

Avaliação de influências antrópicas sobre a complexação do cobre pela matéria orgânica aquática empregando fluorescência sincronizada

Fernando F. Sodré^a (PQ) e Marco T. Grassi^{b*} (PQ). *mtgrassi@quimica.ufpr.br.

^aInstituto de Química, UNICAMP, CP 6154, 13084-862 Campinas, SP. ^bDepartamento de Química, UFPR, CP 19081, 81531-990 Curitiba, PR.

Palavras Chave: fluorescência sincronizada, substâncias húmicas, capacidade de complexação, cobre, esgoto.

Introdução

A matéria orgânica dissolvida (MOD) é um componente importante em sistemas aquáticos naturais, onde é capaz de governar o comportamento de metais na coluna de água. Entretanto, devido a aspectos espaciais, sazonais, naturais e/ou antrópicos, a MOD pode apresentar variações com relação a fatores tais como composição química e estrutural, presença de diferentes grupos funcionais, concentração de sítios capazes de interagir com metais, entre outros. Por estes motivos, a caracterização precisa da estrutura química da MOD ainda é um desafio em estudos ambientais. Levando-se em conta a importância em elucidar a interação entre matéria orgânica e metais, este trabalho teve como objetivo avaliar a influência das atividades antrópicas sobre as características da MOD aquática empregando-se a técnica de fluorescência sincronizada (SyF) aliada à supressão do sinal de fluorescência pela adição de cobre.

Parte Experimental

Amostras dos rios Iraí e Iguaçu (Curitiba, PR) foram coletadas em pontos localizados à montante e à jusante da região urbanizada, respectivamente, durante o inverno e o verão. A MOD das amostras foi analisada por SyF e titulada com Cu^{2+} . Os dados gerados foram tratados com o modelo de Ryan e Weber¹ para, pelo menos, cinco regiões espectrais distintas. Os espectros foram registrados entre 250 e 600 nm com intervalo de 18 nm ($\lambda_{\text{exc}} - \lambda_{\text{em}} = 18 \text{ nm}$).

Resultados e Discussão

No período de maior pluviosidade (verão), a MOD de ambos os rios apresentou estruturas orgânicas simples tais como aminoácidos aromáticos e/ou compostos alifáticos conjugados como constituintes majoritários, em comprimentos de onda de excitação próximos a 290 nm. Durante o inverno, ao contrário, foi possível evidenciar comportamentos distintos entre a MOD de ambos os rios. Nas amostras do Rio Iraí, não foram observadas diferenças significativas nos espectros de fluorescência em comparação aos obtidos durante o verão, com exceção da ausência do pico de intensidade máxima em 290 nm. Nas

amostras do Rio Iguaçu, entretanto, o aporte de esgoto bruto a partir da região urbanizada² contribuiu para um aumento acentuado de MOD fluorescente em comprimentos de onda intermediários.

Ensaios de supressão de fluorescência, no modo sincronizado, empregando-se o modelo 1:1 de Ryan-Weber¹, evidenciaram que existem diferenças entre as amostras. Estas diferenças estão associadas ao grau de interação entre a MOD e o cobre. A MOD das amostras do Rio Iraí, coletadas tanto durante o inverno quanto no verão, apresentaram sítios de complexação mais estáveis em estruturas poliaromáticas mais simples e, igualmente, concentrações superiores de sítios de complexação em estruturas mais complexas.

Nas amostras do Rio Iguaçu a MOD apresentou quantidades elevadas de sítios de complexação mais estáveis, associados com estruturas orgânicas mais complexas, tais como as substâncias húmicas aquáticas. Nas amostras coletadas durante o inverno, foi demonstrado que o aporte de esgoto bruto nas águas do Rio Iguaçu contribuiu para o aumento de matéria orgânica de baixa capacidade de complexação de cobre. Nestas amostras, a supressão de fluorescência em regiões espectrais intermediárias foi de apenas 15%.

Conclusões

A caracterização de amostras coletadas à montante e jusante da cidade de Curitiba, em diferentes épocas do ano, revelou que existem aspectos sazonais e antrópicos que contribuem para alterações da estrutura orgânica da MOD. A técnica de fluorescência sincronizada, associada ao procedimento de supressão de fluorescência, mostrou-se eficiente para a elucidação dos verdadeiros impactos associados a estas alterações estruturais, considerando-se o grau de afinidade entre a MOD e o cobre. Finalmente, foi possível comprovar que o aporte de esgoto bruto em águas naturais contribui para o aumento de matéria orgânica de baixa reatividade.

Agradecimentos

CAPES, CNPq, FINEP e Fundação Araucária.

¹ Ryan, D. K. e Weber, J. H. *Environ. Sci. Technol.* **1982**, 16, 866.

² Sodré, F. F.; Anjos, V. E.; Preste, E. C. e Grassi, M. T. *J. Environ. Monit.* **2005**, 7, 581.