



AVALIAÇÃO DA MATÉRIA ORGÂNICA COMO INDICADORES DE CONTAMINAÇÃO POR ESGOTOS DOMÉSTICOS, DURANTE MONITORAMENTO DE 24h NO RIO BARIGUI

Franciane de Almeida Brehm Goulart¹, Tais Cristina Filipppe¹, Luana Mayumi Takahasi Marques¹,
Mônica Gulczynski¹, Júlio César Rodrigues de Azevedo¹

1. Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Morada, Departamento Acadêmico de Química e Biologia, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental: email: jcravevedo@utfpr.edu.br; luanam@alunos.utfpr.edu.br; monica.1982@alunos.utfpr.edu.br; taisfilippe@gmail.com; fran_brehm90@hotmail.com, mauriciluzia@gmail.com;

RESUMO

São diversos os fatores que influem na qualidade das águas superficiais, dentre os principais fatores estão a ocupação irregular do solo, descarte inadequado de resíduos, ineficiência e falta de comprometimento com o tratamento de efluentes e com o sistema de coleta de esgoto. Como resultados dessas ações temos aumento da matéria orgânica, nutrientes e diversos contaminantes, podendo causar distúrbios ambientais e no ser humano. O monitoramento realizado nesse estudo ocorreu no rio Barigui, sendo amostrados dois pontos, um à montante da Estação de Esgoto Santa Quitéria (ETE) e um ponto à jusante, durante um período de 24 h. Além de algumas das análises convencionais (oxigênio dissolvido, pH, temperatura e nutrientes), foram realizadas análises de espectroscopia UV-Vis e fluorescência e de carbono orgânico. Foi possível observar que o horário das 15 h foi o de maior preocupação no ponto à jusante da ETE, com: 3,88 mg L⁻¹ de oxigênio dissolvido; 9,62 mg L⁻¹ de nitrogênio amoniacal; 0,48 mg L⁻¹ de ortofosfato e com alterações na matéria orgânica dissolvida. Já o horário com os melhores resultados foi às 7 h no ponto à jusante, com resultados na maioria das vezes melhores que à montante. As análises da matéria orgânica e dos parâmetros mostraram-se importantes na avaliação da qualidade da água, uma vez que permitem indicar os esgotos domésticos como uma das fontes de contaminação.

Palavras-Chave: matéria orgânica, carbono orgânico dissolvido, fluorescência, esgotos domésticos

1. INTRODUÇÃO

A falta de conscientização e de condições da população resulta em ocupações irregulares nas encostas de rios, descarte inadequado de resíduos, desgaste do solo, retirada da mata ciliar, ineficiência e falta de comprometimento com o tratamento de efluentes e com o sistema de coleta de esgoto (SODRÉ et al., 2007; MACHADO et al., 2016). Dentre os corpos aquáticos da região de Curitiba que sofrem desse mal, está a Bacia do Barigui, que se encontra bastante degradada, devido às altas cargas de matéria orgânica e de nutrientes provenientes, principalmente, de efluentes domésticos, industriais e estações de tratamento de esgoto, assim como a maioria dos rios da região (MENDONÇA, 2004).

O objetivo dessa pesquisa foi monitorar por 24 h uma região da bacia do rio Barigui, à montante e à jusante de uma estação de tratamento de esgoto. Foram analisados alguns parâmetros tradicionais (formas de nitrogênio, fósforo, oxigênio dissolvido) e a avaliação da matéria orgânica, com análises de espectroscopia de absorção na região do ultravioleta e visível e espectroscopia de emissão de fluorescência.

Os nutrientes, apesar de serem importantes para o funcionamento da vida aquática, quando estão em excesso tornam-se prejudiciais, podendo causar eutrofização. Dentre os nutrientes estão o nitrogênio e o fósforo, que se quantificados corretamente podem indicar poluição doméstica ou agropecuária. (MIZUKAWA, 2012; MANUEL, 2014).

As fontes de carbono nos ambientes aquáticos são diversas, divididas entre orgânicas e inorgânicas. Dentre as orgânicas estão o carbono orgânico dissolvido (COD), que engloba substâncias húmicas e as não húmicas (compostos nitrogenados, lipídeos, carboidratos, vitaminas, enzimas e outros).

Para estimar as possíveis fontes e estrutura do carbono orgânico no ambiente são empregados diversos métodos. Razões alguns comprimentos de ondas na região do UV-Vis (AZEVEDO, 2008; ZHENG et al., 2016), bem com a relação com o COD. Os estudos da espectroscopia de emissão de fluorescência, como as análises da matriz de excitação-emissão (MEE), resultando espectros de emissão em diferentes comprimentos de onda, também é

possível determinar a fonte do carbono orgânico. Picos específicos de cada substância como triptofano, tirosina, ácidos húmicos e ácidos fúlvicos, podem ajudar a caracterizar a estrutura do carbono orgânico dissolvido em uma matriz complexa (COBLE, 1996; BAKER, 2001; BREHM; RICHTER; AZEVEDO, 2012).

2. MATERIAIS E MÉTODOS

A bacia do Barigui tem 279 km², englobando parte dos municípios de Curitiba, Araucária e Almirante Tamandaré, onde está a nascente do rio Barigui. Estima-se que em 2020 a população na bacia chegue a 860 mil pessoas, entretanto ainda não há tratamento para todo o esgoto produzido. Apenas 64 % é tratado, sendo que 82 % dos estabelecimentos possuem coleta de esgoto (IAP, 2009). Para o tratamento do esgoto produzido numa parte da bacia do Barigui existe a Estação de Tratamento de Esgoto (ETE) Santa Quitéria, a qual atende 190.000 habitantes tratando o esgoto por sistema de reator anaeróbio de leito fluidizado (RALF) (BILOTTA; ROSS, 2016).

Foi realizada coleta em dois pontos amostrais por 24 h, com a finalidade de representar os efeitos decorrentes durante as horas de um dia. Dois pontos foram monitorados, um à montante da Estação de Tratamento de Esgoto (ETE) Santa Quitéria, chamado de BA-M, e outro à jusante, BA-J. A campanha teve início às 7 h, terminando às 5 h do dia seguinte. Foram realizadas amostragens compostas, sendo que em cada período de 2 horas, foi realizada 3 amostras em intervalos de tempo de 1h, 30 minutos e 30 minutos. Essas três amostras foram misturadas para produzir a amostra composta, resultando em 12 amostras para cada ponto amostrado.

Todas as amostras foram filtradas (0,45 µm) e os valores de carbono orgânico dissolvido foram obtidos utilizando-se um analisador de carbono orgânico HiPerTOC, da Thermo Scientific. Os espectros da absorvância na região do ultravioleta e visível foram obtidos na faixa de 200 a 800 nm por espectroscopia utilizando cubeta de quartzo de 1 cm e água ultra pura como branco. Para a análise de fluorescência foi utilizado o aparelho Varian Cary Eclipse, com velocidade de varredura de 240 nm min⁻¹ e fenda de 5 nm. Foram obtidos os espectros: de emissão de 250 nm a 600 nm com excitação de 314 nm e 370 nm; espectros de matriz excitação-emissão (MEE) com varredura da emissão de 200 nm a 600 nm e da excitação de 200 a 600 nm. Foi utilizada cubeta de quartzo de 1 cm e água ultra pura como branco.

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Na Figura 1 constam a variação do oxigênio dissolvido (OD), N-amoniaco, fósforo total e carbono orgânico dissolvido (COD). Em termos de OD, percebeu-se que o mesmo ficou com concentração abaixo da norma Brasileira (CONAMA 357) em duas amostras à jusante da ETE, a das 15 h com 3,88 mg L⁻¹ e das 19 h com 3,86 mg L⁻¹. Esses valores baixos obtidos à jusante da ETE devem-se ao tipo tratamento empregado, pois o sistema utilizado, segundo Alves et al. (2004), é o Reator Anaeróbio de Lodo Fluidizado (RALF).

A média dos resultados de nitrogênio amoniacal obtidos para o ponto à jusante da ETE, foi de 7,94 ± 3,24 mg L⁻¹ e à montante foi 1,63 ± 0,98 mg L⁻¹. Com relação ao ortofosfato (P-PO₄³⁻) as maiores concentrações foram à jusante da ETE, com um máximo em 0,48 mg L⁻¹ às 15h.

Os valores das variações das concentrações de carbono orgânico dissolvido (COD), Figura 1, apresentou comportamento diferentes da maioria dos outros parâmetros analisados, sendo que a concentração de COD não aumentou significativamente no ponto à jusante (BA-J), comparado ao ponto à montante (BA-M). Kramer (2012) obteve uma média de 16,21 ± 13,81 mg.L⁻¹ de COD durante suas campanhas em 2011 para o ponto BA3, que possui a mesma localização que o BA-J. Segundo o autor, esse foi o maior valor obtido para o rio Barigui, relacionando com a presença da ETE aos resultados.

Nos espectros de matriz excitação-emissão das amostras (Figura 2) foi possível visualizar 5 picos, tanto nas amostras à jusante, quanto à montante. O espectro é da amostragem realizada às 15 h, o qual apresentou picos de nutrientes. Os picos (bandas) consideradas foram: dois picos são semelhantes ao do triptofano (T e T2); um ao da tirosina (B); as bandas A e C são referentes às substâncias húmicas terrestres. As bandas da tirosina e do triptofano são características de matéria orgânica mais lábil de moléculas mais simples, parecidas com proteínas, comumente de origem autóctone (produtividade primária) e alóctone antropogênica, como as existentes em esgotos domésticos. Os picos do triptofano foram os que mais acentuaram na amostra à jusante da ETE, devido ao grande aporte dessas substâncias por efluentes domésticos, e a não completa remoção dessas substâncias na estação de tratamento de esgoto.

14.º SILUSBA

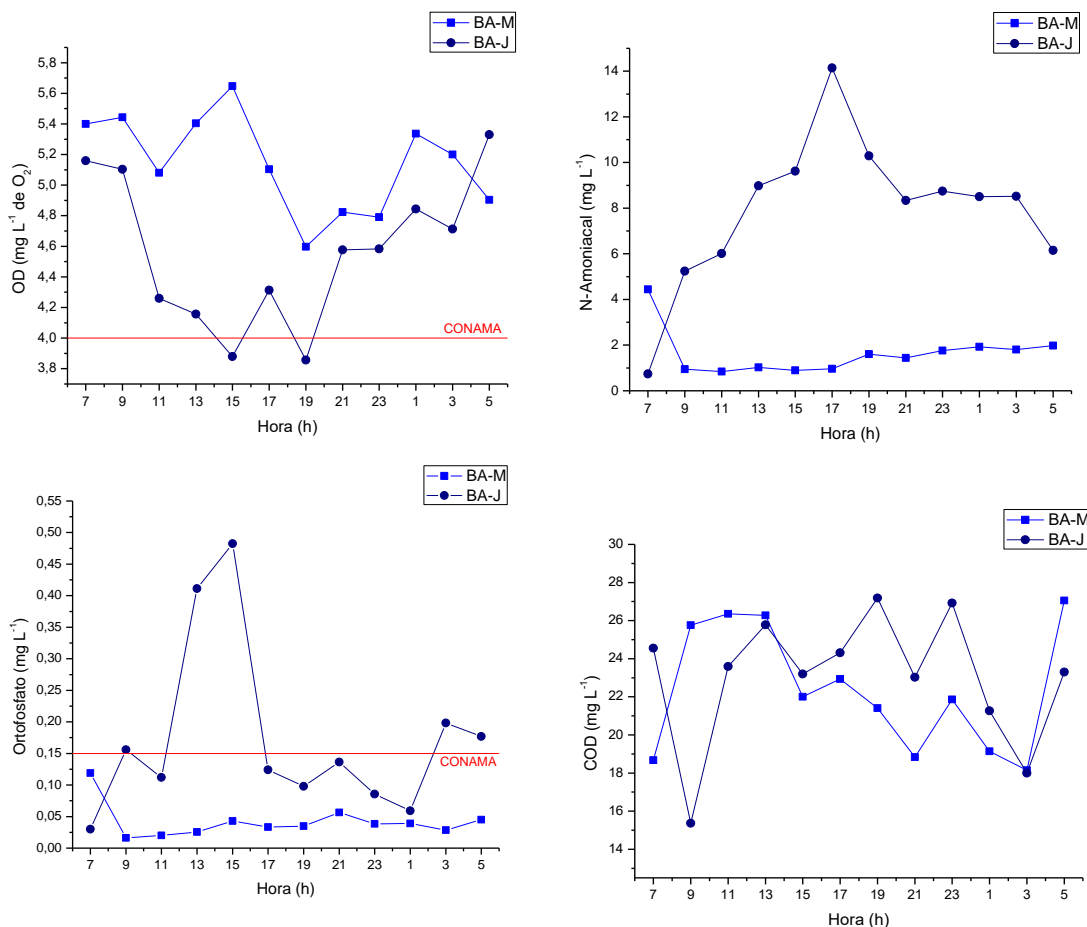


Figura 1 - Variação da concentração do oxigênio dissolvido, N-amoniaco, ortofosfato e carbono orgânico dissolvido (COD) na coleta de 24 h do ponto jusante (BA-J) e montante (BA-M)

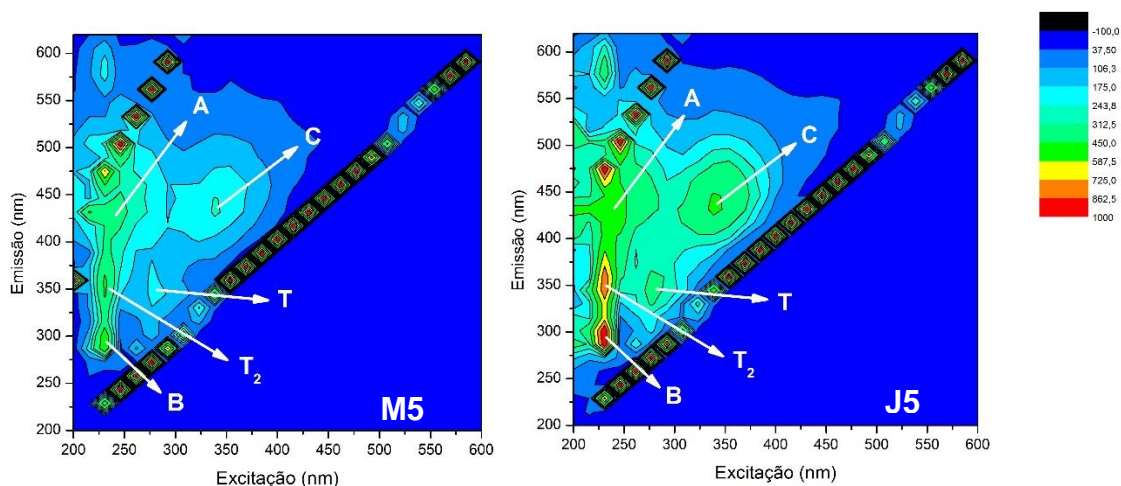


Figura 2 - Matrizes de excitação e emissão para as amostras BA-M5 e BA-J5 da coleta de 24h

Entretanto há também um acréscimo no pico das substâncias húmicas, o que indica uma possível complexação durante o tratamento, transformando substâncias mais lábeis em substâncias mais refratárias ou aumentando sua concentração, pois permanecem compostos refratários que não são removidos no processo. A absorvância na Região UV-Vis também indicaram que na matéria orgânica dissolvida foi predominante de carbono orgânico

lável, pois se houvesse predominância de substâncias húmicas, as absorvâncias, em 254 nm, seriam maiores. Os valores de $SUVA_{254}$ obtidos na coleta de 24 h foram próximos a $1,2 \text{ mg L}^{-1}$, pode-se afirmar que, provavelmente, o carbono orgânico dissolvido predominante desse rio foi de origem alóctone de efluentes industriais e/ou domésticos.

4. CONCLUSÕES

O rio Barigui encontra-se bastante degradado na região estudada que pode ser confirmada pelos altos valores de nutrientes encontrados e pela baixa concentração do OD. Já os parâmetros de avaliação da matéria orgânica se mostraram bastante úteis para a obtenção de respostas mais detalhadas com relação a existência de matéria orgânica lábil e da provável origem da contaminação.

O ponto à jusante da Estação de Tratamento de Esgoto apresentou maior contaminação, principalmente, no período da tarde. O horário das 15 h foi o que apresentou os maiores picos para a maioria das substâncias analisadas.

AGRADECIMENTOS

Agradecemos ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pela Bolsa Produtividade (proc. 302736/2016-6) e Edital Universal, chamada MCTIC/CNPq Nº 28/2018 (proc. 407157/2018-2).

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Alves, H B; Mochida, G A; Cruz, G. J G; Duma, M; Gomes, C S (2004). Precipitação química e cloração para combate a maus odores em estações de tratamento de esgoto anaeróbias. *Sanare: Revista Técnica da Sanepar*, v. 21, n. 21, p. 19-32.
- Azevedo, J C R; Teixeira, M C; Santos, A M; Leandrini, J A; Pagioro, T A (2008). Caracterização espectroscópica da matéria orgânica dissolvida da planície de inundação do Alto Rio Paraná. *Oecologia Brasiliensis*, v. 12, n. 1, p. 66-77.
- Baker, A (2001). Fluorescence Excitation-Emission Matrix Characterization of some Sewage-Impacted Rivers. *Environmental Science and Technology*, v. 35, p. 948-953.
- Bilotta, P; Ross, B Z L (2016). Estimativa de geração de energia e emissão evitada de gás de efeito estufa na recuperação de biogás produzido em estação de tratamento de esgotos. *Engenharia Sanitária Ambiental*, v. 21, n. 2, p. 275-282.
- Brehm, F A; Richter, L; Azevedo, J C R (2012). Aplicação dos espectros de emissão de fluorescência para avaliar as principais fontes matéria orgânica dissolvida. In: Congresso Interamericano de Ingeniería Sanitaria y Ambiental (AIDIS), 33, Salvador. *Anais... Salvador*, v. 1, p. 1-9.
- Coble, P G (1996). Characterization of marine and terrestrial DOM in seawater using excitation – emission matrix spectroscopy. *Marine Chemistry*, 51, 325-346.
- Kramer, R D (2012) *Bacia hidrográfica do Alto Iguaçu: Caracterização física e química e determinação de diclofenaco, ibuprofeno e paracetamol.*, 2012. 124 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia Ambiental) – Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba.
- Machado, K C; Grassi, M T; Vidal, C; Pescara, I C; Jardim, W F; Fernandes, A N; Sodré, F F; Almeida, F V; Santana, J S; Canela, M C; Nunes, C R O; Bichinho, C M; Severo, F J R (2016). A preliminary nationwide survey of the presence of emerging contaminants in drinking and source waters in Brazil. *Science of the Total Environment*, v. 572, p. 138-146.
- Manuel, J (2014). Nutrient pollution: A persistent threat to waterways. *Environmental Health Perspectives*, v. 122, n. 11, p. A304.
- Mendonça, F (2004). Riscos, vulnerabilidade e abordagem socioambiental urbana: uma reflexão a partir da RMC e de Curitiba. *Desenvolvimento e Meio Ambiente*, n. 10, p. 139-148.
- Mizukawa, A (2012). Avaliação de hidrocarbonetos no litoral do Paraná, através de análises de HPAs e n-alcanos no sedimento e de alguns parâmetros abióticos na água. 2012. 94f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Recursos Hídricos e Ambiental, Universidade Federal do Paraná, Curitiba.
- Sodré, F; Locatelli, M; Montagner, C; Jardim, W (2007). Origem e destino de interferentes endócrinos em águas naturais. *Caderno temático*, v. 6.
- Zheng, L; Song, Z; Meng, P; Fang, Z (2016). Seasonal characterization and identification of dissolved organic matter (DOM) in the Pearl River, China. *Environmental Science and Pollution Research*, v. 23, n. 8, p. 7462-7469