

**IV-035 – ESTUDO DA SIGNIFICÂNCIA ENTRE TÉCNICAS DE DETERMINAÇÃO DA MATÉRIA ORGÂNICA EM AMOSTRAS DE ÁGUAS SUPERFICIAIS****Patrícia Pereira Ribeiro Keller<sup>(1)</sup>**

Farmacêutica Bioquímica pela Universidade Federal de Goiás. Mestranda em Engenharia do Meio Ambiente (PPGEMA/UFG). Técnica em Saneamento na SANEAGO.

**Nora Kátia Saavedra del Aguila**

Doutora em Engenharia Hidráulica e Saneamento pela Escola de Engenharia de São Carlos – USP. Professora adjunta da Universidade Federal de Goiás (UFG/EEC/PPGEMA).

**Carlos Roberto A. dos Santos**

Biólogo pela PUC-GO. Mestre em Biologia / Ecologia (UFG). Gerente de Proteção Ambiental e Qualidade do Produto na SANEAGO.

**Keyle Borges e Silva**

Farmacêutica Bioquímica pela Universidade Federal de Goiás. Mestre em Engenharia do Meio Ambiente (PPGEMA/UFG). Bioquímica na SANEAGO.

**Endereço<sup>(1)</sup>:** Avenida Fued José Sebba, 1245, Jardim Goiás - Goiânia - GO - CEP: 74805-100 - Brasil - Tel.: (62) 3243-3589 - e-mail: patriciakeller@saneago.com.br

**RESUMO**

A evolução tecnológica de equipamentos laboratoriais para quantificar o carbono presente em amostras de água insere confiabilidade analítica, via seletividade e sensibilidade, agregando valor econômico que visa otimizar processos de monitoramento. Padronizações e validações metodológicas são ferramentas que também respaldam a qualidade das análises realizadas, bem como os testes de proficiência. Perante este cenário é necessário que os diversos métodos para quantificar a porção carbonácea de uma amostra tenham boa relação entre si. Sendo assim, o presente trabalho objetiva mensurar a significância entre técnicas de determinação da matéria orgânica, a saber: Carbono Orgânico Total – TOC, Oxigênio Consumido – OC e Demanda Química de Oxigênio – DQO; no reservatório do Ribeirão João Leite em coluna vertical da massa d'água. A determinação de compostos orgânicos de carbono presentes em manancial de superfície indicou que a técnica de oxidação supercrítica obteve resultados analíticos absoluto, possuindo bom ajuste na linha de tendência com métodos de digestão ácida por permanganato.

**PALAVRAS-CHAVE:** Matéria orgânica, TOC, DQO, oxigênio consumido, Ribeirão João Leite.

**INTRODUÇÃO**

Na coluna vertical em corpos hídricos a distribuição do carbono está relacionada com a biota e variáveis abióticas. Para avaliação metabólica do ecossistema é necessário determinar a produção e o consumo de matéria orgânica. De maneira geral o carbono está relacionado à regulação do clima global observando que este macronutriente constitui estrutura bioquímica em abundância na biomassa de organismos dos ecossistemas terrestre e aquáticos, transferindo matéria e energia. A dinâmica que ocorre na interface destes dois ecossistemas pode ser afetada pelo uso e ocupação do solo na área de drenagem da bacia comprometendo a qualidade hídrica (ESTEVES, 2011; SCHUMACKER, 2014).

O carbono presente em águas superficiais oriundo de fatores autóctones e alóctones constitui-se de distintos compostos em vários estados de oxidação, basicamente na forma orgânica, dissolvida – COD e particulada – COP; e na forma inorgânica – CID (LIBÂNIO *et al.*, 2000). Para determinação do carbono na água pode-se utilizar vários métodos, dentre eles a oxidação supercrítica (Carbono Orgânico Total – TOC), oxidação por processo químico (Demanda Química de Oxigênio – DQO) e oxidação por digestão em meio ácido por parte do permanganato de potássio.

Pesquisando métodos comparativos para determinação da concentração de matéria orgânica dissolvida em amostras de águas superficiais, Ribicki e colaboradores (2008) concluíram que o método da DQO pode ser utilizado para quantificar matéria orgânica presente em água superficiais, igualitário ao método de TOC por

combustão catalítica e detecção no infravermelho não dispersivo, desde que a amostra seja filtrada sob pressão em membrana de acetato de celulose com 0,45 µm de porosidade.

Estudos comparativos entre métodos para determinação da matéria orgânica também foram realizados por Andrade (2003) em prol da saúde pública, haja vista a preocupação com a formação de subprodutos potencialmente carcinogênicos no processo de cloração. Concluiu que em água tratada é recomendável o uso do método para determinação do carbono orgânico dissolvido através de absorbância ultravioleta no comprimento de onda de 254 nm e que a técnica para determinação do oxigênio consumido é uma alternativa viável de ser implantada.

Para o sistema de tratamento de água a qualidade do manancial de captação tem importância no que tange o processo operacional e econômico de uma ETA. O Reservatório do Ribeirão João Leite é um compartimento artificial susceptível à atividade antrópica em pontos de vulnerabilidade dentro da bacia hidrográfica do Ribeirão João Leite localizada na região Centro-Oeste do Brasil. Entretanto, fenômenos como a oxidação da matéria orgânica são relevantes em sistemas lênticos que se beneficiam por processos físicos da sedimentação e processos da autodepuração.

Assim, a quantificação da matéria orgânica em corpo hídrico utilizado para abastecimento público durante monitoramento é fundamental devido significativa correlação entre TOC e a formação potencial de Trihalometanos. Todavia, o equipamento de oxidação supercrítica para determinação de TOC é oneroso, culminando com a não realização deste parâmetro em várias unidades laboratoriais. Tal fato agrega subsídio da necessidade em métodos alternativos confiáveis. Através deste estudo comparativo avaliou-se a correlação entre métodos que quantificam matéria orgânica.

## MATERIAIS E MÉTODOS

A área de estudo é o Reservatório do Ribeirão João Leite localizado no município de Goiânia, Goiás – Brasil (Figura 1). O ponto de amostragem (PT1) está localizado junto ao paredão do reservatório na coordenada 690751.01/8167509 UTM (E/N), zona 22 K, adjunto à torre de tomada d'água da captação pertencente à Estação de Tratamento de Água Mauro Borges.

Foram realizadas nove (9) coletas em dias alternados no mês de novembro de 2013 (período de chuva) na coluna vertical do ponto PT1, considerando três (3) profundidades: 0,20 metros, 13,00 metros e 22,00 metros; utilizando para tanto garrafa de *Van Dorn* horizontal com capacidade para três (3) litros de água.

As técnicas analíticas utilizadas na quantificação da matéria orgânica – MO são referenciadas no *Standard Methods* (2012), conforme descrição da Tabela 1. As análises foram realizadas em duplicata e réplica, sendo a média calculada como o valor experimental aplicável. Para tanto, utilizou-se dos materiais, equipamentos e infraestrutura do Laboratório de Águas da SANEAGO, certificado nos requisitos legais da ABNT NBR ISO 9001:2008 e acreditado pela Rede Metrológica Goiás segundo ABNT NBR ISO 17025:2005.

**Tabela 1 – Técnicas analíticas para determinação da matéria orgânica**

PARÂMETRO	MÉTODO	EQUIPAMENTO	REFERÊNCIA *
TOC	Oxidação supercrítica	Analizador de TOC – Sievers Innovox	5310-D
OC	Titulometria	Chapa aquecedora e bureta automática	4500-O E
DQO	Espectrofotometria	Reator para DQO HACH e DR5000 HACH	5210-F

\* APHA, 2012.

Os resultados obtidos foram tabulados e a estatística descritiva foi aplicada (VIRGILLITO, 2004). Posteriormente foram avaliadas as correlações entre cada método através da Correlação de Pearson, graficamente representados, considerando que o método de TOC determina o valor absoluto da carga orgânica.



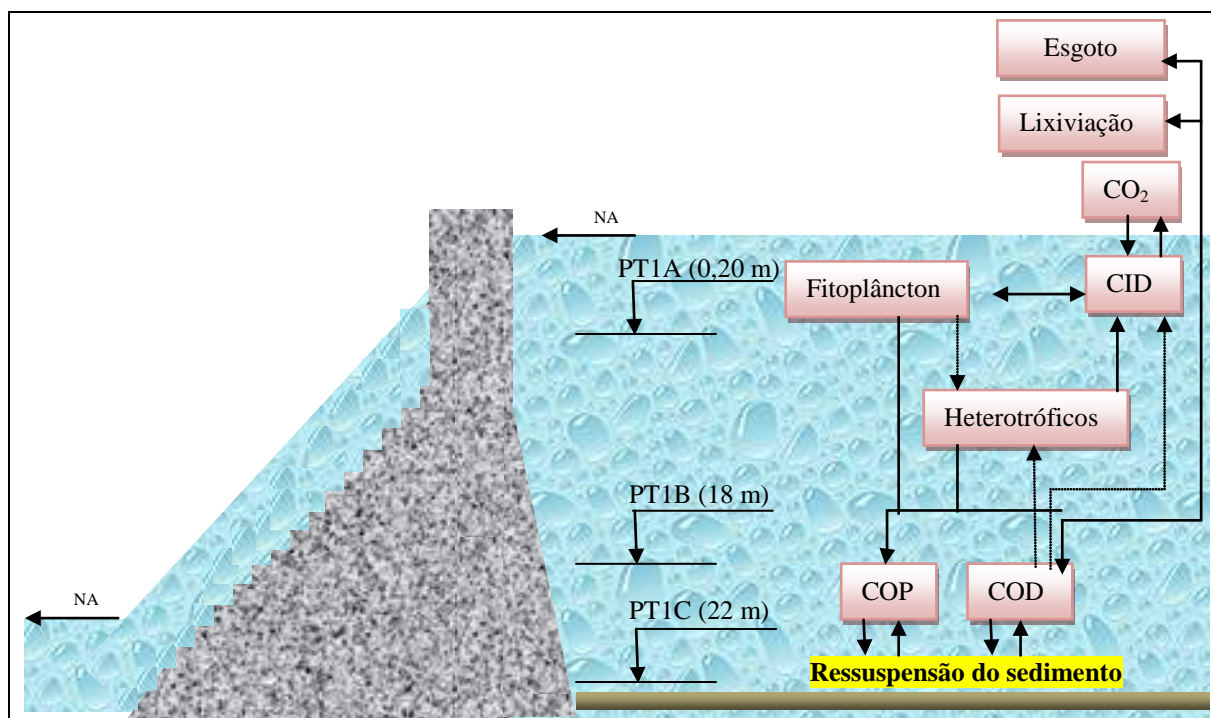
Figura 1 – Ponto de monitoramento PT1 inserido no Reservatório do Ribeirão João Leite

## RESULTADOS E DISCUSSÕES

Quando comparados os três métodos de determinação da matéria orgânica em manancial de superfície verifica-se que a análise de DQO quantifica muito mais do que a carga orgânica presente na amostra, justificando a importância do uso deste parâmetro com a finalidade de verificar a presença de rejeitos químicos (orgânicos e inorgânicos) nos corpos receptores; sendo capaz de detectar substâncias tóxicas, inclusive, mas sem avaliar isoladamente o potencial de riscos ambientais dos contaminantes (DA SILVA, *et al.*, 2015; JERÔNIMO *et al.*, 2012).

Na Figura 2 encontra-se esquema (caráter ilustrativo sem escala) do ponto de amostragem PT1 indicando as profundidades das coletas, bem como o ciclo do carbono orgânico e inorgânico no corpo hídrico. O carbono sofre influência das atividades humanas e é caracterizado pelo ciclo biogeoquímico e o ciclo biológico, destacando processos fotossintéticos e respiratórios. O carbono orgânico total, constituído pelo COP e COD, pode ser inserido no manancial através de processos de lixiviação, esgoto doméstico, esgoto industrial, da

biomassa fitoplanctônica, da atividade dos organismos heterotróficos (MADIGAN *et al.*, 2010; YINGCHUN *et al.*, 2014).



**Figura 2 – Desenho esquemático dos pontos amostrados e o fluxo de carbono no Reservatório do Ribeirão João Leite. Linhas cheias indicam fluxo de carbono entre compartimentos e organismos; linhas tracejadas indicam fluxo de carbono em relações tróficas (Fonte: própria autora / sem escala).**

Os resultados obtidos das análises da matéria orgânica no ponto PT1 do Reservatório do Ribeirão João Leite encontram-se na Tabela 2. Destaque não somente para os resultados obtidos, mas também para o desvio padrão e a variação entre os valores mínimos e máximos detectados. O método de TOC em sua precisão obteve menor variação, situação diferente para os métodos de OC e DQO verificando que as condições mais discrepantes foram para o método de DQO.

Estudo anterior realizado neste reservatório por Carmo (2012) utilizando o método de absorvância ultravioleta no comprimento de onda de 254 nm verificou que há diferenças do teor de matéria orgânica no eixo vertical da coluna d'água no reservatório. Considerando média anual entre 2011 e 2012 obteve média de TOC a 13,5m equivalente a 6,4 mg.L<sup>-1</sup>, com mínimo de 1,4 mg.L<sup>-1</sup> e máximo de 16,3 mg.L<sup>-1</sup>. Quando adicionado cloro na água analisada, independente das variáveis aplicadas, houve a formação de trihalometano. Assim, a aplicabilidade do estudo das águas naturais do Reservatório do Ribeirão João Leite no quesito matéria orgânica.

A matéria orgânica ao sofrer decomposição aumenta o consumo de oxigênio proporcionando depleção no teor de oxigênio dissolvido – OD. Consequentemente, há liberação de nutrientes que são utilizados por diversos organismos, destacando as algas. A proliferação de algas pode provocar a eutrofização do corpo hídrico podendo provocar a mortandade de peixes e outros organismos aquáticos. Esse sistema de cascata evidencia que o controle do monitoramento favorece a aplicação de medidas mitigadoras a contento.

Desta forma, é de se esperar que no sistema lântico o teor de matéria orgânica em profundidades próximas ao sedimento apresentem valor superior à superfície. Em algumas coletas observou-se o contrário, provocado provavelmente pela suspensão do sedimento.



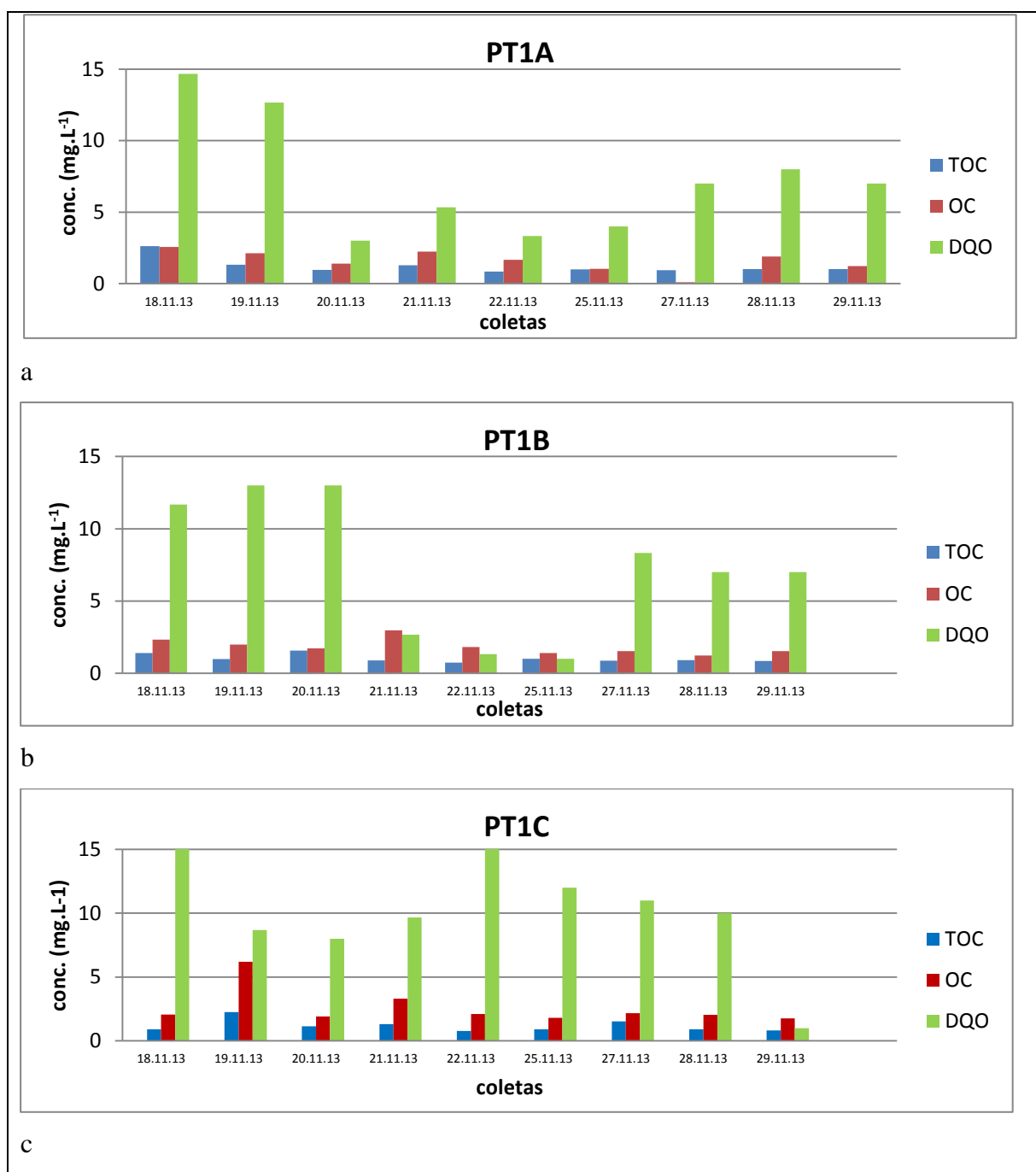
**Tabela 2 – Análises da matéria orgânica no ponto PT1 do Reservatório do Ribeirão João Leite**

Análise	PT1	Coletas*										Estatística descritiva*					
			1	2	3	4	5	6	7	8	9	$\chi$	S	Máx.	Mín.	$\Delta$	$\Sigma$
			18.11.15	19.11.15	20.11.15	21.11.15	22.11.15	25.11.15	27.11.15	28.11.15	29.11.15						
TOC	PT1A	D	2,94	0,46	0,96	0,92	0,77	1,05	0,96	0,98	1,09	1,081	0,439	2,63	0,75	1,88	30,78
		A	2,32	1,96	1,08	1,91	0,83	0,97	0,88	1,03	0,95						
		R	2,62	1,53	0,85	1,04	0,96	0,98	0,94	1,02	0,98						
		X	<b>2,63</b>	<b>1,32</b>	<b>0,96</b>	<b>1,29</b>	<b>0,85</b>	<b>1,00</b>	<b>0,93</b>	<b>1,01</b>	<b>1,01</b>						
	PT1B	D	1,47	1,08	1,47	0,85	0,73	0,84	1,08	0,90	0,82						
		A	1,38	0,93	1,66	0,93	0,77	1,11	0,75	0,93	0,87						
		R	1,37	0,95	1,59	0,92	0,75	1,09	0,78	0,93	0,85						
		X	<b>1,41</b>	<b>0,99</b>	<b>1,57</b>	<b>0,90</b>	<b>0,75</b>	<b>1,01</b>	<b>0,87</b>	<b>0,92</b>	<b>0,85</b>						
	PT1C	D	0,99	1,55	1,24	1,14	0,76	0,88	0,96	0,98	0,91						
		A	0,85	2,62	1,06	1,44	0,78	0,90	1,81	0,86	0,75						
		R	0,88	2,58	1,10	1,38	0,77	0,92	1,78	0,87	0,77						
		X	<b>0,91</b>	<b>2,25</b>	<b>1,13</b>	<b>1,32</b>	<b>0,77</b>	<b>0,90</b>	<b>1,52</b>	<b>0,90</b>	<b>0,81</b>						
OC	PT1A	D	2,70	2,10	1,70	2,00	2,00	1,10	0,10	1,90	1,70	1,734	1,038	6,20	0,10	6,10	54,15
		A	2,50	2,20	1,30	2,50	1,50	1,00	0,10	1,90	1,00						
		R	2,50	2,1	1,20	2,20	1,50	1,00	0,10	1,90	1,00						
		X	<b>2,57</b>	<b>2,13</b>	<b>1,40</b>	<b>2,23</b>	<b>1,67</b>	<b>1,03</b>	<b>0,10</b>	<b>1,90</b>	<b>1,23</b>						
	PT1B	D	2,00	2,00	1,80	2,40	2,00	1,20	1,10	1,70	1,70						
		A	2,60	2,00	1,70	3,00	1,80	1,50	1,70	0,70	1,40						
		R	2,40	2,00	1,70	3,50	1,70	1,50	1,80	1,30	1,50						
		X	<b>2,33</b>	<b>2,00</b>	<b>1,73</b>	<b>2,97</b>	<b>1,83</b>	<b>1,40</b>	<b>1,53</b>	<b>1,23</b>	<b>1,53</b>						
	PT1C	D	2,00	6,20	2,30	3,00	2,10	1,80	2,00	2,00	2,00						
		A	2,20	6,30	1,80	3,40	2,00	1,60	2,20	2,10	1,70						
		R	2,00	6,10	1,60	3,50	2,20	2,00	2,30	2,00	1,60						
		X	<b>2,07</b>	<b>6,20</b>	<b>1,90</b>	<b>3,30</b>	<b>2,10</b>	<b>1,80</b>	<b>2,17</b>	<b>2,03</b>	<b>1,77</b>						
DQO	PT1A	D	14,0	16,0	4,00	3,00	6,00	4,00	5,00	8,00	8,00	6,623	5,242	24,00	1,00	23,0	230,0
		A	15,0	12,0	2,00	6,00	1,00	4,00	7,00	8,00	7,00						
		R	15,0	10,0	3,00	7,00	3,00	4,00	9,00	8,00	6,00						
		X	<b>14,7</b>	<b>12,7</b>	<b>3,00</b>	<b>5,33</b>	<b>3,33</b>	<b>4,00</b>	<b>7,00</b>	<b>8,00</b>	<b>7,00</b>						
	PT1B	A	11,0	13,0	13,0	2,00	1,00	1,00	9,00	6,00	7,00						
		R	12,0	13,0	14,0	3,00	2,00	1,00	8,00	8,00	7,00						
		D	11,0	13,0	12,0	3,00	1,00	1,00	8,00	7,00	7,00						
		X	<b>11,7</b>	<b>13,0</b>	<b>13,0</b>	<b>2,67</b>	<b>1,33</b>	<b>1,00</b>	<b>8,33</b>	<b>7,00</b>	<b>7,00</b>						
	PT1C	A	16,0	8,00	8,00	10,0	24,0	9,00	11,0	10,0	1,00						
		R	16,0	9,00	5,00	9,00	24,0	12,0	11,0	12,0	1,00						
		D	15,0	9,00	11,0	10,0	24,0	15,0	11,0	8,00	1,00						
		X	<b>15,7</b>	<b>8,67</b>	<b>8,00</b>	<b>9,67</b>	<b>24,0</b>	<b>12,0</b>	<b>11,0</b>	<b>10,0</b>	<b>1,00</b>						

Legenda: \* resultados em mg.L<sup>-1</sup>; A – amostra; D – duplicata; R – réplica; X – média;  $\chi$  – média geométrica; S – desvio padrão; Máx. – máximo; Mín. – mínimo;  $\Sigma$  – somatório

Os resultados obtidos tiveram as médias plotadas graficamente considerando as três profundidades. No ponto PT1A a concentração de TOC e OC mantiveram-se com pouca variação em relação ao valor para DQO. Já no ponto PT1B houve situações onde a DQO inusitadamente foi inferior ao TOC e OC, inferência da complexidade de amostras ambientais. No ponto PT1C a DQO quantificou muito mais carga orgânica e frações inorgânicas do que os outros métodos; possivelmente devido à presença do sedimento (SCHUMACKER, 2002).

Na Figura 3 as concentrações de matéria orgânica obtidas pelos três métodos estão representadas totalizando 230 mg.L<sup>-1</sup> de conteúdo orgânico através da DQO; 54,15 mg.L<sup>-1</sup> de carga orgânica através do OC; 30,78 mg.L<sup>-1</sup> de matéria orgânica em valor absoluto através do TOC.



**Figura 3 – Resultados obtidos durante o monitoramento.**

Na avaliação da relação entre as variáveis, para cada dois parâmetros correlacionados foram analisadas 81 combinações e foi verificada uma correlação positiva e significativa entre OC e TOC (Tabela 3), com um coeficiente de correlação expressivo ( $> 0,3$ ). A quantificação do TOC é uma condição analítica que independe do estado de oxidação da matéria orgânica e não determina elementos interferentes e quantificados em análise de DQO, como nitrogênio, hidrogênio e compostos inorgânicos que contribuem no requerimento de oxigênio.

Ao considerar o parâmetro isoladamente, observa-se que o parâmetro DQO é menos preciso que os demais métodos, apresentando um desvio padrão e um coeficiente de variação superior aos outros parâmetros.

Tabela 3 – Matriz de Correlação de Pearson entre as variáveis mensuradas

Parâmetros	TOC	OC	DQO
TOC	1	-	-
OC	0,6168	1	-
DQO	0,2299	0,1675	1

Dentre as formas indiretas de quantificação da matéria orgânica neste estudo, a relação entre OC e TOC foi a que apresentou associação mais favorável (Figura 4) com maior significância da probabilidade.

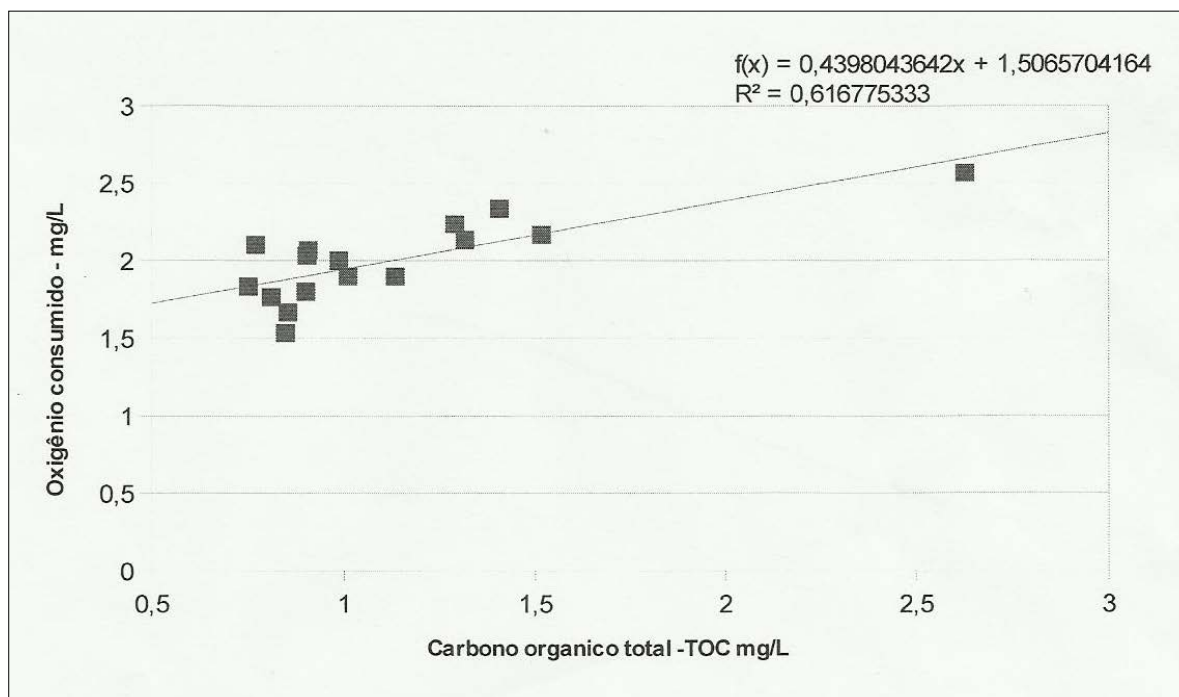


Figura 4 – Relação entre TOC e OC no Reservatório do Ribeirão João Leite

Por fim, a matéria orgânica carbonácea é quantificada com maior segurança e com boa referência através do método do TOC. Todavia, o método do OC é passível de ser considerado observando que 61,67% da variação do TOC é explicada pelo aumento nos valores de OC em águas superficiais.

## CONCLUSÃO

Constata-se que a determinação de compostos orgânicos de carbono utilizando a técnica de Demanda Química de Oxigênio – DQO não reporta segurança com este único fim, pois há discrepâncias percentuais significativas devido aos interferentes inerentes ao método.

A técnica de oxidação supercrítica empregada no método do Carbono Orgânico Total – TOC apresentou os melhores resultados para quantificação carbonácea em águas superficiais e manteve melhor ajuste na linha de tendência com o Oxigênio Consumido – OC. Estes dois métodos, TOC e OC, apresentam relevância para o propósito do estudo.

## AGRADECIMENTOS

Ao PPGEMA/UFG, SANEAGO e FAPEG.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ANDRADE, Maria Iracema Rocha; PEREIRA, Jaqueline Batista; TROFINO, Júlio César. Avaliação de metodologias utilizadas na determinação de carbono orgânico em águas bruta e tratada. 22º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, 2012. Disponível em <<http://www.bvsde.paho.org/bvsacd/abes22/xdi.pdf>>
2. APHA, AWWA, WPCF. Standard Methods for Examination for Water and Wastewater. New York: 22<sup>th</sup> ed., 2012.
3. CARMO, Wilma Gomes da Silva. Tratabilidade da água da barragem do Ribeirão João Leite visando à remoção de cor, turbidez e compostos orgânicos naturais. Dissertação de Mestrado. PPGEMA: UFG, 2012.
4. DA SILVA, Daniel Clemente Vieira Rego; POMPÊO, Marcelo; DE PAIVA, Teresa Cristina Brazil. A ecotoxicologia no contexto atual no Brasil. Ecologia de reservatórios e interfaces. Instituto de Biociência da USP, cap. 22, 2015. Disponível em <[http://ecologia.ib.usp.br/reservatorios/PDF/Cap\\_22\\_Ecotoxicologia.pdf](http://ecologia.ib.usp.br/reservatorios/PDF/Cap_22_Ecotoxicologia.pdf)>
5. ESTEVES, Francisco de Assis. Fundamentos de Limnologia. Rio de Janeiro: Editora Interciência, 3. ed., 2011.
6. JERÔNIMO, C. E. M.; FERNANDES, H. G.; MELO, H. N. S.; SOUSA, J. F. Estudo comparativo entre técnicas de determinação da matéria orgânica em efluentes industriais de composição carbonácea. HOLOS, v. 2, 2012.
7. LIBÂNIO, Marcelo; LIBÂNIO, Paulo Augusto Cunha; COSTA, Bruno Maia Pyramo; Von SPERLING, Eduardo. Avaliação da relevância do carbono orgânico total como parâmetro de caracterização de águas de abastecimento. Revista Brasileira de Recursos Hídricos, v. 5, n. 4, 2000.
8. MADIGAN, Michael T.; MARTINKO, John M.; DUNLAP, Paul V.; CLARK, David P. Microbiologia de Brock. Artmed. Porto Alegre: RS, 12 ed., 2010.
9. RIBICKI, Ariane Caroline; DA SILVA, Renata Martins; MATOS, Andreély; ROSA, Tammy Sales; BUSH, Olivia Mara Savi; SCHEFFER, Elizabeth Weinhardt. Estudo comparativo de métodos para determinação da concentração de matéria orgânica em amostras de águas superficiais. XVI Encontro de Química da Região Sul. Blumenau: SC, 2008.
10. SCHUMACHER, Brian A. Methods for the determination of total organic carbon (TOC) in soils and sediments. ERASC: EPA. Las Vegas, 2002.
11. VIRGILLITO, Salvatore Benito. Estatística Aplicada: técnicas básicas e avançadas para todas as áreas do conhecimento. Ed. ALFA-OMEGA: São Paulo, 2004.
12. YINGCHUN, Fu; CONGGUO, Tang; JUN, Li; YAOLONG, Zhao; WEI, Zhong; XIANTIE, Zeng. Sources and transport of organic carbon from the Dongjiang River to the humen outlet of the Pear River, southern China. J. Geogr. Sci. 24 (1), 2014, 143-158 p.