

I-361 - CARACTERIZAÇÃO ESPECTROSCÓPICA DA MATÉRIA ORGÂNICA DISSOLVIDA NA ÁGUA DO AÇUDE GAVIÃO (PACATUBA/CE)

Sandra Iara do Nascimento⁽¹⁾

Tecnóloga em Gestão Ambiental. Mestranda em Tecnologia e Gestão Ambiental.

Rebeca Saldanha Castro

Tecnóloga em Processos Químicos.

Isabel Cristina Lima Freitas

Tecnóloga em Processos Químicos. Mestra em Tecnologia e Gestão Ambiental.

Raimundo Bemvindo Gomes

Engenheiro de Alimentos pela UFC. Especialista em Tecnologia de Produtos Pesqueiros pela UFC.

Hugo Leonardo de Brito Buarque⁽²⁾

Engenheiro Químico pela UFC. Mestre em Engenharia Química pela UFRN. Doutor em Física pela UFC.

E-mails⁽¹⁾: sandrafreitas4891@gmail.com; ⁽²⁾ hbuarque@ifce.edu.br

Endereço: Instituto Federal do Ceará – Departamento de Química e Meio Ambiente. Av. Treze de Maio, 2081, Benfica, Fortaleza/CE - CEP: 60.040-215 - Brasil - Tel: (85) 3307-3646

RESUMO

A matéria orgânica presente nas águas naturais apresenta 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 risco à saúde. O objetivo principal do trabalho foi caracterizar a matéria orgânica dissolvida presente na água bruta do açude Gavião, utilizando métodos espectroscópicos. As técnicas de espectroscopia de absorção molecular na região do ultravioleta e visível e de fluorescência foram empregadas para investigar a origem e natureza química da matéria orgânica dissolvida, particularmente as substâncias húmicas aquáticas, presente na água do açude Gavião (Pacatuba/CE), manancial de abastecimento da Região metropolitana de Fortaleza. Os espectros obtidos em ambas as técnicas espectroscópicas permitiram determinar absorbâncias, intensidades de fluorescência, razões e índices que permitiram distinguir a origem das substâncias húmicas aquáticas no açude, como também algumas características composicionais. Os resultados indicam que na composição de tais substâncias prevalecem os ácidos fúlvicos (menor peso molecular e mais alifáticos) em relação aos ácidos húmicos, como também que a matéria orgânica dissolvida tem sua origem principalmente de fonte alóctone. Os dados obtidos a partir desta caracterização poderão contribuir para uma futura otimização no processo de tratamento de água para abastecimento público.

PALAVRAS-CHAVE: Matéria orgânica natural, substância húmicas aquáticas, caracterização espectroscópica, água de abastecimento.

INTRODUÇÃO

Os crescentes e elevados níveis de matéria orgânica natural em mananciais e o seu potencial para formar subprodutos (e.g., trihalometanos), durante a etapa de desinfecção, têm representado um grande desafio em nível mundial para o tratamento de águas para consumo humano, devido principalmente às propriedades carcinogênicas e mutagênicas desses compostos. Assim, o conhecimento das características químicas da MON na água bruta, especialmente a contribuição da fração dissolvida, reveste-se de grande importância para o aperfeiçoamento desse processo de tratamento de água para abastecimento público.

A matéria orgânica dissolvida em corpos d'água é, em geral, constituída predominantemente por substâncias húmicas aquáticas (SHA). Assim, em razão da complexidade e heterogeneidade da matéria orgânica presente em águas naturais, algumas propriedades das SHA são muitas vezes utilizadas na caracterização dos constituintes orgânicos em mananciais de abastecimento.

As SHA tipicamente apresentam caráter hidrofóbico e estão diretamente relacionadas à presença de cor em águas superficiais. Além disso, servem de substrato para o crescimento de microrganismos e de transporte de contaminantes orgânicos e inorgânicos aumentando a demanda de coagulantes e desinfetantes durante o tratamento de potabilização.

Há muitas e diferentes técnicas para quantificar e qualificar as SHA em águas naturais. As técnicas espectroscópicas de absorção molecular ultravioleta (UV) e visível e de fluorescência vêm sendo satisfatoriamente utilizadas na elucidação da natureza química e estrutural, como também da origem das SHA e de outros constituintes orgânicos dissolvidos em ecossistemas aquáticos (ARTINGER et al., 2000; AZEVEDO et al., 2006; CHEN et al., 2002; KNAPIK et al., 2014; PEURAVUORI, PIHLAJA, 1997; RODRÍGUES et al., 2016).

A espectrofotometria de UV/visível permite avaliar a hidrofobicidade e o potencial da água de manancial em formar certos subprodutos de desinfecção, quando associada com outras propriedades, como também pode ser usada na caracterização das SHA e suas frações em termos da sua aromaticidade, grau de humificação, natureza lignínica da estrutura e consequente material originário. A espectrofluorimetria permite determinar, ainda, o tipo de fonte de SHA no corpo aquático (CANELLAS, SANTOS, 2005; CHEN et al., 2002; EBELING, 2010; KONONOVA, 1982; PEURAVUORI, PIHLAJA, 1997; ROCHA, ROSA 2003; ROSTAN, CELLOT, 1995; SANTOS et al., 2008).

Nesse contexto, o açude Gavião (Pacatuba/CE), principal manancial de abastecimento da Região Metropolitana de Fortaleza, com uma vazão de água captada para abastecimento público de cerca de 8 m³/s, vem demonstrando uma degradação da qualidade de sua água, apresentando inclusive um elevado teor de matéria orgânica dissolvida, conforme reportado por Freitas et al. (2017), o que suscita uma investigação mais detalhada da natureza dessa fração orgânica na água desse manancial, buscando dar subsídios para o desenvolvimento de um tratamento de potabilização mais eficiente.

Assim, o presente trabalho vem fazer uso de técnicas como espectroscopia de absorção no ultravioleta e visível e de fluorescência, de modo a determinar características da matéria orgânica da água do açude Gavião, particularmente das substâncias húmicas aquáticas, tais como hidrofobicidade, aromaticidade, grau de humificação, entre outras, bem como levantar indícios de sua origem no ecossistema avaliado.

METODOLOGIA

Os ensaios apresentados para as metodologias seguintes foram realizados nos meses de março e abril de 2016. Para as análises de espectroscopia na região do UV e visível e de fluorescência, foram utilizadas alíquotas das amostras concentradas das SHA e frações extraídas da água bruta do açude Gavião, coletada nas proximidades do ponto de captação da água na ETA Gavião da Companhia de Água e Esgoto do Ceará.

O procedimento de extração e fracionamento das SHA foi realizado em coluna cromatográfica contendo resina macroporosa XAD 8, e foi baseado na metodologia proposta por Thurman e Malcom (1981) e recomendada pela IHSS (2008).

Os espectros de absorção molecular no UV e visível e de fluorescência (modo emissão e modo sincronizado), da solução eluída da resina XAD 8, como também das frações ácido fúlvico (AF) e ácido húmico (AH), foram determinados em diferentes e adequadas diluições.

As varreduras espectrais de absorção foram conduzidas em espectrofotômetro da Thermo Scientific, modelo Evolution 60S, nos comprimentos de onda de 200 a 800nm. A aromaticidade das substâncias húmicas foi avaliada por meio da razão entre as absorbâncias em diferentes comprimentos de onda: E4/E6 (465nm e 665nm), E2/E3 (254nm e 365nm) e E2/E4 (270 nm e 407nm). Um índice de aromaticidade foi determinado, como sugerido por Peuravuori e Pihlaja (1997). Valores de absorbância específica, razão entre a absorbância e o teor de carbono orgânico dissolvido (COD), também foram determinados para a água bruta do açude nos comprimentos de onda 254 nm (SUVA₂₅₄) e 285 nm (SUVA₂₈₅), de modo a obter informações sobre a composição da matéria orgânica, bem como levantar indícios de suas fontes (ROSTAN, CELLOT, 1995; WESTERHOFT, ANNING, 2000).

Os espectros de fluorescência em modo emissão e em modo sincronizado foram obtidos utilizando um espectrofluorímetro Agilent, modelo Cary Eclipse. No modo emissão, a varredura foi conduzida de 350 nm a 650 nm com excitação fixada em 370 nm e em 314 nm. No modo sincronizado foram obtidos espectros de 250 nm a 600nm, empregando uma variação de comprimento de onda de 18 nm (adaptado de PEURAVUORI et al., 2002).

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os valores médios de $SUVA_{254}$ e de $SUVA_{285}$ determinados para a água bruta do açude Gavião estão apresentados na Tabela 1 e foram utilizados para indicar a principal fonte de contribuição da matéria orgânica dissolvida no manancial.

Tabela 1: Valores médios de $SUVA_{254}$ e $SUVA_{285}$ obtidos.

| MÊS | $SUVA_{254}$ | $SUVA_{285}$ |
|-------|--------------|--------------|
| março | 0,622 | 0,654 |
| abril | 0,635 | 0,629 |

Os valores relativamente baixos de $SUVA_{254}$ indicam que a água do açude contém compostos orgânicos de baixo peso molecular e com maior hidrofobicidade, correspondendo a uma predominância de ácidos fúlvicos (WESTERHOFT, ANNING, 2000). Com relação à $SUVA_{285}$, Os também baixos valores obtidos indicam predomínio de matéria orgânica lábil e alifática, conforme postulado por Rostan e Cellot (1995).

Espectros de varredura UV-visível obtidos para uma amostra de SHA e respectivas frações AF e AH extraídas da água do açude Gavião são mostrados na Figura 1.

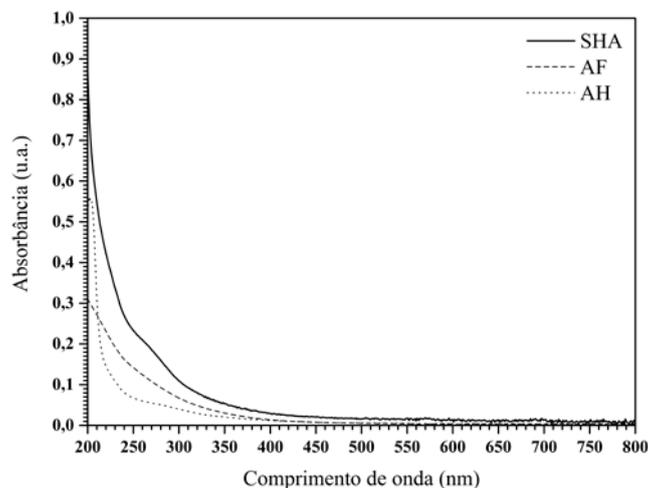


Figura 1: Espectros de UV-visível obtidos para amostras de SHA, AF e AH oriundas do açude Gavião.

Todos os espectros obtidos para as SHA da água do açude estudado são característicos de estruturas contendo anéis aromáticos condensados. Observa-se uma absorção intensa na região de 200 nm e um ombro muito largo entre 250 nm e 400 nm. Nos espectros típicos de UV-visível das SHA, a banda de absorção apresenta um decaimento exponencial após o máximo de absorção, fato este que pode estar associado à condensação estrutural, indicativo de grau de humificação, tamanho das moléculas conjugadas existentes, interação com solventes e formação de pontes de hidrogênio intermoleculares (ROSA et al., 2001; SANTOS, 2008).

Os espectros UV-visível obtidos para as frações de AH e AF apresentam uma pequena diferença na forma da curva para a fração AF em relação à da fração AH. Este comportamento pode ser atribuído às diferenças estruturais entre as frações, ou seja, os AF apresentam estrutura linear com maior número de cadeias alifáticas e AH menor caráter alifático com alto grau de condensação. Resultados semelhantes foram encontrados no estudo de Toscano (1999).

Os espectros de absorbância UV-visível também foram empregados na determinação das razões E2/E3, E2/E4 e E4/E6 para as amostras de SHA e frações obtidas nos meses de março e abril de 2016, as quais foram utilizadas para avaliar o grau de polimerização e a presença de estruturas alifáticas e aromáticas nestas substâncias húmicas. Os valores médios determinados para essas razões estão apresentados da Tabela 2.

Tabela 2: Razões médias de absorbâncias E2/E3, E2/E4 e E4/E6 para as SHA e suas frações.

| AMOSTRA | E ₂ /E ₃ | E ₂ /E ₄ | E ₄ /E ₆ | AROMATICIDADE |
|---------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|---------------|
| SHA | 0,40 | 4,10 | 6,49 | 49,8 |
| AF | 6,51 | 11,6 | 4,72 | 8,31 |
| AH | 4,18 | 5,92 | 8,00 | 24,2 |

A baixa razão E2/E3 é um indicativo de alto grau de condensação de constituintes aromáticos para esse estudo, corroborado pelo valor calculado de aromaticidade de 49,83 para as SHA. A aromaticidade calculada para a fração AH, como esperado, é maior que para a fração AF, tipicamente mais alifática que aquela fração. Sloboda (2012) em seu estudo apresentou características semelhantes de razão E2/E3 (3,87 e 3,44) e aromaticidade (26,22 e 28,42) para as SHA extraídas no aflente do rio Itapanhaú.

Os resultados para as razões E2/E4 sugerem que a fração AF possui uma composição predominante de estruturas de ligninas e, conseqüentemente, uma maior participação de plantas terrestres na origem das substâncias húmicas aquáticas presentes. Santos et al.(2008) encontrou em seu estudo valores mais elevados para as razões E2/E4, confirmando inclusive a presença de compostos lignínicos.

A relação E4/E6 é frequentemente usada, pois também permite inferir o grau de aromaticidade das SHA. Valores baixos (entre 2 e 5) implicam um alto grau de aromaticidade das moléculas 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). A composição estrutural das SHA apresentou valor médio superior a 5,0, sugerindo uma maior presença de estruturas alifáticas que aromáticas, indicando uma menor condensação estrutural. Para a razão entre as frações, os AF apresentaram menores valores se comparado ao AH, o que era esperado considerando as colocações feitas por Rosa et al. (2009). Assim, os resultados da relação E4/E6 corroboram aqueles obtidos de SUVA demonstrando a predominância de matéria orgânica lábil e alifática na água do açude Gavião.

Os espectros de fluorescência no modo emissão para um extrato de SHA são mostrados na Figura 2. A intensidade de fluorescência no comprimento de emissão de 450nm é um indicativo da presença de compostos aromáticos.

A análise nos espectros de fluorescência indica a presença de matéria orgânica de origem alóctone. Fato evidenciado pelo valor de máxima absorbância ter sido observado em comprimento de onda superior a 450 nm (WESTEHOFF, ANNING, 2000; FRIMMEL, 1998). Os valores determinados para o índice FR, razão entre as intensidades de fluorescência de emissão nos comprimentos de onda de 450 e 500 nm (excitação em 370 nm), apresentados na Tabela 3 também são um indicativo de fonte alóctone para as SHA do açude gavião, conforme sugerem Westerhoff e Anning (2000), haja vista que os valores obtidos são inferiores a 1,5.

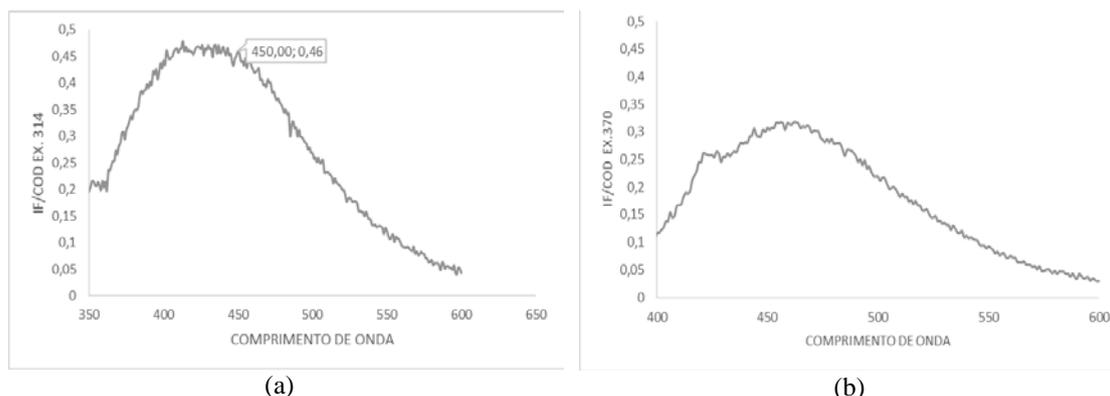


Figura 2: Espectros de fluorescência em modo emissão para amostra de SHA (mês de abril):
(a) excitação 314 nm; (b) excitação 370 nm.

Tabela 3: Razão FR de fluorescência emitida em 450 nm e 500nm (excitação 370 nm).

| MÊS | $\lambda= 450\text{nm}$ | $\lambda= 500\text{nm}$ | FR |
|-------|-------------------------|-------------------------|-------|
| Março | 9,499 | 6,758 | 1,405 |
| Abril | 6,440 | 5,230 | 1,231 |

Ainda, foi utilizada varredura do espectro sincronizado (Figura 3), com variação de 18 nm de comprimento de onda, para o mês de Abril. A análise de espectros sincronizado de intensidade de fluorescência normalizados pelo COD, também promovem um indicativo da constituição orgânica de compostos. De acordo com Peauvuori et al. (2002), picos entre os comprimentos de onda de 450-500nm sugerem presença de ácidos fúlvicos, enquanto picos em comprimentos de onda superiores a 500 nm, sugerem presença de ácidos húmicos (KNAPIK ET AL., 2009; GONÇALVES, 2011).

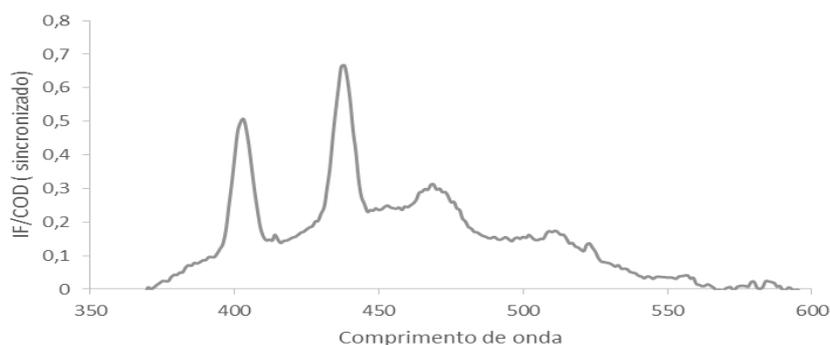


Figura 3: Espectro sincronizado das SHA.

Na análise do espectro apresentado na Figura 3, observa-se a formação de pico na faixa indicada pelo autor (450-500 nm), evidenciando a presença de ácidos fúlvicos em maiores concentrações, se comparada ao teor de compostos húmicos.

CONCLUSÕES

Na caracterização geral da matéria orgânica dissolvida e, particularmente, das SHA, a relações entre as razões de absorvância, aromaticidade e SUVA apontado neste estudo sugerem que, na água do açude Gavião predominam substâncias húmicas de baixo peso molecular, que corresponderiam principalmente a ácidos fúlvicos. Isto se encontra em concordância com o afirmado por vários autores, que indicam que as substâncias húmicas predominantes nas águas são os ácidos fúlvicos devido a sua maior solubilidade. Além disso, os resultados indicam que esta fração da matéria orgânica tem sua origem principalmente de fontes alóctones.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à Fundação Cearense de Apoio ao Desenvolvimento Científico e Tecnológico (FUNCAP) pela bolsa de mestrado concedida, à CAGECE pelas contribuições técnicas e disponibilização da infraestrutura da ETA Gavião para coleta de amostras e análises, ao Instituto Federal de Educação, Ciência e tecnologia do Ceará (IFCE) – Campus Fortaleza pelo suporte logístico para coleta de amostras e de análises espectroscópicas, e aos demais professores, bolsistas e alunos voluntários do IFCE que colaboraram de alguma forma nesse estudo.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. 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
2. FRIMMEL, F. H. "Characterization of natural organic matter as major constituents in aquatic systems **Journal of Contaminant Hydrology** 35.1 (1998): 201-216.
3. GONÇALVES, Vanessa Daneluz. **Avaliação de alterações de parâmetros de qualidade da água em uma seção transversal**. Dissertação. (Universidade Federal do Paraná), Curitiba. 2012.
4. KNAPIK, HG, et al. "DINÂMICA DA MATÉRIA ORGÂNICA EM ÁGUAS NATURAIS: Estudo de caso do Rio Iguçu. 2009." **XVIII Simpósio Nacional de Recursos Hídricos**. Disponível em: http://www.abrh.org.br/sgcv3/UserFiles/Sumarios/20f3eaf894cd6712dd3d2e4640919ad0_302ac8e8df581094f4eb3518a5c96cc1.pdf Acesso em 10.02 (2016).
5. 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
6. 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.
7. PEURAVUORI, J.; PIHLAJA, K. Molecular size distribution and spectroscopic properties of aquatic humic substances. **Analytica Chimica Acta**, v. 337, p. 133-149, 1997.
8. 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.
9. ROCHA, J. C.; ROSA, A. H. **Substâncias húmicas aquáticas: interação com espécies metálicas**. 1 ed. São Paulo: Editora Unesp, 2003. 120 p.
10. ROCHA, J. C.; ROSA, A. H.; CARDOSO, A. A. **Introdução à química ambiental**. Porto Alegre: Bookman, 2004. 154P.
11. 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 H NMR **techniques. Science of the Total Environment**.v.541, p.2016.
12. 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.
13. 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.
14. 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.
15. THURMAN, E. M.; MALCOLM, R. L. Preparative isolation of aquatic humic substances. **Environmental science & technology**, v. 15, n. 4, p. 463-466, 1981.
16. THURMAN, E.M. Organic geochemistry of natural Waters. **Kluwer Academic Publishers**, 1985.
17. WESTERHOFF, P. & ANNING, D. Concentration and characteristic of organic carbon in surface water in Arizona: influence of urbanization. **Journal of Hydrology**, v236: p202-222. 2000.