,304	-0,284	0,997	1

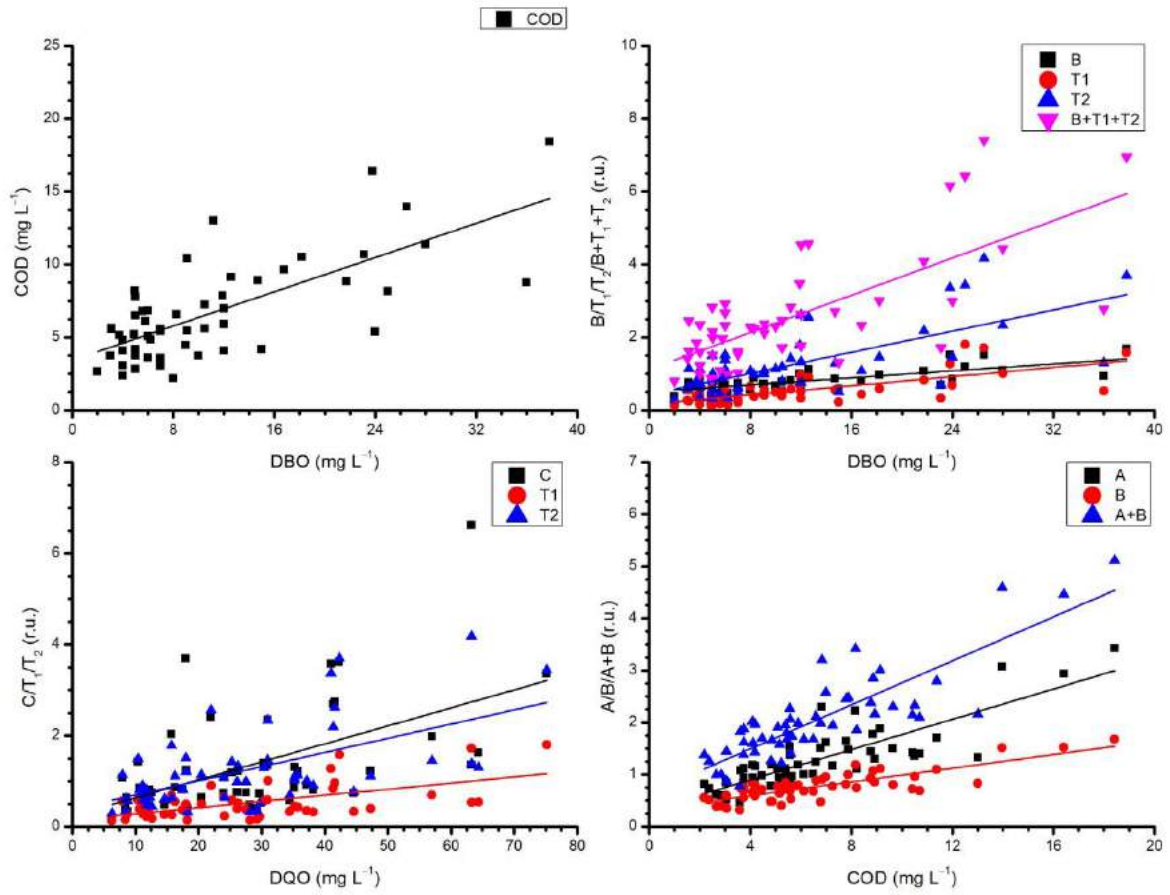


FIGURA 62 – REGRESSÃO LINEAR ENTRE OS PARÂMETROS QUANTITATIVOS E QUALITATIVOS APÓS EXCLUSÃO DO OUTLIER

TABELA 22 – COEFICIENTES DAS EQUAÇÕES DE REGRESSÃO LINEAR ENTRE OS PARÂMETROS APÓS EXCLUSÃO DO OUTLIER

PARÂMETROS RELACIONADOS	COEFICIENTE LINEAR	COEFICIENTE ANGULAR	PARÂMETROS RELACIONADOS	COEFICIENTE LINEAR	COEFICIENTE ANGULAR
DBO X COD	3,44	0,29	DQO X T1	0,15	0,013
DBO X B	0,51	0,024	DQO X T2	0,38	0,031
DBO X T ₁	0,17	0,031	COD X A	0,32	0,15
DBO X T ₂	0,43	0,073	COD X B	0,33	0,066
DBO X B+T ₁ + T ₂	1,11	0,13	COD X A+B	0,65	0,21
DQO X C	0,24	0,039			

O resultado dos coeficientes de correlação entre as intensidades máximas de fluorescência das bandas encontrados estão de acordo com estudos como Ahmad e Reynolds (1999), Hudson et al. (2008) e Hur e Kong (2008). A DBO apresentou melhor correlação com as bandas relativas às substâncias semelhantes a proteínas, tendo como melhor resultado, após a exclusão do ponto *outlier*, a soma das intensidades das três bandas.

Quanto ao COD, a melhor correlação foi obtida a partir da soma das bandas A, refratária, e B, lábil, o que é justificado pelo fato do COD incluir em sua quantificação tanto frações lábeis, quanto refratárias.

Como visto, a espectroscopia de fluorescência pode ser utilizada como uma importante ferramenta na estimativa das frações lábil e refratária da MO aquática, inclusive para a área de estudo, sendo uma análise rápida que permite ações emergenciais, se necessárias. No entanto, a utilização conjunta desta aos demais parâmetros de qualidade da água pode ser relevante para evitar o uso inadequado de resultados incorretos provenientes de erros analíticos ou contaminação de amostras, aumentando a confiabilidade dos dados utilizados na gestão de recursos hídricos.

6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

“Sentimos que, mesmo depois de serem respondidas todas as questões científicas possíveis, os problemas da vida permanecem completamente intactos.”

Ludwig Wittgenstein – Filósofo Austríaco

A garantia de água disponível em qualidade e quantidade necessárias é essencial tanto às atividades humanas, quanto à manutenção de um meio ambiente equilibrado. Nesse aspecto, a gestão de recursos hídricos visa assegurar esta disponibilidade aos diversos usos que se pode dar à água.

Em questão de padrões de qualidade muitas são as substâncias que podem causar alterações indesejáveis, trazendo prejuízos tanto ambientais, quanto em termos de saúde pública. Entretanto, um dos compostos mais comuns e inerentes às mais variadas fontes de poluição hídrica é a matéria orgânica, que causa a depleção do oxigênio dissolvido, possibilitando a geração de compostos tóxicos e afetando diretamente a biota aquática. Assim, a determinação dos níveis de poluição orgânica e seu monitoramento são fundamentais a uma gestão eficiente dos recursos hídricos, bem como a identificação das suas fontes na busca por ações de despoluição e recuperação dos corpos d'água.

Para tanto, deve haver confiança em relação aos parâmetros de qualidade da água analisados, sendo que entre os mais utilizados, e muitas vezes determinante para o enquadramento dos recursos hídricos, está a DBO, que possui uma variabilidade em seus resultados de até 50% para amostras ambientais, além de dispender de alto tempo de análise (KUMAR; KUMAR, 2005). Desta forma, a incorporação de métodos mais rápidos e menos propensos à alta variabilidade, como as MEEs, deve ser repensada pelos gestores de recursos hídricos a fim de garantir a definição de ações emergenciais e das melhores estratégias para despoluição dos corpos d'água.

A utilização das análises espectrofotométricas no UV-Visível e de fluorescência foram determinantes na definição das fontes predominantes de MO da área de estudo, indicando os locais que possuíam maior risco de contaminação por efluentes domésticos e industriais. Os resultados geralmente refletiram as características de uso e ocupação do solo, havendo predominância de substâncias lábeis nas regiões mais intensamente urbanizadas, mesmo em locais distantes de ETEs, o que indicou o lançamento irregular de efluentes domésticos nos cursos d'água.

Além disso, o uso das MEEs demonstraram potencial na estimativa das frações lábil e refratária da MO, apresentando boa correlação com os parâmetros tradicionais de

quantificação de MO, como DBO e COD. Com isto, estas técnicas poderiam ser utilizadas como substitutas às análises tradicionais em determinadas situações ou, ao menos, complementá-las garantindo maior confiabilidade dos seus resultados.

Em relação aos rios estudados, a união entre a intensa urbanização e a baixa vazão dos rios na região de Curitiba é determinante no seu estado atual de degradação. No Alto Iguaçu, a área urbana representa apenas pouco mais de 6% do total da bacia e possui alta taxa de rede de coleta de esgotos (mais de 75% de atendimento) em relação a outras regiões do estado e do país. Porém, esta pequena área reúne quase toda a população da bacia, o que gera uma excessiva pressão sobre seus recursos hídricos, principalmente por se tratar uma região de cabeceira, com rios com pouca vazão para uma efetiva diluição da poluição lançada.

Avaliando os resultados tanto do Rio Belém, que não possui lançamento de efluentes tratados por ETEs em seu curso, quanto do Rio Atuba entre os pontos AT3 e AT4, no local de lançamento da ETE Atuba Sul, verificou-se que a poluição dos rios ocorreu tanto por fontes difusas, como lançamento residenciais, comerciais ou industriais irregulares nas redes de drenagem ou diretamente nos rios, quanto pela disposição de efluentes tratados de forma ineficiente.

Isto posto, mesmo uma baixa porcentagem não atendida por coleta de esgotos, aliada à falta de controle das ligações à rede coletora, a ETEs que nem sempre apresentam a eficiência desejável no tratamento dos efluentes, em uma região de cabeceira de rios, onde estes não possuem vazões elevadas, tornaram o Rio Iguaçu e seus afluentes um desafio na garantia de padrões adequados de qualidade da água.

No entanto, a avaliação de pontos a jusante desta região tão peculiar e adversa demonstraram que o Rio Iguaçu possui capacidade de recuperação de suas características naturais, sendo necessário controlar o avanço da urbanização desordenada, além de desenvolver ações de controle para as áreas já intensamente ocupadas a fim de garantir a manutenção da qualidade das águas nas áreas ainda preservadas e a recuperação, nem que apenas em parte, nas regiões mais impactadas.

Por outro lado, um aspecto relevante para a gestão de recursos hídricos é a incorporação do perfil hidrológico às análises de qualidade da água. Isto porque, um resultado satisfatório de concentração de MO pode ser consequência apenas de um evento de vazão acima da média que promoveu a diluição da MO, não significando melhoria nas condições de lançamento de efluentes. O mesmo pode ser considerado para o caso de eventos de estiagem, nas quais altas concentrações de poluentes podem ser encontradas mesmo em locais de baixo potencial de contaminação.

A avaliação da concentração de poluentes, apesar de vital nas considerações sobre o ecossistema aquático ou perante as exigências do licenciamento ambiental, não deve ser a única forma de avaliação de poluição em termos de gestão de recursos hídricos, pois não é suficiente para determinar o real impacto de um afluente sobre a qualidade do rio principal, por exemplo, ou garantir que a variação nos parâmetros de qualidade da água seja efeito de alterações nas fontes poluidoras.

Deste modo, o uso da carga de MO (em ton d^{-1} , por exemplo) tem destaque principalmente quando há situações extremas de vazão envolvidas. Neste sentido, comparando-se os parâmetros analisados nos pontos IG1 e IG9 foi possível observar que os valores médios de DBO (62,5% superior no IG1), DQO (29,4% superior no IG1) e OD (15,8% superior no IG9) indicaram uma tendência geral de melhor qualidade no ponto IG9 em comparação ao IG1. No entanto, a carga de MO no ponto IG1 foi quase insignificante quando comparada à do IG9, como exemplo, a média da DBO passou de $2,0 \text{ tonO}_2 \text{ d}^{-1}$ para $131,0 \text{ tonO}_2 \text{ d}^{-1}$ no ponto em União da Vitória, ou seja, a carga de DBO no primeiro ponto equivale a 1,53% da carga no IG9. Assim, a melhor qualidade foi consequência, em grande parte, do poder de diluição do rio.

Outro exemplo é a comparação dos pontos próximos à foz dos rios Belém e Barigüi. A mediana da concentração de DBO no ponto BL3 foi superior em mais de 80% à do BA3. Todavia, ao se levar em consideração a carga, o ponto BA3 possui mediana superior em quase 135% à do BL3, significando que, apesar dos índices de qualidade da água do Rio Belém indicarem que este se encontra mais degradado que o Rio Barigüi nas proximidades das suas confluências com o Rio Iguaçu, o impacto gerado sobre o rio principal pelo Rio Barigüi é superior devido ao seu maior aporte de carga orgânica.

Questões como estas têm influência também em ações de despoluição, pois em locais onde a vazão é muito alta, até mesmo uma pequena diminuição na concentração de MO exige séria redução na sua carga, o que acarreta em maior necessidade tecnológica e, conseqüentemente, custos mais elevados. Desta forma, ao se planejar, não somente o monitoramento da degradação, mas também as possíveis soluções para a atual situação dos recursos hídricos, avaliar de forma conjunta a concentração e as condições hidrológicas é essencial.

Perante todo o exposto, para garantir uma gestão eficiente dos recursos hídricos, na qual se objetiva a recuperação de rios e demais corpos d'água, é imperativa a necessidade de integração entre diferentes parâmetros de qualidade da água, com a compreensão dos efeitos hidrológicos, das características de uso e ocupação do solo e da identificação das fontes poluidoras. Caso contrário, a mera continuidade do monitoramento de índices ambientais, sem a real compreensão de toda a complexidade envolvida na

degradação dos recursos hídricos, servirá apenas para a observação da sua crescente indisponibilidade até níveis insustentáveis.

6.1 ESTUDOS FUTUROS

A compreensão do impacto do uso e ocupação do solo das bacias hidrográficas sobre a qualidade dos seus recursos hídricos foi de grande importância durante este estudo para compreender as alterações dos parâmetros ao longo dos cursos dos rios. Desta forma, pesquisas posteriores que utilizem ferramentas de sistemas de informações geográficas em conjunto com as análises de qualidade da água podem fornecer um maior entendimento das reais interferências causadas pelas atividades humanas.

Outro estudo que poderá ser desenvolvido é a ampliação da modelagem matemática da dinâmica e decaimento de carbono orgânico utilizado por Knapik (2014) para todo o trecho atualmente estudado do Rio Iguaçu, além dos quatro afluentes analisados. Ainda, a inclusão de parâmetros quantitativos estimados pelas técnicas espectroscópicas em modelos matemáticos, pode ser foco de novas pesquisas.

A análise integrada dos resultados às curvas de permanência não foi possível devido ao número reduzido de dados, principalmente qualitativos, para todos os pontos de monitoramento. Assim, futuramente, com a ampliação do banco de dados, este tipo de análise poderá ser aplicada com fins de planejamento e gestão da qualidade dos recursos hídricos.

Por fim, a busca de tecnologias de menor custo, seja no tratamento de efluentes, ou na despoluição *in loco*, deve ser destacada como essencial à proposição de soluções para a crescente degradação dos recursos hídricos.

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.
- AHMAD, S. R.; REYNOLDS, D. M. Monitoring of water quality using fluorescence technique: prospect of *on-line* process control. **Water Research**, v. 33, n. 9, p. 2069–2074, 1999.
- AIKEN, G.; COTSARIS, E. Soil and hydrology: their effect on NOM. Journal / American Water Works Association, v. 87, n. 1, p. 36–45, 1995.
- AGÊNCIA NACIONAL DE ÁGUAS (ANA). **Conjuntura dos recursos hídricos no Brasil: Regiões Hidrográficas Brasileiras – Edição Especial**. Brasília, 2015.
- APHA; WATER ENVIRONMENT FEDERATION; AMERICAN WATER WORKS ASSOCIATION. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater Part 4000 Inorganic Nonmetallic Constituents Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, p. 733, 1999.
- BAGHOTH, S. A.; SHARMA, S. K.; AMY, G. L. Tracking natural organic matter (NOM) in a drinking water treatment plant using fluorescence excitation–emission matrices and PARAFAC. **Water Research**, v. 45, n. 2, p. 797–809, 2011.
- BAKER, A. Fluorescence Excitation - Emission matrix characterization of some sewage-impacted rivers. *Environmental Science and Technology*, v. 35, n. 5, p. 948–953, 2001.
- BAKER, A.; TIPPING, E.; THACKER, S. A.; GONDAR, D. Relating dissolved organic matter fluorescence and functional properties. **Chemosphere**, v. 73, n. 11, p. 1765–1772, 2008.
- BALCH, J.; GUÉGUEN, C. Effects of molecular weight on the diffusion coefficient of aquatic dissolved organic matter and humic substances. **Chemosphere**, v. 119, p. 498–503, 2015.
- BÄUMLE, A. M.B. **Avaliação De Benefícios Econômicos Da Despoluição Hídrica: Efeitos De Erros De Calibração De Modelos De Qualidade Da Água**. 285 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Recursos Hídricos e Ambiental). UFPR, Curitiba, 2005.
- BEM, C. C.; DOMBROSKI, L. F. **Manual de procedimentos analíticos aplicado ao monitoramento de parâmetros associados à qualidade da água em corpos aquáticos**. Revisado por KOSAK, C.; PRADO, L. L. do. Departamento de Hidráulica e Saneamento. UFPR. 118 p. 2016.
- BEM, C. C.; KNAPIK, H. G.; VICENTE, C.; et al. Características da Matéria Orgânica — Estudo Comparativo de Padrões de Espectrometria de Fluorescência e UV-Vis de Rio e Lago em Bacias Urbanizadas. , v. 18, p. 135–147, 2013.
- BERTO, S.; ISAIA, M.; SUR, B.; et al. UV-vis spectral modifications of water samples under irradiation: Lake vs. subterranean water. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 251, p. 85–93, 2013.
- BIEROZA, M.; BAKER, A.; BRIDGEMAN, J. Relating freshwater organic matter fluorescence to organic carbon removal efficiency in drinking water treatment. **Science of The Total Environment**, v. 407, n. 5, p. 1765–1774, 2009.
- BIRDWELL, J. E.; ENGEL, A. S. Characterization of dissolved organic matter in cave and spring waters using UV–Vis absorbance and fluorescence spectroscopy. **Organic Geochemistry**, v. 41, n. 3, p. 270–280, 2010.

BUFFLE, J.; DELADOEY, P.; ZUMSTEIN, J.; HAERDI, W. Analysis and characterization of natural organic matters in freshwaters. **Aquatic Sciences - Research Across Boundaries**, v. 44, n. 2, p. 325–362, 1982.

CABANISS S. E., AND M. S. S. Synchronous fluorescence spectra of natural waters: tracing sources of dissolved organic matter. **Marine Chemistry**, v. 21, p. 37–50, 1987.

CAETANO, M. F.; PALHARES, M. P. **História do Paraná: Breve História de sua Colonização e sua Gente**. 2ª ed. Foz do Iguaçu: J. M. Palhares, 2005.

CAMMACK, W. K. L.; KALFF, J.; PRAIRIE, Y. T.; SMITH, E. M. Fluorescent dissolved organic matter in lakes: Relationships with heterotrophic metabolism. **Limnology and Oceanography**, v. 49, n. 6, p. 2034–2045, 2004.

CARSTEAN, E. M. Fluorescence spectroscopy as a potential tool for in-situ monitoring of dissolved organic matter in surface water systems. In: BALKIS, N. (Editor). **Water Pollution**. Intech. p. 47-68. 2012.

CARSTEAN, E. M.; BAKER, A.; BIEROZA, M.; REYNOLDS, D. M.; BRIDGEMAN, J. Characterisation of dissolved organic matter fluorescence properties by PARAFAC analysis and thermal quenching. **Water Research**, v. 61, n. 0, p. 152–161, 2014.

CARSTEAN, E. M.; BRIDGEMAN, J.; BAKER, A.; REYNOLDS, D. M. Fluorescence spectroscopy for wastewater monitoring: A review. **Water Research**, v. 95, p. 205–219, 2016.

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, n. 1, p. 59–68, 2002.

CHEN, M.; HUR, J. Pre-treatments, characteristics, and biogeochemical dynamics of dissolved organic matter in sediments: A review. **Water research**, v. 79, p. 10–25, 2015.

CHEN, W.; WESTERHOFF, P.; LEENHEER, J. A.; BOOKSH, K. Fluorescence Excitation-Emission Matrix Regional Integration to Quantify Spectra for Dissolved Organic Matter. **Environmental Science & Technology**, v. 37, p. 5701–5710, 2003.

CHEN, Y.; SENESI, N.; SCHNITZER, M. Information Provided on Humic Substances by E4/E6 Ratios. **Soil Science Society of America Journal**, v. 41, n. 2, p. 352, 1977.

CHRISTENSEN, J. **Autofluorescence of Intact Food - An Exploratory Multi-way Study**. 156 f. PhD Thesis. Quality and Technology. Department of Food Science, The Royal Veterinary and Agricultural University, Denmark, 2005

COBLE, P. G. Characterization of marine and terrestrial DOM in seawater using excitation-emission matrix spectroscopy. **Marine Chemistry**, v. 51, n. 4, p. 325–346, 1996.

COELHO, M. **Estratégia de Monitoramento da Qualidade da Água para a Gestão de Recursos Hídricos em Bacias Urbanas**. 147 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Recursos Hídricos e Ambiental). UFPR, Curitiba, 2013

COELHO, M.; KISHI, R. T. Caracterização de Cargas Orgânicas nos Rios Barigui, Belém e Atuba na Bacia Hidrográfica do Alto Iguaçu. In: XIX SIMPÓSIO BRASILEIRO DE RECURSOS HÍDRICOS. Maceió, 2011. **Anais da Associação Brasileira de Recursos Hídricos**.

COMBER, S. D. W.; GARDNER, M. J.; GUNN, A. M. Measurement of Absorbance and Fluorescence as Potential Alternatives to Bod. **Environmental Technology**, v. 17, n. 7, p. 771–776, 1996.

COMITÊ DAS BACIAS DO ALTO IGUAÇU E AFLUENTES DO ALTO RIBEIRA (COALIAR). Aprova proposição de atualização do enquadramento dos corpos de água superficiais de domínio do Estado do Paraná, na área de abrangência do Comitê das Bacias do Alto Iguaçu e Afluentes do Alto Ribeira, em classes, de acordo com os usos preponderantes. Resolução n.04, de 11 de julho de 2013.

COMITÊ RIO CANOINHAS. **Programa Uso Racional de Água e Solo no Planalto Norte Catarinense**. PLANORTE Água e Solo. 2012.

COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO (CETESB), **Matéria Orgânica e Nutrientes**. Disponível em <http://mortandadedepeixes.cetesb.sp.gov.br/alteracoes-fisicas-e-quimicas/materia-organica-e-nutrientes/>. Acesso em 01/03/2017.

COMPANHIA DE SANEAMENTO DO PARANÁ (SANEPAR). Plano Diretor do Sistema de Esgotamento Sanitário Integrado de Curitiba e Região Metropolitana (SEIC). Plano Diretor de Esgotamento Sanitário dos Sistemas Isolados da Região Metropolitana de Curitiba. Plano Diretor dos Resíduos Sólidos Gerados nos Sistemas de Abastecimento de Água e nos Sistemas de Esgotamento Sanitário. 225 f. Curitiba: SANEPAR, 2015

COMPANHIA DE SANEAMENTO DO PARANÁ (SANEPAR). Base de Dados para Saneamento (SANEGIS), 2017

CONSELHO ESTADUAL DE RECURSOS HÍDRICOS DO PARANÁ (CERH/PR). Dispõe sobre a instituição de Regiões Hidrográficas, Bacias Hidrográficas e Unidades Hidrográficas de Gerenciamento de Recursos Hídricos do Estado do Paraná. Resolução n.49, de 20 de dezembro de 2006. **Diário Oficial do Estado**, Curitiba, 31 jan. 2007.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE (CONAMA). Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. Resolução n. 357, de 17 de março de 2005 **Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil**, Brasília, 18 mar. 2005.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE (CONAMA). Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução no 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente-CONAMA. Resolução n. 430, de 13 de maio de 2011 **Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil**, Brasília, 16 mai. 2011.

CONSELHO REGIONAL DE ENGENHARIA E AGRONOMIA DO PARANÁ (CREA-PR). **Tempos Modernos: A História do Paraná e do CREA-POR em 75 anos do Conselho**. Curitiba, 2010.

DANG, D. H.; LENOBLE, V.; DURRIEU, G.; et al. Sedimentary dynamics of coastal organic matter: An assessment of the porewater size/reactivity model by spectroscopic techniques. **Estuarine, Coastal and Shelf Science**, v. 151, p. 100–111, 2014.

DONG, Q.; LI, P.; HUANG, Q.; ABDELHAFEZ, A. A; CHEN, L. Occurrence, polarity and bioavailability of dissolved organic matter in the Huangpu River, China. **Journal of environmental sciences (China)**, v. 26, n. 9, p. 1843–50, 2014.

EDZWALD, J. K.; BECKER, C. W.; WATTIER, K. L. Journal (American Water Works Association),. **J Am Water Works Assoc**, v. 77, n. 4, p. 122–132, 1985.

EMPRESA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA E EXTENSÃO RURAL DE SANTA CATARINA (EPAGRI). **Mapas**. Inventário Florístico Florestal de Santa Catarina. Disponível em http://ciram.epagri.sc.gov.br/index.php?option=com_content&view=article&id=1172&Itemid=543. Acesso em 01/02/2017.

- ESTEVEES, F. D. A. **Fundamentos de Limnologia**. 2. ed. Rio de Janeiro: Interciência, 1998.
- EVANS, C. D.; MONTEITH, D. T.; COOPER, D. M. Long-term increases in surface water dissolved organic carbon: Observations, possible causes and environmental impacts. **Environmental Pollution**, v. 137, n. 1, p. 55–71, 2005.
- FEDERAÇÃO CATARINENSE DE MUNICÍPIOS (FECAM). **Índice de Desenvolvimento Sustentável da Região hidrográfica RH5 Planalto de Canoinhas - 2016**. Sistema de Indicadores de Desenvolvimento Municipal Sustentável. Disponível em: <http://indicadores.fecam.org.br/indice/bacia-hidrografica/ano/2017/codBaciaHidrografica/5>. Acesso em: 01/02/2017.
- FERNANDES, C. V. S.; KNAPIK, H. G.; BRITES, A. P. Z. **Projeto Integra: Disponibilidade Hídrica para Aplicação dos Instrumentos de Gestão de Recursos Hídricos: Quantidade e Qualidade de Água**. 2010. (Relatório Parcial de Avaliação nº 2).
- FERNANDES, C. V. S., AZEVEDO, J. C. R. A, KNAPIK, H. G **Relatório parcial Projeto Integra II**. 400 p. CNPq. 2016
- FILELLA, M. Freshwaters: Which NOM matters? **Environmental Chemistry Letters**, v. 7, n. 1, p. 21–35, 2009.
- FILELLA, M. Understanding what we are measuring: Standards and quantification of natural organic matter. **Water Research**, v. 50, p. 287–293, 2014.
- FIORUCCI, A. R.; FILHO, E. B. Oxigênio dissolvido: propriedades e solubilidade. **Química Nova na Escola**, v. 22, n. 4, p. 10–16, 2005.
- FRANÇA, M. S. **Análise Estatística Multivariada dos Dados de Monitoramento de Qualidade de Água da Bacia do Alto Iguaçu: Uma Ferramenta para a Gestão de Recursos Hídricos**. 150 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Recursos Hídricos e Ambiental). UFPR, Curitiba, 2009.
- GIBERT, O.; LEFÈVRE, B.; TEULER, A.; BERNAT, X.; TOBELLA, J. Distribution of dissolved organic matter fractions along several stages of a drinking water treatment plant. **Journal of Water Process Engineering**, v. 6, p. 64–71, 2015.
- GLOBALW. OxiTop BOD Measurement Instrumentation. Disponível em <<http://www.globalw.com/downloads/wq/oxitopb.pdf>>. Acesso em: 10/09/2016.
- GOLDMAN, J. H.; ROUNDS, S. A.; KEITH, M. K.; SOBIESZCZYK, S. Investigating organic matter in Fanno Creek, Oregon, Part 2 of 3: Identifying and quantifying sources of organic matter to an urban stream. **Journal of Hydrology**, v. 519, p. 3010–3027, 2014.
- GONE, D. L.; SEIDEL, J. L.; BATIOU, C.; et al. Using fluorescence spectroscopy EEM to evaluate the efficiency of organic matter removal during coagulation-flocculation of a tropical surface water (Agbo reservoir). **Journal of Hazardous Materials**, v. 172, n. 2–3, p. 693–699, 2009.
- GONÇALVES, V. D. **Avaliação de Alterações de Parâmetros de Qualidade da Água em uma Seção Transversal - Seu impacto para a Gestão de Recursos Hídricos**. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Recursos Hídricos e Ambiental). UFPR, Curitiba, 2011.
- GOOGLE EARTH. Disponível em: <https://www.google.com/earth/>. Acesso em: 25/01/2017
- GRZYBOWSKI, W.; SZYDŁOWSKI, J. The impact of chromophoric dissolved organic matter on the photodegradation of 17 α -ethinylestradiol (EE2) in natural waters. **Chemosphere**, v. 111, p. 13–17, 2014..

GUO, J.; PENG, Y.; GUO, J.; et al. Dissolved organic matter in biologically treated sewage effluent (BTSE): Characteristics and comparison. **Desalination**, v. 278, n. 1–3, p. 365–372, 2011.

GUO, W.; XU, J.; WANG, J.; et al. Characterization of dissolved organic matter in urban sewage using excitation emission matrix fluorescence spectroscopy and parallel factor analysis. **Journal of Environmental Sciences**, v. 22, n. 11, p. 1728–1734, 2010. The Research Centre for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences.

HACH. Ficha de Instruções Sonda LDO101-01 ou LDO101-03. 2006

HARTLEY, W. N. XXVIII.—Researches on the relation between the molecular structure of carbon compounds, and their absorption spectra. **Journal of the Chemical Society, Transactions**, v. 39, p. 153-168, 1881.

HE, K.; SOARES, A. D.; ADEJUMO, H.; et al. Detection of a wide variety of human and veterinary fluoroquinolone antibiotics in municipal wastewater and wastewater-impacted surface water. **Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis**, v. 106, p. 136–143, 2015.

HESTIR, E. L.; BRANDO, V.; CAMPBELL, G.; DEKKER, A.; MALTHUS, T. The relationship between dissolved organic matter absorption and dissolved organic carbon in reservoirs along a temperate to tropical gradient. **Remote Sensing of Environment**, v. 156, p. 395–402, 2015.

HORIBA. Multi Parameter Water Quality Meter U-50 Series. Disponível em: <http://www.horiba.com/us/en/process-environmental/application/sewage-treatment/details/u-50-multiparameter-water-quality-checker-368/>. Acesso em: 09/09/2016.

HU, Z.; GRASSO, D. Water Analysis: Chemical Oxygen Demand. In: WORSFOLD, P.; TOWNSHEND, A.; POOLE C., eds. **Encyclopedia of Analytical Science**. 2 ed. Amsterdam: Elsevier Academic Press. p.325 – 330. 2005.

HUDSON, N.; BAKER, A.; WARD, D.; et al. Can fluorescence spectrometry be used as a surrogate for the Biochemical Oxygen Demand (BOD) test in water quality assessment? An example from South West England. **Science of The Total Environment**, v. 391, n. 1, p. 149–158, 2008.

HUR, J.; KONG, D. S. Use of Synchronous Fluorescence Spectra To Estimate Biochemical Oxygen Demand (Bod) of Urban Rivers Affected By Treated Sewage. **Environmental Technology**, v. 29, n. 4, p. 435–444, 2008.

INSTITUTO DAS ÁGUAS DO PARANÁ (AGUAS PARANÁ); SECRETARIA DE MEIO AMBIENTE (SEMA). **Elaboração do Plano Estadual de Recursos Hídricos**. 2010.

INSTITUTO AMBIENTAL DO PARANÁ (IAP). **Monitoramento da qualidade das águas dos rios na Bacia do Alto Iguaçu, na Região Metropolitana de Curitiba**: no período de 2005 a 2009, 2009a.

INSTITUTO AMBIENTAL DO PARANÁ (IAP). **Monitoramento da qualidade das águas dos reservatórios do estado do Paraná**: no período de 2005 a 2008, 2009b.

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA (IBGE). **Censo Demográfico 2010**. Ministérios do Planejamento, Orçamento e Gestão. Rio de Janeiro, 2010

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA (IBGE). **Cidades**. Disponível em: <http://cidades.ibge.gov.br/v3/cidades/home-cidades>. Acesso em: 24/01/2017.

INSTITUTO PARANAENSE DE DESENVOLVIMENTO ECONÔMICO E SOCIAL

(IPARDES). Indicadores de desenvolvimento sustentável por bacias hidrográficas do Estado do Paraná. 245 p. Curitiba, 2013.

INSTITUTO PARANAENSE DE DESENVOLVIMENTO ECONÔMICO E SOCIAL (IPARDES). **Cadernos Municipais**. Disponível em: http://www.ipardes.gov.br/index.php?pg_conteudo=1&cod_conteudo=30 . Acesso em: 19/01/2017

JOUANNEAU, S.; RECOULES, L.; DURAND, M. J.; et al. Methods for assessing biochemical oxygen demand (BOD): A review. **Water Research**, v. 49, n. 1, p. 62–82, 2014.

KALBITZ, K.; GEYER, S.; GEYER, W. A comparative characterization of dissolved organic matter by means of original aqueous samples and isolated humic substances. **Chemosphere**, v. 40, n. 12, p. 1305–1312, 2000.

KNAPIK, H. G. **Reflexões sobre Monitoramento, Modelagem e Calibração na Gestão de Recursos Hídricos**: Estudo de Caso da Qualidade da Água da Bacia do Alto Iguaçu. 180 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Recursos Hídricos e Ambiental. UFPR, Curitiba, 2009.

KNAPIK, H. G. **Organic matter characterization and modeling in polluted rivers for water quality planning and management**. 281 f. Tese (Doutorado em Engenharia de Recursos Hídricos e Ambiental). UFPR, Curitiba, 2014.

KNAPIK, H. G.; FERNANDEZ, C. V. S.; AZEVEDO, J. C. R.; PORTO, M. F. A. Applicability of Fluorescence and Absorbance Spectroscopy to Estimate Organic Pollution in Rivers. **Environmental Engineering Science**, v. 31, n. 12, p. 653–663, 2014.

KONDAGESKI, J. H. **Calibração de Modelo de Qualidade da Água para Rio Utilizando Algoritmo Genético**. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Recursos Hídricos e Ambiental). UFPR, Curitiba, 2008.

KORAK, J. A.; DOTSON, A. D.; SUMMERS, R. S.; ROSARIO-ORTIZ, F. L. Critical analysis of commonly used fluorescence metrics to characterize dissolved organic matter. **Water Research**, v. 49, p. 327–338, 2014.

KUMAR, R.; KUMAR, A. Water Analysis: Biochemical Oxygen Demand. In: WORSFOLD, P.; TOWNSHEND, A.; POOLE C., eds. **Encyclopedia of Analytical Science**. 2 ed. Amsterdam: Elsevier Academic Press. p.315 – 325. 2005.

LAKOWICZ, J. R. **Principles of Fluorescence Spectroscopy**. 3. ed. Baltimore: Springer, 2006.

LEE, Y.; HUR, J.; SHIN, K.-H. Characterization and source identification of organic matter in view of land uses and heavy rainfall in the Lake Shihwa, Korea. **Marine Pollution Bulletin**, v. 84, n. 1–2, p. 322–329, 2014.

LEENHEER, J. J. A.; CROUÉ, J. J.-P. Peer reviewed: characterizing aquatic dissolved organic matter. **Environmental Science & Technology**, v. 37, n. 1, p. 18A–26A, 2003.

LIANG, C.; ZHAO, H.; DENG, M.; et al. Impact of dissolved organic matter on the photolysis of the ionizable antibiotic norfloxacin. **Journal of environmental sciences (China)**, v. 27, p. 115–23, 2015.

LIANG, X.; CHEN, B.; NIE, X.; et al. The distribution and partitioning of common antibiotics in water and sediment of the Pearl River Estuary, South China. **Chemosphere**, v. 92, n. 11, p. 1410–1416, 2013.

LOISELLE, S.; VIONE, D.; MINERO, C.; et al. Chemical and optical phototransformation of dissolved organic matter. **Water Research**, v. 46, n. 10, p. 3197–3207, 2012. Elsevier Ltd.

MCLEAN, R. A.; SPEAS, M. L. Fluorescence of Drinking Waters As Evidence of Sewage Pollution. **Journal (American Water Works Association)**, v. 38, n. 3, p. 355-360, 1946.

MCKNIGHT, D. M.; BOYER, E. W.; WESTERHOFF, P. K.; et al. Spectrofluorometric characterization of dissolved organic matter for indication of precursor organic material and aromaticity. **Limnology and Oceanography**, v. 46, n. 1, p. 38–48, 2001.

MENG, F.; HUANG, G.; YANG, X.; et al. Identifying the sources and fate of anthropogenically impacted dissolved organic matter (DOM) in urbanized rivers. **Water Research**, v. 47, n. 14, p. 5027–5039, 2013.

MICHAEL-KORDATOU, I.; MICHAEL, C.; DUAN, X.; et al. Dissolved effluent organic matter: Characteristics and potential implications in wastewater treatment and reuse applications. **Water Research**, v. 77, p. 213–248, 2015.

MINGAZZINI, M.; COLOMBO, S.; FERRARI, G. M. Application of spectrofluorimetric techniques to the study of marine mucilages in the Adriatic Sea: preliminary results. **Science of the Total Environment**, v. 165, n. 1-3, p. 133-144, 1995.

MOBED, J. J.; HEMMINGSEN, S. L.; AUTRY, J. L.; MCGOWN, L. B. Fluorescence characterization of IHSS humic substances: Total luminescence spectra with absorbance correction. **Environmental Science and Technology**, v. 30, n. 10, p. 3061–3065, 1996.

MORAN, M. A.; SHELDON, W. M.; ZEPP, R. G. Carbon loss and optical property changes during long-term photochemical and biological degradation of estuarine dissolved organic matter. **Limnology and Oceanography**, v. 45, p. 1254–1264, 2000.

MOYER, R. P.; POWELL, C. E.; GORDON, D. J.; LONG, J. S.; BLISS, C. M. Abundance, Distribution, and Fluxes of Dissolved Organic Carbon (DOC) in Four Small Sub-Tropical Rivers of the Tampa Bay Estuary (Florida, USA). **Applied Geochemistry**, 2015.

NAGHETTINI, M., PINTO, E. J. A. **Hidrologia Estatística**. Belo Horizonte: CPRM, 2007.

NEALE, P. A.; ESCHER, B. I.; SCHÄFER, A. I. pH dependence of steroid hormone--organic matter interactions at environmental concentrations. **The Science of the total environment**, v. 407, n. 3, p. 1164–73, 2009.

NGUYEN, H. V.-M.; HUR, J. Tracing the sources of refractory dissolved organic matter in a large artificial lake using multiple analytical tools. **Chemosphere**, v. 85, n. 5, p. 782–9, 2011.

OMIDO, A. R.. **Monitoramento da Degradação Térmica de Óleo Mineral Isolante de Transformador Utilizando Espectroscopia de Absorção e Fluorescência Uv-Vis**. 165 f. Tese (Doutorado em Engenharia Elétrica) - Faculdade de Engenharia Ilha Solteira, Universidade Estadual Paulista, Ilha Solteira, 2014.

PALMA, P.; LEDO, L.; SOARES, S.; BARBOSA, I. R.; ALVARENGA, P. Spatial and temporal variability of the water and sediments quality in the Alqueva reservoir (Guadiana Basin; southern Portugal). **The Science of the total environment**, v. 470–471, n. 2014, p. 780–90, 2014.

PARANA, Secretaria de Educação (SEED). **Um pouco de história**. Disponível em <<http://www.geografia.seed.pr.gov.br/modules/galeria/detalhe.php?foto=1570&evento=5>>. Acesso em: 16/08/2016a

PARANA. Secretaria de Cultura (SEEC). **Um pouco de história**. Disponível em <<http://www.cultura.pr.gov.br/modules/conteudo/conteudo.php?conteudo=1>>. Acesso em: 16/08/2016b

PAVIA, D.L., LAMPMAN, G.M., KRIZ, G.S., VYVYAN, J.R., **Introdução à Espectroscopia**, Tradução 4. ed. São Paulo: Cengage Learning, 2012.

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.

PISANI, O.; YAMASHITA, Y.; JAFFÉ, R. Photo-dissolution of flocculent, detrital material in aquatic environments: Contributions to the dissolved organic matter pool. **Water Research**, v. 45, n. 13, p. 3836–3844, 2011.

PITRAT, D. M. J. J. **Avaliação da Contaminação por Metais em Rios: Estudo de Caso da Bacia do Rio Passaúna**. 231 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Recursos Hídricos e Ambiental). UFPR, Curitiba, 2010.

PORTO, M. F. A. ; MASINI, L. F. ; BRANDÃO, J. L. C. ; FERNANDES, C. S. **Bacias Críticas: Bases Técnicas para a definição de Metas Progressivas para seu Enquadramento e a Integração com os demais Instrumentos de Gestão**. Curitiba: UFPR, 2007.

PRZYBYSZ, L. C. B. **A Gestão de Recursos Hídricos sob ótica do Usuário - Estudo de Caso da Bacia do Alto Iguaçu**. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Recursos Hídricos e Ambiental). UFPR, Curitiba, 2007.

PUCHALSKI, M. M.; MORRA, M. J.; WANDRUSZKA, R. VON. Assessment of inner filter effect corrections in fluorimetry. **Fresenius' Journal of Analytical Chemistry**, v. 340, n. 6, p. 341–344, 1991.

ROSTAN, J. C.; CELLOT, B. On the use of U V spectrophotometry to assess dissolved organic carbon origin variations in the Upper Rhone River. **Aquatic Sciences**, v. 57, n. 1, p. 70–80, 1995.

SANTA CATARINA. LEI Nº 10.949, de 09 de Novembro de 1998. Dispõe sobre a caracterização do Estado em dez Regiões Hidrográficas. **Diário Oficial do Estado**. Florianópolis, 09/11/98.

SECRETARIA DE ESTADO DE MEIO AMBIENTE (SEMA). **Bacias Hidrográficas do Paraná: Série Histórica**. Curitiba: SEMA, 2013.

SENESI, N.; MIANO, T.M.; PROVENZANO, M.R.; BRUNETTI, G. Spectroscopic and compositional comparative characterization of I.H.S.S. reference and standard fulvic and humic acids of various origin. **The Science of the total environment**, v. 81-82, p. 143-156, 1989.

SERVIÇO BRASILEIRO DE APOIO ÀS MICRO E PEQUENAS EMPRESAS (SEBRAE). **Santa Catarina em Números**. Disponível em: <http://www.sebrae-sc.com.br/scemnumero/>. Acesso em: 24/01/2017.

SILVA, M. L. S. da; SOPELSA, R. A.. “O Progresso Veio de Barco”: Um Estudo sobre a Navegação a Vapor no Rio Iguaçu e sua Importância para o Desenvolvimento da Cidade de São Mateus do Sul-PR (1879–1953). **Ateliê de História UEPG**, v. 1, n. 1, p. 137-145, 2013.

SHIMADZU. TOC-Control V Software User Manual, 2003.

SKOOG, D. A, WEST, D. M., HOLLER, F. J., CROUCH, S. R. **Fundamentos de Química Analítica**, Tradução 8. ed. São Paulo: Thomson, 2006.

SOUZA SIERRA, M. M. de; GIOVANELA, M.; DONARD, O. F. X.; BLEIN, C. A Utilização da, Espectroscopia de Fluorescência no Estudo da Matéria Orgânica Dissolvida nas Águas

Naturais: Evolução e Perspectivas. **Química Nova**, v. 19, p. 3, 1996.

STEDMON, C. A.; SEREDYŃSKA-SOBECKA, B.; BOE-HANSEN, R.; et al. A potential approach for monitoring drinking water quality from groundwater systems using organic matter fluorescence as an early warning for contamination events. **Water Research**, v. 45, n. 18, p. 6030–6038, 2011.

SUPERINTENDÊNCIA DE DESENVOLVIMENTO DE RECURSOS HÍDRICOS E SANEAMENTO AMBIENTAL (SUDERHSA). Plano Diretor de Drenagem da Bacia do Alto Iguaçu na Região Metropolitana de Curitiba. Disponível em: <http://www.aguasparana.pr.gov.br/modules/conteudo/conteudo.php?conteudo=265>. Acesso em: 06/12/16.

SUPERINTENDÊNCIA DOS RECURSOS HÍDRICOS E MEIO AMBIENTE (SUREHMA). Portaria n.20, de 12 de maio de 1992. **Diário Oficial do Estado**, Curitiba, 28 mai. 1992.

THOMAS, O.; THERAULAZ, F. Aggregate Organic Constituents. In. THOMAS, O.;BURGESS, C. (editores) **UV-Visible Spectrophotometry of Water and Wastewater. Techniques and Instrumentation in Analytical Chemistry**, v 27. Amsterdam: Elsevier. p. 89 -113. 2007

UYGUNER, C. S.; BEKBOLET, M. Evaluation of humic acid photocatalytic degradation by UV-vis and fluorescence spectroscopy. **Catalysis Today**, v. 101, n. 3–4, p. 267–274, 2005.

VINADÉ, M. E. C.; VINADÉ, E. R. C. **Métodos espectroscópicos de análise quantitativa**. Santa Maria: UFSM, 2005.

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

VON SPERLING, M. **Estudos e modelagem da qualidade da água de rios**. 2. ed. Belo Horizonte: UFMG, 2014.

WANG, S.; JIAO, L.; YANG, S.; JIN, X.; LIANG, H.; WU, F. Organic matter compositions and DOM release from the sediments of the shallow lakes in the middle and lower reaches of Yangtze River region, China. **Applied geochemistry**, v. 26, n. 8, p. 1458-1463, 2011.

WANG, Z.; CAO, J.; MENG, F. Interactions between protein-like and humic-like components in dissolved organic matter revealed by fluorescence quenching. **Water Research**, v. 68, p. 404–413, 2015.

WEISHAAR, J. L.; FRAM, M. S.; FUJII, R.; MOPPER, K. Evaluation of Specific Ultraviolet Absorbance as an Indicator of the Chemical Composition and Reactivity of Dissolved Organic Carbon. **Environmental Science & Technology**, p. 4702–4708, 2003.

WEISSENBARGER, S.; LUCOTTE, M.; HOUEL, S.; et al. Modeling the carbon dynamics of the La Grande hydroelectric complex in northern Quebec. **Ecological Modelling**, v. 221, n. 4, p. 610–620, 2010.

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

WILKINSON, K. J.; JOZ-ROLAND, A.; BUFFLE, J. Different roles of pedogenic fulvic acids and aquagenic biopolymers on colloid aggregation and stability in freshwaters. **Limnology and Oceanography**, v. 42, p. 1714–1724, 1997.

XU, H.; COOPER, W. J.; JUNG, J.; SONG, W. Photosensitized degradation of amoxicillin in

natural organic matter isolate solutions. **Water Research**, v. 45, n. 2, p. 632–638, 2011.

YA, C.; ANDERSON, W.; JAFFÉ, R. Assessing dissolved organic matter dynamics and source strengths in a subtropical estuary: Application of stable carbon isotopes and optical properties. **Continental Shelf Research**, v. 92, p. 98–107, 2015.

YAMASHITA, Y.; MCCALLISTER, S. L.; KOCH, B. P.; GONSIOR, M.; JAFFÉ, R. Dynamics of dissolved organic matter in fjord ecosystems: Contributions of terrestrial dissolved organic matter in the deep layer. **Estuarine, Coastal and Shelf Science**, v. 159, p. 37–49, 2015.

YAN, M.; FU, Q.; LI, D.; GAO, G.; WANG, D. Study of the pH influence on the optical properties of dissolved organic matter using fluorescence excitation-emission matrix and parallel factor analysis. **Journal of Luminescence**, v. 142, p. 103–109, 2013.

YANG, X.; MENG, F.; HUANG, G.; SUN, L.; LIN, Z. Sunlight-induced changes in chromophores and fluorophores of wastewater-derived organic matter in receiving waters--the role of salinity. **Water research**, v. 62, p. 281–92, 2014.

YU, H.; SONG, Y.; GAO, H.; et al. Applying fluorescence spectroscopy and multivariable analysis to characterize structural composition of dissolved organic matter and its correlation with water quality in an urban river. **Environmental Earth Sciences**, p. 5163–5171, 2015.

YU, S. J.; LEE, J. Y.; HA, S. R. Effect of a seasonal diffuse pollution migration on natural organic matter behavior in a stratified dam reservoir. **Journal of Environmental Sciences**, v. 22, n. 6, p. 908–914, 2010. The Research Centre for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences.

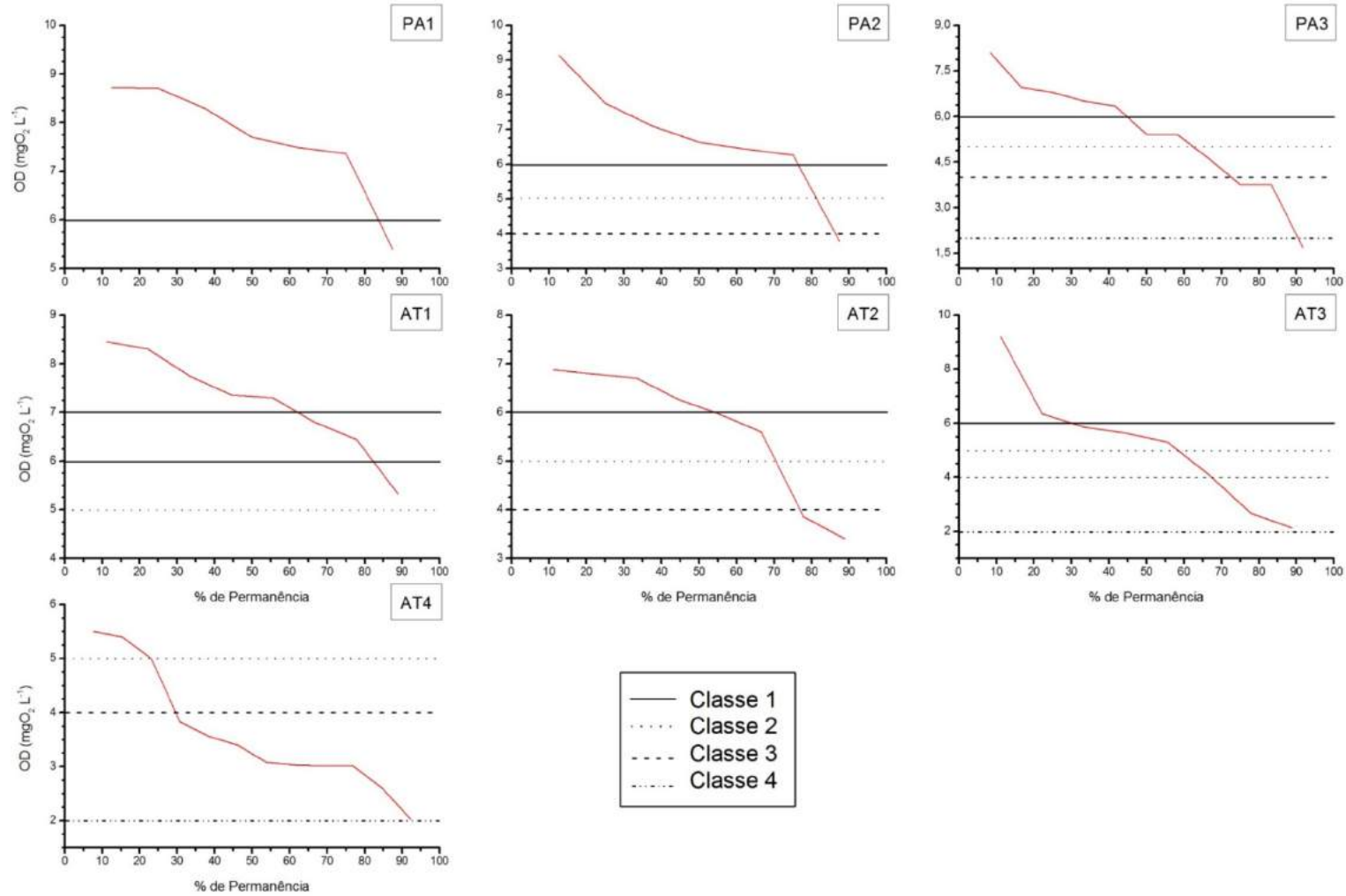
ZHANG, Y.; YIN, Y.; FENG, L.; et al. Characterizing chromophoric dissolved organic matter in Lake Tianmuhu and its catchment basin using excitation-emission matrix fluorescence and parallel factor analysis. **Water Research**, v. 45, n. 16, p. 5110–5122, 2011.

ZHOU, Y.; JEPPESEN, E.; ZHANG, Y.; et al. Dissolved organic matter fluorescence at wavelength 275/342 nm as a key indicator for detection of point-source contamination in a large Chinese drinking water lake. **Chemosphere**, v. 144, p. 503–509, 2016.

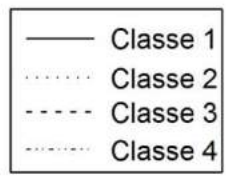
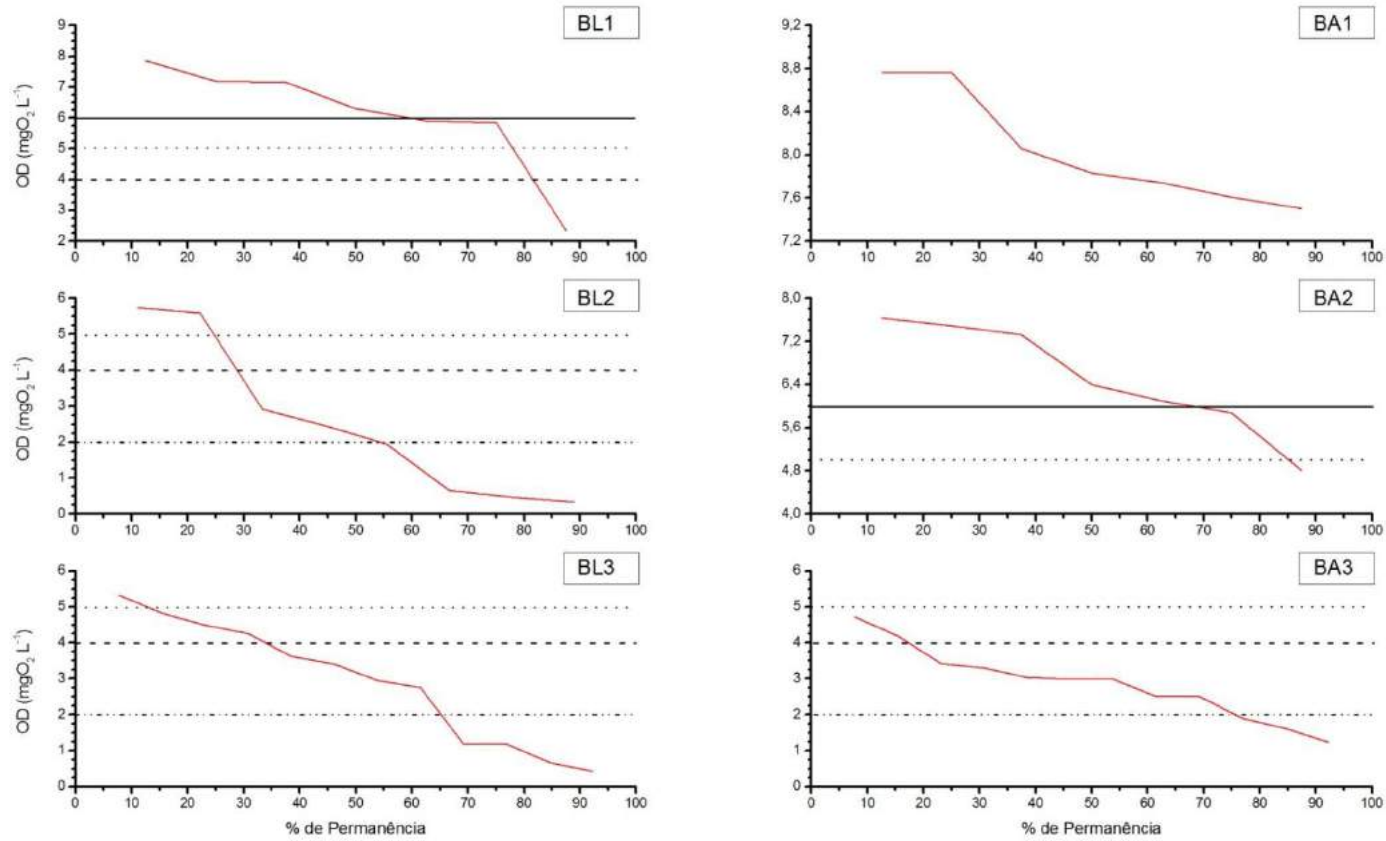
ZUMSTEIN, J.; BUFFLE, J. Circulation of pedogenic and aquagenic organic matter in an eutrophic lake. **Water Research**, v. 23, n. 2, p. 229–239, 1989.

APÊNDICES

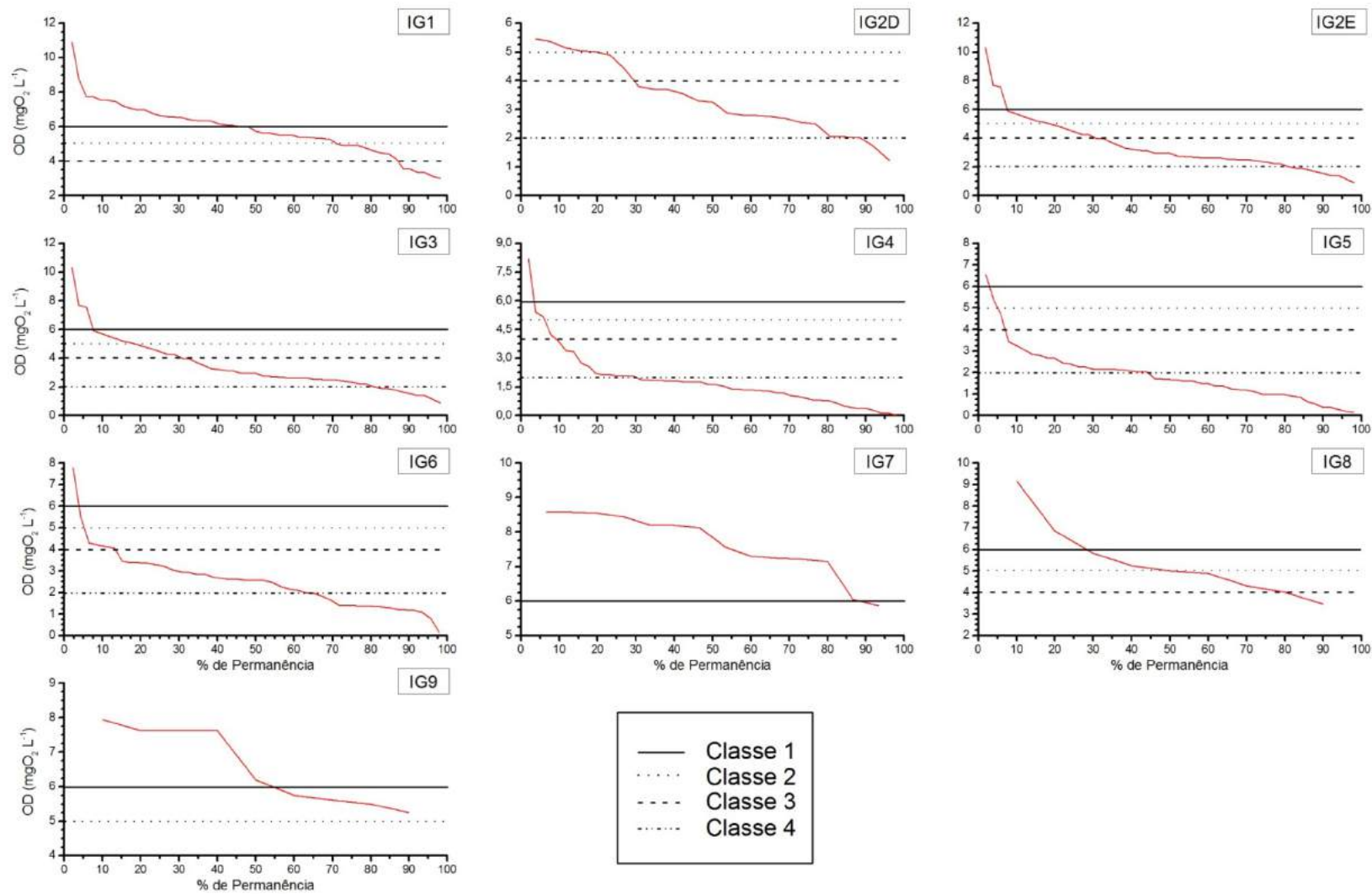
APÊNDICE A – CURVAS DE PERMANÊNCIA DE OD PARA OS RIOS PALMITAL E ATUBA



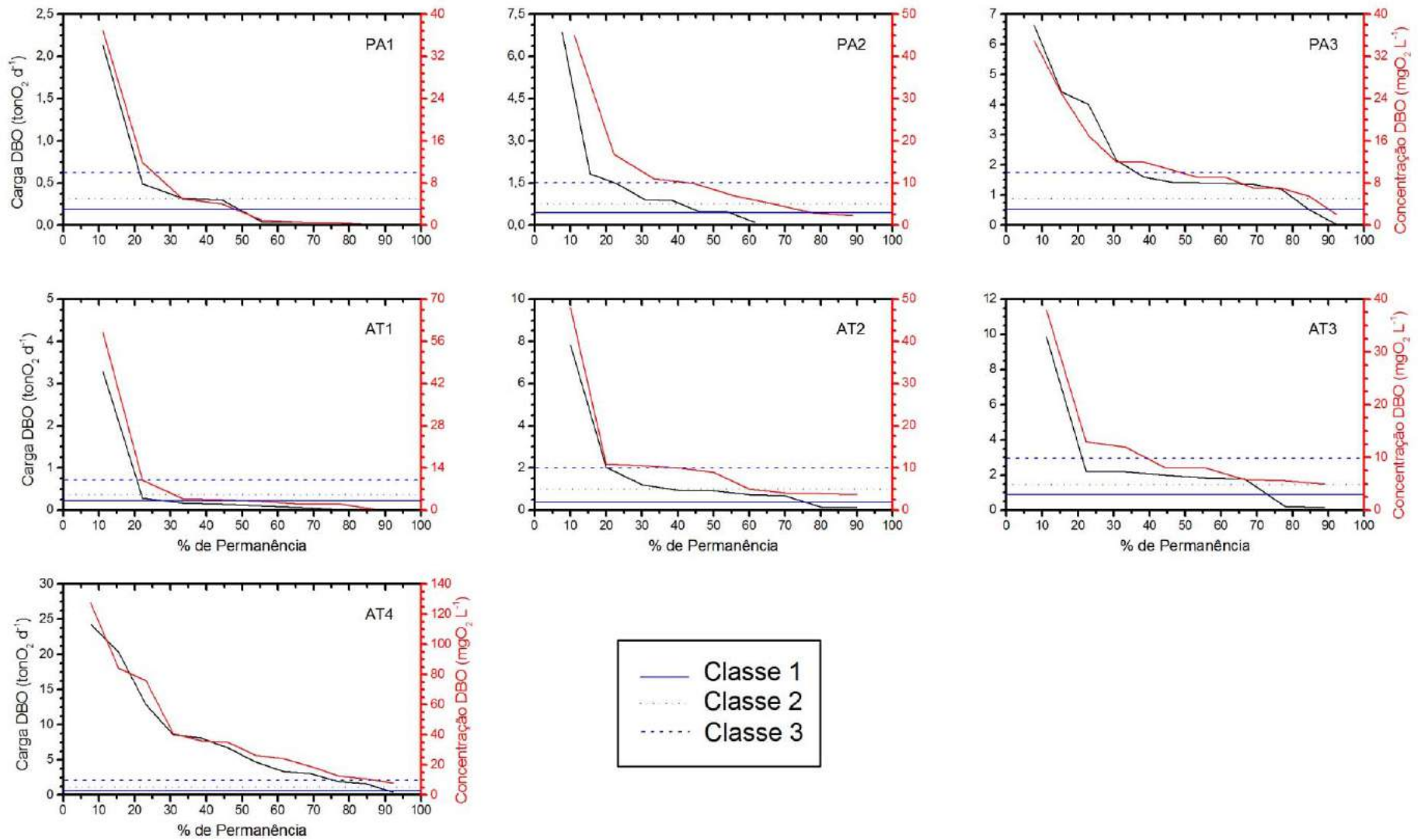
APÊNDICE B – CURVAS DE PERMANÊNCIA DE OD PARA OS RIOS BELÉM E BARIGÜI



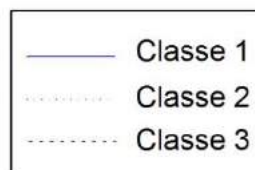
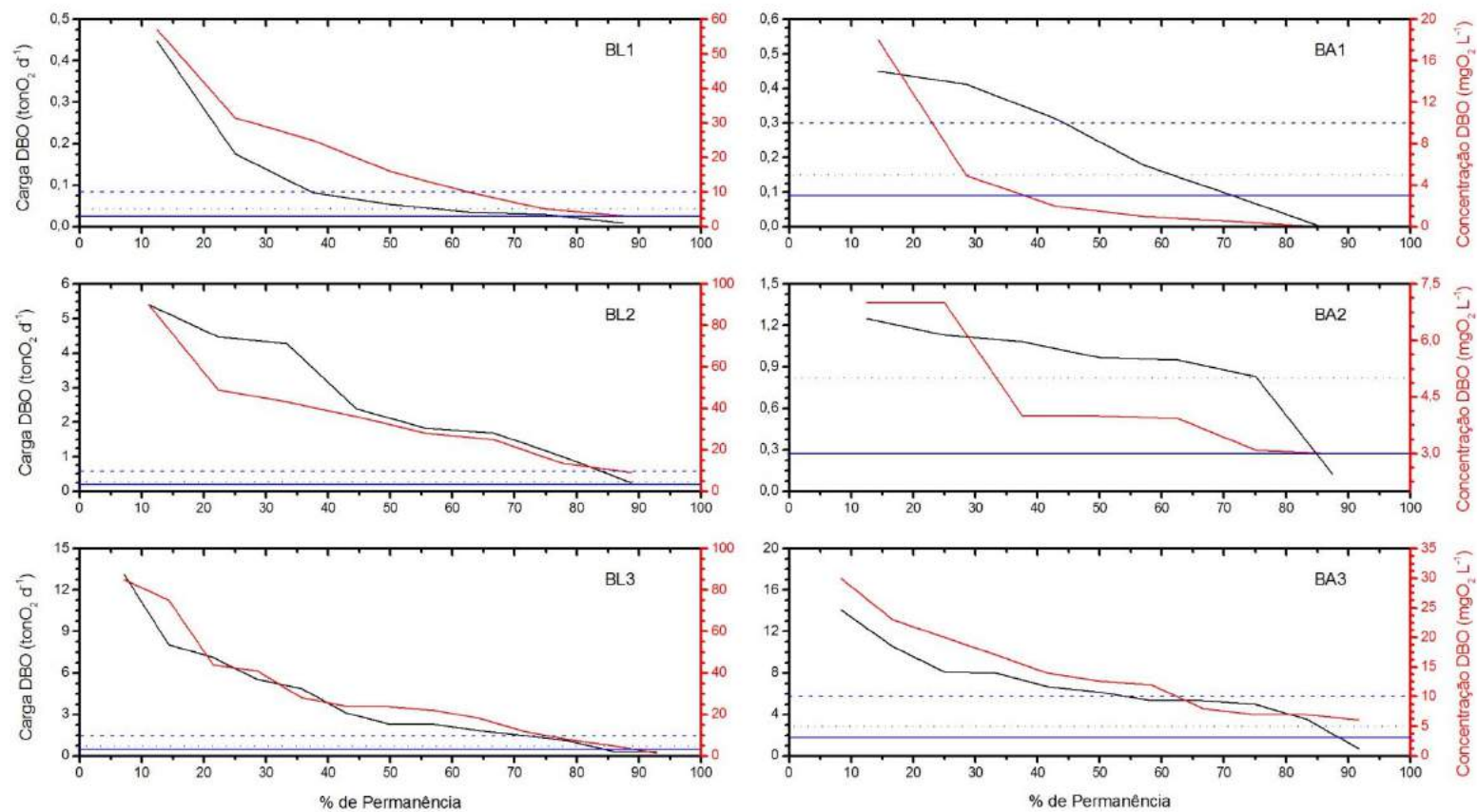
APÊNDICE C – CURVAS DE PERMANÊNCIA DE OD PARA O RIO IGUAÇU



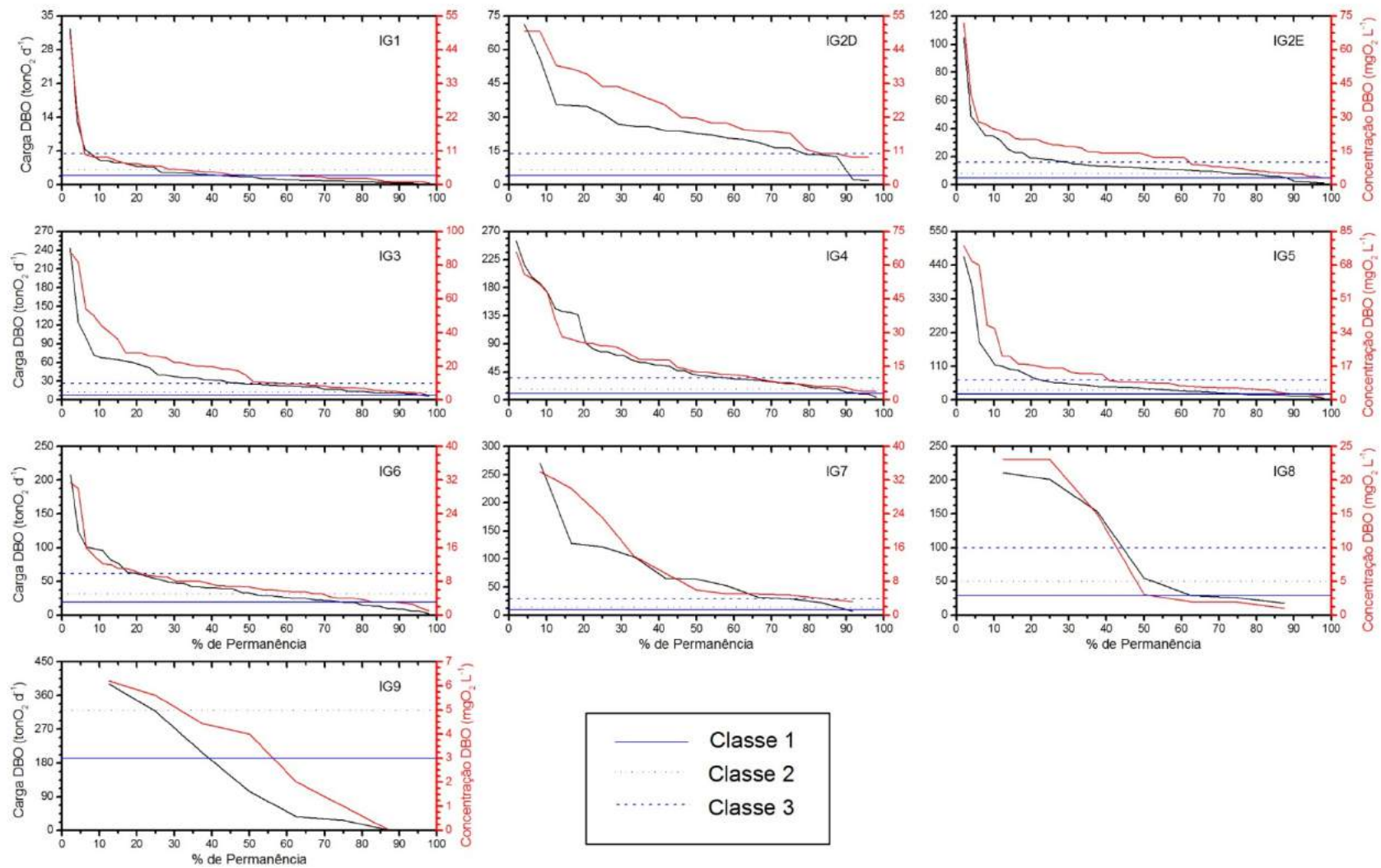
APÊNDICE D – CURVAS DE PERMANÊNCIA DE DBO PARA OS RIOS PALMITAL E ATUBA



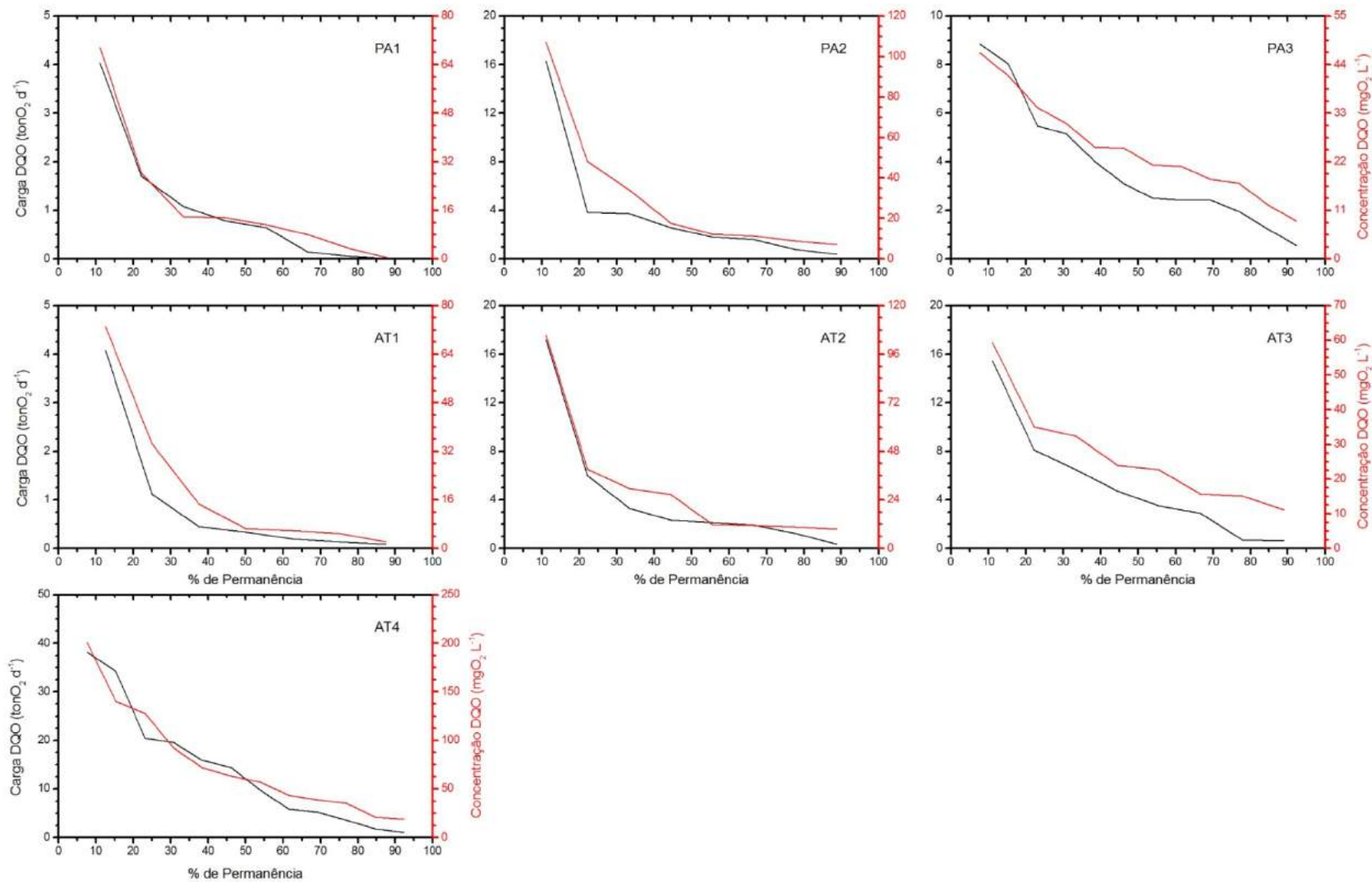
APÊNDICE E – CURVAS DE PERMANÊNCIA DE DBO PARA OS RIOS BELÉM E BARIGÜI



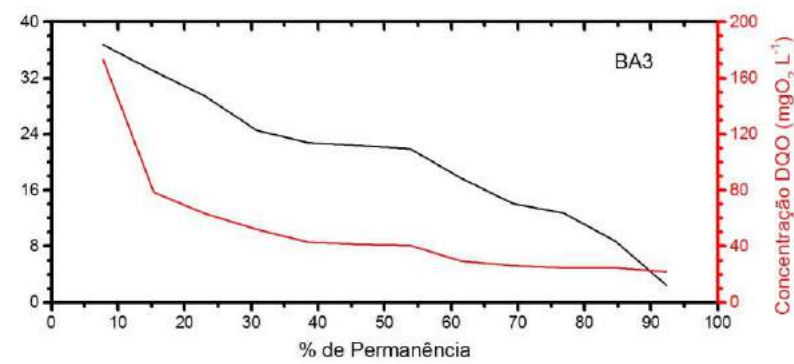
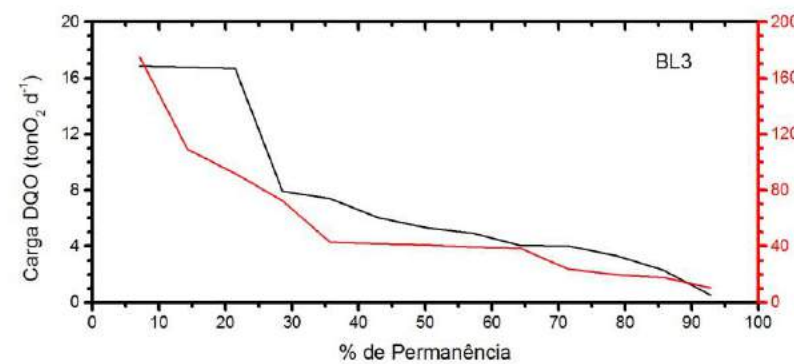
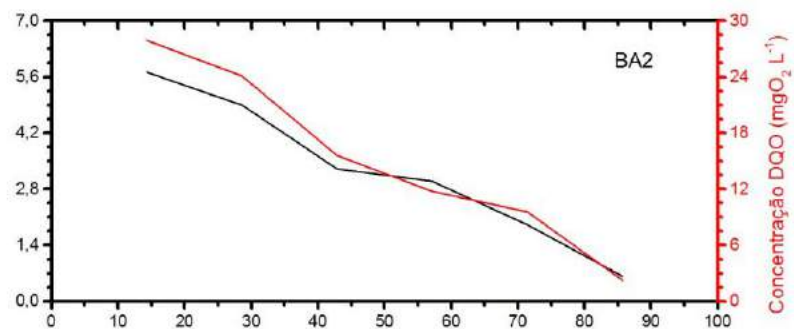
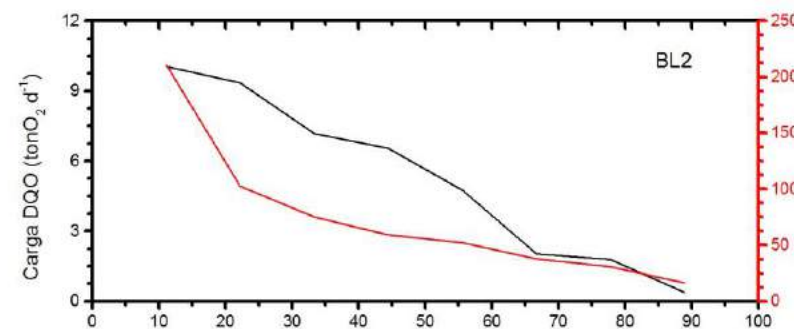
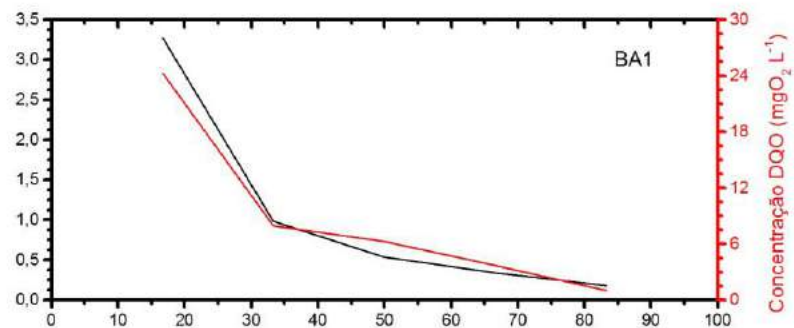
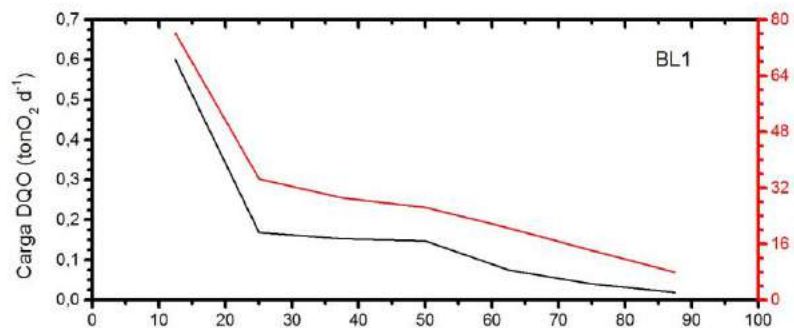
APÊNDICE F – CURVAS DE PERMANÊNCIA DE DBO PARA O RIO IGUAÇU



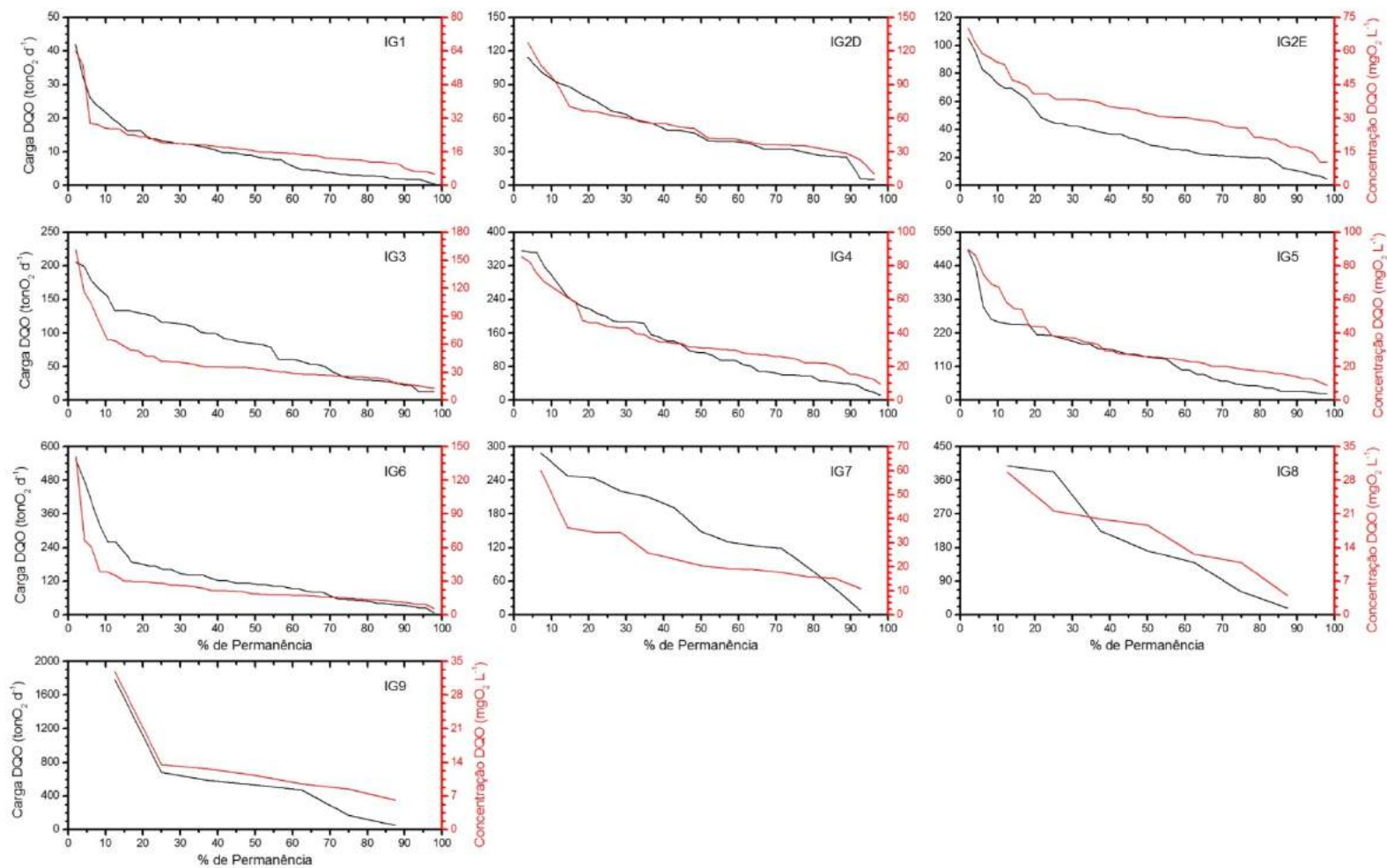
APÊNDICE G – CURVAS DE PERMANÊNCIA DE DQO PARA OS RIOS PALMITAL E ATUBA



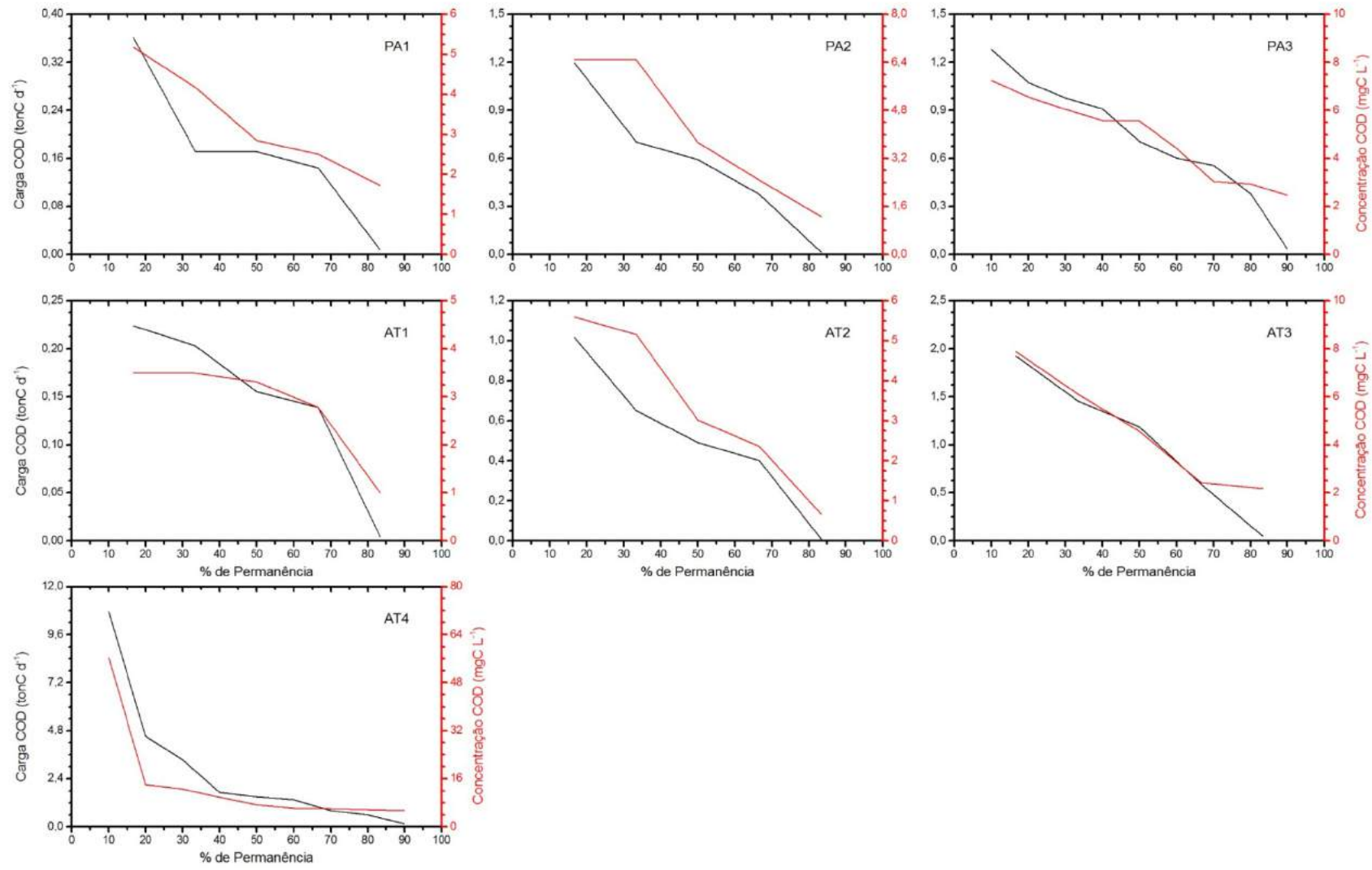
APÊNDICE H – CURVAS DE PERMANÊNCIA DE DQO PARA OS RIOS BELÉM E BARIGÜI



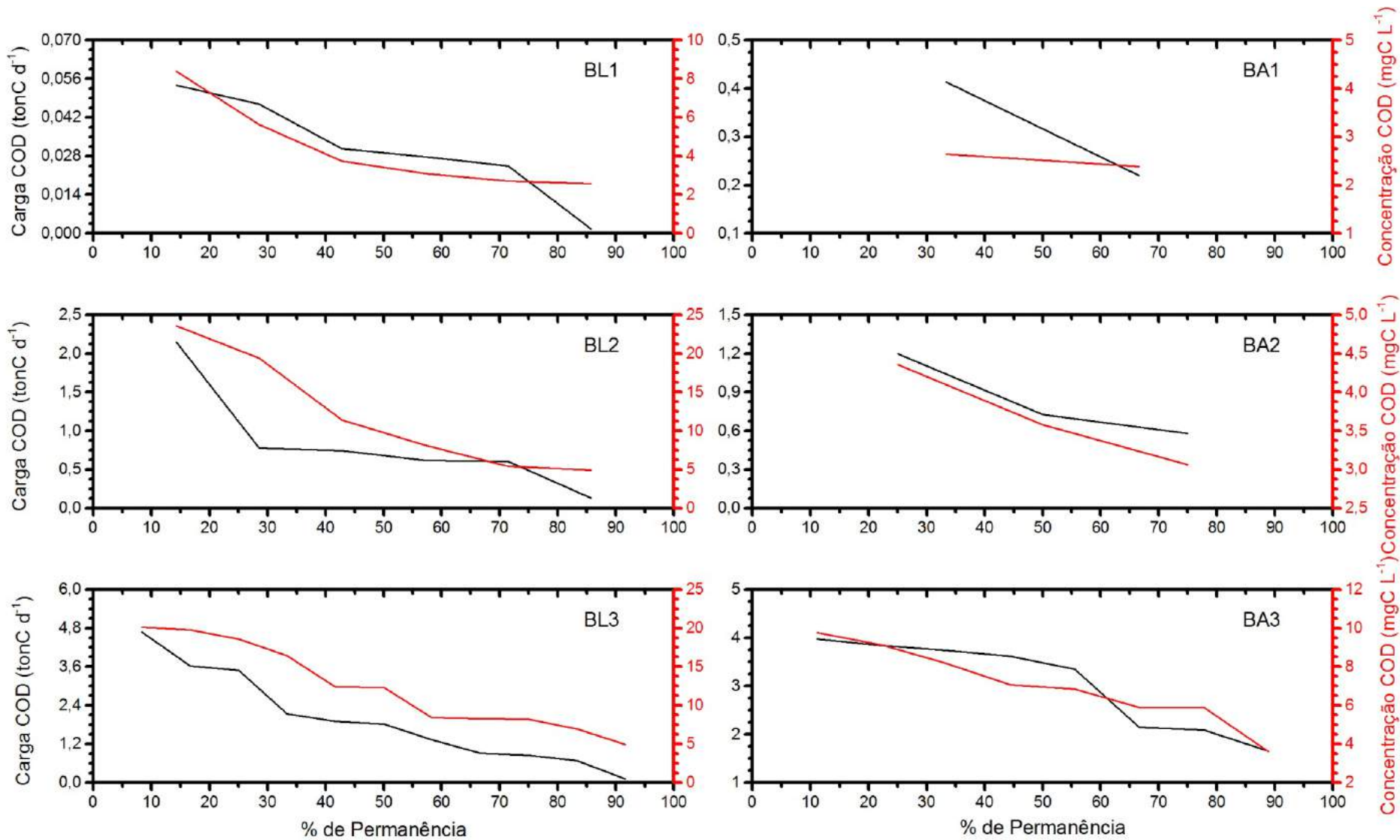
APÊNDICE I – CURVAS DE PERMANÊNCIA DE DQO PARA O RIO IGUAÇU



APÊNDICE J – CURVAS DE PERMANÊNCIA DE COD PARA OS RIOS PALMITAL E ATUBA



APÊNDICE K – CURVAS DE PERMANÊNCIA DE OD PARA OS RIOS BELÉM E BARIGÜI



APÊNDICE L – CURVAS DE PERMANÊNCIA DE COD PARA O RIO IGUAÇU

