



INSTITUTO FEDERAL DE EDUCAÇÃO, CIÊNCIA E TECNOLOGIA DO CEARÁ
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM TECNOLOGIA E GESTÃO AMBIENTAL

SANDRA IARA DO NASCIMENTO

CARACTERIZAÇÃO DA MATÉRIA ORGÂNICA DISSOLVIDA PRESENTE NA ÁGUA
DO AÇUDE GAVIÃO, PACATUBA, BRASIL

FORTALEZA

2017

SANDRA IARA DO NASCIMENTO

CARACTERIZAÇÃO DA MATÉRIA ORGÂNICA DISSOLVIDA PRESENTE NA ÁGUA
DO AÇUDE GAVIÃO, PACATUBA, BRASIL

Dissertação submetida à Coordenação do Curso de Pós-Graduação em Tecnologia e Gestão Ambiental do Instituto Federal do Ceará – Campus Fortaleza como requisito para obtenção do título de Mestra em Tecnologia e Gestão Ambiental.

Orientador: Prof. Dr. Hugo Leonardo de Brito Buarque

FORTALEZA

2017

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
Instituto Federal do Ceará - IFCE
Sistema de Bibliotecas - SIBI

Ficha catalográfica elaborada pelo SIBI/IFCE, com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

NASCIMENTO, Sandra Iara do.

CARACTERIZAÇÃO DA MATÉRIA ORGÂNICA DISSOLVIDA PRESENTE NA ÁGUA DO AÇUDE
GAVIÃO, PACATUBA, BRASIL / Sandra Iara do NASCIMENTO. - 2017.
73 f. : il. color.

Dissertação (Mestrado) - Instituto Federal do Ceará, Mestrado em Tecnologia e Gestão Ambiental,
Campus Fortaleza, 2017.

Orientação: Prof. Dr. Hugo Leonardo de Brito Buarque.

1. Matéria orgânica natural. 2. Substâncias húmicas aquáticas. 3. Caracterização espectroscópica.. 4. Água
de abastecimento. I. Título.

CDD 628

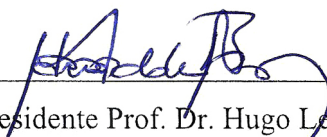
SANDRA IARA DO NASCIMENTO

**CARACTERIZAÇÃO DA MATÉRIA ORGÂNICA DISSOLVIDA PRESENTE NA
ÁGUA DO AÇÚDE GAVIÃO, PACATUCA, BRASIL**

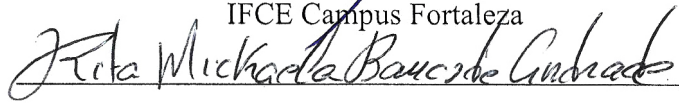
Dissertação submetida à Coordenação do Curso de Pós-Graduação em Tecnologia e Gestão Ambiental do Instituto Federal do Ceará como requisito para a obtenção do título de Mestre em Tecnologia e Gestão Ambiental.

Aprovada em 19/07/2017

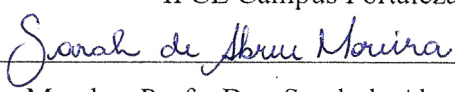
BANCA EXAMINADORA


Presidente Prof. Dr. Hugo Leonardo de Brito Buarque

IFCE Campus Fortaleza


Membro Profa. Dra. Rita Mickaela Barros de Andrade

IFCE Campus Fortaleza


Membro Profa. Dra. Sarah de Abreu Moreira

IFCE Campus Sobral

À minha querida mãe e ao meu esposo pelo
apoio e carinho dedicados a mim.

AGRADECIMENTOS

A Deus, por iluminar e abençoar meu caminho.

Ao prof. Dr. Hugo Buarque, pela orientação no desenvolvimento deste trabalho.

Ao prof. Bemvindo Gomes, por me ajudar sempre nos meus numerosos questionamentos, pelo apoio, amizade e parceria.

Ao prof. Marlon Vieira, padrinho e idealizador deste projeto.

Aos meus amigos de graduação e mestrado, Andreza, Alana, Ítalo e Kelson, por todos os momentos alegres e parcerias em cinco anos de amizade. Tudo foi mais prazeroso com o apoio de vocês.

Às amigas de laboratório, Rebeca, Viviane e Brenda, que tanto contribuíram com este trabalho.

À minha família, em especial a minha mãe Elenita, por todo amor e dedicação.

A meu esposo Rafael e meu filho Miguel, por todo amor, compreensão e apoio até aqui.

À CAGECE, por viabilizar as condições necessárias à realização dos experimentos de COD e COT.

E a todas as pessoas que, de alguma forma, contribuíram direta ou indiretamente para o desenvolvimento deste trabalho.

A natureza criada aguarda, com grande expectativa, que os filhos de Deus sejam revelados. Pois ela foi submetida à inutilidade, não pela sua própria escolha, mas por causa da vontade daquele que a sujeitou, na esperança de que a própria natureza criada será libertada da escravidão da decadência em que se encontra, recebendo a gloriosa liberdade dos filhos de Deus. Sabemos que toda natureza criada geme até agora como em dores de parto.

(ROMANOS 8:19-22)

RESUMO

A matéria orgânica presente nas águas naturais é constituída por várias substâncias de natureza heterogênea, que dificultam os processos de potabilização e, em consequência, interferem na qualidade da água a ser distribuída. Dentre essas, encontram-se as substâncias húmicas aquáticas, que além de produzir cor, odor e sabor na água, podem ocasionar a formação de substâncias derivadas que apresentam riscos à saúde pública. O objetivo deste estudo foi caracterizar a matéria orgânica dissolvida presente na água bruta do açude Gavião, Pacatuba - CE, Brasil, particularmente as substâncias húmicas, como também a sua natureza, composição e fontes prováveis, por meio de parâmetros físicos e químicos e também de técnicas espectroscópicas de absorção e fluorescência molecular. Nesse intuito, amostras da água do açude foram coletadas mensalmente no período de julho a dezembro de 2016. A temperatura, pH, cor, turbidez, demanda química de oxigênio, carbonos orgânicos e absorbâncias específicas no ultravioleta foram determinadas nas amostras coletadas. As substâncias húmicas aquáticas também foram extraídas das amostras, utilizando resina XAD 8, e quantificadas em termos de carbono orgânico. Nos meses de outubro a dezembro de 2016, as substâncias húmicas extraídas foram ainda fracionadas em ácidos fúlvicos e húmicos para quantificação. Para o extrato foram determinadas leituras de absorbâncias específicas em determinados comprimentos de onda (na faixa do ultravioleta-visível) e, ainda, razões entre algumas dessas absorbâncias. As intensidades de fluorescência emitida, o comprimento de onda de máxima intensidade de emissão e a relação entre intensidade de fluorescência e o carbono orgânico dissolvido também foram utilizadas para distinguir a origem das substâncias húmicas aquáticas. A espectroscopia na região do infravermelho foi empregada para obtenção de informações qualitativas sobre estas substâncias. Os resultados indicaram que a matéria orgânica dissolvida presente na água do manancial em estudo teve caráter mais hidrofílico que hidrofóbico. A quantificação das substâncias húmicas no estudo apresentou valores bem inferiores aos observados na literatura. Na caracterização geral das substâncias húmicas aquáticas do açude Gavião, prevaleceram os ácidos fúlvicos em detrimento dos ácidos húmicos, e o carbono orgânico dissolvido teve sua origem principalmente de fonte alóctone. Foi observado que a água do manancial está em possível processo de eutrofização, com intensa atividade fitoplanctônica, elevados teores de matéria orgânica ($\sim 40 \text{ mgC L}^{-1}$) no período do estudo, conquanto apresentou teores de substâncias húmicas comparativamente baixos ($< 7 \text{ mgC L}^{-1}$). A caracterização espectroscópica indicou uma matéria orgânica dissolvida majoritariamente não húmica, como também alifática, hidrofílica e de baixo peso molecular, típica de uma origem aquagênica, enquanto que as substâncias húmicas presentes são de origem pedogênica com predominância de ácidos fúlvicos de estrutura mais alifática.

Palavras-chave: Matéria orgânica natural. Substâncias húmicas aquáticas. Caracterização espectroscópica. Água de abastecimento.

ABSTRACT

The organic matter present in the natural waters has several substances of heterogeneous nature, which make the purification process hard to perform, and consequently, interfere in the quality of the water to be distributed. Among these are the humic substances, that besides producing color, smell and taste in water, may cause the formation of derived substances that are harmful for health. The main objective of this project was to characterize the dissolved organic matter present in the water of the weir named “Gavião”, in Pacatuba - CE, Brazil, particularly the humic substances, as well as their nature, composition and probable sources, through physical and chemical parameters, as well molecular absorption and fluorescence spectroscopy techniques. For this purpose, water samples were collected monthly from July to December of 2016. Temperature, pH, color, turbidity, chemical oxygen demand, organic carbon and specific ultraviolet absorbances were determined in the collected samples. Aquatic humic substances were also extracted from the samples, using DAX-8 resin, and quantified in terms of organic carbon. In the months of October to December of 2016, the humic substances extracted were fractionated in fulvic and humic acids for quantification. For the extract, specific absorbance readings were determined at specific wavelengths (in the ultraviolet-visible range) and also the ratio between some of these absorbances. The emitted fluorescence intensities, the maximum emission intensity wavelength and the connexion between fluorescence intensity and dissolved organic carbon were used to distinguish the origin of humic substances. Infrared spectroscopy was used to obtain qualitative information about these substances. The results indicated that dissolved organic matter present in the water of the source studied was more hydrophilic than hydrophobic. The quantification of humic substances in the study presented values well below those observed in the literature. In the general characterization of Gavião’s aquatic humic substances, fulvic acids prevailed over humic acids, and the dissolved organic carbon had its origin mainly from an allochthonous source. It was observed that the water of the weir is in a possible eutrophication process, with intense phytoplanktonic activity, high levels of organic matter ($\sim 40 \text{ mg C L}^{-1}$) during the study period, although it presented comparatively low humic substances contents ($< 7 \text{ mgC L}^{-1}$). The spectroscopic characterization indicated a mostly non-humic, as well as aliphatic, hydrophilic and of low molecular weight organic matter, typical of an aquagenic origin, whereas the humic substances present are of pedogenic origin with predominantly fulvic acids of a more aliphatic structure.

Keywords: Natural organic matter (NOM). Aquatic humic substances (AHS). Spectroscopic characterization. Water supply.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – COP e COD em águas naturais.....	21
Figura 2 – Classificação da matéria orgânica natural.	23
Figura 3 – Esquema de formação das substâncias húmicas.	26
Figura 4 – Modelo de estrutura de ácido húmico postulado por Stevenson (1994).	27
Figura 5 – Modelo de estrutura do ácido fúlvico postulado por Stevenson (1994).....	27
Figura 6 – Componentes do carbono orgânico dissolvido para um manancial superficial.....	29
Figura 7 – Constituintes predominantes da MOD em função dos valores de SUVA ₂₅₄	36
Figura 8 – Delimitação da bacia hidrográfica do açude Gavião.....	43
Figura 9 – Esquema ilustrativo do Sistema Hídrico Metropolitano.	45
Figura 10 – Localização do ponto de amostragem.	46
Figura 11 – Amostra concentrada após a eluição.	49
Figura 12 – Separação das frações de SHA em AF e AH.....	49
Figura 13 – Diagramas de caixa e bigodes das médias trimestrais de turbidez, cor aparente, sólidos dissolvidos, alcalinidade total, dureza total e pH, da água do açude Gavião no período de 2013 a 2016.....	51
Figura 14 - Teor de clorofila da água do açude Gavião no período de mar/2013 a mar/2016.	52
Figura 15 - Espectro UV-VIS da água bruta do açude Gavião.	55
Figura 16 - Espectro UV-VIS em comprimentos específicos.	56
Figura 17 – Quantificação das SHA nos meses de julho a dezembro de 2016.	57
Figura 18 – Espectros de infravermelho das SHA em pastilhas de KBr.	58
Figura 19 - Espectro de fluorescência em 370nm de excitação.	61
Figura 20 - Espectro de fluorescência excitação em 314nm.	62
Figura 21 - Espectro sincronizado das SHA presente no açude Gavião.	63
Figura 22 – Espectro MEE das SHA extraídas do açude Gavião em julho de 2016.....	64
Figura 23 – Espectro MEE das SHA extraídas do açude Gavião em agosto de 2016.....	65

Figura 24 – Espectros MEE das SHA extraídas do açude Gavião em setembro de 2016.	65
Figura 25 – Espectro MEE das SHA extraídas do açude Gavião em outubro de 2016.	66
Figura 26 – Espectro MEE das SHA extraídas do açude Gavião em novembro de 2016.	66

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Caracterização físico-química das amostras de água bruta coletadas.	53
Tabela 2 – Resultados da caracterização preliminar da MOD da água do açude Gavião.....	54
Tabela 3 – Matriz de correlação de Spearman para os teores de SHA, COT e COD.....	57
Tabela 4 – Razões típicas para as SHA e suas frações extraídas da água do açude Gavião.	59
Tabela 5 – Razão de fluorescência emitida (RF) em 450nm e 500nm (excitação 370nm).	62

LISTA DE QUADROS

Quadro 1– Compostos constituintes das frações hidrofóbicas e hidrofílicas.	24
Quadro 2 – Concentração de SHA extraídas de alguns sistemas aquáticos.	29
Quadro 3 – Métodos mais utilizados de extração de substâncias húmicas aquáticas.	30
Quadro 4 – Métodos usualmente utilizados para fracionamento de SH.	32
Quadro 5 – Parâmetros analisados na caracterização da água bruta e suas metodologias.	47

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AF - Ácidos fúlvicos

AH - Ácidos húmicos

CAGECE - Companhia de Água e Esgoto do Ceará

CO₂ - Dióxido de carbono

COD - Carbono orgânico dissolvido

COGERH - Companhia de Gestão dos Recursos Hídricos

COT - Carbono orgânico total

DQO - Demanda química de oxigênio

ETA - Estação de tratamento de água

FR - Razão das intensidades de fluorescência

FTIR - Fourier transform infrared spectroscopy

IFCE - Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará

IHSS - International Humic Substances Society

MEE - Matriz excitação-emissão

MO - Matéria orgânica

MOA - Matéria orgânica de origem aquagênica

MON - Matéria orgânica natural

MOP - Matéria orgânica de origem pedogênica

pH - Potencial hidrogeniônico

PW - Pico do espectro

SHM - Sistema Hídrico Metropolitano

SH - Substâncias húmicas

SHA - Substâncias húmicas aquáticas

SPD - Subprodutos da desinfecção

SUVA - Absorbância específica

UV/Visível - Ultravioleta/visível

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	16
2 OBJETIVOS	18
2.1 Objetivo Geral	18
2.2 Objetivos Específicos:	18
3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	19
3.1 Matéria orgânica natural	19
3.2 Substâncias húmicas	23
3.3 Substâncias húmicas aquáticas	28
3.3.1 Extração e fracionamento das substâncias húmicas aquáticas	30
3.3.2 Quantificação e caracterização das substâncias húmicas aquáticas	33
3.3.3 Importância ambiental e sanitária.....	40
4 MATERIAL E MÉTODOS.....	42
4.1 Manancial de estudo	42
4.1.1 Bacia do açude Gavião	42
4.1.2 Caracterização do SHM.....	43
4.2 Ponto de coleta e amostragem.....	46
4.3 Caracterização da água bruta.....	47
4.4 Caracterização preliminar da matéria orgânica dissolvida	47
4.5 Quantificação e caracterização das SHA na água do Gavião.....	48
4.5.1 Preparação das amostras, extração e fracionamento das SHA.....	48
4.5.2 Caracterização espectroscópica das SHA presentes no açude Gavião	50
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES	51
5.1 Caracterização da água bruta e das amostras de água coletadas	51
5.2 Quantificação e caracterização das SHA	56
6 CONCLUSÕES	67
REFERÊNCIAS	68

1 INTRODUÇÃO

A água é um recurso essencial ao meio ambiente e indispensável ao desenvolvimento humano. Ela está diretamente associada à saúde e ao conforto das populações. Pode-se dizer que a qualidade de vida das pessoas depende diretamente do fornecimento de água tratada, o que é atualmente viabilizado por meio de estações de tratamento de água (**ETA**), já que ela deve obedecer a uma série de requisitos para se constituir em água potável. Assim, à medida que se aumenta a eficiência dos serviços de abastecimento de água, diminui-se a incidência de doenças de veiculação hídrica e aumenta-se a vida média da população.

Existem vários fatores que podem dificultar a eficiência dos sistemas de tratamento. Dentre esses, destaca-se a presença da matéria orgânica natural (**MON**). A MON presente em águas naturais resulta de uma complexa mistura de substâncias de diferentes composições estruturais, as quais se encontram em vários estágios de decomposição, resultantes da degradação química e biológica de resíduos vegetais, animais e da atividade metabólica de microrganismos. Estas substâncias chegam aos mananciais de abastecimento de forma pontual e difusa, exigindo estratégias de tratamento para sua remoção sem, entretanto, proporcionar a formação de substâncias derivadas com risco potencial à saúde dos consumidores.

A matéria orgânica dissolvida em corpos d'água representa um dos maiores reservatórios de carbono orgânico e a maior parte dessa matéria orgânica em ambientes aquáticos está na forma de substâncias húmicas (**SH**), as quais são encontradas em solos, sedimentos e nas águas naturais. As SH formadas diretamente no meio aquático, pela decomposição de plantas e organismos, são chamadas de substâncias húmicas aquáticas (**SHA**). Em geral, elas correspondem à maior parte de toda MON presente em águas. Estas substâncias apresentam caráter hidrofóbico e estão diretamente relacionadas à presença de cor em águas naturais. Além disso, servem de substrato para o crescimento de microrganismos e como meio de transporte de contaminantes orgânicos e inorgânicos, como também aumentam a demanda de coagulantes e desinfetantes nos processos de tratamento de água para consumo.

Os elevados níveis de MON e o seu potencial para formar subprodutos no processo de desinfecção (**SPD**), tais como os trihalometanos (**THM**), durante o processo de desinfecção têm representado um grande desafio em nível mundial devido às propriedades carcinogênicas e mutagênicas destes compostos. Como este potencial de reatividade varia consoante o tipo da MON, vários têm sido os processos de fracionamento físico e químico aplicados para proporcionar a identificação destes componentes.

A identificação da estrutura molecular da matéria orgânica das águas naturais não é bem definida, em razão da sua complexidade e heterogeneidade estrutural. No entanto, algumas propriedades destes componentes, especialmente as substâncias húmicas, que compõem cerca de 70 a 80% da MON, podem ser utilizadas para caracterizá-la (RODRIGUES, 2007). Para tanto, o uso de técnicas como espectroscopia no ultravioleta visível, infravermelho e fluorescência vêm sendo utilizadas para elucidar a composição estrutural das substâncias componentes da MON dissolvida e identificar a natureza de suas possíveis fontes nos ecossistemas.

Uma importante fonte hídrica para abastecimento da Região Metropolitana de Fortaleza é o açude Gavião. Este reservatório estratégico, pertencente ao Sistema Hídrico Metropolitano (**SHM**), localiza-se a montante da ETA Gavião. A referida ETA opera atualmente com vazão da ordem de 8 m³/s (a capacidade máxima é 10 m³/s) e utiliza a tecnologia de tratamento tipo filtração direta descendente no processo de potabilização da água bruta captada.

Considerando que as substâncias aportadas às águas naturais, pela sua natureza heterogênea, dificultam os processos de potabilização e, em consequência, a qualidade da água a ser distribuída, reveste-se de grande importância o conhecimento das características químicas da água bruta, especialmente a contribuição da matéria orgânica neste perfil.

Assim, na perspectiva de gerar subsídios que contribuam para a melhoria da qualidade da água tratada e distribuída na Grande Fortaleza, faz-se necessário uma análise quantitativa e qualitativa que propicie informações capazes de indicar a composição da MON, particularmente da fração dissolvida, bem como da natureza de suas fontes e mecanismos de transformação e degradação, especialmente no que tange à prevenção da geração de SPD, formados pela reação do cloro com as substâncias precursoras constituintes da MON.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Quantificar e caracterizar qualitativamente a matéria orgânica dissolvida na água do açude Gavião, Pacatuba-CE, Brasil, utilizando diferentes técnicas analíticas espectroscópicas, como também determinar o quantitativo das substâncias húmicas aquáticas presentes.

2.2 Objetivos Específicos:

Podem ser relacionados como objetivos específicos deste estudo os seguintes:

- Caracterizar a água do açude Gavião por meio de parâmetros físicos e químicos.
- Quantificar e caracterizar a matéria orgânica dissolvida presente na água do açude Gavião em termos de carbono orgânico dissolvido e de absorbâncias específicas em ultravioleta (254 nm e 285 nm).
- Extrair e quantificar as SHA presentes na água do açude Gavião por técnica de fracionamento com resina.
- Caracterizar as SHA presentes no açude por diferentes técnicas analíticas: espectroscopia no ultravioleta-visível, espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier, espectroscopia de fluorescência molecular etc., de modo a identificar indícios de suas possíveis fontes no sistema avaliado.

3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Na presente seção se faz uma breve apresentação sobre os principais constituintes da matéria orgânica em meio aquático. E expõe-se, ainda, a aplicação de metodologias para quantificação e caracterização das substâncias húmicas aquáticas, de forma a concretizar os objetivos propostos.

3.1 Matéria orgânica natural

A matéria orgânica natural é definida como sendo toda matéria orgânica existente nos diferentes reservatórios da biosfera, a qual se difere da matéria orgânica viva e dos compostos de origem antrópica (RODRIGUEZ, 2007). A MON presente em solos, sedimentos e águas naturais apresenta-se como um sistema complexo de substâncias, cuja dinâmica é suscetível a transformações contínuas de fatores químicos, físicos e biológicos.

Para Matilainen et al. (2010), a MON é definida como uma matriz complexa de compostos orgânicos presente em todas as águas naturais, resultante das interações entre o ciclo hidrológico, biosfera e geosfera. Assim, as características e propriedades da MON são diferenciadas dependendo de sua origem. Essa complexa mistura de componentes, que foram originados por diversos processos naturais de síntese e degradação, resulta em uma possível infinidade de compostos constituintes da mistura.

Nessa perspectiva, a MON pode ser dividida em dois grupos fundamentais: a matéria orgânica de natureza individual, cuja estrutura é perfeitamente definida, e a matéria orgânica detrítica, com uma estrutura química indefinida (SILVA, 2003). Sabe-se que 20% de toda a MON presente nos compartimentos ambientais se encontra em ecossistemas aquáticos naturais e consiste de compostos orgânicos com estrutura química definida, tais como carboidratos, proteínas, aminoácidos e hidrocarbonetos. Os 80% restantes correspondem à matéria orgânica detrítica, pertencente a um grupo de estruturas químicas indefinidas, com tempo de residência mais longo no ambiente e relativamente resistente à degradação e, assim, denominada de matéria orgânica refratária (ROCHA et al., 2004). A noção de matéria orgânica refratária ou inerte tem que ser aqui entendida sob o ponto de vista da sua permanência e estabilidade no meio ambiente, em virtude de sua difícil degradação química e microbiológica.

Então, nesse contexto, a MON pode ser classificada como matéria orgânica refratária, a qual possui capacidade de permanecer inalterada por um longo tempo no ambiente e tende a depositar, e a matéria orgânica lábil, que representa a matéria orgânica recém-aportada no ambiente, possuindo em sua estrutura moléculas de baixa massa molecular, as quais podem ser

degradadas pelas atividades microbiológicas ou fotoquímicas (MILLER, MORGAN, 1997; ROCHA; ROSA, 2003; TADINI, 2013; ZUMSTEIN; BUFFLE, 1989).

É importante mencionar que a matéria orgânica refratária pode ainda ser diferenciada segundo sua estrutura como: aquagênica, aquela resultante da excreção e decomposição de plâncton e bactérias presentes em corpos aquáticos, ou pedogênica, que é formada pela decomposição de plantas e microrganismos terrestres, incluindo material lixiviado do solo. A matéria orgânica pedogênica é caracterizada pela degradação de lignina, carboidratos e proteínas, os quais tipicamente levam à formação de compostos aromáticos (ZARA, 2001; ROCHA; ROSA, 2003; OLIVEIRA, 2007).

Ressalte-se, também, que mudanças na composição do solo e no ciclo da água, causadas por fontes antrópicas ou naturais, podem interferir na quantidade e natureza química da MON presente nos ecossistemas aquáticos e, conseqüentemente, alterando a sua estrutura e natureza química.

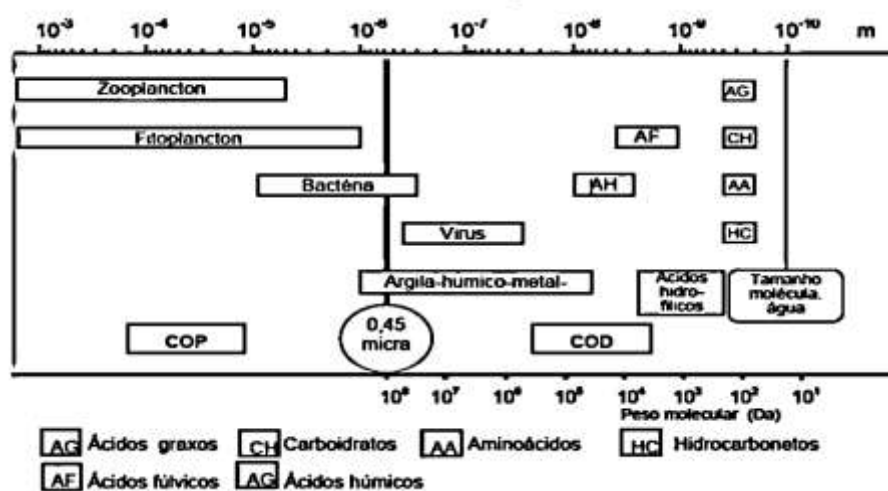
Operacionalmente a MON existente num ecossistema aquático é mensurada em termos do teor de carbono orgânico total (**COT**) presente. Esta matéria orgânica pode se dividir em: matéria orgânica dissolvida (**MOD**), que normalmente é definida como aquela que não é retida em filtro com porosidade de 0,45 µm; e matéria orgânica particulada, a qual é retida por este filtro. A fração dissolvida é fundamental na interação e transporte de muitos contaminantes orgânicos ou inorgânicos e também pela ciclagem de nutrientes pelo ecossistema. Sua caracterização química e física é particularmente importante para estudar estas reações e processos. De forma análoga, a MOD é tipicamente monitorada em termos de carbono orgânico dissolvido (**COD**) presente no meio. É importante lembrar que o termo MOD refere-se à massa total das moléculas orgânicas dissolvidas, que inclui, além do carbono orgânico, também contabiliza a massa dos outros elementos químicos presentes, tais como o oxigênio e o nitrogênio (COSTA, 2011).

A fração particulada corresponde a aproximadamente 17% da MON presente em águas naturais e não é de grande interesse para os processos de tratamento, pois pode ser facilmente removida por processos convencionais que incluam filtração tradicional (LEAL, 2013). A MOD corresponde à maior fração da matéria orgânica presente nas águas naturais, atingindo normalmente percentagens superiores a 80% da MON.

O teor da MOD geralmente corresponde ao dobro do valor do COD medido. Alguns valores típicos de COD são reportados para diversas fontes de água: em média 0,5 mg/L para a

água de mar, 0,7 mg/L (variação entre 0,2 e 15mg/L) para águas subterrâneas, e entre 1,5 e 20 mg/L para lagos e rios (até 34mg/L para lagos eutrofizados), e entre 10 e 60 mg/L em pântanos que apresentam água com maior intensidade de cor (THURMAN, 1985; EDZWALD; TOBIASON, 2011 apud LEAL, 2013). Uma representação da divisão das frações da matéria orgânica, expressa como carbono orgânico particulado (**COP**) e COD, em função dos correspondentes pesos moleculares, é mostrada na Figura 1.

Figura 1 – COP e COD em águas naturais.



Fonte: Leal (2013).

No meio ambiente, a decomposição de restos vegetais e animais faz parte de um ciclo, onde o carbono é recirculado para a atmosfera como dióxido de carbono (CO_2) e forma, juntamente com elementos como nitrogênio e fósforo, compostos disponíveis para o desenvolvimento de plantas e outros organismos. Nesse processo, parte do carbono é assimilada pela vida microbiana e parte é convertida em material húmico (húmus) estável. Tal conversão advém da ação de enzimas específicas, como a uréase, catálise, e fosfatase e faz com que essas substâncias fiquem estáveis frente à biodegradação (ROCHA; ROSA, 2003).

A matéria orgânica produzida no próprio sistema aquático, constituída essencialmente por moléculas formadas a partir de processos internos, como a degradação química, fotoquímica e bacteriana das substâncias liberadas pelo material biológico (zooplâncton, fitoplâncton, macrófitas) é chamada de autóctone (ROSA et al, 2004). Enquanto aquela que provém de aportes externos, podendo ter origem terrestre ou em outro ecossistema aquático, sendo carregado pelo escoamento superficial ou lixiviação, constituído principalmente por substâncias húmicas, é chamada alóctone (FARJALLA et al, 2002).

A distinção entre o carbono alóctone ou autóctone pode, então, ser feita porque a fração autóctone apresenta maiores quantidades de estruturas carbônicas alifáticas

(produtividade primária) e por isso apresenta menor medida da absorbância na região ultravioleta e menor intensidade de fluorescência emitida, sendo tais medições, aproximadamente, 10 vezes menores que a fração alóctone (essencialmente aromática) (ZUMSTEIN; BUFFLER, 1989). Deste modo, qualquer fator que tenha efeito na origem da MOD como hidrologia, vegetação, tipo de solo ou produtividade primária afeta tanto a quantidade desta fração, quanto a sua natureza química (WESTERHOFF; ANNING, 2000; AZEVEDO et al., 2008).

Além da origem, há processos que modificam as propriedades da MOD, como as transformações do carbono pela atividade biológica e/ou fotoquímica, o transporte de matéria orgânica particulada e dissolvida para o sedimento e sua remobilização (AIKEN, COTSARIS 1995; FRIMMEL, 1998; WESTERHOFF; ANNING 2002; CHEN et al., 2002), e ainda as modificações causadas por processos limnológicos básicos como estratificação térmica e hipóxia (THUMAN, 1985). Em geral, esses processos afetam a MOD e o ecossistema como um todo, de maneiras distintas, que dependem da sua intensidade e tempo de duração (ROSA et al., 2000; SARGENTINI et al., 2001). Das alterações citadas acima, a consequência mais facilmente observável da presença de MOD é a alteração da aparência da água, tornando-a mais escura.

Diante do vasto conjunto de fatores que exercem influência sobre a MOD e o quão complexo e variável pode ser sua composição, sua caracterização qualitativa torna-se uma informação importante para o entendimento de sua dinâmica. A implantação de tecnologias ópticas para a caracterização de matéria orgânica têm sido amplamente pesquisada e utilizada em sistemas de monitoramento de água, proporcionando um melhor desempenho na avaliação da qualidade das águas, uma vez que fornecem informações importantes sobre os grupos funcionais que a constituem (CHEN et al. 2002; COSTA, 2011).

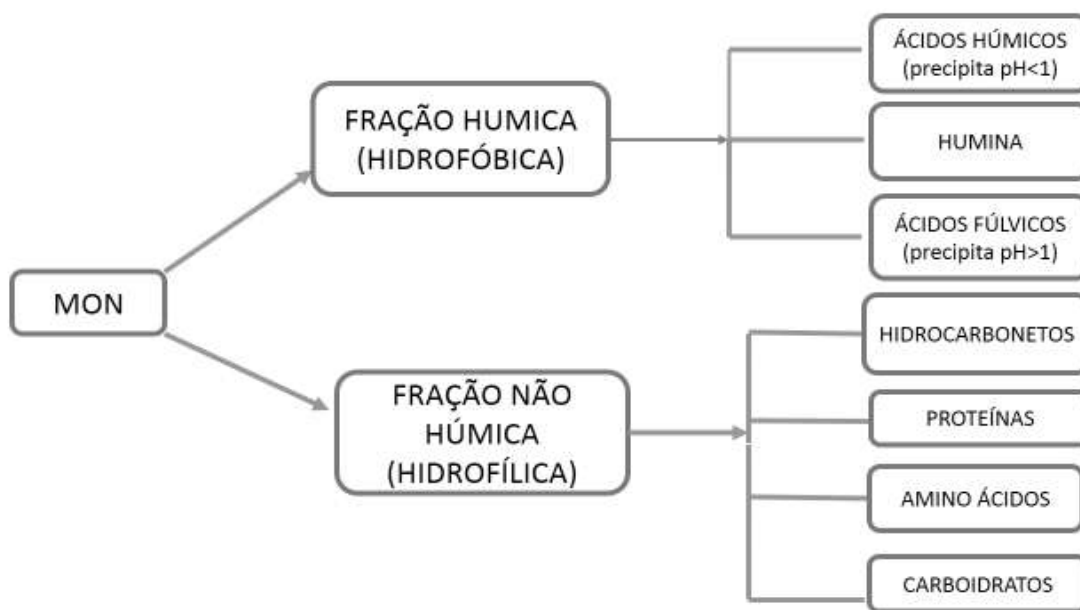
Uma das formas para a determinação da qualidade da MOD é a medição direta de algumas de suas propriedades químicas, e vários pesquisadores utilizam conjuntos de características espectroscópicas (FRIMMEL, 1998; EBELING, 2010; AZEVEDO, 2008; CHEN et al. 2002; RODRIGUES, 2007). A literatura mostra que a caracterização da matéria orgânica por meio de técnicas espectroscópicas tem gerado importantes resultados na avaliação da qualidade da água.

3.2 Substâncias húmicas

A matéria orgânica encontrada em águas naturais resulta em dois grandes grupos: o primeiro, denominado de substâncias não húmicas, apresenta natureza definida sendo constituído por aminoácidos, carboidratos, proteínas, ácidos orgânicos, ceras e resinas de baixa massa molecular; o segundo grupo é composto por SH, as quais são biogênicas, polieletrólíticas, de coloração escura, de natureza heterogênea, de elevada massa molecular, com estrutura complexa e indefinida (SLOBODA, 2007).

No estudo de Nkambule (2012), faz-se uma distinção sobre a natureza da MON para um sistema aquático. Ele fez uma relação entre o material húmico e o não humificado. A fração não húmica é classificada como hidrofílica e a fração húmica nomeadamente classificada de hidrofóbica. O esquema apresentado na Figura 2 ilustra as diferenciações para cada uma das frações. Para aquele estudo, a fração hidrofóbica representa, em termos gerais, cerca de oitenta por cento da MON encontrada nos ecossistemas aquáticos. Destaque-se que esta fração apresenta um maior potencial para formar subprodutos.

Figura 2 – Classificação da matéria orgânica natural.



Fonte: Adaptado de Nkambule (2012).

Os compostos hidrofóbicos apresentam elevados pesos moleculares e incluem majoritariamente SH e, em menor quantidade, proteínas e hidratos de carbono e outras macromoléculas não húmicas. Os compostos hidrofílicos apresentam baixo peso molecular e incluem ácidos graxos, açúcares e aminoácidos (RODRIGUES, 2007).

Novos métodos de fracionamento da matéria orgânica presente em águas foram recentemente propostos (LEENHEER et al., 2001; CROUÉ, 2004), de forma a permitir a separação de diferentes frações da matéria orgânica. O processo permite a obtenção de quatro frações principais: a colóide, a hidrofóbica, a transfílica e a hidrofílica. Os colóides incorporam as estruturas de matéria de maior peso molecular superior a 3,5 kDa. A fração transfílica representa a componente orgânica que possui características intermediárias entre as frações hidrofóbicas e hidrofílicas. Os compostos constituintes das frações hidrofóbica e hidrofílica estão diferenciados no Quadro 1.

Quadro 1– Compostos constituintes das frações hidrofóbicas e hidrofílicas.

FRAÇÕES HIDROFÓBICAS	
SUBFRAÇÕES	CLASSES DE COMPOSTOS ORGÂNICOS PRESENTES
Hidrofóbicos ácidos	Ácidos fúlvicos do solo, ácidos carboxílicos alifáticos (C ₅ -C ₉), 1 a 2 anéis aromáticos de ácidos carboxílicos, 1 a 2 anéis fenólicos.
Hidrofóbicos neutros	Substância húmicas retidas pela resina DAX-8 em pH 7, que podem ser eluídas com HCl, 1 a 2 anéis aromáticos, exceto piridina e substâncias proteicas.
Hidrofóbicos básicos	Mistura de hidrocarbonetos, álcoois alifáticos (> C ₅), amidas, ésteres, cetonas, aldeídos, cadeias longas (>C ₉) de ácidos carboxílicos alifáticos e aminas, anéis aromáticos (>C ₃) de ácidos carboxílicos e aminas.
FRAÇÕES HIDROFÍLICAS	
SUBFRAÇÕES	CLASSES DE COMPOSTOS ORGÂNICOS PRESENTES
Hidrofílicos ácidos	Ácidos carboxílicos alifáticos (C ₅₊), ácidos carboxílicos polifuncionais e misturas de vários hidroxíácidos.
Hidrofílicos neutros	Peptídeos, proteínas e substâncias proteicas anfotéricas que contêm aminoácidos alifáticos, açúcares aminados, aminas alifáticas (C ₉ -) e piridina.
Hidrofílicos básicos	Amina alifáticas de cadeia curta, álcoois, aldeídos, ésteres, cetonas, aminas alifáticas (C ₅ -), álcoois polifuncionais, açúcares, amidas cíclicas, polissacarídeos.

Fonte: Adaptado de Vieira (2010).

Resultados obtidos por meio de pesquisas efetuadas em várias fontes de água em diferentes sistemas aquáticos por todo o mundo permite concluir que as frações hidrofóbicas com peso molecular aparente de 1 a 10 kDa são as que possuem maior potencial para formar subprodutos (VIEIRA, 2010).

Em geral, 20% a 30% da matéria orgânica dissolvida em águas naturais é constituída por componentes hidrofílicos. Perceber a estrutura química dos componentes da MON, pode ser útil na concepção de novos processos para obtenção de água potável, aperfeiçoando-os na remoção destes componentes, tendo em vista a sua capacidade de reagir com os agentes de desinfecção dando origem a produtos indesejáveis (VIEIRA, 2010).

As substâncias húmicas constituem um grande grupo de compostos formados no ambiente. Elas incluem todos os compostos orgânicos do solo, da água e dos sedimentos, com exceção das proteínas, polissacarídeos e lipídeos. As substâncias húmicas são ubiqüitárias, haja vista que existem muitos precursores e muitas rotas de formação. Porém, apenas algumas dessas rotas são conhecidas e compreendidas, dada a complexidade da degradação dos organismos vivos e seus metabólitos (RODRIGUES, 2007).

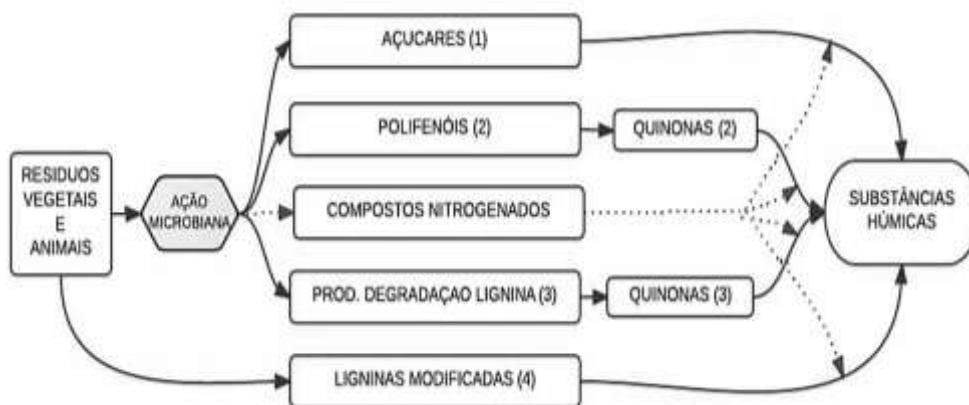
Há muito tempo, busca-se uma melhor compreensão das propriedades das substâncias húmicas: as primeiras investigações científicas datam do final do século XVIII. À luz do conhecimento atual, elas podem ser definidas como sendo substâncias orgânicas de origem natural geralmente possuindo uma coloração amarelo acastanhada, de elevado peso molecular e refratária (RODRIGUES, 2007). Para Silva (2004), as SH são moléculas orgânicas complexas formadas pela decomposição da matéria orgânica individual. Elas são produtos da degradação oxidativa e subsequente polimerização da matéria orgânica animal e vegetal. Sua maior parte está associada, de diferentes formas, com a parte mineral do substrato (solo e sedimentos), estando apenas uma pequena porção em estado livre.

Então, de modo mais amplo, as SH podem ser definidas como substâncias orgânicas biogênicas, polieletrólíticas com propriedades similares às de biocoloides, de coloração escura e natureza heterogênea, apresentando elevada massa molar e uma estrutura complexa e ainda pouco definida (ROCHA; ROSA, 2003; BOTERO, 2010).

De maneira geral, a formação das SH ocorre por meio da decomposição e transformação de biomoléculas alóctones e autóctones de resíduos vegetais e animais presentes no ambiente (ROCHA et al., 2004; RODRÍGUEZ; NÚÑEZ, 2011). Assim, o tipo de uso e ocupação do solo, a sazonalidade, o clima, entre outros fatores, influenciam na sua formação, não apenas em relação a sua composição, mas também em relação ao tipo de processo que a originou e ao grau de humificação atingido, fazendo com que tais substâncias apresentem estruturas bem diversas (TADINI, 2013).

Um esquema resumido da formação das SH a partir de quatro rotas principais a partir da decomposição de resíduos no solo é ilustrado na Figura 3. O mecanismo da primeira rota reacional (rota 1) propõe a formação de húmus a partir da polimerização não enzimática por condensação entre compostos nitrogenados (e.g., aminoácidos) e açúcares proveniente da decomposição microbiana; o mecanismo da rota 2 envolve a reação de quinonas, procedentes de polifenóis não lignificados, com compostos nitrogenados; na rota 3, o mecanismo reacional também envolve a formação de quinonas, mas procedentes de produtos da degradação de lignina como intermediário; já o mecanismo da rota 4 admite que as SH sejam derivadas diretamente da reação entre ligninas modificadas e nitrogenados (ROCHA; ROSA, 2003; SLOBODA, 2007).

Figura 3 – Esquema de formação das substâncias húmicas.



Fonte: Adaptado de Leal (2013).

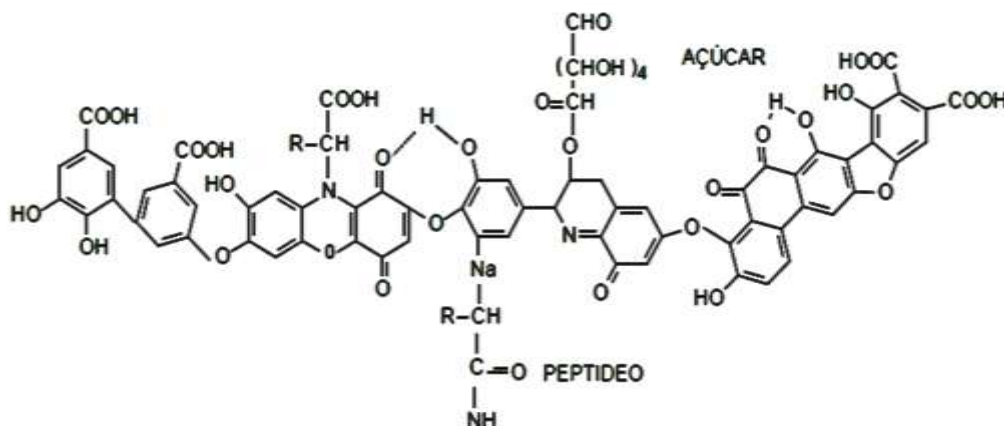
As SH constituem-se de uma grande variedade de funções orgânicas, tais como derivados de grupos carboxílicos, fenólicos, enólicos, alcoólicos, quinonas, dentre outras. O seu peso molecular pode variar de 500 até mais de 100.000 daltons. Ademais, são extremamente resistentes à degradação química e biológica (STEVENSON, 1994; OLIVEIRA, 2007). Assim, as SH apresentam uma estrutura química de grande dimensão contendo um elevado número de grupos funcionais e com uma elevada complexidade tridimensional.

A maior dificuldade encontrada da definição de um modelo estrutural para as SH é devido à heterogeneidade genética de tais substâncias, a qual é influenciada pela natureza e pelo mecanismo de decomposição (ROCHA; ROSA, 2003). Contudo, evidências recentes mostram que estas estruturas são, na realidade, pequenas biomoléculas associadas entre si por forças dispersivas fracas ou ligações de hidrogênio, as quais são responsáveis pela grande dimensão aparente das moléculas (RODRIGUES, 2007).

Existe uma série de razões pelas quais é aceito que as substâncias húmicas tenham uma estrutura polimérica. É conveniente assumir que elas são realmente polímeros apesar do fato de que estas não sejam produtos da síntese celular como outras biomoléculas sem a possibilidade de se identificar um monômero precursor qualquer. A rápida degradação e decomposição no solo dos biopolímeros liberados da lise celular foram processos considerados a partir da perspectiva biológica. Além disso, a característica das SH de serem refratárias à degradação biológica no solo é atribuída, historicamente, a sua natureza polimérica e aromática.

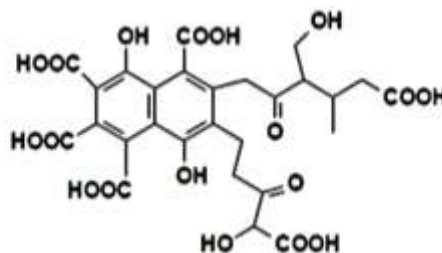
De acordo com suas características de solubilidade, as SH são divididas em três frações distintas: os ácidos fúlvicos (**AF**), os ácidos húmicos (**AH**) e a humina. Os AF são, entre as SH, a fração solúvel sob quaisquer condições de pH; os AH constituem a fração que é precipitada em solução aquosa a pH inferior a 2; enquanto que as huminas correspondem à fração não solúvel seja qual for o valor de pH (AIKEN et al., 1985; RODRIGUES, 2007). Os modelos hipotéticos estruturais propostos por Stevenson (1994) para o AH e para o AF são apresentados, respectivamente, na Figura 4 e na Figura 5.

Figura 4 – Modelo de estrutura de ácido húmico postulado por Stevenson (1994).



Fonte: Canellas e Santos (2005).

Figura 5 – Modelo de estrutura do ácido fúlvico postulado por Stevenson (1994).



Fonte: Canellas e Santos (2005).

Segundo Piccolo (2002) e Azevedo (2008), os AF são originados, principalmente, pela associação de pequenas moléculas hidrofílicas que apresentam grupos funcionais ácidos, os quais mantêm seus constituintes solúveis em qualquer faixa de pH. Consequentemente, a fração de AF terá menor massa molar (algumas centenas a milhares de daltons), maior solubilidade, maior conteúdo de grupos funcionais carboxílicos e fenólicos. Já os AH são originados, especialmente, pela associação de compostos hidrofóbicos, que são estáveis em pH neutro devido às forças dispersivas hidrofóbicas (van der Waals, π - π e CH- π). Essa fração apresenta maior massa molar (entre milhares e centenas de milhares de daltons), maior conteúdo de carbono, e menores conteúdos de grupamentos fenólicos e carboxílicos.

3.3 Substâncias húmicas aquáticas

A água pode conter substâncias de diferentes origens, concentrações e características, sendo aportadas ao ambiente aquático a partir de fontes autóctones ou alóctones. As SH encontradas em solos e sedimentos podem ser transportadas para as águas naturais por processos de lixiviação e/ou erosão. Em ambientes aquáticos, as substâncias húmicas são formadas pela ação da decomposição de produtores primários, dando origem a moléculas mais simples, com uma maior quantidade de carbono alifático. Para Piccolo (2002), estas diferenças estruturais são as principais responsáveis pelas diferenças espectroscópicas na região do ultravioleta e visível e na emissão de fluorescência.

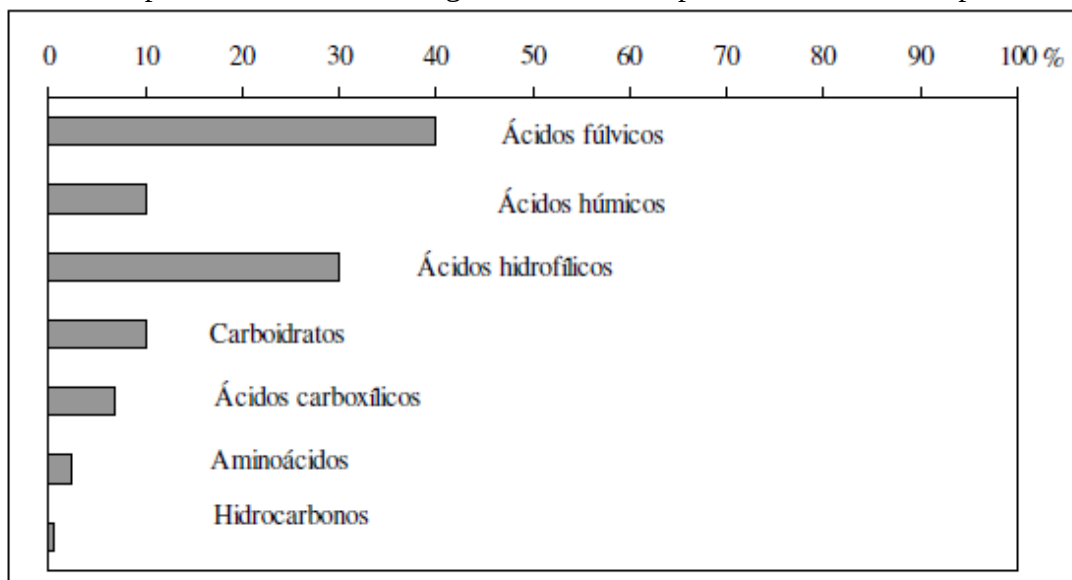
Cada sistema aquático tem suas características físicas, químicas e biológicas próprias. Tais características também afetam a produção e degradação das substâncias húmicas formadas nesse meio (SLOBODA, 2007). As SH formadas nos ambientes aquáticos são chamadas de substâncias húmicas aquáticas. O estudo das características e propriedades das SHA data de mais de dois séculos, mas somente nos últimos 30 anos o interesse pelo estudo das SHA tem aumentado, principalmente em razão do entendimento mais consolidado sobre a importância da qualidade da água para fins de consumo humano.

A definição operacional de SHA está baseada em métodos cromatográficos de extração. Thurman e Malcolm (1981) definiram SHA como a porção não específica, amorfa, constituída de carbono orgânico dissolvido em pH 2 e adsorvível em coluna de resina acrílica não aniônica XAD[®] 8 com altos valores de coeficiente de distribuição. Dependendo da origem e do método de extração, a composição das SHA pode variar. Entretanto, as similaridades entre distintas SHA são mais significativas que suas diferenças. Geralmente, 90% das SHA dissolvidas são constituídas de ácidos fúlvicos e os 10% restantes correspondem aos ácidos húmicos (ROCHA; ROSA, 2003).

As três frações húmicas aquáticas diferem quanto à massa molar e quantidade de grupos funcionais, tendo os AF menor massa molar, maior quantidade percentual de oxigênio e menor conteúdo de carbono e nitrogênio que os AH (DI BERNARDO; DANTAS, 2005).

Um estudo realizado por Thurman (1985) reporta a distribuição das frações húmicas, fúlvicas e outros componentes da matéria orgânica dissolvida para um manancial superficial com COD igual a 5,0 mg/L. Esta distribuição é apresentada na Figura 6, em que é mostrado que 50% do COD em águas naturais é constituído por ácidos fúlvicos e húmicos, 30% por ácidos hidrofílicos, enquanto que os carboidratos, os ácidos carboxílicos e os aminoácidos representam, respectivamente, 10%, 7% e 3% do COD total.

Figura 6 – Componentes do carbono orgânico dissolvido para um manancial superficial.



Fonte: Marmo (2005).

A presença de substâncias húmicas em mananciais é condicionada a suas origens, e pode variar de 33% a 75% do teor total da MON. Em águas superficiais, as concentrações de SHA, expressas em termos de COD, variam de 0,1 a 50 mg/L (MARMO, 2005). O Quadro 2 reporta a quantidade de SHA quantificadas em alguns estudos anteriores.

Quadro 2 – Concentração de SHA extraídas de alguns sistemas aquáticos.

SISTEMA AQUÁTICO	Teor de SHA (mgC L ⁻¹)	REFERÊNCIA
Águas superficiais	7	Rocha et al. (2000a)
	8	Rocha et al. (1998)
	16	Aster, Burba e Broekaert (1996)
	30	Suffet e MacCarthy (1989)
Águas subterrâneas	20	Suffet e MacCarthy (1989)
Águas marinhas	0,0029	Malcolm (1990)

Fonte: Rocha e Rosa (2003).

3.3.1 Extração e fracionamento das substâncias húmicas aquáticas

De modo geral, a concentração de substâncias húmicas em águas naturais é baixa. Por esse motivo, são requeridos grandes volumes de amostras para obter quantidades satisfatórias de material húmico (THURMAN; MALCOLM, 1981). Em virtude da baixa concentração de SHA em águas naturais, a extração e concentração são as primeiras etapas para configurar estudos relacionados às suas características e propriedades.

De acordo com Thurman e Malcon (1981), as SHA compreendem cerca de um terço até a metade do carbono orgânico dissolvido na água e são constituídas, em sua maior parte, por ácidos hidrofóbicos. Estes podem apresentar concentração de $20 \mu\text{gC L}^{-1}$ em águas de subsolo, chegando a 30 mgC L^{-1} em águas de superfície.

As SHA têm sido isoladas de águas naturais por vários procedimentos. Rocha e Rosa (2003) abordam em seu trabalho alguns métodos como: precipitação, ultrafiltração, liofilização, extração por solvente e adsorção. No Quadro 3 são apresentados os métodos de extração mais utilizados, suas vantagens e desvantagens.

Quadro 3 – Métodos mais utilizados de extração de substâncias húmicas aquáticas.

(continua).

MÉTODOS	VANTAGENS	DESVANTAGENS	REFERÊNCIAS
Liofilização	Alto fator de concentração.	Todos os solutos são concentrados, menos os voláteis, método lento.	Sargentini Junior et al. (2001) Romão e Rocha (2005)
Precipitação	Eficaz para águas com alto teor de COD.	Ineficiente para grandes volumes de amostras; Contaminação das SH com metais.	Aiken (1985)
Abaixamento de Temperatura	Minimiza alterações indesejáveis nas características originais da amostra e baixo custo.	Extração fortemente influenciada pela velocidade de abaixamento de temperatura.	Almeida et al. (2003)
Ultrafiltração	Fracionamento por tamanho molecular; grandes volumes de amostra.	Interação do soluto com a membrana; colmatação da membrana; influência do pH e da força iônica, do tipo de membrana e da pressão.	Burba et al. (2001) Leenheer e Croué (2003) Romão e Rocha (2005) Rogobello et al (2001)

Quadro – Métodos mais utilizados de extração de substâncias húmicas aquáticas.
(conclusão).

MÉTODOS	VANTAGENS	DESVANTAGENS	REFERÊNCIAS
Resinas XAD (Adsorção)	Alto fator de concentração; eficiente adsorção; capacidade de regeneração da resina adsorvente; grande volume de amostra a ser processado.	Uso de ácidos e bases fortes alteram as características químicas da MOD; Aumento da polaridade da MOD; degradação oxidativa; contaminação da amostra proveniente da resina; possível sorção irreversível.	Sargentini Junior et al. (2001) Romão e Rocha (2005) Oliveira et al. (2007) Samios et al. (2007) Rigobello et al. (2001)

Fonte: Adaptado de Rigobello (2012).

O método de extração de SHA com resinas é considerado melhor que os outros métodos, pois apresenta maior capacidade de sorção e fácil eluição. As resinas XAD não iônicas são macroporosas e com grandes superfícies de contato. O efeito hidrofóbico é o principal agente na sorção dessas resinas. A sorção das substâncias é determinada pela solubilidade com água e pelo pH. Em pH baixo, ocorre protonação dos ácidos orgânicos, causando sorção destes na resina. Em pH elevado, os ácidos orgânicos são ionizados favorecendo a dessorção (ROCHA; ROSA, 2003).

A separação de SHA, pelo método cromatográfico de sorção em coluna, tornou-se a técnica mais empregada para extração das SHA, devido à disponibilidade comercial das resinas macroporosas de estireno divinilbenzeno (XAD 1, XAD 2 e XAD 4) e éster acrílico (XAD 7 e XAD 8). As principais propriedades relacionadas com a característica solvente das resinas são as forças de van de Waals, interações dipolo-dipolo e pontes de hidrogênio (ROCHA; ROSA, 2003). As resinas XAD 1 e XAD 2 são, geralmente, utilizadas na extração de SHA de águas marinhas, enquanto as XAD 7 e XAD 8 são preferencialmente empregadas para extração de SHA de águas de superfície e do subsolo.

Uma etapa posterior à extração das SHA é o fracionamento, que consiste em obter frações distintas de material húmico, mas que possuam propriedades similares, com a finalidade de entender melhor a participação desses compostos em processos ambientais. E, ainda, é importante mencionar que os procedimentos de frações aplicáveis às SH extraídas de solos são também aplicáveis às SHA (ROCHA; ROSA, 2003). O Quadro 4 mostra métodos comumente utilizados para o fracionamento dos compostos húmicos.

Quadro 4 – Métodos usualmente utilizados para fracionamento de SH.

MÉTODO	FRAÇÕES	REFERÊNCIAS
Diferença de solubilidade e precipitação ácida ou básica	Ácidos húmicos, ácidos fúlvicos e humina.	Procedimento utilizado convencionalmente.
Extração com diferentes solventes orgânicos	Bem definidas.	Post e Klamberg (1992)
Cromatografia de exclusão com base no tamanho molecular	Menos definidas.	Piccolo, Nardi e Concheri (1996)
Ultrafiltração	Dependem da porosidade das membranas filtrantes.	Burba, Shkinev e Spivakov (1995)
Eletroforese	Separação depende das substâncias húmicas.	Duxbury (1989)
Cromatografia de exclusão com base no tamanho molecular e alta pressão	Boa separação.	Piccolo e Conte (1999)
Cromatografia com afinidade por metais	Obtêm-se 3 a 4 frações.	Kuckuk e Burba (2000)
Cromatografia em fase reversa	Frações menos definidas.	Frimmel (1992)

Fonte: Adaptado de Rocha e Rosa (2003).

O fracionamento das SH não é baseado na composição química de cada fração, mas nas diferenças de solubilidade a pH ácido ou alcalino. Em condições ácidas, os grupos carboxílicos não estão dissociados e as moléculas podem adsorver sobre uma estrutura hidrofóbica, tal como uma resina XAD. As bases orgânicas, em meio ácido, não adsorvem em resina hidrofóbica, uma vez que os grupos amina ($-NH_2$) encontram-se protonadas ($-NH_3^+$), sendo, no entanto, adsorvidas à resina sob condições de pH neutro ou básico. Os ácidos orgânicos, pelo contrário, serão adsorvidos em condições ácidas e não alcalinas ou neutras.

Assim, o método de extração proposto por Thurman e Malcolm (1981) se baseia nas propriedades de solubilidade (polaridade, massa molecular) dos compostos orgânicos presentes na água. Este método permite distinguir dois grandes grupos de compostos: os hidrofóbicos, adsorvidos na resina XAD 8 a pH ácido e representado pelas substâncias húmicas; e os hidrofílicos, que englobam a MOD não adsorvida nesta mesma resina.

3.3.2 Quantificação e caracterização das substâncias húmicas aquáticas

Vários métodos físicos, químicos e espectroscópicos vêm sendo aplicado no estudo das SHA, com o intuito de determinar a composição e estrutura geral da molécula. Porém, devido à natureza heterogênea das SHA e da complexidade das interações inter e intramoleculares existentes, as substâncias húmicas expressam-se em termos de matéria orgânica ou em termos de COD, mas os resultados são sempre difíceis de interpretar (BOTERO, 2010; LEAL, 2013; SWIFT, 1996). Ressalte-se que os métodos espectroscópicos são utilizados frequentemente para caracterização das substâncias húmicas, principalmente por não alterarem a natureza da amostra e utilizarem pequenos volumes amostrais.

A espectroscopia na região do infravermelho permite determinar qualitativamente e quantitativamente grupos reativos, como: o carboxílico, as hidroxilas fenólicas, alcoólicas e enólicas; a carbonila, o amino, além de estruturas aromáticas e alifáticas. A análise de espectroscopia de absorção molecular no ultravioleta-visível (**UV-VIS**) é usada como principal método na análise estrutural. Esta análise apresenta as vantagens da simplicidade e do baixo custo dos equipamentos. Além disso, combinada com a espectroscopia de fluorescência, é possível na região ultravioleta-visível avaliar uma série de características importantes das substâncias húmicas, tais como o grau de humificação, a capacidade de complexação, as constantes de dissociação, entre outras propriedades.

O método 5510 C descrito em Eaton (2005) pode ser usado para concentrar ou isolar as SHA, utilizando uma resinas macroporosa XAD 7 ou XAD 8. A resina de base acríl-éster macrorreticular XAD-8 é adequada para a concentração e adsorção de SHA. O princípio do método consiste em concentrar as SHA por meio de uma coluna cromatográfica preenchida com a resina e, posteriormente, eluí-la em solução básica (NaOH), na qual o teor de carbono orgânico dissolvido é determinado e utilizado no cálculo de quantificação das SHA na água analisada, como apresentado na Equação 1.

$$C_{SHA} = \frac{(A - B) \times V_E}{V_A} \quad (1)$$

em que C_{SHA} é a concentração de SHA na amostra; A é o valor obtido de COD do extrato da eluição; B é o valor de COD da solução de eluente (NaOH); V_E é o volume usado do eluente; e V_A é o volume de amostra passada na coluna cromatográfica.

3.3.2.1 Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier

A caracterização por espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (**FTIR**), apesar de ser uma técnica qualitativa, fornece informações relevantes a respeito dos principais grupos funcionais presentes na estrutura das SH por meio dos movimentos vibracionais e rotacionais desses grupos (TANDINI, 2013). Na avaliação dos espectros, observam-se diversas bandas de absorção, as quais são empregadas para confirmar a presença dos grupos funcionais presentes nas substâncias húmicas. Para Rocha e Rosa (2003), as principais bandas apresentadas pelas SHA estão associadas:

- a) ao estiramento OH (livre e ligado por ponte de hidrogênio) de álcoois e ou fenóis e ou ácidos carboxílicos na região de 3.500 cm^{-1} a 3.300 cm^{-1} ;
- b) ao estiramento CO de álcoois e ou fenóis na região de $\sim 1.030\text{ cm}^{-1}$ e de 1.080 cm^{-1} , indicando a presença destes grupos funcionais;
- c) ao estiramento CH e C=C de alquenos e ou aromáticos, respectivamente em 3.000 cm^{-1} e na região de 1.630 cm^{-1} , como também à deformação fora do plano da ligação CH dos anéis aromáticos na região de 900 cm^{-1} ;
- d) ao estiramento C=O de acetonas e ou ácidos carboxílicos, resultando numa forte banda na região de 1.710 cm^{-1} ;
- e) à presença de cadeias alifáticas, com bandas típicas de absorção abaixo de 3.000 cm^{-1} , que nos espectros aparecem na região de 2.930 cm^{-1} .

No estudo realizado por Chen et al. (2002), os AF apresentam maior quantidade de grupamentos carboxílicos quando comparados aos ácidos húmicos que apresentam maior presença de grupamentos aromáticos. Deste modo, a aplicação da técnica FTIR pode fornecer informações sobre sua natureza e a forma de disposição dos principais grupos funcionais presentes nas estruturas das SH.

3.3.2.2 Espectroscopia de absorção molecular no ultravioleta-visível

A espectroscopia UV-VIS é uma técnica baseada na medição da absorção de luz por um composto molecular em função do comprimento de onda, a qual permite identificar transições eletrônicas de elétrons π de duplas ligações conjugadas, por exemplo, os presentes nas substâncias húmicas. A absorção de energia é medida, quando há condução da passagem dos elétrons do estado fundamental de energia para o orbital de maior energia em um estado excitado, e os grupos de elétrons que contém esses orbitais são denominados cromóforos (TADINI, 2013).

A absorção de radiação na região ultravioleta/visível é esperada para as frações de MOD que contêm grupos aromáticos. A técnica vem sendo aplicada por diversos pesquisadores para caracterizar a composição estrutural desta fração da matéria orgânica, como também identificar suas possíveis fontes nos ecossistemas estudados (PEURAVUORI; PIHLAJA, 1997; ARTINGER et al., 2000; CHEN et al., 2002; AZEVEDO et al., 2006). Eles citam o ensaio de espectroscopia UV-VIS como complemento à determinação de conteúdo de COT, pois proporciona informações qualitativas a respeito da matéria orgânica.

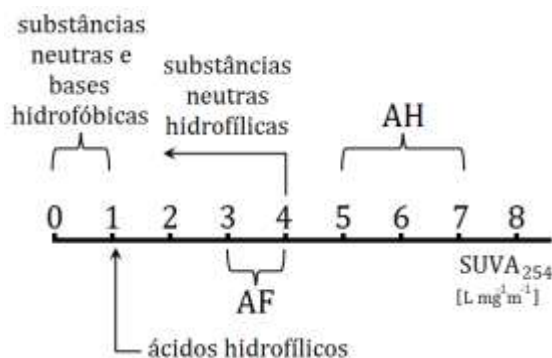
Usualmente, a absorbância da MOD, expressa em m^{-1} , é mensurada em 253,7nm (normalmente reportado como 254nm). Esse comprimento de onda (λ) tem sido muito utilizado no monitoramento de concentrações de COD, além de permitir a distinção de diferentes classes de compostos orgânicos no seio da matéria orgânica dissolvida (RODRIGUES, 2007). Neste contexto, a absorbância ultravioleta específica (SUVA) é um método simples que estima a composição da matéria orgânica dissolvida em águas. Esse parâmetro corresponde a uma absortividade média das moléculas que constituem o COD. O cálculo da SUVA em 254 nm, é determinado a partir de medições de absorbância nesse comprimento de onda, normalmente em cubetas de 1 cm de caminho ótico, e do COD, como expresso na Equação 2, podendo ser utilizada como um indicativo da composição da matéria orgânica em água.

$$\text{SUVA}_{254} = 100 \times \frac{A_{254}}{\text{COD}} \quad (2)$$

em que SUVA_{254} é a SUVA em 254 nm da amostra, expressa em $\text{L mg}^{-1} \text{m}^{-1}$; A_{254} é o valor da absorbância da amostra medida, em cubeta de 1 cm de caminho ótico, no comprimento de onda de 253,7 nm; o COD da amostra é medido em mgC L^{-1} .

Elevados valores de SUVA são indicativos de compostos mais hidrofóbicos (SHA) com maiores pesos moleculares, enquanto os valores baixos indicam a presença de compostos orgânicos mais hidrofílicos, de menores pesos moleculares e menor densidade de carga. Os ácidos húmicos, por exemplo, têm características estruturais que fazem com que eles absorvam mais luz por unidade de concentração de COD do que outros componentes da matéria orgânica natural. Edzwald e Tobiason (2011) propuseram, então, faixas de valores típicas de SUVA_{254} para a predominância de determinados constituintes da MOD em águas. Estas faixas de valores e as correspondentes substâncias predominantes na matéria orgânica dissolvida são mostradas na Figura 7.

Figura 7 – Constituintes predominantes da MOD em função dos valores de $SUVA_{254}$.



Fonte: adaptado de Edzwald e Tobiason (2011).

A aplicação da absorvância no comprimento de onda de 254 nm para determinação das substâncias húmicas tem encontrado cada vez mais aceitação e aplicação por ser um método simples, rápido e de baixo custo. As substâncias húmicas apresentam um decréscimo da absorvidade na medida em que vai aumentando o comprimento de onda (CHEN et al., 2002; ROCHA; ROSA, 2003).

Outra técnica de espectroscopia UV-VIS também vem sendo cada vez mais utilizada para investigação da composição da MOD. Uma delas é a determinação da SUVA em 285 nm, a qual pode ser usada na classificação da MOD segundo sua origem (ROSTAN; CELLOT, 1995). A Equação 3 pode ser utilizada no cálculo da $SUVA_{285}$.

$$SUVA_{285} = 100 \times \frac{A_{285}}{COD} \quad (3)$$

em que $SUVA_{285}$ é a SUVA em 285 nm da amostra, expressa em $L \cdot mg^{-1} \cdot m^{-1}$; A_{285} é o valor da absorvância da amostra medida, em cubeta de 1 cm de caminho ótico, no comprimento de onda de 285 nm; o COD da amostra é medido em $mgC \cdot L^{-1}$.

Os valores de $SUVA_{285}$ indicam as diferenciações na gênese da MOD. Quando o valor desse parâmetro for próximo de $20 \text{ g } L^{-1}$, a matéria orgânica dissolvida pode ser considerada essencialmente constituída por carbono orgânico refratário pedogênico. Em valores próximos ou inferiores a $10 \text{ g } L^{-1}$, a MOD apresenta compostos alifáticos resultantes da produtividade primária. O conhecimento da gênese da MOD é útil para compreensão das alterações temporais da matéria orgânica.

Independente da origem das SH, espectros UV-VIS são bastantes similares devido à presença de ligações π e de conjugações na molécula que promovem a sobreposição na absorção de energia. Os espectros caracterizam-se por apresentar uma banda larga e mal definida, onde não se verifica a existência de máximos ou mínimos (RODRIGUES, 2007). De maneira geral, a absorção decresce linearmente com o aumento do comprimento de onda nos espectros UV-VIS das SH, fornecendo pouca informação estrutural.

Apesar da pouca definição dos espectros UV-VIS das substâncias húmicas, ocasionadas pela presença de várias espécies cromóforas, algumas razões podem ser calculadas entre as absorbâncias a diferentes comprimentos de onda, com valores característicos para as diferentes frações de substâncias húmicas (ROCHA; ROSA, 2003).

A razão E_{270}/E_{407} , quociente entre as absorbâncias UV-VIS nos comprimentos de onda 270 nm e 407 nm, representa as estruturas de lignina com maior participação de estruturas porfirínicas originárias de decomposição por ação de microrganismos, além dos nematoides, anelídeas e artrópodes. Assim, uma razão E_{270}/E_{407} mais elevada sugere a participação de plantas terrestres com altos níveis de estruturas de lignina na formação das SHA (SANTOS et al. 2008).

A razão E_{250}/E_{365} , correspondente à relação entre a absorbância a 250 nm e a 365nm, pode indicar o grau de humificação da MOD, mediante o cálculo do percentual de aromaticidade (**AROM**) da amostra, conforme proposto por Peuravuori e Pihlaja (1997). A Equação 4 expressa a relação entre o AROM e a razão E_{250}/E_{365} . Considerando que quanto maior o valor do percentual de aromaticidade maior o peso molecular da MOD, decorrente de um maior número de anéis aromáticos condensados, valores elevados de AROM indicam um maior grau de humificação da matéria orgânica.

$$\text{AROM} = 52,509 - 6,78 \times \frac{E_{250}}{E_{365}} \quad (4)$$

Adicionalmente, Kononova (1982) postulou que o valor da relação E_{465}/E_{665} , quociente entre as absorbâncias UV-VIS nos comprimentos de onda 465 nm e 665 nm, estaria relacionado ao grau de condensação dos constituintes aromáticos.

Segundo a teoria da lignina para o processo de humificação, quanto maior o grau de evolução da matéria orgânica humificada, maior o número de unidades aromáticas presentes. Então, já que a absorbância entre 460 nm e 480 nm é típica de material orgânico no primeiro estágio de humificação e a absorbância entre 600 nm e 670 nm é característica do material orgânico com alto grau de humificação e aromatização, valores elevados para essa relação refletiriam de forma contrária, menor grau de condensação e presença em proporções maiores dos componentes alifáticos (EBELING, 2010).

Como a relação E_{465}/E_{665} é independente da concentração de substâncias húmicas presentes, ela é usada com frequência para caracterizar as substâncias húmicas dando um indicativo do tamanho molecular, do grau de instauração e do grau de condensação aromática (CHEN et al., 2002).

3.3.2.3 Espectroscopia de fluorescência

A técnica de fluorescência é um meio não invasivo, de alta sensibilidade e relativamente simples, para o estudo de alguns aspectos moleculares e quantitativos da estrutura e funcionalidade das substâncias húmicas. A caracterização das SH por espectroscopia de fluorescência molecular (**EFM**) pode fornecer critérios para diferenciar e classificar suas origens. A matéria orgânica dissolvida apresenta propriedades óticas e uma parte desse material absorve radiação luminosa e a reemite parcialmente sob a forma de fluorescência. Essa propriedade é relevante nos sistemas orgânicos que apresentam conjugações (ligações π) e torna essa espectroscopia especialmente importante para a análise da humificação e da capacidade de interação com metais (CANELLAS; SANTOS, 2005).

Esta técnica pode constituir um meio auxiliar no reconhecimento da proveniência da MOD, devido às unidades estruturais responsáveis pela fluorescência de substâncias húmicas. Canellas e Santos (2005) afirmam que o aumento da extensão do sistema de elétrons π e a presença de vários grupamentos funcionais contendo O e N têm o efeito de diminuir a diferença de energia entre o estado fundamental e o primeiro estado excitado, alterando a absorção de energia para comprimento de onda maior, enquanto a presença de carbonilas e ou carboxilas diminui a intensidade relativa de fluorescência.

Assim, comprimentos de onda maiores e baixa intensidade de fluorescência podem estar associados com a presença de anéis aromáticos linearmente condensados, tendo como substituintes grupos retiradores de elétrons, tais como carbonilas ou carboxílas e ou grupos insaturados com alto grau de conjugação. Comprimentos de ondas menores e elevada

intensidade relativa de fluorescência podem ser um indicativo de componentes estruturais mais simples, menor grau de policondensação aromática e menor nível de conjugação dos fluoróforos. A presença de substituintes doadores de elétrons, tais como hidroxilas, metoxilas ou grupo amino, aumenta a intensidade relativa de fluorescência devido ao aumento da probabilidade de transição entre o estado fundamental e o primeiro estado excitado.

As modalidades de espectros de EFM mais empregadas em estudos ambientais são: o modo emissão, a matriz excitação-emissão (**MEE**) e o modo sincronizado (SODRÉ, 2005).

Para obter um espectro de emissão de fluorescência (modo emissão), costuma-se definir um comprimento de onda específico de excitação (λ_{exc}) para a amostra, fixando-o, e passa-se a registrar as intensidades de fluorescência emitida numa dada faixa de comprimentos de onda (λ_{em}). Esta modalidade é a mais utilizada em estudos envolvendo a caracterização da matéria orgânica em águas naturais ou as SHA como explicam Frimmel (1998) e Chen et al. (2002).

O modo MEE se baseia na obtenção de um espectro tridimensional, a partir de vários espectros individuais de emissão. A aplicação desta técnica permite uma varredura mais ampla, empregando vários comprimentos de onda de excitação. Muitos estudos também têm empregado a espectrometria MEE para diferenciar tipos de substâncias húmicas em águas naturais. De maneira geral, a presença de picos na faixa em que a razão $\lambda_{exc}/\lambda_{em}$ está entre 310nm/440nm e 330nm/400nm têm sido, tradicionalmente, atribuída a substâncias húmicas aquáticas (PARLANTI et al., 2002).

Monier et al. (1999) avaliaram a característica de substâncias húmicas do rio Amazonas e puderam diferenciar picos referentes ao ácido húmico na razão $\lambda_{exc}/\lambda_{em}$ igual a 330/445 e ao ácido fúlvico na razão $\lambda_{exc}/\lambda_{em}$ igual a 260/445. Ressalte-se, contudo, que devido à heterogeneidade destas substâncias, cuja estrutura pode variar dependendo da região geográfica, ainda não existe uma definição clara para o aparecimento de picos que possam ser atribuídos a elas.

O modo sincronizado foi sugerido pela primeira vez por Lloyd (1971a). Nele, os comprimentos de onda de excitação e de emissão são monitorados de forma sincronizada com um intervalo ($\Delta\lambda$) constante entre ambos. O valor de $\Delta\lambda$ foi primeiramente definido pela diferença entre os comprimentos de onda de excitação e emissão máxima obtidos em uma varredura empregando a modalidade MEE. Peuravuori et al. (2002) mostrou que um

intervalo de 18 nm permite a detecção de substâncias húmicas em diferentes soluções com uma resolução aumentada do sinal de fluorescência.

3.3.3 Importância ambiental e sanitária

As substâncias húmicas aquáticas possuem grande importância ambiental, uma vez que estas representam a principal forma de matéria orgânica amplamente distribuída no planeta. A quantidade de carbono presente na Terra na forma de SH, 60×10^{14} kg, excede aquela presente em organismos vivos, $7,0 \times 10^{14}$ kg (STEVENSON, 1994; ROCHA; ROSA, 2003; OLIVEIRA, 2007).

As SHA são ambientalmente importantes pelas seguintes razões: influenciam a biodisponibilidade de metais do solo para plantas e ou organismos da micro e macro fauna; podem interagir com compostos orgânicos antropogênicos, por exemplo, pesticidas e herbicidas; além de alterar a cadeia alimentar planctônica, por meio da alteração da turbidez, modificando a produção primária; como fonte de carbono para a cadeia alimentar e, também, na alteração da zona fótica (TADINI, 2013).

No meio aquático, produtos halogenados são formados quando a matéria orgânica natural, na forma de substâncias húmicas, reage com o cloro ou com o bromo livre (EPA, 1999). Pesquisando a presença de halofórmios em águas naturais de mananciais superficiais, Rook (1974) e Bellar et al. (1974) foram os pioneiros em relacionar o uso de cloro na desinfecção com a formação de organoclorados. Subprodutos não halogenados, conforme discutido pela EPA (1999), são também formados quando outros oxidantes tais como dióxido de cloro e permanganato de potássio, reagem com compostos orgânicos da água.

A formação e as características dos subprodutos da desinfecção dependem de vários fatores, tais como a concentração de SHA, tipo e dosagem de oxidante, tempo de contato, concentração do íon brometo, valores de pH, temperatura etc. (EPA, 1999). As substâncias húmicas possuem o potencial de gerar subprodutos indesejáveis tais como trihalometanos, ácidos haloacéticos, haloacetonas e haloacetonitrilas, como resultado das reações com o cloro (MARMO, 2005).

A presença das SHA é a principal responsável pela coloração escura nas águas naturais. Essa característica leva muitas estações de tratamento de água (ETA) a apresentarem problemas de operação devido ao fato da tecnologia de tratamento empregada não se adequar à qualidade da água a ser tratada, requerendo o uso da pré-oxidação, principalmente para redução

de cor e, assim, ocorrendo possivelmente a formação de subprodutos halogenados (DI BERNARDO; DANTAS, 2005).

Quando a remoção das SHA não ocorre de forma eficiente durante as etapas de tratamento de água, elas podem causar alguns problemas como: servir de substrato para o crescimento de microrganismos; reduzir a eficiência do processo de desinfecção; complexar metais (Mn, Pb e Fe e outros) e dificultar sua remoção; e ainda, interagir com compostos orgânicos xenobióticos, por exemplo, pesticidas, ftalatos, interferentes endócrinos e hidrocarbonetos aromáticos policíclicos, produzir substâncias com gosto e odor desagradáveis, algumas tóxicas e carcinogênicas, por exemplo, trihalometanos e ácidos haloacéticos, quando a pré-oxidação é feita com cloro livre e na presença de bromo (WESTERHOFF et al., 2004; DI BERNARDO; DANTAS, 2005; BOTERO, 2010; ROGOBELLO, 2012).

A preocupação com os possíveis riscos à saúde pública associados à ingestão de subprodutos orgânicos provenientes das reações de oxidação de substâncias húmicas surgiu por volta de 1970. Os resultados positivos dos bioensaios sobre carcinogenicidade levaram, rapidamente, ao estudo de um valor limite de concentração máxima aceitável para esses compostos em águas para abastecimento público. Resultados de pesquisas realizadas por Komulainem (2004), Lee et al. (2004) e Tominaga e Midio (1999) indicam que existe uma alta probabilidade de desenvolvimento de câncer de bexiga, cólon e reto na exposição a estes compostos presentes na água (MARMO, 2005).

Em 1979, a Agência de Proteção Ambiental (EPA) estadunidense recomendou que o limite máximo para a soma das concentrações de quatro THM (clorofórmio, bromofórmio, bromodiclorometano e dibromoclorometano) deveria ser de 100 µg/L na água para consumo humano (MARMO, 2005). Quase 20 anos depois, a EPA reduziu a concentração máxima permissível de THM para 80 µg/L (EPA, 2004; EPA, 1998). No Brasil, as normas vigentes estabelecem valores máximos de 100 µg/L (BRASIL, 2011).

Em uma estação de tratamento de água para abastecimento público, os esforços para controlar a formação de SPD estão focados na ação de selecionar e controlar a qualidade da água do manancial, em virtude das variações dos parâmetros físicos, químicos e biológicos. Por isso é necessário fazer a caracterização biológica, física e química do manancial, para realizar um tratamento de água eficiente. Além disso, a caracterização das águas é importante para que, posteriormente, não seja prejudicado o desempenho da estação de tratamento de água (AGRIZZE, 2011).

4 MATERIAL E MÉTODOS

4.1 Manancial de estudo

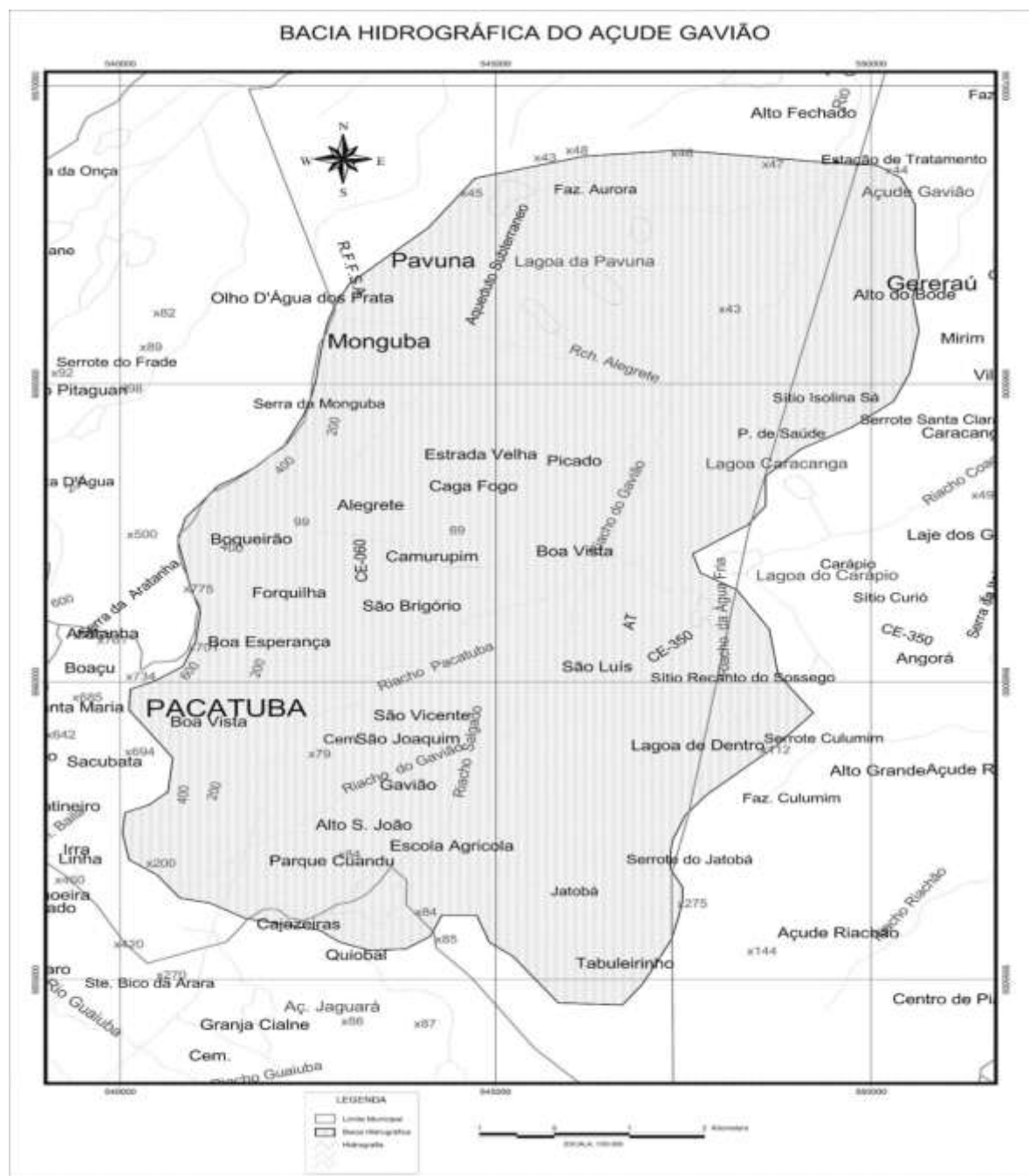
4.1.1 Bacia do açude Gavião

As bacias metropolitanas assumem grande relevância em decorrência da população que nelas reside, em especial a da Região Metropolitana de Fortaleza. Ela insere o principal manancial hídrico de abastecimento da população e de todas as atividades econômicas, principalmente industriais, associadas à região. De acordo com o plano de gerenciamento das águas das bacias metropolitanas, elaborado pela Companhia de Gestão de Recursos Hídricos do Ceará (COGERH, 2000), o açude Gavião faz parte da bacia metropolitana do sistema Cocó/Coaçu, além de ser uma das bacias mais representativas.

Todos os cursos d'água da bacia apresentam caráter intermitente, permanecendo secos durante a maior parte do ano, exceto próximo ao litoral, onde os rios Cocó e Coaçu se tornam semiperenes. Ocorre, ainda, em baixo e médio curso a presença de lagoas perenes e intermitentes, com destaque para o do rio Coaçu para as lagoas de Precabura, Sapiranga, Messejana, dos Pássaros e Parnamirim. As últimas estão situadas na malha urbana dos Municípios de Fortaleza e Eusébio. Ao longo do rio Cocó, merecem destaque as lagoas da Maraponga, da Itaoca, do Opaia e do Papicu, havendo outras de menor porte, todas situadas no núcleo urbano de Fortaleza. Na Figura 8, pode-se observar a delimitação da bacia hidrográfica do açude Gavião.

As informações seguintes são relativas às principais características físicas e alguns aspectos locais referentes aos ecossistemas lóticos barrados para a construção dos açudes Pacajus e Gavião. O clima do território da bacia é, predominantemente, quente e estável, com temperaturas elevadas, além de elevadas taxas de insolação, o que lhe confere forte poder evaporante. A associação de solos é bastante diversificada (rasos ou medianamente profundos), com grande incidência de afloramentos rochosos e pavimentos detríticos. Na cobertura vegetal, é comum a presença de densos carnaubais. A faixa de proteção do açude Gavião apresenta em sua quase totalidade vegetação arbórea, estando as áreas antropizadas restritas às margens direita. A principal atividade econômica, exercida dentro da área de domínio do açude Pacajus e do açude Gavião, é a agropecuária. Na área do entorno do açude Gavião, além da pecuária, destacam-se os plantios de mandioca, milho, feijão e cana-de-açúcar (CEARÁ, 1999).

Figura 8 – Delimitação da bacia hidrográfica do açude Gavião.



Fonte: COGERH (2002).

4.1.2 Caracterização do SHM

O açude Gavião possui capacidade de armazenamento de 32,9 hm³ e área da bacia hidráulica e hidrográfica de 7 e 97 km², respectivamente. A ficha técnica resumida do açude no ANEXO A apresenta mais informações descritivas do açude. O reservatório é formado a partir do barramento do rio Cocó, como parte do SHM.

As águas do açude resultam das contribuições do ecossistema lótico barrado (rio Cocó) e dos açudes Pacajus, Pacoti e Riachão. O sistema recebe ainda reforços das águas provenientes da Bacia do rio Jaguaribe através do canal do Trabalhador. A composição das águas armazenadas neste reservatório pode ser considerada, em proporções não definidas, como uma mistura homogênea das águas provenientes dos reservatórios a montante, interligados por túneis e canais (COGERH, 2002).

Segundo a descrição de Freire (2007), o SHM iniciou-se no açude Orós, reservatório com capacidade para armazenar 1,94 bilhões de metros cúbicos e regularizar uma vazão de $20,4 \text{ m}^3/\text{s}$, com 90% de garantia. As águas deste açude eram liberadas para o Rio Jaguaribe, percorrendo 280 km até serem captadas nas proximidades de um barramento de derivação existente próximo à cidade de Itaiçaba. Posteriormente foi construído o açude Castanhão, com capacidade para armazenar 6,7 bilhões de metros cúbicos, constituindo-se no principal receptor estadual das águas da transposição do rio São Francisco. Desde então, o açude Orós tem perenizado apenas o trecho desde a liberação de suas águas até o encontro com as águas armazenadas pelo açude Castanhão. A partir do barramento existente na cidade de Itaiçaba, a água passa por uma estação de bombeamento (EB Itaiçaba, com capacidade de bombeamento de $6,0 \text{ m}^3/\text{s}$), sendo lançada no Canal do Trabalhador- obra de transferência hídrica com 115 km de extensão. Após esse percurso, as águas alcançam o açude Pacajus (240 hm^3 ; $2,1 \text{ m}^3/\text{s}$), o primeiro reservatório do SHM, localizado dentro das bacias metropolitanas.

Deste reservatório, as águas são bombeadas através da estação de bombeamento EB1-Pacajus ($5,1 \text{ m}^3/\text{s}$) para o açude Ererê ($2,5 \text{ hm}^3$), o menor reservatório do SHM. Do Ererê, as água percorrem um canal com 4,0 km de extensão até chegarem à Estação de bombeamento EB2-Pacajus ($5,1 \text{ m}^3/\text{s}$). A partir daí, as águas são lançadas no Canal Pacoti (8,0 km de extensão), o qual alimenta o açude Pacoti (380 hm^3 ; $2,9 \text{ m}^3/\text{s}$ com 90% de garantia), reservatório com maior capacidade de acumulação do sistema. Em anos de bom acúmulo, as águas deste açude são transferidas por gravidade para o açude Riachão - com capacidade para acumular 47 hm^3 e regularizar uma vazão de $0,7 \text{ m}^3/\text{s}$.

Após atingir o açude Riachão, as águas são transferidas por gravidade para o açude Gavião, o último reservatório do SHM, através de um túnel-canal (Canal Riachão-Gavião). Na Figura 9, pode-se observar a delimitação do SHM.

Figura 9 – Esquema ilustrativo do Sistema Hídrico Metropolitano.



Fonte: COGERH (2002).

O açude Gavião reveste-se de importância estratégica por situar-se a montante da ETA, responsável pelo suprimento da população da Região Metropolitana de Fortaleza com água potável, além do fornecimento de água bruta às indústrias do distrito Industrial de Maracanaú (VIDAL, 2011).

4.2 Ponto de coleta e amostragem

Foram coletados aproximadamente 40 litros de água, sempre no período da manhã, entre 09 h e 12 h, nos meses de julho a dezembro de 2016. A Figura 10 indica o ponto de coleta das amostras de água no açude.

Figura 10 – Localização do ponto de amostragem.



Fonte: este estudo (2017).

As amostras de água foram coletadas submergindo baldes de polietileno, com capacidade aproximada de 5 L na superfície, misturando-se as parcelas em balde limpo, até completar 40 L. Em seguida, as amostras eram levadas ao Laboratório de Química Analítica do IFCE e sub-amostradas, sendo 20 L para extração e quantificação das SHA (que eram filtrados em membrana de 0,45 μm para remoção do material particulado, posteriormente acidificada com HCl 0,1 mol/L até pH próximo a 2,0; e 20 L destinados às demais análises (físicas e químicas). Para a quantificação do COD e COT, as amostras foram coletadas em fracos de vidro âmbar e encaminhadas para análise na CAGECE.

4.3 Caracterização da água bruta

As amostras de água bruta foram caracterizadas por meio dos seguintes parâmetros físico-químicos: temperatura, pH, turbidez, cor, demanda química de oxigênio (**DQO**), COT e COD. A caracterização da água do açude Gavião foi feita de acordo com o *Standards Methods for the Examination of Water and Wastewater* (Eaton et al., 2005). O Quadro 5 apresenta esses parâmetros físico-químicos, bem como as metodologias utilizadas na realização das análises.

Quadro 5 – Parâmetros analisados na caracterização da água bruta e suas metodologias.

PARÂMETROS	MÉTODOS*	PRINCÍPIO ANALÍTICO
Temperatura	2550 B	Termometria (bulbo de mercúrio)
pH	4500-H ⁺ B	Potenciometria com eletrodo combinado de pH
Turbidez	2130 B	Nefelometria
Cor	2120 C	Espectrofotometria com padrão de platina-cobalto
DQO	5220 C	Oxidação com Cr ₂ O ₇ ⁻ em refluxo fechado e titrimetria
COT/COD	5310 B	Oxidação catalítica por combustão em elevada temperatura

Nota: * Eaton et al. (2005).

Fonte: este estudo (2017).

A quantificação do teor de COT foi conduzida em analisador de carbono orgânico da marca Shimadzu, modelo TOC-L. Ele opera fundamentado na oxidação catalítica a 680°C e detecção de CO₂ por espectroscopia de infravermelho. O teor de COD foi determinado seguindo a mesma metodologia do teor de COT. Contudo, a medição só é efetuada após filtração da amostra em membrana de 0,45 µm de porosidade. As curvas de calibração foram preparadas em uma faixa de 0 a 100 mgC L⁻¹, conforme o método supracitado.

4.4 Caracterização preliminar da matéria orgânica dissolvida

Os valores de SUVA₂₅₄ e SUVA₂₈₅ foram utilizados para se obter informações sobre a composição da matéria orgânica e indícios sobre as suas fontes no sistema. A determinação do SUVA é estabelecida pelas medições de absorbância normalizadas pelo teor de COD, com base na Equação 2 e na Equação 3, seguindo o método 5910 B de Eaton et al. (2005). Para a caracterização da matéria orgânica dissolvida no manancial em estudo, foram avaliados dois comprimentos de onda em 254 nm e 285 nm. As análises de absorbância foram conduzidas utilizando um espectrofotômetro Thermo Scientific Evolution 60S e uma cubeta de quartzo de 1 cm de caminho ótico. No procedimento mencionado, as amostras devem ser previamente filtradas em membrana de 0,45 µm, antes das medições. Água destilada foi utilizada como padrão de absorbância nula.

4.5 Quantificação e caracterização das SHA na água do Gavião

4.5.1 Preparação das amostras, extração e fracionamento das SHA

Para a extração e quantificação das SHA, é necessário o tratamento preliminar da resina, para eliminação de qualquer tipo de material que pudesse estar adsorvido a ela. Antes da montagem da coluna cromatográfica, aproximadamente 30 gramas da resina XAD 8 foram pesados em um erlenmeyer para a purificação. O processo se inicia por sucessivas lavagens com NaOH 0,1 mol/L durante 5 dias. Logo em seguida, a resina foi previamente lavada por sucessivas bateladas em extrator Soxhlet com hexano, metanol e acetonitrila, respectivamente, por três dias em ciclos de 10h cada.

O procedimento de extração das substâncias húmicas por colunas cromatográficas com resina XAD 8 foi baseado na metodologia proposta por Thurman e Malcom (1981) e recomendada por IHSS (2008). Nesse procedimento, inicialmente 20 L de amostra de água bruta do açude foram filtrados em membranas de 0,45 μm e acidificadas a pH 2,0 com solução de ácido clorídrico 0,1 mol/L. A seguir, os 20 litros de cada amostra coletada foram feitos percolar, utilizando bomba peristáltica, através de coluna cromatográfica de vidro (2 cm de diâmetro interno e 30 cm de altura) preenchida com a supracitada resina, mantendo um fluxo constante de 4,0 mL min⁻¹. Após a percolação do volume total da amostra, verificava-se o escurecimento da resina (saturação), após o que se adicionavam 10 mL de HCl 0,1 mol/L para remoção de impurezas.

O processo de extração finaliza com a eluição do material que ficou adsorvido à resina, a qual foi realizada com solução de NaOH 0,1 mol/L em fluxo reverso e vazão de 1,5 mL min⁻¹. O extrato era recolhido até que se observasse o desaparecimento da coloração escurecida (marrom) na resina. A cor amarronzada é característica da solução concentrada das SHA, como pode ser observado na fotografia da Figura 11. O valor de pH da solução eluída foi ajustado para 2,0 com ácido fosfórico H₃PO₄ concentrado. Os volumes eluídos durante o período do estudo foram recolhidos para etapas posteriores de análises.

Também, cerca de 50 mL do extrato obtidos foram submetidos ao processo de liofilização, conforme descrito por Rocha e Rosa (2003), em temperatura de 233 K. O material liofilizado foi mantido em dessecador sob vácuo, e encaminhado para análises, particularmente análise de FTIR, por meio da produção de pastilhas de KBr.

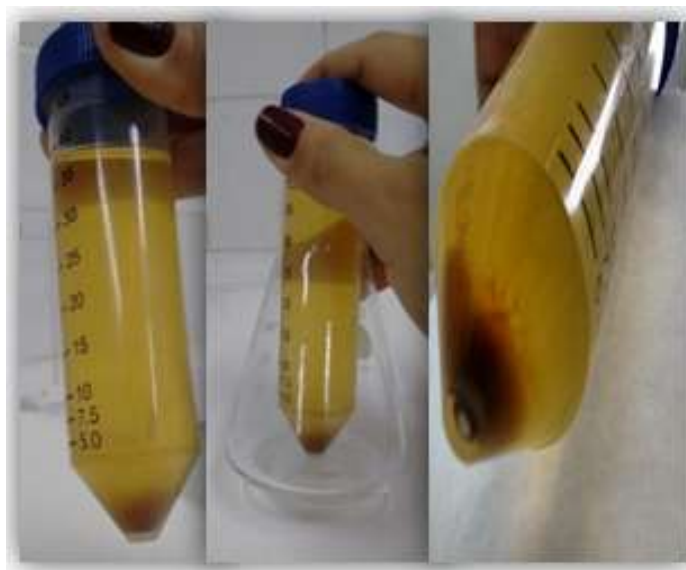
Figura 11 – Amostra concentrada após a eluição.



Fonte: este estudo (2017).

A separação das SHA em frações de AH e AF foi realizada por meio de centrifugação, baseado na norma da IHSS. A amostra (extrato) já acidificada foi transferida para tubos de centrífuga de polipropileno com capacidade de 50 mL. Logo após, centrifugado à velocidade de 8.000 rpm por 15 min. O sobrenadante (fração fúlvica) foi separado por filtração, o precipitado (fração húmica) foi redissolvido em solução de NaOH 0,1 mol/L. A Figura 12 mostra a diferença entre as frações de AH e AF após a centrifugação.

Figura 12 – Separação das frações de SHA em AF e AH.



Fonte: este estudo (2017).

A quantificação, em termos de carbono orgânico, das SHA presentes no extrato das amostras coletada e, subsequentemente, nas amostras de água bruta foi realizada de acordo com o método 5510C descrito de Eaton et al. (2005) e utilizando a Equação 1 anteriormente apresentada.

4.5.2 Caracterização espectroscópica das SHA presentes no açude Gavião

A caracterização por FTIR foi feita misturando-se 2,0 mg da amostra liofilizada de SHA em 200 mg de KBr, seguindo os procedimentos de preparação conforme manual do equipamento da marca Shimadzu, modelo IR-PRESTIGE-21. Os espectros foram obtidos na faixa de números de onda de 4000 a 450 cm^{-1} , com resolução de 2 cm^{-1} e 20 varreduras, no equipamento já mencionado. Esse procedimento foi realizado em triplicata.

Um equipamento Thermo Scientific, modelo Evolution 60S foi utilizado nos ensaios de UV-VIS, a partir dos quais foram obtidos espectros de varreduras na faixa de comprimentos de onda de 200 a 800 nm das amostras eluídas de SHA e suas respectivas frações (AH e AF). A aromaticidade das substâncias húmicas, o grau de humificação e a presença de lignina na estrutura das SHA foram avaliados por meio das razões entre as absorbâncias UV-VIS em diferentes comprimentos de onda: E_{465}/E_{665} , E_{254}/E_{365} e E_{270}/E_{407} .

Por meio da técnica de EFM, empregando um espectrofluorímetro da marca Agilent, modelo Cary Eclipse, foram obtidos espectros nos modos de: emissão, sincronizado e MEE de alíquotas das amostras de SHA (solução eluída da resina XAD 8). No modo emissão, foram realizadas varreduras na faixa de comprimentos de onda de emissão de 350 a 650 nm, para comprimentos de onda de excitação fixos em 370 nm, 314 nm e 324 nm. No modo sincronizado foram obtidos espectros na faixa de comprimentos de onda de 250 nm a 600 nm, empregando um $\Delta\lambda$ de 18 nm, fazendo uma adaptação de Peuravuori et al. (2002). No modo MEE, foram utilizadas as faixas de comprimentos de onda de 300 nm a 600 nm de emissão e de 200 nm a 500 nm de excitação.

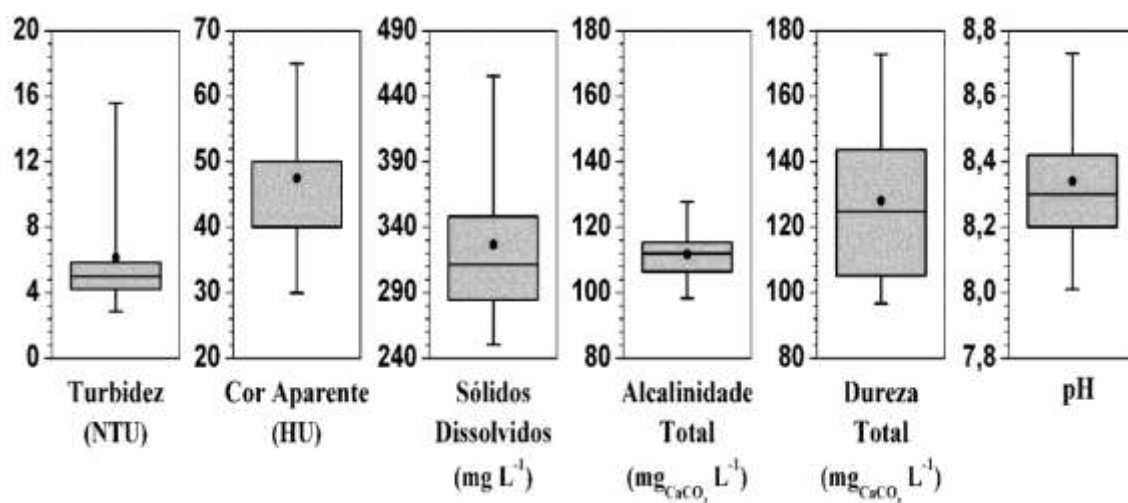
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Nesta seção, os resultados obtidos no estudo serão descritos de forma concisa e objetiva, como também serão interpretados à luz do referencial teórico, buscando contribuir com a compreensão das características do manancial de abastecimento analisado, particularmente no que diz respeito à matéria orgânica natural dissolvida, bem como contribuir com o estado-da-arte do tema.

5.1 Caracterização da água bruta e das amostras de água coletadas

Inicialmente foi realizada uma caracterização da água bruta do açude Gavião baseada nos valores médios trimestrais de parâmetros físico-químicos típicos analisados e cedidos a este estudo pela CAGECE (2017). Os dados compilados reportados na Figura 13 foram levantados no período entre os anos de 2013 e 2016.

Figura 13 – Diagramas de caixa e bigodes das médias trimestrais de turbidez, cor aparente, sólidos dissolvidos, alcalinidade total, dureza total e pH, da água do açude Gavião no período de 2013 a 2016.



Fonte: este estudo (2017).

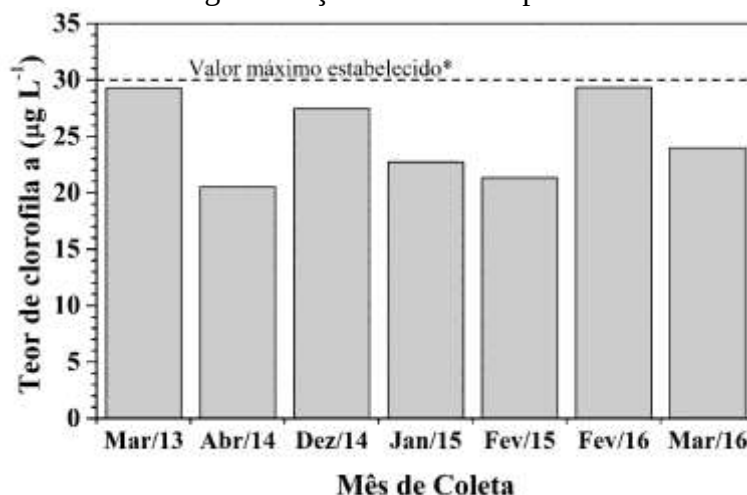
A partir dos resultados observados, a água bruta do açude Gavião apresentou valores de cor aparente e pH elevados, podendo ser resultado das atividades fitoplanctônicas. As algas promovem a redução de CO₂ aumentando a basicidade do meio. Os elevados valores de cor aparente (esverdeada) também podem ser inferidos pelo aumento da concentração de MON decorrente da eutrofização do manancial.

Os teores de alcalinidade, dureza total e sólidos dissolvidos apresentaram valores moderados, e acompanham a tendência geral verificada no estado de Ceará.

Os baixos valores de turbidez são tipicamente encontrados em reservatórios com adequado tempo de detenção e morfologicamente propício à sedimentação, como é o caso do manancial em estudo.

A determinação de clorofila-a é frequentemente usada para estimar a biomassa fitoplânctônica, que é o peso total de todos os indivíduos de uma população ou comunidade por unidade de área ou de volume num dado tempo (WETZEL, 2000). Os valores encontrados para este parâmetro, em diferentes meses no período entre 2013 e 2016, como apresentado na Figura 14, indicam uma variação bem próxima ao valor máximo estabelecido por legislação. A concentração de clorofila foi bem superior aos valores reportados por Vidal (2011), para o mesmo manancial em estudo. O autor encontrou valores variando de 8,0 a 6,4 $\mu\text{g L}^{-1}$ de clorofila-a ao longo da coluna d'água. O aumento da biomassa fitoplanctônica pode estar relacionado à presença marcante de macrófitas aquáticas no açude.

Figura 14 - Teor de clorofila da água do açude Gavião no período de mar/2013 a mar/2016.



Fonte: este estudo (2017)

A caracterização físico-química das amostras de água coletada no açude Gavião foi realizada através dos parâmetros apresentados na Tabela 1. A temperatura é um parâmetro importante para manter a estabilidade do sistema, os valores mantiveram-se bem próximos durante o período amostrado. Os resultados de temperatura para a água do açude apresentam valores compatíveis com sistemas aquáticos tropicais (FREIRES, 2000; BRAGA, 2006; VIDAL, 2011). O pH da água do açude apresenta valores elevados (7,99-8,77), Braga (2006), Vidal (2011) e Freitas (2016) também encontraram faixa de valores semelhantes para o mesmo manancial.

Tabela 1 – Caracterização físico-química das amostras de água bruta coletadas.

Mês de coleta	TEMP (°C)	pH	CV (uH)	TURB (NTU)	DQO (mg O₂ L⁻¹)	COT (mg C L⁻¹)	COD (mg C L⁻¹)
Jul/2016	30,0	8,0	25	10,4	143	40,9	32,3
Ago/2016	29,0	8,5	65	17,1	129	39,7	32,1
Set/2016	29,5	8,4	70	16,4	132	39,3	33,2
Out/2016	29,0	8,5	5	16,7	104	40,1	32,6
Nov/2016	30,0	8,8	10	17,1	88	42,0	38,6
Dez/2016	30,0	8,4	65	15,7	86	40,4	39,8

Fonte: este estudo (2017).

Elevados valores de cor verdadeira foram observados. Excetuando-se os valores para os meses de outubro e novembro, devido a uma descalibração do instrumento. No estudo de Freitas (2016), para o mesmo manancial, os valores altos de cor foram justificados pelo aumento da concentração de MON decorrente da eutrofização do manancial.

A turbidez pode ser causada por uma ampla variedade de materiais alóctones, originados da bacia de drenagem, como argilas, siltes inorgânicos e matéria orgânica de fontes pontuais e difusas. Vidal (2011) apresentou valores (12 a 16,3 uT) bem próximos aos observados nos resultados (10,4 a 17,1 uT). Ele afirmou que a introdução de nutrientes inorgânicos em corpos d'água estimula o crescimento de algas fitoplanctônicas, contribuindo para o aumento da turbidez.

O parâmetro DQO reflete informações sobre o efeito do carbono orgânico em termos de consumo de oxigênio. Os resultados encontrados (86 a 143 mgO₂ L⁻¹) para água bruta apresentam um indicativo da elevada presença de matéria orgânica. Os valores de COT e COD foram bem elevados e estão bem acima dos valores reportados na literatura (1,5 a 20 mg L⁻¹) para lagos e rios (até 34 mg/L para lagos eutrofizados) e entre 10 e 60 mg/L em pântanos que apresentam água mais colorida.

Uma provável explicação seja o caráter majoritário da fração hidrofílica que compõe a matéria orgânica dissolvida presente na água do açude, estes compostos apresentam baixo peso molecular e incluem ácidos graxos (compostos por uma longa cadeia alifática), açúcares e aminoácidos.

A avaliação da natureza da matéria orgânica dissolvida foi analisada por meio das absorbâncias específicas nos comprimentos de 254 nm e 285 nm. Na tabela 2 constam os valores das absorbâncias de COD e das relações SUVA₂₅₄ e SUVA₂₈₅.

Tabela 2 – Resultados da caracterização preliminar da MOD da água do açude Gavião.

MÊS DE COLETA	ABSORBÂNCIAS UV						
	A ₂₅₄ (cm ⁻¹)	A ₂₅₄ (m ⁻¹)	A ₂₈₅ (cm ⁻¹)	A ₂₈₅ (m ⁻¹)	COD (mg L ⁻¹)	SUVA ₂₅₄ (L mg ⁻¹ m ⁻¹)	SUVA ₂₈₅ (L mg ⁻¹ m ⁻¹)
Jul	0,2150	21,50	0,3108	31,08	32,27	0,67	0,96
Ago	0,2108	21,08	0,7224	72,24	32,05	0,66	2,25
Set	0,2208	22,08	0,4378	43,78	33,20	0,67	1,32
Out	0,2008	20,08	0,4285	42,85	32,57	0,62	1,32
Nov	0,3166	31,66	0,3439	34,39	38,60	0,82	0,89
Dez	0,2689	26,89	0,2031	20,31	39,81	0,68	0,51

Fonte: este estudo (2017).

Com base nos resultados apresentados para os valores de SUVA₂₅₄, em todos os meses foram observados valores próximos à unidade. Segundo trabalho realizado por Edzwald e Tobiason (2011), para diferentes classes de componentes da matéria orgânica dissolvida, valores próximos à unidade indicam predominância de ácidos hidrofílicos. Os valores aqui reportados para o estudo (0,62 a 0,82 L mg⁻¹ m⁻¹) indicam um COD com uma forte influência de compostos de carácter hidrofílicos.

Vale a pena ressaltar que a fração hidrofílica é bem mais solúvel e é composta principalmente de carboidratos, proteínas e aminoácidos de baixo peso molecular. A fração hidrofobia é menos solúvel em água e mais solúvel em solventes orgânicos, e consiste principalmente de ácidos húmicos e fúlvicos. Bursil (2001) revelou em seu estudo níveis elevados de MON de carácter hidrofílico de baixo peso molecular, sendo observado pelos valores baixos de SUVA. O autor sugere a MON não pode ser eficazmente removida por coagulação, indicando assim a necessidade de “coagulação aumentada”. Para que a “coagulação aumentada” seja eficaz, as entidades a serem removidas (MON e turbidez) e os parâmetros de água (pH, alcalinidade e dureza) e o tipo de coagulante a ser usado devem ser levados em consideração. Valores mais altos de COT e baixa alcalinidade em água bruta causam uma alta porcentagem de remoção de COT e vice-versa (USEPA, 1999).

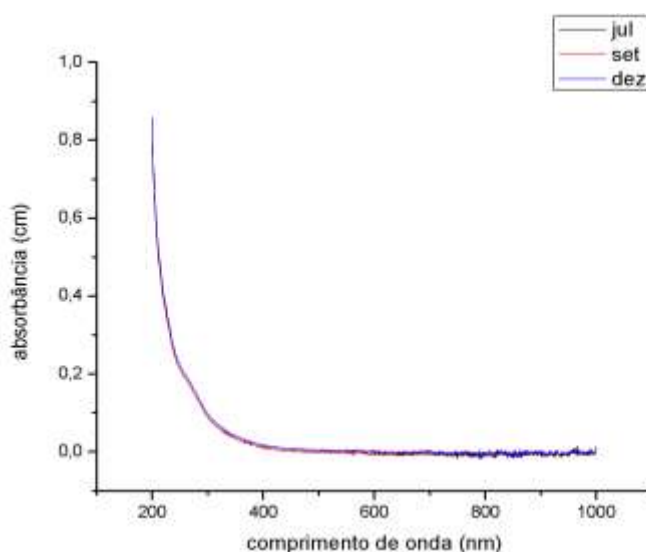
Nkambule et al. (2012) reporta valores baixos de SUVA₂₅₄ para suas amostras, sugerindo que a matéria orgânica contém principalmente frações de substâncias não húmicas. As frações de MON exibem propriedades diferentes e requerem coagulantes diferentes em relação à eficiência do processo. Geralmente, as águas contendo frações hidrofóbicas de elevado peso molecular são mais susceptíveis a uma eficiência na coagulação que as águas com fracções hidrofílicas de baixo peso molecular (NKAMBULE et al, 2012). Esses fatos se correlacionam bem com o estudo de Bursill (2001).

O $SUVA_{285}$ pode ser empregado para classificar a MOD de acordo com suas origens. Rostan e Cellot (1995) utilizou a razão A_{285}/COD para discernir a origem da matéria orgânica dissolvida com base nesta razão. Resultados próximos de 20 g L^{-1} consiste em matéria orgânica pedogênica, e valores próximos ou menores que 10 g L^{-1} refere-se à matéria orgânica lábil alifática. Os valores encontrados para o estudo foram menores que 10 g L^{-1} , ($0,51$ a $1,32 \text{ L mg}^{-1} \text{ m}^{-1}$), sugerindo que matéria orgânica presente na água do açude Gavião tenha uma característica lábil e mais alifática que aromática. Para Rocha e Rosa (2003), a matéria orgânica lábil representa a matéria orgânica recém-aportada no meio ambiente, que possui em sua estrutura moléculas de baixa massa molecular.

No estudo de Lopardo et al. (2008), realizado no lago do Parque Barigüi (Curitiba), de acordo com os resultados das análises espectroscópicas, a matéria orgânica dissolvida é predominantemente Aquagênica (lábil), caracterizada por uma estrutura alifática. Confirmando que a proporção de matéria orgânica pedogênica (refratária) é muito abaixo de diversos estudos sobre águas naturais.

Os espectros na região do ultravioleta e visível foram apresentados na Figura 15 para os meses de julho, setembro e dezembro. O comprimento de onda em 254 nm é utilizado para representar o caráter aromático das espécies orgânicas, e menores valores nestes comprimentos de onda sugerem uma participação de conteúdo não húmico na fonte de água bruta (NKAMBULE et al., 2012). Os espectros apresentaram um comportamento semelhante, para os três meses avaliados, observa uma intensa absorção na região de 200 nm e um ombro muito largo entre 300 nm e 400 nm .

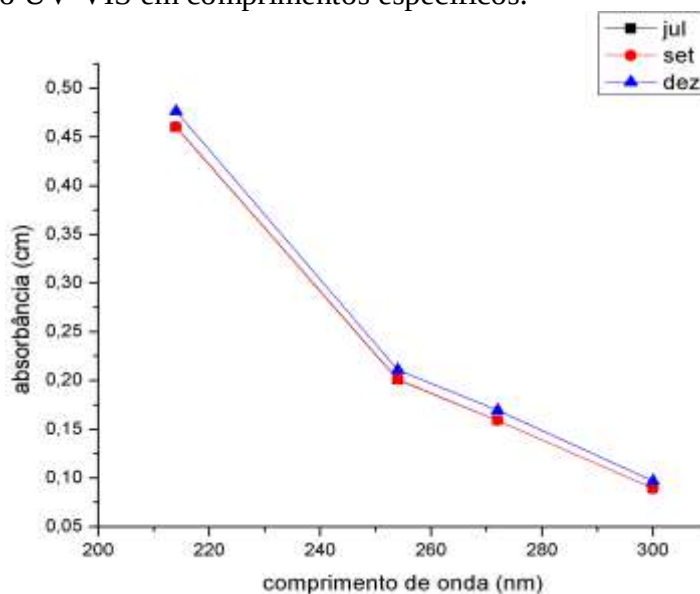
Figura 15 - Espectro UV-VIS da água bruta do açude Gavião.



Fonte: este estudo (2017).

O espectro de UV-VIS para água bruta também pode fornecer informações de indicativos de substâncias em alguns comprimentos de onda específicos (NARAYANA; SUNIL, 2009). A Figura 16 relaciona os comprimentos de onda 214 nm (indicativo de nitritos e nitratos), 254 nm (indicativo de substâncias húmicas e aromáticos), 272 nm (precursor do potencial de formação de THM), e 300 nm (utilizado por Rand Water como uma medida de COD).

Figura 16 - Espectro UV-VIS em comprimentos específicos.



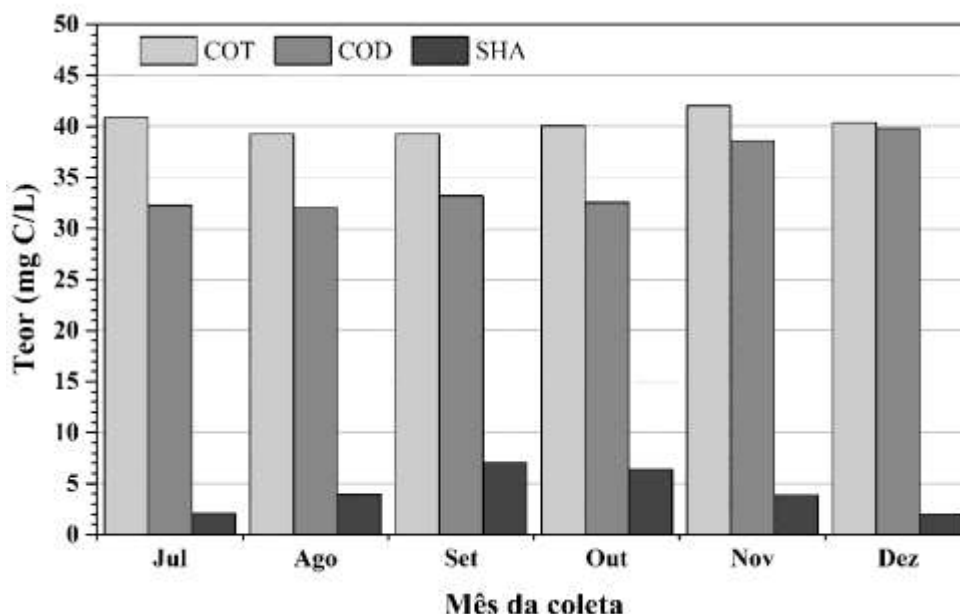
Fonte: este estudo (2017).

O comprimento de onda 214 nm, que traz um indicativo de nitritos e nitratos, apresentou os maiores picos de absorbâncias. Em 272 nm, indicativo de potencial de THM, os valores apresentaram baixas absorbâncias, sugerindo um baixo poder reativo de formação de THM.

5.2 Quantificação e caracterização das SHA

A quantificação de SHA extraída do açude Gavião foi baseada no método proposto em EATON (2005). Os resultados reportados na Figura 17 demonstram valores muito elevados de matéria orgânica natural (COT superior a 40 mg L^{-1} e COD superior a 38 mg L^{-1}). Os elevados valores de COD apresentados para este manancial são típicos de águas ricas em material húmico (FREITAS, 2016). No entanto, os baixos valores encontrados para quantificação das SHA indicam pouca predominância de material húmico nesta água. As SHA não seriam a fração majoritária nesse manancial de abastecimento, levantando a hipótese que, em termos gerais, as SHA não estariam influenciando os elevados valores de COD e COT.

Figura 17 – Quantificação das SHA nos meses de julho a dezembro de 2016.



Fonte: este estudo (2017).

Para reforçar esta afirmativa foi aplicado um teste não paramétrico (correlação de Spearman), que é uma medida de correlação não paramétrica arbitrária que mede a descrição da relação entre duas variáveis. O valores obtidos para o coeficientes de Spearman, reportados na Tabela 3 apresentou um p-valor inferior a 0,05, indicando que não há evidência de correlação entres as variáveis analisadas.

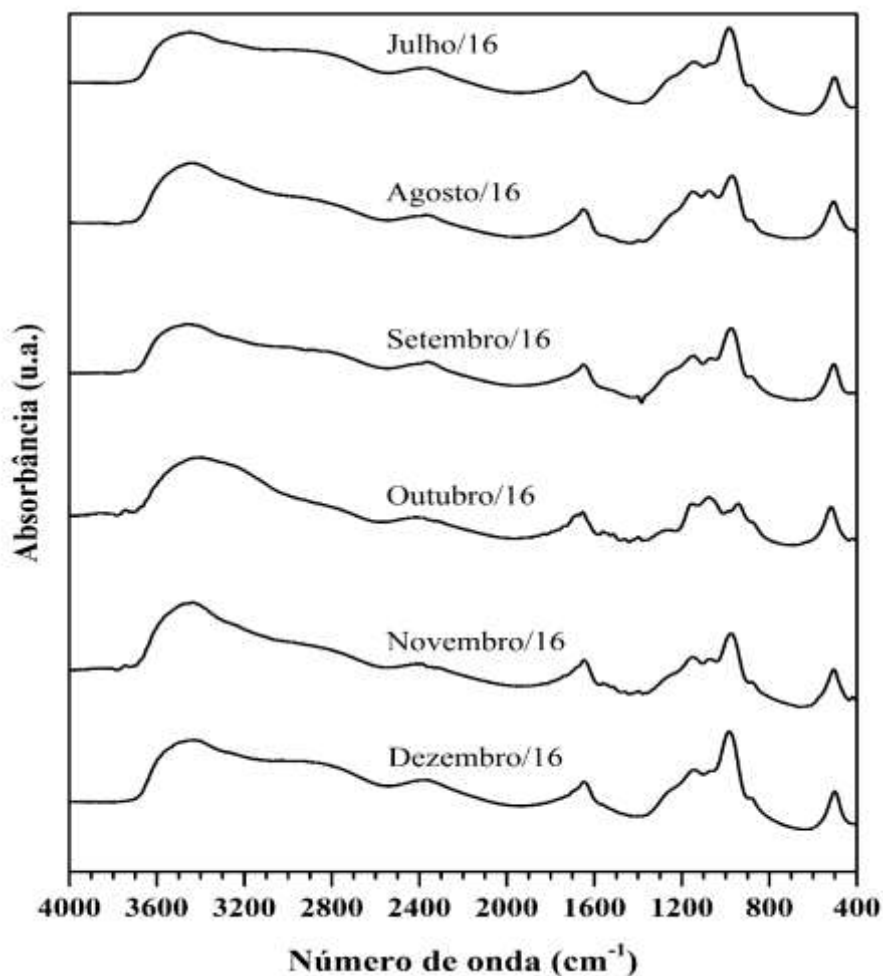
Tabela 3 – Matriz de correlação de Spearman para os teores de SHA, COT e COD.

	SHA	COT	COD
SHA	1,0000	-0,6000	-0,3143
COT	-0,6000	1,0000	0,4857
COD	-0,3143	0,4857	1,0000

Fonte: este estudo (2017).

A caracterização das substâncias húmicas foi realizada por espectroscopia de infravermelho. A Figura 18 mostra os espectros na região entre 400 cm^{-1} e 4.000 cm^{-1} entre os meses de julho a dezembro. Observa-se uma banda larga em torno de 3.500 cm^{-1} , comum nos espectros de SH, atribuídas ao estiramento OH, provavelmente de ligações por ponte de hidrogênio, de álcoois e/ou fenóis e/ ou ácidos carboxílicos. As bandas em 2.900 cm^{-1} são observadas nos espectros da maioria das SH, usualmente superpostas à banda larga de estiramento O-H. Estas bandas são atribuídas ao estiramento C-H dos grupos metil ou metileno alifáticos (ZARA, 2002).

Figura 18 – Espectros de infravermelho das SHA em pastilhas de KBr.



Fonte: este estudo (2017).

As bandas na região de 1.700 cm^{-1} indicam a aromaticidade das SHA, característicos do estiramento C=C de aromáticos (ou carbono de alquenos), isto é, as vibrações do anel aromático conjugado com C=O e ou COO⁻. Bandas na região de 900 cm^{-1} refere-se à deformação fora do plano da ligação CH de anéis aromáticos. Os resultados obtidos neste estudo para SHA são similares ao encontrados na literatura para SHA (CHEN et al. 2002; ROCHA; ROSA, 2003; SLOBODA, 2012; TADINI, 2013; WATANABE, 2015; RODRIGUEZ, 2016).

Bandas de absorção abaixo de 3.000 cm^{-1} , que no espectro aparece na região de 2.930 cm^{-1} indicando a presença de alifáticos, não foi bem acentuada como na leitura do espectro para as amostras analisadas. As regiões de 1.220 cm^{-1} a 1.260 cm^{-1} são responsáveis pela presença de grupos oxigenados, tais como ácidos carboxílicos, fenóis, aromáticos e éteres não saturados, também não obtiveram picos expressivos, como observado no estudo de Tadini (2013), das SHA extraídas do Rio Preto.

Os AF são mais ricos em oxigênio e possuem menor conteúdo de carbono em sua estrutura, apresentando mais grupos funcionais de natureza ácida particularmente, grupos COOH. Outro ponto relevante é que grande parte do oxigênio que constitui a estrutura dos ácidos húmicos parece ocorrer como componente estrutural de núcleos como éteres ou ligações de ésteres, ao passo que, para os AF, além de grupos funcionais como COOH, ocorrem também como OH e C=O (ABATE, 1998).

A análise espectroscópica na região do ultravioleta e visível das SHA foram analisadas em função das razões E_{465}/E_{665} , E_{250}/E_{365} e E_{270}/E_{407} . A Tabela 4 apresenta os valores de todas as razões típicas e grau de aromaticidade das SHA extraído da água do açude Gavião, bem como as razões E_{465}/E_{665} e E_{270}/E_{407} das frações de AF e AH.

A relação E_{465}/E_{665} trata-se de uma medida que fornece uma ideia do grau de alifaticidade ou aromaticidade das substâncias húmicas, bem como o grau de condensação da macromolécula. Valores baixos (entre 2 e 5) implicam um alto grau de aromaticidade das moléculas de SH e quanto menor a relação maior o tempo de residência do material, enquanto os valores altos indicam um maior conteúdo de cadeias alifáticas (SANTOS et al., 2008; ROCHA; ROSA, 2003, TADINI, 2013).

Tabela 4 – Razões típicas para as SHA e suas frações extraídas da água do açude Gavião.

FRAÇÃO	MÊS	RAZÕES ESPECTROSCÓPICAS TÍPICAS			AROM
		E_{465}/E_{665}	E_{270}/E_{407}	E_{250}/E_{365}	
SHA	Jul	11,157	3,629	3,119	31
	Ago	9,315	4,458	3,568	28
	Set	5,383	8,083	5,397	16
	Out	9,871	8,129	5,548	15
	Nov	10,667	7,090	5,981	12
	Dez	5,938	7,498	6,005	12
AH	Out	3,366	4,276	ND	ND
	Nov	2,182	4,066	ND	ND
	Dez	2,732	7,498	ND	ND
AF	Out	2,297	12,325	ND	ND
	Nov	3,013	13,971	ND	ND
	Dez	1,341	14,688	ND	ND

Nota: * ND - Não determinado.

Fonte: este estudo (2017).

A composição estrutural das SHA para os meses de julho a dezembro apresentou valores maiores que cinco, tendendo a uma maior presença de estruturas alifáticas do que aromáticas, indicando uma menor condensação estrutural. A razão E_{465}/E_{665} também foi medida para as frações de AF e AH no último trimestre (outubro, novembro e dezembro). Os resultados

apontam que no geral as menores razões foram observadas nas frações de AF. Os AF apresentaram menores valores, se comparado aos AH. Os ácidos fúlvicos possuem maior tendência a formar pontes de hidrogênio e são responsáveis pelas menores razões se comparadas àquelas referentes ao AH (ROSA et al., 2009).

A razão E_{250}/E_{365} serve como indicador do grau de humificação mediante o cálculo da AROM. Considerando que quanto maior o valor da aromaticidade maior o peso molecular do mesmo, tendo um maior número de anéis condensados, como resultado de um elevado grau de humificação (PERAVUORI; PIHLAJA, 1997).

Os baixos resultados para a razão é um indicativo do baixo grau de condensação dos constituintes aromáticos das SHA estudadas. Indicando que na sua totalidade as SHA presente na água do açude Gavião seriam menos condensadas, apresentando estruturas com baixo peso molecular.

A razão E_{270}/E_{407} permite avaliar a presença de lignina na estrutura das SH, e a presença deste polímero orgânico pode estar relacionada às diferenças estruturais das SH. A principal diferença é a presença de lignina modificada existente nas SH derivadas do solo, apresentando grande quantidade de anéis aromáticos e grupos contendo oxigênio. Já as SH derivadas das algas apresentam maior quantidade de carbono alifático (AZEVEDO; NOZAKI, 2008). Normalmente as SH em lagos são de origem terrestre, mas podem ser provenientes de plantas aquáticas da região litorânea (macrófitas aquáticas) ou do fitoplâncton.

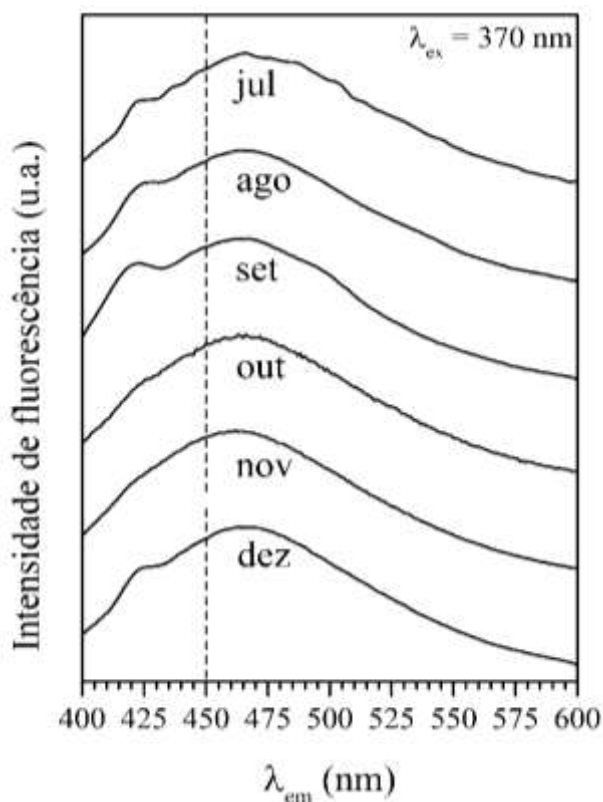
A razão E_{270}/E_{407} apresentou um crescimento gradativo até o mês de outubro, mantendo-se constante para os dois últimos meses. Valores elevados (6,0 e 10,0) para a razão confirmam a presença de compostos lignínicos. Isto indica que a degradação da matéria orgânica é incompleta, pois apresenta valores mais elevados para a razão E_{270}/E_{407} e, conseqüentemente, apresenta um menor grau de humificação (SANTOS et al.2008).

No estudo apresentado pelo autor supracitado, a razão E_{270}/E_{407} para a SH sofreu um decréscimo de valores, pois no período em estudo as estruturas dos compostos lignínicos sofreram maior degradação, e conseqüentemente apresentaram maior grau de humificação (anéis aromáticos condensados), sendo encontrados valores menores para a razão. Para as frações, os AF apresentaram maiores razões se comparados com os AH, confirmando que a fração de AF é composta por moléculas mais simples, com maior quantidade de carbono alifático.

Para as análises de fluorescência, foram realizadas leituras das amostras de SHA em três modos distintos: emissão, sincronizado e MEE. Cada técnica constitui um meio auxiliar que é utilizado para identificação das características do carbono orgânico presente na estrutura das SHA.

No modo emissão, foram feitas varreduras de 350-665nm com excitação fixa em 314 e 370nm. Os espectros resultantes desta modalidade foram utilizados para caracterizar a origem do carbono orgânico dissolvido e identificar suas fontes. Westerhoft e Anning (2000) utilizaram os espectros de onda de emissão, aplicando o comprimento de onda de excitação de 370nm, para a caracterização do COD. Dois indicadores foram utilizados para evidenciar a fonte de MO. O primeiro refere-se ao comprimento de onda do pico máximo do espectro (PM): $PM < 450nm$ indicou fonte autóctone e $PM > 450nm$, fonte alóctone. O segundo relaciona-se com a inclinação do espectro de fluorescência entre as intensidades de fluorescência nos comprimentos de onda de emissão de 450nm e 500nm, em termos de razão (RF): valores de RF maiores que 1,8 foram indicativos de fontes autóctones enquanto valores de RF menores que 1,5, indicaram origem alóctone. Os espectros de emissão para os dois comprimentos de onda fixo em 370nm estão expostos na Figura 19.

Figura 19 - Espectro de fluorescência em 370nm de excitação.



Fonte: este estudo (2017).

Para todo o período em análise, o pico máximo apresentou valores máximos de pico maiores que 450, indicando assim, que o carbono orgânico constituinte das SHA presente na água do açude Gavião seria de origem alóctone. Os valores de intensidade de fluorescência para a razão (RF), representado na Tabela 5, indicam valores de RF menores que 1,5 confirmando que o COD das SH é provindo de aportes externos.

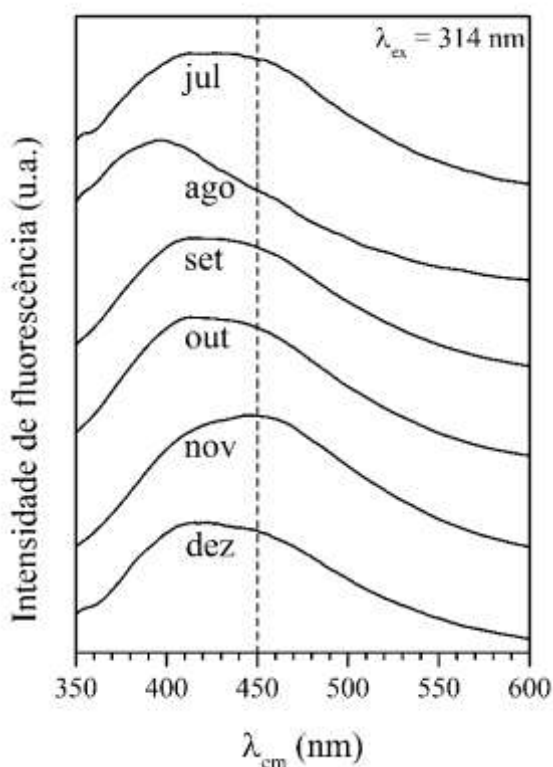
Tabela 5 – Razão de fluorescência emitida (RF) em 450nm e 500nm (excitação 370nm).

MÊS	RF
jul/2016	1,06
ago/2016	1,20
set/2016	1,26
out/2016	1,24
nov/2016	1,28
dez/2016	1,16

Fonte: este estudo (2017).

Os espectros de fluorescência para excitação em 314 nm (Figura 18) classifica o comprimento de onda padrão $\lambda_{ex} = 314$ nm, como a emissão máxima de substâncias húmicas naturais. A intensidade de fluorescência a um dado comprimento de onda de emissão, geralmente 450 nm, é um indicativo da presença de compostos aromáticos.

Figura 20 - Espectro de fluorescência excitação em 314nm.

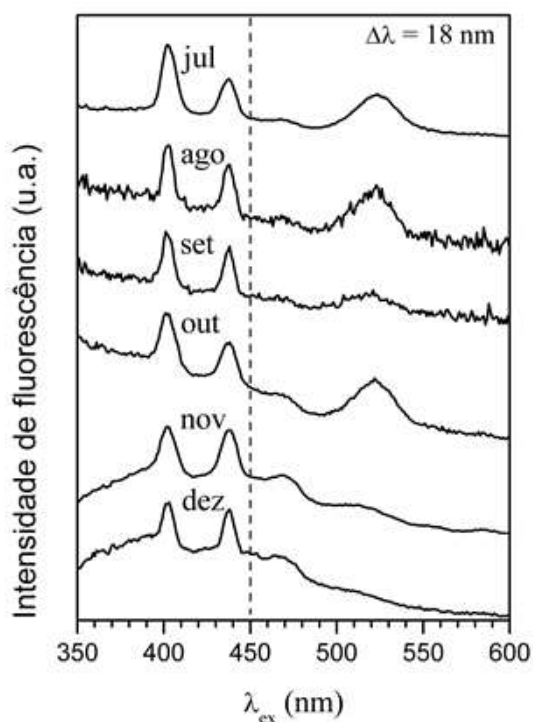


Fonte: este estudo (2017).

Nos espectros para comprimento de onda de excitação em 314 nm, observou-se um deslocamento do pico máximo de fluorescência emitida para comprimento de onda menor que 450 nm. Conforme estudo de Frimmel (1998), para o mesmo espectro analisado, os picos situados em comprimentos de onda inferiores a 450 nm indicam fraca presença de substância húmicas de origem pedogênica (mais aromáticas). Resultados semelhantes foram encontrados por Lopardo et al. (2008) e Knapik et al., 2009.

Diversos estudos têm utilizado o espectro sincronizado de fluorescência por este ser capaz de fornecer uma espécie de impressão digital do material húmico (Frimmel, 1994; Peuravuori et al., 2002). A diferença ($\Delta\lambda$) entre o espectro de emissão e excitação adotada por estes autores foi de 18nm. Os picos nos espectros, para SH, geralmente situam-se predominantemente abaixo de 450nm para ácidos fúlvicos e entre 465 e 500nm para ácidos húmicos (PEURAVUORI et al., 2002). Analisando os espectros no modo sincronizado obtidos para as amostras do açude Gavião, apresentados na Figura 21, é possível identificar que as maiores intensidades de fluorescência situaram-se abaixo de 450nm. Devido a maior quantidade de estruturas carbônicas alifáticas (ácidos fúlvicos), se comparada com a presença de compostos húmicos, os compostos mais aromáticos são responsáveis por apresentar menores intensidades de fluorescência.

Figura 21 - Espectro sincronizado das SHA presente no açude Gavião.

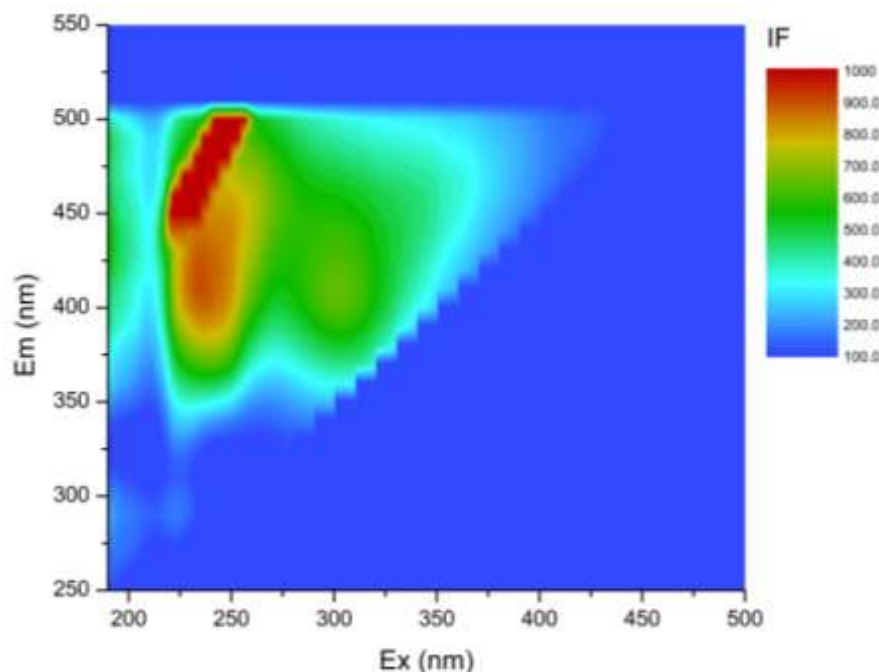


Fonte: este estudo (2017)

Outros autores fizeram uso da mesma metodologia para constituição de compostos para SHA como Knapik et al., (2009); Azevedo et al., (2008) e Gonçalves (2011). Na modalidade matriz emissão-excitação (MEE), obtém-se um espectro tridimensional permitindo identificar mais de um sinal de fluorescência. Estudos realizados de MEE de ácidos húmicos e fúlvicos de referência adquiridos da IHSS (Suwannee River) apresentam picos de intensidade máxima de fluorescência em: $\lambda_{exc}/\lambda_{em}$ 320/450 e $\lambda_{exc}/\lambda_{em}$ 255/455nm associados à presença de ácidos fúlvicos, e para ácidos húmicos em $\lambda_{exc}/\lambda_{em}$ 260/485 e $\lambda_{exc}/\lambda_{em}$ 330/470. Comportamento semelhante foi observado por Azevedo e Nozaki (2008) com Substâncias Húmicas Aquáticas extraídas da Lagoa dos Patos-MG permitiram atribuir os comprimentos de ondas de $\lambda_{exc}/\lambda_{em}$ 315/440 à presença de ácidos fúlvicos e picos de intensidade para os comprimentos de onda $\lambda_{exc}/\lambda_{em}$ 270/400, $\lambda_{exc}/\lambda_{em}$ 310/470 e $\lambda_{exc}/\lambda_{em}$ 440/505 atribuídos à presença de ácidos húmicos.

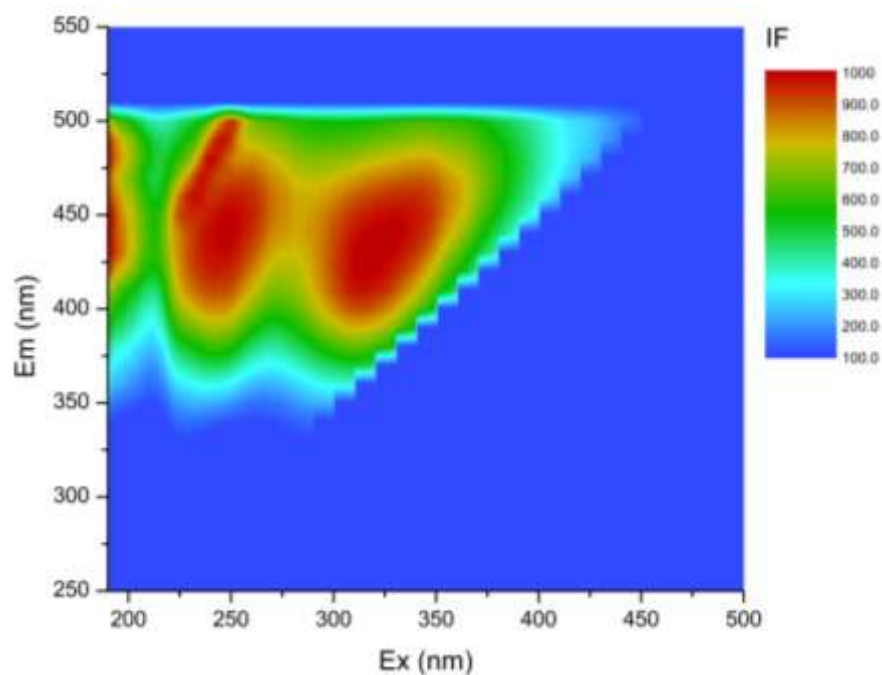
Conforme pode ser observado nos espectros MEE da Figura 22 à **Erro! Fonte de referência não encontrada.** das SHA do açude Gavião referente aos meses de julho a novembro de 2016, a intensidade máxima de florescência ocorreu majoritariamente para picos $\lambda_{exc}/\lambda_{em}$ semelhantes ao 320/450, o qual pode ser atribuído à maior presença de ácidos fúlvicos. O espectro MEE para o mês de dezembro não foi possível observar intensidades máximas de fluorescência, devido a um erro de análise na amostra.

Figura 22 – Espectro MEE das SHA extraídas do açude Gavião em julho de 2016.



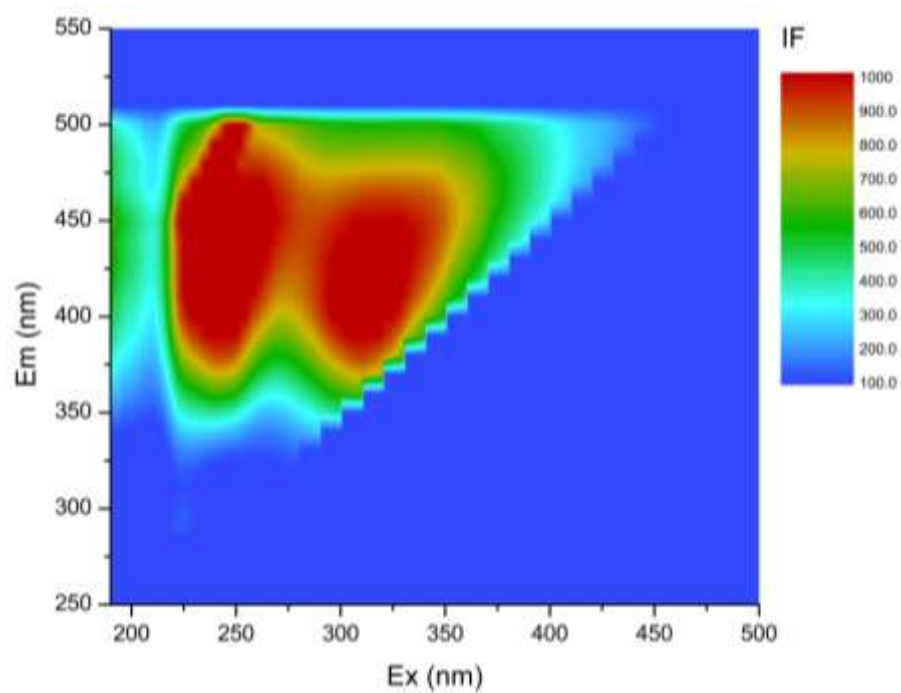
Fonte: este estudo (2017)

Figura 23 – Espectro MEE das SHA extraídas do açude Gavião em agosto de 2016.



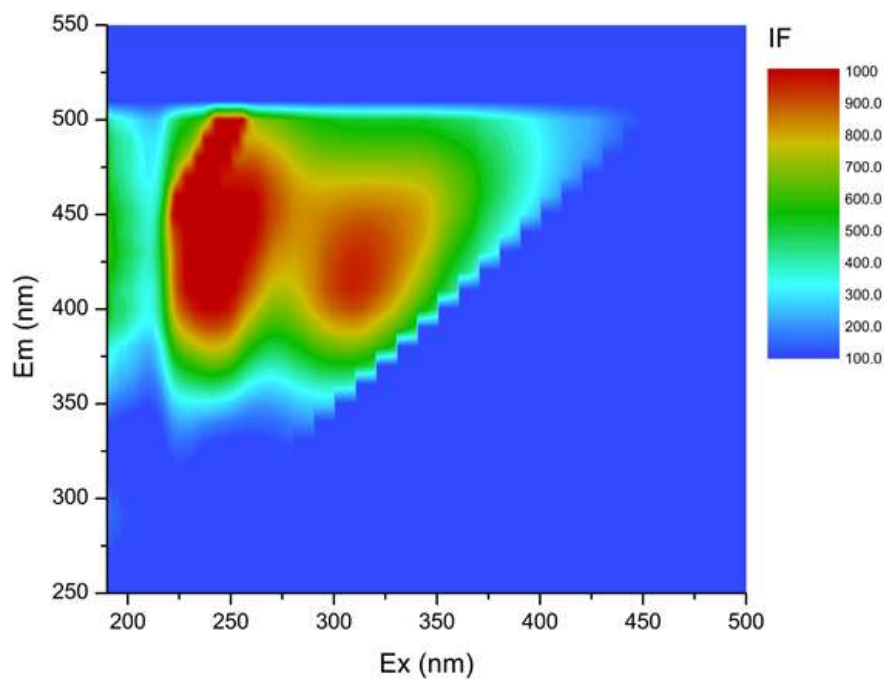
Fonte: este estudo (2017)

Figura 24 – Espectros MEE das SHA extraídas do açude Gavião em setembro de 2016.



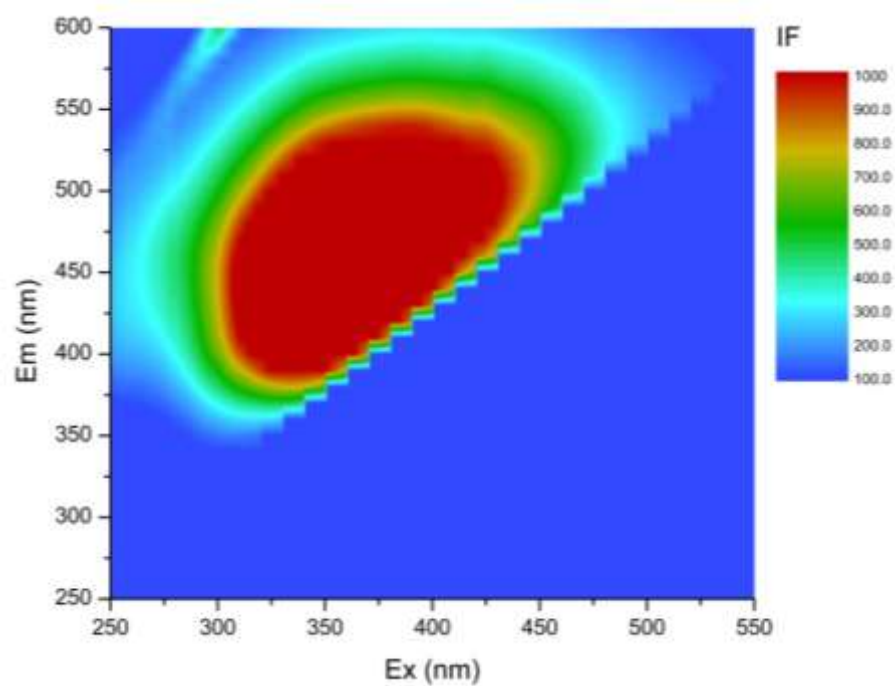
Fonte: este estudo (2017)

Figura 25 – Espectro MEE das SHA extraídas do açude Gavião em outubro de 2016.



Fonte: este estudo (2017)

Figura 26 – Espectro MEE das SHA extraídas do açude Gavião em novembro de 2016.



Fonte: este estudo (2017)

6 CONCLUSÕES

A água do açude Gavião, principal manancial de abastecimento da Região Metropolitana de Fortaleza, tem características de ecossistema aquático em possível processo de eutrofização, com intensa atividade fitoplanctônica (i.e., algal), fato que tem refletido no teor e nas características da matéria orgânica natural presente no meio. Os teores de matéria orgânica no manancial de abastecimento vêm se mantendo muito elevados, com valores de COT de cerca de 40 mgC L⁻¹ no período do estudo, conquanto apresentou teores de substâncias húmicas comparativamente baixos, em geral, inferiores a 7 mgC L⁻¹.

A caracterização espectroscópica também indicou uma matéria orgânica dissolvida majoritariamente não húmica, como também alifática, hidrofílica e de baixo peso molecular, típica de uma origem aquagênica, isto é, da produção primária no corpo aquático. Com relação às substâncias húmicas aquáticas, os resultados sugerem uma origem pedogênica com predominância de ácidos fúlvicos de estrutura mais alifática

As características observadas para a água do Gavião, fortemente influenciadas pela produção primária no corpo aquático, mostram que o tratamento para abastecimento público enfrentará a problemática da remoção de matéria orgânica dissolvida, nem tanto em função dos teores de substâncias húmicas verificados, mas pela dificuldade que processos convencionais têm em remover o tipo predominante de matéria orgânica sendo produzida no manancial, como também pela influência negativa que ela tem na eficiência do tratamento em si.

REFERÊNCIAS

- ARTINGER, R.; BUCKAU, G.; GEYER, S.; FRITZ, P.; WOLF, M.; KIM, J. I. "Characterization of groundwater humic substances: influence of sedimentary organic carbon". **Applied Geochemistry**, v. 15, p. 97-116, 2000.
- AZEVEDO, J. C. R; NOZAKI, J; Análise de fluorescência de substâncias húmicas extraídas da água, solo e sedimento da Lagoa dos Patos – MS. **Química Nova**, v. 31, n. 6, p.1324-1329, 2008.
- BOTERO, Wander Gustavo. **Substâncias húmicas: interações com nutrientes e contaminantes**. 2010. 75p. Tese (Doutorado em Química) - Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2010.
- BRAGA, E. A. S. **Determinação dos compostos inorgânicos nitrogenados (amônia, nitrito e nitrato) e fósforo total, na água do açude Gavião, e sua contribuição para a eutrofização**. 120 p. Dissertação (mestrado). Engenharia Hidráulica e Ambiental, Fortaleza: UFC, 2006.
- BRASIL. **Portaria** nº 1469, de 29 de dezembro de 2000. Ministério da Saúde.
- BRASIL. **Portaria** nº 518, de 25 de março de 2004. Ministério da Saúde.
- BURSILL, Don. Drinking water treatment-understanding the processes and meeting the challenges. **Water science and technology: water supply**, v. 1, n. 1, p. 1-7, 2001.
- CAMPOS, H.L. **Caracterização das águas de filtros em estações de tratamento de água de filtração direta**. Dissertação (Universidade Federal do Rio Grande do Norte), Natal, 2015.
- CANELLAS, L.P.; SANTOS, G.A. **Humosfera-Tratado preliminar sobre a química das substâncias húmicas**. Campos dos Goytacazes; CCTA/UENF, 2005. 309p.
- CANELLAS, LUCIANO PASQUALOTO, et al. "Distribuição da matéria orgânica e características de ácidos húmicos em solos com adição de resíduos de origem urbana." **Pesquisa Agropecuária Brasileira** (2001): p.1529-1538.
- CANELLAS, LUCIANO PASQUALOTO, et al. "Frações da matéria orgânica em seis solos de uma topossequência no Estado do Rio de Janeiro." **Pesquisa Agropecuária Brasileira** (2000): p.133-143.
- CEARÁ. (1999). **Plano de Gerenciamento das Águas das Bacias Metropolitanas**. Relatório de Fase I - Tomo I - Diagnóstico e Estudos Básicos. Fortaleza: SRH/COGERH/VBA Consultores.
- CHEN, J.; GU, B.; LEBOEUF, E.J.; PAN, H.; DAI, S. **Spectroscopic characterization of the structural and functional properties of natural organic matter fractions**. **Chemosphere**, v.48, p. 59–68. 2002
- COMPANHIA DE GESTAO DE RECURSOS HIDRICOS DO CEARA – COGERH **Diagnóstico e projeto de recuperação da infraestrutura hídrica de água bruta do sistema metropolitano, fase A** – diagnóstico: identificação do nível de ocupação das bacias hidráulicas dos açudes integrantes do sistema. Fortaleza: Cogeh, 2002.

COSTA, Adnivia Santos et al. **Caracterização da matéria orgânica dissolvida nas águas das bacias hidrográficas do estado de Sergipe**. Dissertação (Universidade Federal de Sergipe) São Cristóvão-SE, 2011.

CRAVEIRO, A.C.S. **Análise Geoquímica da água e das relações entre carbono orgânico dissolvido(COD) e elementos metálicos, em lagoas, brejos e córregos, no Nordeste, Leste e Sudeste do quadrilátero Ferrífero/MG**. Dissertação (Universidade Federal de Ouro Preto). Ouro Preto-MG, 2011.

CROUÉ, Jean-Philippe. Isolation of humic and non-humic NOM fractions: structural characterization. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 92, n. 1, p. 193-207, 2004.

DE AZEVEDO, Júlio César Rodrigues et al. Caracterização espectroscópica da matéria orgânica dissolvida da planície de inundação do alto rio Paraná. **Ecologia Brasiliensis**, v. 12, n. 1, p. 7, 2008.

DI BERNARDO, L.; BERNARDO, A. D.; CENTURIONE, P. **Ensaio de Tratabilidade de Água dos Resíduos Gerados em Estações de Tratamento de Água**. [S.l.]: RiMa, 2002.

DI BERNARDO, L.; DANTAS, A.D.B. **Métodos e técnicas de tratamento de água**. 2º ed. São Carlos; RiMa, 2005.1600p.

DI BERNARDO, L.; DANTAS, A.D.B; VOLTAN; P.E.N. **Tratabilidade de água dos resíduos gerados em estações de tratamento de água**. São Carlos, LDiBe, 453p. 2011.

EATON, A.D.; CLESCERRI, L.S.; RICE, E.W.; GREENBERG, A.B. (eds). **Standard methods for examination of water and wastewater**, 21th ed., Washington:American Public Health Association, 2005.

EBELING, A. G. **Características Estruturais da Matéria Orgânica em Organossolos Háplicos**. Tese (Pós-graduação em Agronomia Ciência do solo). Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, 2010. 153p.

EDZWALD, J. K.; TOBIASON, J. E. Chemical principles, source water composition, and watershed protection. **Water Quality and Treatment: A Handbook on Drinking Water**, 2011.

EPA. 2004 **Edition of the drinking water standards and health adviories**. [S.I.]: United States Environmental Protection Agency, Office of Water, 2004.

EPA. **Alternative disinfectants and oxidants guidance manual**. [S.I.]: United States Environmental Protection Agency, Abr. 1999.

EPA. National primary drinking water regulation: Disinfectants and Disinfection byproducts: **Final Rule**. [S.I.]: United States Environmental Protection Agency, Dez. 1998.

FARJALLA, Vinicius F. FARIA, Bias M. ESTEVES, Francisco A. A relação entre DOC e bactérias planctônicas em lagoas costeiras tropicais. **Archiv für Hydrobiologie**, v. 156, n. 1, p.97-119, 2002.

FREIRE, R. H. F. **Aspectos limnológicos de três reservatórios que abastecem a Região Metropolitana de Fortaleza** – açudes Pacajus, Pacoti e Gavião. Dissertação de Mestrado em

Engenharia Civil – Departamento de Engenharia Hidráulica e Ambiental, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2000.

FREITAS, I. C. L. **Avaliação da remoção de matéria orgânica natural presente na água do açude Gavião via coagulação química**. Dissertação (mestrado). Programa de Pós-Graduação em Tecnologia e Gestão Ambiental. Fortaleza: IFCE, 2016.

FRIMMEL, F. H. "Characterization of natural organic matter as major constituents in aquatic systems". **Journal of Contaminant Hydrology**, v.35.1 (1998): 201-216.

GONÇALVES, Vanessa Daneluz. **Avaliação de alterações de parâmetros de qualidade da água em uma seção transversal**. Dissertação.(Universidade Federal do Paraná), Curitiba. 2012. <http://www.repositorio.ufsc.br>. Acesso em 18/12/2016.

KNAPIK, Heloise Garcia; FERNANDES, Cristovão Vicente Scapulatempo; DE AZEVEDO, Júlio César Rodrigues. Aplicabilidade de técnicas de espectroscopia e da concentração de carbono orgânico dissolvido na caracterização da matéria orgânica em rios urbanos. RBRH – **Revista Brasileira de Recursos Hídricos**, v. 19 n.4 – Out/Dez 2014,214-225

KNAPIK, HG, et al. "DINÂMICA DA MATÉRIA ORGÂNICA EM ÁGUAS NATURAIS: Estudo de caso do Rio Iguaçu. 2009". **XVIII Simpósio Nacional de Recursos Hídricos**. Disponível em: http://www.abrh.org.br/sgcv3/UserFiles/Sumarios/20f3eaf894cd6712dd3d2e4640919ad0_302ac8e8df581094f4eb3518a5c96cc1.pdf Acesso em10.02 (2016).

KOMULAINEN, H. Experimental cancer studies of chlorinated by-products. **Toxicology**, v. 198, n. 1-3, p. 239-248, 2004.

KURODA, E. K. **Remoção de células e subprodutos de Microcystis spp. por dupla filtração, oxidação e adsorção**. Tese de Doutorado em Hidráulica e Saneamento – Escola de Engenharia de São Carlos. Universidade de São Paulo, 2006.

LEAL, M. J. C. **Remoção de Matéria Húmica Aquática, Ferro e Manganês de água para abastecimento por meio de coagulação, floculação, sedimentação e filtração com membranas**. Dissertação (Universidade Federal de Santa Catarina Centro Tecnológico). Florianópolis, 2013.

LEE, S. C.; GUO, H.; LAM, S. M. J.; LAU, S. L. A. Multipathway risk assessment on disinfection by-products of drinking water in Hong Kong. **Environmental Research**, v. 94, n. 1,p. 47-56, 2004.

LEENHEER, J. A.;COLLEEN,E.R.;LARRY,B.B. Nature and chlorine reactivity of organic constituents from reclaimed water in groundwater, Los Angeles County, California. **Environmental science & technology**, v. 35, n. 19, p. 3869-3876, 2001.

LOPARDO, Alessandra T. Villa; FERNANDES, Cristóvão V. Scapulatempo; DE AZEVEDO, Júlio C. Rodrigues. Caracterização do Carbono Orgânico para Avaliação Ambiental da Qualidade da Água – Estudo de Caso do Lago do Parque Barigüi. **Revista Brasileira de Recursos Hídricos**, v. 13, n. 3, p. 23-34, 2008.

MATILAINEN, Anu; VEPSÄLÄINEN, Mikko; SILLANPÄÄ, Mika. Natural organic matter removal by coagulation during drinking water treatment: a review. **Advances in colloid and interface science**, v. 159, n. 2, p. 189-197, 2010.

MOUNIER, S.; PATEL, N.; QUILICI, L.; BENAÏM, J. Y.; BENAMOU, C. Three-dimensional fluorescence of the dissolved organic carbon in the Amazon River. **Water Res.** 33:1523-1533, 1999.

NARAYANA, BADIADKA; SUNIL, KENCHAIHAH. A spectrophotometric method for the determination of nitrite and nitrate. **Eurasian Journal of Analytical Chemistry**, v. 4, n. 2, p. 204-214, 2009.

NKAMBULE, T. I. **Natural Organic matter (NOM) in South African water: Characterization of NOM, treatability and Method Development for Effective NOM removal from Water**. Dissertação (Facultos science of the university of Johannesburg - Johannesburg, 2012).

OLIVEIRA, L.C. **Substâncias Húmicas Aquáticas do Rio Negro. AM: Influência da sazonalidade nas características estruturais, distribuição de carbono e capacidade de Complexação por íons Hg(II) em função do tamanho molecular**. Dissertação (Universidade Estadual Paulista - UNESP). Instituto de Química de Araraquara, Araraquara, 2007.

PARLANTI, E.; MORIN, B.; VACHER, L. Combined 3D-spectrofluorometry, high performance liquid chromatography and capillary electrophoresis for the characterization of dissolved organic matter in natural waters. **Org. Geochem.** 33:221-236, 2002.

PEURAVEIORI. KOIVIKKO, R.; PIHLAJA, K. Characterization, differentiation and classification of aquatic humic matter separated with different sorbents: synchronous scanning fluorescence spectroscopy. **Water Research**, v. 36, p. 4552-4562, 2002.

PEURAVUORI, J.; PIHLAJA, K. Molecular size distribution and spectroscopic properties of aquatic humic substances. **Analytica Chimica Acta**, v. 337, p. 133-149, 1997.

PICCOLO, Alessandro. The supramolecular structure of humic substances: a novel understanding of humus chemistry and implications in soil science. **Advances in Agronomy**, v. 75, p. 57-134, 2002.

RIGOBELLO, Eliane. Sloboda. **Avaliação da remoção de diclofenaco e formação de subprodutos em tratamento de água**. 2012. 259p. Tese (Doutorado em Ciências) - Instituto de Química de São Carlos da Universidade de São Paulo. São Carlos, 2012.

ROCHA, J. C.; ROSA, A. H. **Substâncias húmicas aquáticas: interação com espécies metálicas**. 1 ed. São Paulo: Editora Unesp, 2003. 120 p.

ROCHA, J. C.; ROSA, A. H.; CARDOSO, A. A. **Introdução à química ambiental**. Porto Alegre: Bookman, 2004. 154p.

RODRIGUES, P.M.S.M. **Estudos sobre a Matéria Orgânica Dissolvida na Albufeira do Caldeirão**. Tese (Faculdade de Ciências Universidade do Porto). Porto, 2007.

RODRÍGUES, F.J.; SCHLENGER, P.; VALVERDE, M.G. Monitoring changes in the structure and properties of humic substances following ozonation using UV-VIS, FTIR and ¹H NMR techniques. **Science of the Total Environment**, v.541, p.2016.

ROSALÉM, S. F. **Estudo de Identificação e Quantificação de Trihalometanos em Água de Abastecimento**. Dissertação (Mestrado), 135 f. Centro Tecnológico, Universidade Federal do Espírito Santo, 2007.

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

SANTOS, H.O.; LOURENÇO, S.R.; OLIVEIRA, A.F.; Caracterização das substâncias húmicas aquáticas com uso de espectroscopia de UV-VIS. **Revista Tecnológica**, v.17, p.29-38, 2008.

SENESE, N., et al. "Characterization, differentiation, and classification of humic substances by fluorescence spectroscopy." **Soil science** (USA - 1991).

SILVA, Rafael Guilherme et al. **Investigação quantitativa e qualitativa da matéria orgânica associada a sedimentos marinhos, estuarinos e solos**. 2003. Disponível em:

SLOBODA, Eliane. **Influência do tamanho molecular aparente das substâncias húmicas aquáticas na eficiência da coagulação com sulfato de alumínio e cloreto férrico**. Dissertação (Mestre em Ciências) - Instituto de Química de São Carlos da Universidade de São Paulo. São Carlos, 2007.

SODRÉ, F. F. **Especiação de Cobre em Águas Naturais: Influência de Fatores Associados à Urbanização**. Tese (Doutorado) - Universidade Federal do Paraná, 2005.

SUFFET, I.H.; MACCARTHY, P. (Editores). Aquatic Humic Substances - Their Influence on the Fate and Treatment of Pollutants, *Advances in Chemistry* 219. Washington, D.C.: **American Chemical Society**, 1988.

TADINI, A.M. **Substâncias Húmicas aquáticas: Caracterização e Interação com Íons Crômio e Proposta de um Indicador de Matéria Orgânica Lábil**. Dissertação (Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho), São José do Rio Preto, 2013.

THURMAN, E. M.; MALCOLM, R. L. Preparative isolation of aquatic humic substances. **Environmental science & technology**, v. 15, n. 4, p. 463-466, 1981.

THURMAN, E.M. Organic geochemistry of natural Waters. **Kluwer Academic Publishers**, 1985.

USEPA (UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY) (1999) Enhanced Coagulation and Enhanced Precipitative Softening Guidance Manual. EPA 815-R-99-012 May. **United States Environmental Protection Agency**, Washington.

VIDAL, Ticiania. Fontoura. **Balanço de Macronutrientes no açude Gavião/ CE- Uma Nova Abordagem**. 2011. 184p. Dissertação (Pós Graduação em Engenharia Civil, Área de concentração Saneamento Ambiental) Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2011.

VIEIRA, R.F.M. **Caracterização da Matéria Orgânica Natural em Águas para consumo Humano**. Dissertação (Instituto Superior de Engenharia do Porto) Porto, 2010.

WESTERHOFF, P. & ANNING, D. Concentration and characteristic of organic carbon in surface water in Arizona: influence of urbanization. **Journal of Hydrology**, v.236: p202-222. 2000.

WESTERHOFF, P. CHAO, P.; MASH, H. Reactivity of natural organic matter with aqueous chlorine and bromine. **Water Research**, v.38, p. 1502-1513, 2004.

ZARA, L.F. **Redução de Mercúrio iônico por substâncias Húmicas Aquáticas**. Tese (Instituto de Química de Araraquara-UNESP). Araraquara-São Paulo, 2001.

ZUMSTE, J. BUFFLE. Circulation of pedogenic and aquagenic organic matter in an eutrophic lake. **Water Research**, v.64, p. 41-59, 1989.

ANEXO A

Localização:	
Município	Pacatuba
Sistema	METROPOLITANA
Rio/Riacho Barrado	Rio Cocó
Hidrologia:	
Bacia Hidrográfica (Km²)	97,0
Capacidade (m³)	32.900.000
Vazão Regularizada (m³/s)	0,62
Barragem:	
Comprimento do Coroamento (m)	845,56
Largura do coroamento (m)	5,08
Altura Máxima (m)	14,63
Cota (m)	39,0
Sangradouro:	
Cota (m)	36,0
Largura (m)	20,0
Tomada D'água:	
Tipo	GALERIA DE CONCRETO ARMADO E TURBULAÇÃO DE AÇO CARBONO
Comprimento (m)	29,05
Diâmetro	None

Fonte: COGERH