

Uso de Resposta Espectral em comprimentos de onda (230~290) nm como parâmetro indireto quantitativo de COD e DQO



Use of Spectral Response at wavelengths (230~290) nm as an indirect quantitative parameter for DOC and COD.




- **Data de entrada:**
18/11/2018
- **Data de aprovação:**
06/02/2019

Jonas de Sousa Correa¹ | Marcelo Campos² | Bruno Ervolino Montanhez² | Fábio Veríssimo Gonçalves² | Carlos Nobuyoshi Ide²

DOI: <https://doi.org/10.36659/dae.2020.052>

ORCID ID

Correa JS  <https://orcid.org/0000-0002-6283-7290>
Campos, M  <https://orcid.org/0000-0002-7357-0050>

Montanhez BE  <https://0000-0002-2899-5252>
Gonçalves FV  <https://0000-0003-2665-7687>
Ide CN  <https://0000-0003-0373-2306>

Resumo

As técnicas espectrofotométricas na região do UV-VIS, atualmente, são as principais formas indiretas de determinação dos parâmetros de matéria orgânica em corpos hídricos por apresentarem resultados satisfatórios. Nesse contexto, o presente estudo visa comparar alguns métodos que empregam as Absorbâncias únicas (UV_{230} , UV_{235} , UV_{250} , UV_{254} , UV_{270} , UV_{275} , UV_{280} , UV_{285} , UV_{365} , UV_{465} , UV_{665}), tendo como proposta de trabalho a integração da área de absorbância nos espectros de onda de 230 a 290 nm ($A_{230-290}$) em relação a carbono orgânico dissolvido (COD), demanda química de oxigênio filtrada (DQO_f) e demanda bioquímica de oxigênio (DBO). Para tanto, as análises foram realizadas em três corpos hídricos com características distintas. A fim de verificar possíveis interações, foram determinadas as razões entre as absorbâncias nos comprimentos de onda; 250 e 365 nm (E_2/E_3), e para 465 e 665 nm (E_4/E_6), Absortividade Específica a 254 nm ($SUVA_{254}$) e 285 ($SUVA_{285}$). De acordo com os resultados ($p < 0,001$ e $n = 90$), a correlação para COD apresentou uma forte relação ($R = 0,965$), e para DQO ($R = 0,8780$) para $A_{230-290}$, seguida em ordem decrescente; $UV_{275} > UV_{280} > UV_{270} > UV_{250} > UV_{254}$, para COD e $UV_{235} > UV_{270} > UV_{280} > UV_{254} > UV_{250} > UV_{275} > UV_{285}$, para DQO. E não houve relações de caracterização possíveis para $SUVA_{285}$, e E_2/E_3 e E_4/E_6 , para possíveis interações e ou comparações. Além disso, de acordo com as condições e resultados apresentados, $A_{230-290}$ demonstrou ser um parâmetro promissor ($p < 0,001$) no sentido de atuar nas estimativas de concentração de COD ($R = 0,98547$) e DQO ($R = 0,9203$).

Palavras-chave: UV-VIS. Matéria Orgânica. Qualidade de Água

Abstract

Nowadays, spectrophotometric techniques in the UV-VIS part are the overriding ways to get organic matter indicators in water bodies because they have pointed satisfactory results. In the context, the present study aims to compare some methods that employ absorbances technologies like UV_{230} , UV_{235} , UV_{250} , UV_{254} , UV_{270} , UV_{275} , UV_{280} , UV_{285} , UV_{365} , UV_{465} , UV_{665} , being the proposal, this work the area of the absorbance measured in the 230 to 290 nm ($A_{230-290}$) by spectral wave to determine dissolved organic carbon (COD), filtered oxygen demand (DQO_f) and biochemical oxygen demand (BOD). For this, the analysis were conducted in three water bodies with different charac-

¹ Universidade Estadual de Mato Grosso do Sul - Dourados - Mato Grosso do Sul - Brasil.

² Universidade Federal de Mato Grosso do Sul - Campo Grande - Mato Grosso do Sul - Brasil.

* **Autor correspondente:** jonascorrea@uems.br.

teristics; and in order to verify interactions, the ratios between the wavelength absorbances were determined 250 and 365 nm (E_2/E_3), and for 465 and 665 nm (E_4/E_6) specifies absorbance a 254 nm ($SUVA_{254}$) and 285 ($SUVA_{285}$). According to the results ($p < 0.001$ and $n = 90$), the correlation for COD showed a strong equilibrium ($R = 0.965$), and for DQO_f ($R = 0.8780$) to $A_{230-290}$, followed in decreasing order; $UV_{275} > UV_{280} > UV_{250} > UV_{250} > UV_{254}$, $UV_{250} > UV_{250} > UV_{250} > UV_{250} > UV_{250} > UV_{250} > UV_{250} > UV_{285}$, for COD. There were not possible characterization relationships for $SUVA_{285}$, and E_2/E_3 and E_4/E_6 , for possible interactions and/or comparisons. In addition, according to the conditions and results presented, $A_{230-290}$ was shown to be a promising parameter ($p < 0.001$) in order to act on the COD concentration estimates ($R = 0.98547$) and COD ($R = 0.9203$).

Keywords: UV-VIS. Organic Matter. Water Quality.

1 INTRODUÇÃO

Atualmente, as informações sobre a qualidade de água se restringem a realizações de campanhas programadas com coletas pontuais e sazonais, geralmente em regimes de chuva e seca. Contudo, um dos principais entraves para essa tarefa reside na dificuldade do processamento posterior das análises; entre elas, destacam-se: o transporte, o acondicionamento, a distância e a utilização de equipamentos, além de materiais de alto custo. E, de um modo geral, os processos de monitoramento dos corpos hídricos do Brasil são incipientes, uma vez que carecem de muitas informações sobre os principais parâmetros relativos à qualidade de água, embora essas informações sejam de fundamental importância a fim de avaliar aspectos bióticos e abióticos dos mananciais, servindo inclusive para caracterizações ambientais, bem como para tomadas de decisões frente aos requisitos da Lei Conama – 357/2005 –, sem mencionar as de outros órgãos responsáveis pelo controle ambiental (LOPARDO et al., 2008; KNAPIK et al., 2016). Dentre muitos, um dos principais parâmetros que refletem a qualidade da água é a concentração de matéria orgânica, sendo indiretamente aferida por meio de outros parâmetros, tais como: Demanda Química de Oxigênio (DQO), Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO) e Carbono Orgânico Total (COT), segundo Lopardo et al. (2008) e Visco et al. (2004).

Além desses, há também o Carbono Orgânico Dissolvido (COD), Ultravioleta (UV_{λ}) (APHA, 2012), a Ab-

sorbância Ultravioleta Específica em comprimento de onda predeterminado a 254 nm ($SUVA_{254}$), e a 285 nm ($SUVA_{285}$) conforme sugerido nos trabalhos de Weishaar et al. (2003), Rostan & Cellot (1995) respectivamente. Destes, $SUVA_{\lambda}$ e UV_{λ} , onde λ , é representado por um comprimento de onda qualquer (UV-VIS), são empregados como medidas indiretas de DQO, DBO, TOC e COD, parâmetros estes que representam: taninos, ligninas, substâncias húmicas ou refratárias que absorvem fortemente energia na região do espectro, situada entre 200 a 400 nm, ou, nesse mesmo intervalo um comprimento de onda específico que possua melhor absorção (TRAINA et al., 1990; KORSHIN et al., 1997; WESTERHOFF e ANNING, 2000; LOPARDO et al., 2008, APHA, 2012). E, para o comprimento de onda único, UV_{254} é padronizado como um parâmetro de determinação de matéria orgânica (APHA, 2012; DOBBS et al., 1972), e 280 nm também já foi utilizado com resultados satisfatórios em trabalho de Chin et al. (1994). De Haan e De Boer (1987), Minero et al. (2007) e Peuvuori e Pihlaja (1997) utilizaram a razão entre os comprimentos de onda específicos 250 e 365 nm (E_2/E_3) para estimar concentração de matéria orgânica para águas naturais no sentido de determinar o tamanho molecular de substâncias húmicas e compostos aromáticos. Senesi et al. (1989) e Chen et al. (2002) utilizaram a razão entre os comprimentos de onda 465 e 665 nm (E_4/E_6) para determinar as propriedades orgânicas (húmica ou fúlvica). Hao et al. (2006) e Guo et al. (2011) encontraram forte correlação com compostos orgânicos em seus trabalhos

quando utilizaram a área do espectro formado no intervalo de comprimento de onda 226–400 nm.

Dessa maneira, as técnicas que envolvem a resposta espectral na região UV-VIS são utilizadas frequentemente a fim de determinar indiretamente os parâmetros de qualidade de água, em especial as concentrações de matéria orgânica presentes na água, seja em laboratório ou em sondas submersíveis (VAN DER BROEKE et al., 2006, BRITO et al., 2014, LANGERGRABER et al., 2004; GRUBER et al., 2006; LOURENÇO et al., 2008; TORRES E BERTRAND-KRAJEWSKI, 2008; MARIBAS et al., 2008; CARRÉ et al., 2017). Nesse contexto, considerando principalmente que o material orgânico absorve maior energia nos comprimentos de onda entre 230 a 290 nm, objetiva-se com este trabalho comparar a correlação da área integrada da curva do espectro formado, $A_{230-290}$, os usuais UV_{254} e UV_{230} , UV_{235} , UV_{250} , UV_{270} , UV_{275} , UV_{280} , UV_{285} , UV_{365} , UV_{465} , UV_{665} , com os parâmetros; COD, DQO e DBO obtidos em três corpos hídricos distintos.

2 METODOLOGIA

A bacia hidrográfica do Rio Taquari recebe muitos tributários, entre eles o Rio Coxim, e exerce papel fundamental para abastecer a Bacia do Alto Paraguai (GALDINO E VIEIRA, 2006; GUNTZEL et al., 2012). Palco de muitas discussões científicas, registra há cerca de 30 anos elevado aporte de sedimentos, intensificados pela grande expansão agropecuária (BRASIL, 1997a, c; ANA/GEF/PNUMA/OEA, 2004; GALDINO E PELLEGRIN, 2003; ASSINE, 2005; BACANI E LUCHIARI, 2014). Essas alterações promovem mudanças significativas nas características bióticas e abióticas (OLIVEIRA E CALHEIROS, 2006).

2.1 Área de Estudo

O presente estudo foi realizado em dois corpos hídricos, Rios Coxim e Taquari, ambos de relevância para a região, localizados na cidade de Coxim-MS.

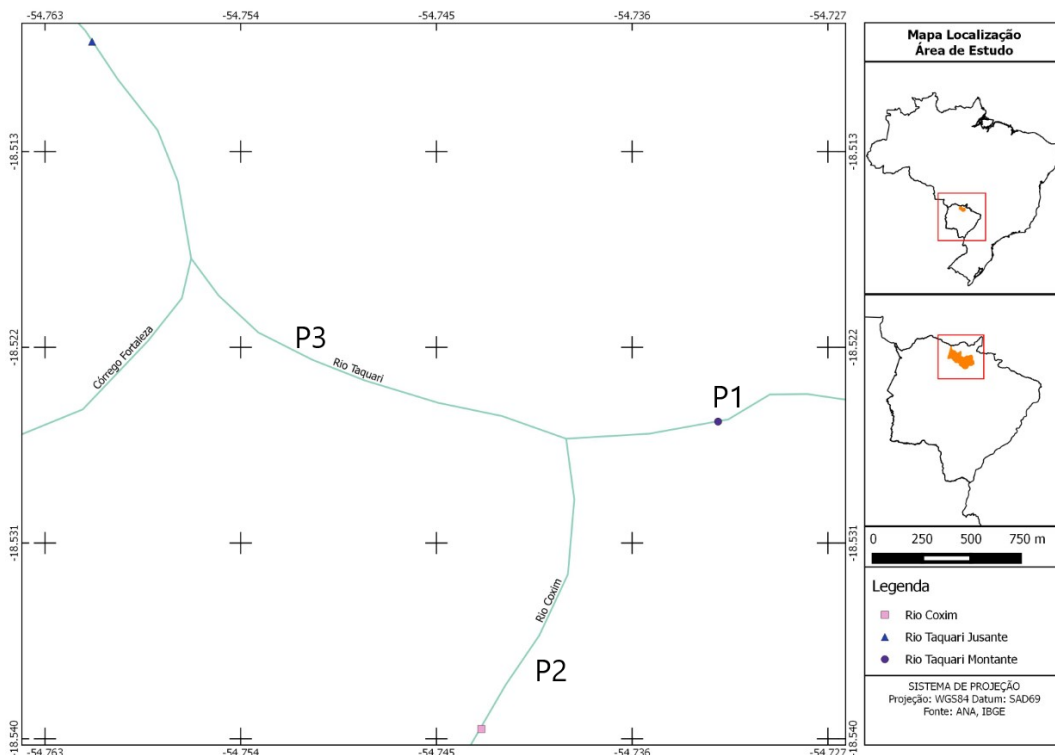


Figura 1. Rio Taquari (P1), Rio Coxim (P2) e Jusante P3, Município de Coxim-MS (ANA-IBGE, 2017) alterado pelo autor.

As campanhas ocorreram sempre no período matutino, encerrando os estágios de estiagem e cheia nas referidas datas e coletas; 17/09/2015 (C1) 19/10/2015 (C2); 20/11/2015 (C3); 06/12/2015 (C4); 22/12/2015 (C5); 07/01/2016 (C6); 23/01/2016 (C7); 08/02/2016 (C8); 27/03/2016 (C9); 12/04/2016 (C10), nos seguintes pontos: a montante do Rio Taquari (P1) 18°31'44''S e 54°43'59''W, no Rio Coxim (P2) 18°32'02''S e 54°44'09''W e a jusante da confluência de P1 e P2, denominado (P3) 18°30'39''S e 54°44'56''W (Fig. 1). As amostras de água foram coletadas em três profundidades por ponto: 0,20 (s), 0,5 (m) e 1,0 (f) aproximadamente, acondicionadas e refrigeradas em caixas térmicas em frascos de polietileno, e, para determinação dos parâmetros de matéria orgânica, em frascos de vidro. *In situ* foram determinados: Temperatura da água (°C), termômetro bulbo de Mercúrio (Hg) e pH por meio de Sonda Tecnopon mpa 210. Para o tratamento estatístico, foram aplicados aos resultados, em ambiente Excel for Windows versão 2010, os testes: Normalidade (Anderson-Darling), Hipótese *F* e, para a Regressão Simples, Correlação linear de Pearson ($p < 0,001$).

2.2 Análises no Laboratório

As amostras foram filtradas através de membrana de éster de celulose com porosidade 0,45 μm previamente lavada com água ultrapura, sendo determinadas em triplicatas para as análises espectrofotométricas DQO e COD. Após a filtração foram medidos os valores de Turbidez (Turb = NTU), com o equipamento Marca Orion AQ4500, na calibração de padrões de Formazina (C17H13N5O3) para verificação se a Turbidez $< 0,5$ NTU, conforme proposto por Karanfil et al. (2003) e APHA (2012). As concentrações de DQO foram determinadas sem diluição a partir do método de refluxo fechado (5220 C) e DBO (5 dias a 20 °C) pelo método de WINKLER (5210 B). O COD foi analisado pelo equipamento Elementar

Analizer-TOC com matriz água e gás O_2 como comburente, e água do tipo ultrapura como testemunho; para lavagem (5310 B) foi seguido as recomendações de APHA (2012). Os espectros de Absorbância foram determinados na região do espectro de 200 a 700 nm em intervalos de 1,0 nm por meio do modo varredura com o Espectrofotômetro HACH DR6000, através das amostras previamente filtradas e inseridas em cubetas de quartzo com caminho óptico de 10 mm e água ultrapura para lavagem e testemunho.

Para determinação de $A_{230-290}$, foi calculada a área formada entre os comprimentos de onda 230 a 290 nm, integrando-se a função da curva encontrada (Eq. 1):

$$A_{230-290} = \int_{230}^{290} f(x) dx \quad (1)$$

Onde:

A = Área compreendida entre os limites: 230 a 290 nm

$f(x)$ = Função da reta absorbância entre a região acima

Para servir de comparação com os parâmetros orgânicos, foram consideradas as absorbâncias únicas (nm); 235, 250, 254, 270, 275, 280, 285, SUVA_{254} ($\text{L} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$), e SUVA_{285} ($\text{L} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$), e a área formada pela varredura compreendida entre o intervalo de 230-290 nm ($A_{230-290}$), objeto deste trabalho.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

As condições climáticas na área amostrada se resumem ao caráter tropical, com estações bem definidas, apresentando verão úmido e seco no Inverno. De acordo com a classificação (Koppen e Geiger, 1928), as médias de temperaturas são de 25,5 °C e pluviosidade média anual de 1480 mm aproximadamente. Durante o período amos-

trado, a média de precipitação pluviométrica foi de 12,95 mm, com máxima diária de 73 mm e temperatura ambiente média (°C) de 26, e máxima de 31 e mínima de 20 (INMET, 2017). Os resultados de pH e dos constituintes de matéria orgânica COD, DQO e DBO (mg. L⁻¹) se encontram na Tabela 1.

Os valores de pH se encontraram dentro do esperado (4 a 10), registrando média deste parâmetro de 6,74 ± 0,042, com máxima de 7,56 e mínimo de 5,95, o que não influenciou os resultados de acordo com as recomendações de Guo et al. (2011), Volk et al. (2000), Baurés et al. (2010) e APHA (2012). Os parâmetros (mg.L⁻¹) para o COD

apresentaram média de 3,98 ± 1,65, máximo de 7,18 e menor para 0,76; DQO obteve média de 19,27 ± 8,19, com máxima de 38,0 e menor de 0,4 e, DBO com média de 10,65 ± 6,46, 25,9 máximo e 0,5 mínimo. Todos esses apresentaram maiores valores em C8 na profundidade F no ponto P2, e menor valor em C6 na profundidade F em P2. Durante a época de chuvas, as concentrações de DQO, COD e DBO foram maiores, com atenção no período amostrado em C6, quando ocorreram intensas chuvas a montante na bacia hidrográfica, ao contrário de C10, onde a montante do ponto P1 não foram observadas precipitações regionais (INMET, 2017).

Tabela 1 – Resultados COD, DQO, DBO (mg.L⁻¹) e pH, nos Pontos P1, P2 e P3.

Coleta		P1				P2				P3			
		pH	COD	DQO	DBO	pH	COD	DQO	DBO	pH	COD	DQO	DBO
C1	S	7,3	3,13	15,0	5,6	6,8	3,29	23,5	11,2	6,7	3,35	22,6	11,2
	M	7,5	3,24	14,8	6,2	6,8	3,68	24,1	13,8	6,7	3,81	22,9	12,4
	F	7,4	3,39	16,7	7,1	6,8	4,48	24,8	15,3	6,6	3,43	22,8	12,1
C2	S	6,0	1,32	7,0	0,5	6,0	1,77	9,9	2,0	6,0	2,64	12,8	8,8
	M	6,0	1,06	7,3	1,0	6,0	2,01	9,8	2,3	6,0	2,64	12,4	8,5
	F	6,0	0,89	4,0	0,5	6,0	2,31	10,5	2,4	6,0	2,25	11,1	7,6
C3	S	6,7	3,44	14,5	6,3	6,6	3,02	12,8	9,8	6,9	3,12	14,8	10,9
	M	6,8	3,02	14,7	5,0	6,8	3,04	12,9	10,7	6,8	3,04	15,1	10,2
	F	6,3	3,10	14,3	5,3	6,9	3,06	13,3	10,9	6,7	3,02	14,9	10,7
C4	S	6,8	4,84	21,0	4,9	6,7	4,92	22,9	8,4	6,9	4,26	16,3	14,7
	M	7,4	4,46	21,2	5,2	6,9	4,57	22,7	8,1	7,0	4,27	16,9	14,5
	F	7,7	4,69	21,4	5,3	6,6	5,53	27,1	9,6	6,9	4,26	17,0	15,7
C5	S	7,8	5,00	26,0	8,8	7,5	5,53	26,9	17,9	7,4	5,32	21,0	17,7
	M	7,2	5,13	25,7	9,2	7,2	5,54	28,0	18,4	7,2	5,15	21,0	16,7
	F	7,0	5,03	25,5	8,6	7,1	5,40	26,8	18,9	7,6	5,29	21,1	17,1
C6	S	7,2	5,94	28,0	19,7	6,8	6,92	35,3	23,8	7,2	6,58	31,3	22,2
	M	6,8	6,13	28,9	21,7	6,9	7,06	33,7	23,5	6,9	5,70	27,1	18,9
	F	7,0	6,54	32,5	22,9	6,9	7,20	38,0	25,9	7,0	6,27	30,5	20,2
C7	S	6,7	4,57	25,6	8,1	6,9	4,09	14,8	11,1	6,8	4,10	20,0	13,2
	M	6,79	3,79	25,0	6,6	6,9	4,58	15,0	12,5	7,0	3,82	20,1	13,1
	F	6,7	3,63	24,8	5,8	6,9	4,13	14,9	13,8	6,9	3,73	20,4	12,4
C8	S	7,0	5,54	27,3	9,8	6,8	4,57	23,2	15,7	6,7	2,87	14,0	5,2
	M	6,8	7,18	28,5	10,9	6,8	6,72	24,5	18,9	6,7	2,80	13,9	5,3
	F	7,0	5,91	28,3	10,4	6,7	4,88	22,9	14,0	6,8	3,31	17,0	5,9
C9	S	6,7	1,10	4,5	1,0	7,0	6,15	28,6	21,5	6,3	5,06	24,1	8,5
	M	6,6	1,24	5,3	1,0	6,4	5,86	28,0	20,3	6,1	4,87	23,7	8,8
	F	6,6	1,20	4,9	1,0	6,2	5,73	28,1	19,9	6,2	4,76	23,8	8,6
C10	S	6,4	0,87	0,5	0,5	6,3	1,61	12,7	8,1	7,0	2,72	11,9	3,9
	M	6,4	0,80	0,5	0,5	6,4	2,03	19,7	13,1	6,5	2,73	12,0	3,9
	F	6,2	0,76	0,4	0,5	6,3	4,00	20,4	13,5	6,5	2,69	11,8	4,2

Na Fig. 2, os gráficos entre os comprimentos de onda entre 200 a 700 nm x absorvâncias (cm^{-1}) demonstram que os ambientes P1, P2 e P3 possuem características distintas durante os períodos de amostragem. As varreduras do espectro (200–700) nm evidenciam que em P1, P2 e P3 há a absorção de maior energia na região do UV, conforme destacado por Korshin et al. (1997). Em P2 no evento C9, a maior absorvância registrada foi de $0,65 \text{ cm}^{-1}$ no comprimento de onda 268 nm. E, em C8, $0,673 \text{ cm}^{-1}$, para 263 nm.

Em virtude de existirem outros tributários na cidade de Coxim-MS, não foi possível comparar os efeitos na zona de mistura. Além do mais, a cidade ainda apresenta poluição difusa em resultado da urbanização e poluição pontual por meio de pontos de lançamentos de efluentes dos domicílios dos ribeirinhos às margens dos rios. Os valores de COD, DQO e DBO são maiores onde os picos se elevam em relação à sua absorvância (Fig. 1). Em P2 até sua foz, é o corpo hídrico que historicamente contém mais aporte de sedimentos e matéria orgânica que P1 de acordo com Shinma (2004), ANA/GEF/

PNUMA/OEA, (2003) e IMASUL (2016). Os valores de SUVA_{254} ($\text{L.mg}^{-1}.\text{m}^{-1}$) e SUVA_{285} ($\text{L.mg}^{-1}.\text{cm}^{-1}$) e Razões E_2/E_3 e E_4/E_6 , encontram-se na Tabela 2. SUVA_{254} apresentou média para todos os pontos de $2,92 \pm 0,75$ ($\text{L.mg}^{-1}.\text{m}^{-1}$); segundo a classificação de Edzwald e Tobiasson (2011), valores próximos a 3 indicam a predominância de bases hidrofílicas, e, entre 3 a 4, há presença de ácidos fúlvicos.

Em pesquisa, Westerhoff e Anning (2000) caracterizaram os ácidos fúlvicos e encontraram valores de até 4,4, caracterizando-os como ácidos fúlvicos e húmicos de fonte alóctone; para valores menores próximos a 1,2 como matéria orgânica de fonte autóctone. Quanto aos resultados de Weishaar et al. (2003), esses valores expressam a aromaticidade, encerrando em torno de (17 a 25)%. Como os corpos hídricos em estudo sofrem atividades antrópicas, corroborariam esses valores. Nos trabalhos de Shirhova et al. (2006) e Pouet et al. (2007), foram encontradas concentrações significativas de SH a partir da inclinação negativa na curvatura de absorvância, em sentido do aumento do comprimento de onda a partir de 260 nm.

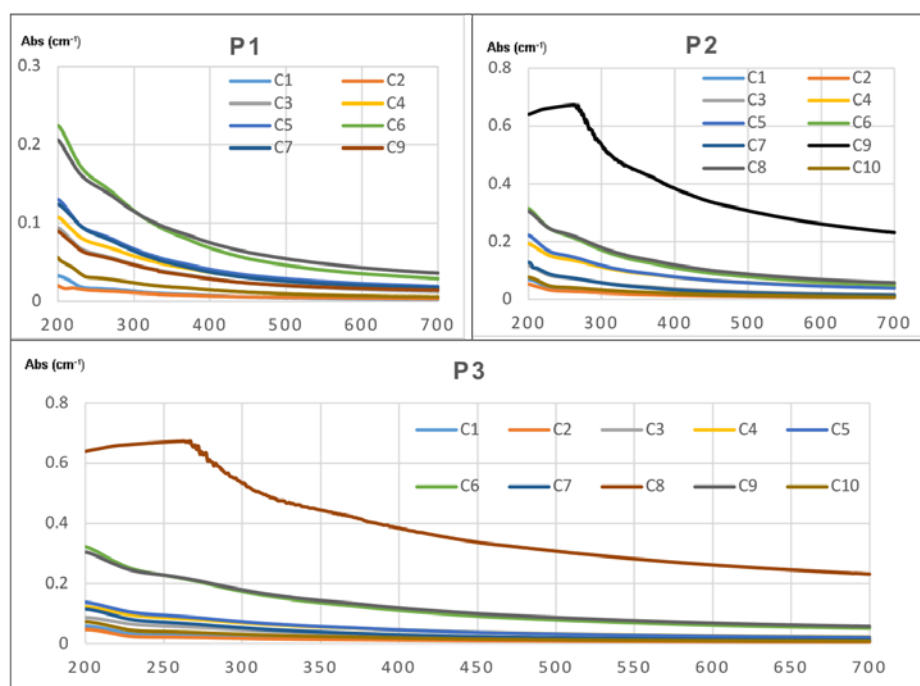


Figura 2 – Varredura Espectral Absorbância (cm^{-1}) x (200 – 700 nm).

Os valores de $SUVA_{285}$ para possível caracterização da matéria orgânica em compostos aromáticos ou alifáticos, de acordo com investigações de Rostan e Celott (1995), não ocorreram.

Esses autores atribuíram como padrão de referência quanto a essa absorvidade específica ($L.g^{-1}.cm^{-1}$) valores <10 para compostos aromáticos e valores próximos a 20 para alifáticos, porém, para as condições estudadas, os valores e os desvios encontrados foram muito acima do esperado: $26,42 \pm 9,32$. Por essa razão, não foi possível analisar este parâmetro.

Em E4/E6 não foram encontrados resultados significativos para comparação e classificação de SF e SH com as referências já pesquisadas por Dobbs et al. (2009) e Chen et al. (2002), pois os valores obtidos para os pontos deste trabalho resultaram em média $2,29 \pm 0,65$, valor bem abaixo do registrado pelos autores acima (5,44) para SH e (8,88) para SF em Chen et al. (1977). O mesmo caso para a razão E_2/E_3 , que também estima essas características de aromaticidade, pois os valores encontrados foram; $1,98 \pm 1,26$, ao contrário de trabalhos como Chin et al. (1994) e para Peuravuori e Pihlaja (1997), com razão inferior a 4,16.

Tabela 2 – Valores de $SUVA_{254}$ e $SUVA_{285}$ e Razões E2/E3 E4/E6.

P1				P2				P3			
$SUVA_{254}$	$SUVA_{285}$	E_2/E_3	E_4/E_6	$SUVA_{254}$	$SUVA_{285}$	E_2/E_3	E_4/E_6	$SUVA_{254}$	$SUVA_{285}$	E_2/E_3	E_4/E_6
2,45	21,12	5,70	2,56	2,84	24,35	3,07	2,61	2,89	23,99	3,80	2,54
2,54	22,02	6,51	2,50	2,56	22,40	3,39	2,45	2,60	21,79	3,52	2,49
2,72	23,64	6,23	2,67	3,22	26,96	4,18	2,63	2,84	25,54	2,40	2,62
1,64	14,45	0,34	2,47	2,42	9,62	0,25	1,53	2,32	20,40	5,31	2,59
1,09	93,25	0,18	2,44	2,16	19,51	2,50	2,10	2,50	22,89	2,78	2,61
0,43	3,47	0,06	2,39	2,70	23,91	1,91	2,36	2,71	24,30	1,62	2,54
2,50	20,81	1,60	2,55	2,80	23,28	1,29	2,55	2,74	28,11	1,71	2,59
2,62	21,50	1,54	2,62	2,72	23,59	1,23	2,49	2,83	24,67	1,74	2,56
2,59	19,67	1,53	2,55	2,55	22,18	1,25	2,67	2,87	23,67	1,49	2,38
3,03	26,47	2,35	2,47	3,32	29,39	1,22	2,26	2,76	24,32	1,59	2,34
3,10	26,76	2,22	2,44	3,08	27,15	1,11	2,31	2,91	25,56	1,51	2,34
2,94	25,86	2,19	2,39	3,54	31,26	1,45	2,24	2,84	24,95	2,22	2,47
3,40	29,14	2,26	2,40	3,52	30,65	1,31	2,34	3,33	28,86	2,21	2,48
3,05	25,46	2,27	2,45	3,74	32,18	1,72	2,38	3,51	30,44	2,25	3,42
3,37	27,96	2,28	2,41	3,20	26,10	1,28	2,36	3,40	29,34	1,09	2,46
3,36	28,51	1,51	2,52	3,12	28,91	1,01	2,51	3,31	27,94	1,12	2,50
3,57	30,30	2,08	2,60	3,10	26,18	0,97	2,48	3,74	32,06	1,13	2,50
3,84	32,83	1,84	2,52	3,29	28,25	1,10	2,50	3,53	30,26	3,34	2,86
3,38	28,53	2,72	2,76	3,50	29,40	2,35	2,54	3,56	29,30	2,42	2,52
3,80	31,69	2,54	2,69	3,31	28,37	2,31	2,60	3,67	31,10	1,76	2,45
3,84	32,23	2,49	2,67	3,38	28,57	2,58	2,67	3,01	25,80	3,39	2,09
3,02	24,63	1,44	2,29	4,69	39,45	0,33	2,10	3,16	26,66	3,63	2,09
2,91	25,66	1,45	2,19	4,34	35,86	0,45	2,09	3,34	28,67	4,20	2,10
2,94	25,37	1,76	2,28	4,97	42,49	0,38	2,09	3,52	27,15	4,20	0,04
3,41	29,66	1,28	2,41	3,63	31,69	1,08	2,42	1,97	33,73	1,84	0,04
3,21	26,80	1,22	2,40	3,39	29,55	0,96	2,42	1,75	29,11	1,90	0,04
3,35	29,16	1,22	2,45	3,49	30,39	0,96	2,43	1,81	29,17	1,96	0,04
2,09	18,55	2,13	2,61	2,38	21,10	1,10	2,63	1,46	14,26	0,34	0,04
2,09	18,35	2,17	2,81	1,46	12,81	0,79	2,62	1,48	14,49	0,33	0,03
2,08	18,23	2,12	2,64	1,95	17,18	2,20	2,72	1,49	14,58	0,33	1,36

$SUVA_{254}$ ($L.mg^{-1}.m^{-1}$), $SUVA_{285}$ ($L.g^{-1}.cm^{-1}$)

Comparando as correlações ($n=90$, $p<0,001$) entre a COD, DQO, DBO e as absorvâncias 235, 250, 254, 270, 275, 280, 285, 365, 465, 665 (nm), $SUVA_{254}$ ($L.mg^{-1}.m^{-1}$) e $SUVA_{285}$ ($L.g^{-1}.cm^{-1}$), obtiveram-se os seguintes resultados (Tabela 3). Apesar da variabilidade temporal e atemporal, os parâmetros orgânicos COD, DQO e DBO apresentaram correlação forte (Pearson) entre si ($pvalue<0,001$), onde (CODxDQO) $R=0,927$ e, (DBOxCOD e DBOxDQO), $R= (0,818$ e $0,795)$, respectivamente (Tabela 3). Caso os dois parâmetros (COD e DQO) não fossem filtrados, e levando-se em consideração a constituição granulométrica,

possivelmente ocorreriam resultados com correlações maiores. Qualquer comprimento de onda que obtenha melhor correlação com COD, DQO e DBO pode ser empregada para cálculo indireto (APHA, 2012). Neste caso, foram encontradas correlações fortes ($>0,953$) para os comprimentos únicos de onda entre 235 a 285 nm, nas condições dos corpos hídricos testados, corroborando a maioria dos trabalhos que utilizam esta técnica (WESTERHOOF E ANNING, 2000; ROSTAN E CELOTT, 1995; KORSHIN et al., 1997; LANGERGRABER et al., 2003; DOBBS et al., 1972; CHIN et al., 1994, VOLK et al., 2000; MORRIS et al., 2004).

Tabela 3 – Correlação entre COD ($mg.L^{-1}$), DQO e DBO ($mg.O_2.L^{-1}$) e absorvâncias (nm).($p<0,001$).

	$A_{230-290}$	235	250	254	270	275	280	285	365	465	665	$SUVA_{254}$	$SUVA_{285}$
COD	0,985	0,965	0,967	0,967	0,968	0,970	0,969	0,953	0,461	0,428	0,376	0,785	0,261
DQO	0,920	0,891	0,890	0,890	0,891	0,889	0,890	0,878	0,381	0,348	0,302	0,743	0,253
DBO	0,804	0,783	0,780	0,781	0,781	0,781	0,780	0,771	0,416	0,390	0,342	0,614	0,190

Os demais comprimentos de onda (365, 465 e 665) não obtiveram resultados satisfatórios, sendo oportunos nesse caso somente para o cálculo das razões E_2/E_3 e E_4/E_6 . Para determinação da concentração de DQO, as absorvâncias únicas, apresentadas acima, também poderiam ser empregadas ($R=0,878$). Na pesquisa de Mrkva (1983), seus resultados obtiveram correlações positivas fortes para este parâmetro, com o método ($K_2Cr_2O_7$) a 254 nm ($R = 0,985$), assim como em trabalhos de Torres e Bertrand-Krajewski (2008) com $R=0,991$ e Carré et al. (2017) com ($R^2=0,86$). $A_{230-290}$, obteve uma correlação forte positiva ($R=0,920$), muito apropriada para o cálculo indireto desse parâmetro. Apesar de o DBO estar com correlação $R=0,804$ em $A_{230-290}$, esse parâmetro ainda necessita de mais aprofundamento para monitoramento automatizado e maior estimativa, conforme citado por Vanrollengen e Lee (2003), requerendo tempo para processamento (5 dias), e também pelo fato de a temperatura em que as amostras foram acondicionadas ($20^\circ C$) invalidar os resultados.

As regressões simples, gráfico de resíduos e o coeficiente de regressão (R) de $A_{230-290}$, COD e DQO ($p<0,001$) estão representados na Fig. 3. Para a determinação indireta, COD apresentou valores próximos à linha de predição e uma distribuição adequada. Analisando os resíduos, foram observados 3 pontos dispersos, que não interferem para efeito de cálculo em sua predição ($F<0,05$). A correlação com os valores de DQO registrou pontos mais dispersos na curva predita e obteve mais pontos residuais (6). Para teste de significância, o teste F ($F<0,05$), a regressão é válida.

Os outros parâmetros (UV_{235} , UV_{250} , UV_{254} , UV_{270} , UV_{275} , UV_{280} e UV_{285}) corroboram os trabalhos com correlações a COD; Dobbs et al. (1972), Traina et al. (1990), Chin et al. (1994), Helms et al. (2008), Brito et al. (2013), Carré et al. (2017), entre outros, e nas recomendações de Apha (2012), apesar de obterem correlações fortes, os resíduos e os testes de significância ficaram como segunda opção de acordo com o método $A_{230-290}$.

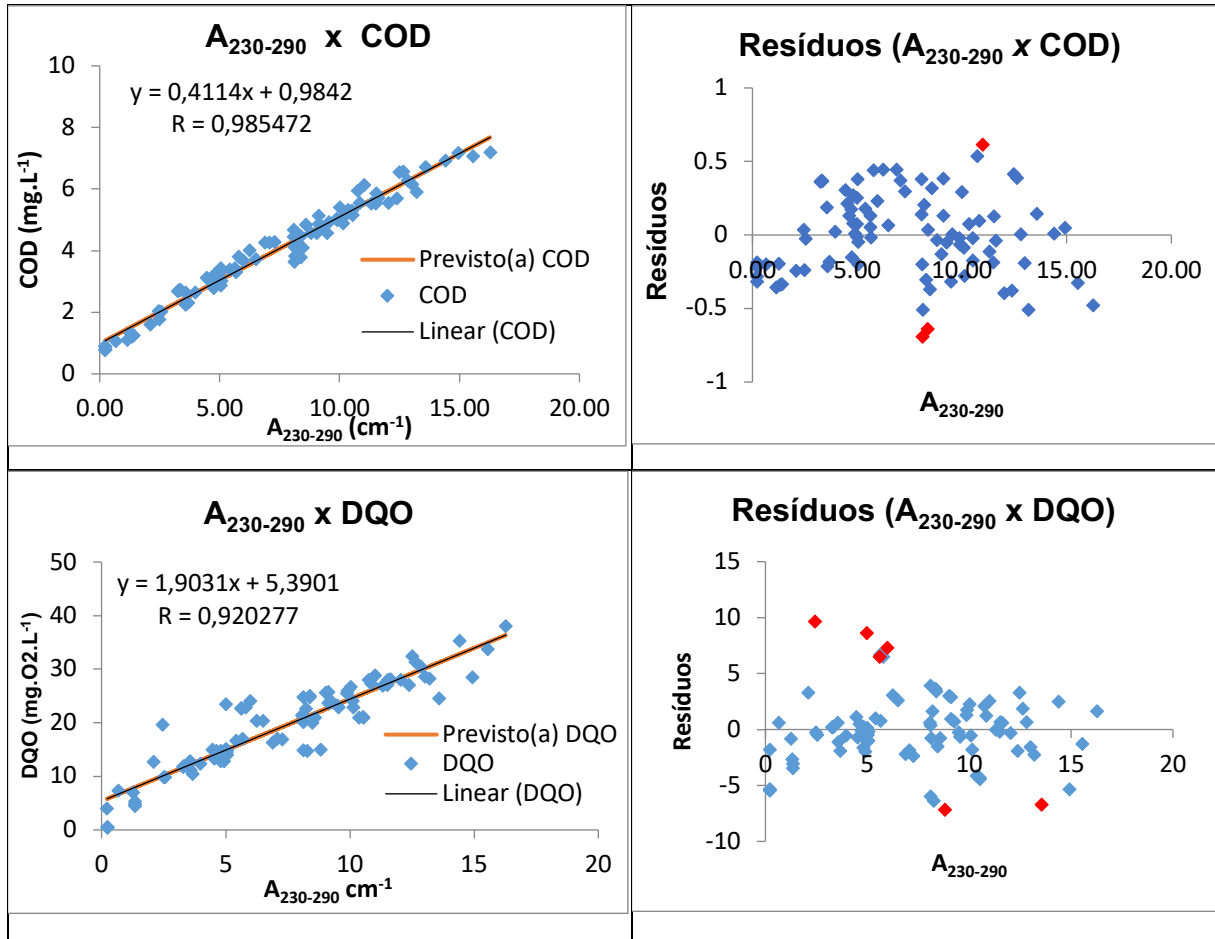


Figura 3 – Gráficos de Correlação entre $A_{230-290}$ entre COD e DQO.

4 CONCLUSÃO

De acordo com os resultados apresentados, a área integrada entre os comprimentos de onda na região do UV de 230 a 290 nm obteve as melhores correlações $p < 0,001$ para COD ($R = 0,985$) e DQO ($R = 0,920$). Os comprimentos de onda únicos de 235 a 285 também obtiveram resultados satisfatórios ($R > 0,965$), em ordem decrescente: $UV_{275} > UV_{280} > UV_{270} > UV_{250} > UV_{254}$, e para DQO foram encontrados ($R > 0,878$), em ordem decrescente: $UV_{235} > UV_{270} > UV_{280} > UV_{254} > UV_{250} > UV_{275} > UV_{285}$. Quanto aos outros comprimentos de onda 365, 465 e 665, e o específico $SUVA_{285}$, não se obtiveram correlações satisfatórias ($R < 0,461$), impossibilitando melhores análises, assim como o parâmetro DBO, que requer mais estudos para possíveis interações.

As Razões E_2/E_3 e E_4/E_6 , para essas condições apresentadas, obtiveram resultados diferentes, maiores que os relatados, necessitando de maior aprofundamento em relação à caracterização da matéria orgânica, com calibração de compostos alifáticos, aromáticos e tamanho de cadeia, entre outros, nas águas dos rios amostrados e suas implicações quanto à resposta espectral nos diversos comprimentos de onda.

De acordo com os valores de $SUVA_{254}$, sugere-se que os corpos hídricos recebem influência antrópica, com aporte de matéria orgânica alóctone, com predominância de bases hidrofílicas (produtos à base de couro, por exemplo), encerrando cerca de 17 a 25% de compostos aromáticos. A integração da área de absorvância nos compri-

mentos de onda 230 a 290 se mostrou eficiente para predição de COD e DQO, sendo coadjuvante de estimação de matéria orgânica nos corpos hídricos em questão.

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Sugere-se que outros parâmetros orgânicos, entre eles clorofila-a, série de coliformes e técnicas de fluorescência, sejam estudados nesses corpos hídricos a fim de aumentar a gama de testes para possíveis monitoramentos. As análises de Nitrato (NO_3^-), Nitrito (NO_2^-), Tiosulfato ($\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$), Brometo (Br^-), Ferro (Fe^{+2}), Ozônio (O_3) e Cloramina (NH_2Cl) podem ser consideradas para AUMENTAR a confiabilidade do método, pois os mesmos também absorvem energia no UV (APHA, 2012). E as análises de Carbono Orgânico Total (TOC) não foram realizadas em virtude de as amostras conterem quantidade significativa de sedimentos; por recomendações técnicas, deveriam ser filtradas.

6 CONTRIBUIÇÃO DOS AUTORES

Todos os autores contribuíram de forma igualitária.

7 REFERÊNCIAS

AIKEN, G., BERGAMASCHI, B., FRAM, M., FUJI, R., MOPPER, K. Evaluation of Specific Ultraviolet Absorbance as an Indicator of the Chemical Composition and Reactivity of Dissolved Organic Carbon. *Environ. Sci. Technol.*, 37, pg. 4702-4708, 2003. <https://doi.org/10.1021/es030360x>

ANA/GEF/PNUMA/OEA. **Programa de ações estratégicas para o gerenciamento integrado do Pantanal – Implementação de práticas de gerenciamento integrado de bacia hidrográfica para o Pantanal e a Bacia do Alto Paraguai**. Relatório Final. Brasília, DF, 2004, livro de 315 pp..

APHA, AWWA, WEF. **Standard Methods for examination of water and wastewater**. 22nd ed. Washington: American Public Health Association, 1360 pp; 2012.

BACANI, V. M., LUCHIARI, A. Geoprocessing applied to environmental zoning in the Upper Coxim River Basin, MS. **GEOUSP: Espaço e Tempo**, Vol.18(1), pp.184-197, 04/2014.

BAURES, E., BERHO, C., POUET, M-F., THOMAS, O. In situ UV monitoring of wastewater: a response to sample aging. **Water Science and Technology**, Vol 49, n. 1. p. 47-52, 2004.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente, dos Recursos Hídricos e da Amazônia Legal. **Análise integrada e prognóstico da Bacia do Alto Paraguai**. Brasília: MMA/PNMA, 1997.v.3, 369 p.1997(a)

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente, dos Recursos Hídricos e da Amazônia Legal.: **Diagnóstico dos meios físico e biótico: meio biótico**. Brasília: MMA/PNMA, 1997. v. 2, t. 3, 400 p.1997 (b)

BRASIL, **Resolução CONAMA n°357**, de 17 de março de 2005. Classificação de águas, doces, salobras e salinas do Território Nacional. Publicado no D.O.U.

CARRÉ, E., PÉROT, J., JAUZEIN, V., LIN, L., LOPEZ-FERBER, M. **Estimation of water quality by UV/Vis spectrometry in the framework of treated wastewater reuse**. *Water Science and Technology*, 2017. In Press. Uncorrect Proof.

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. [https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(02\)00041-3](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(02)00041-3)

CHEN, Y., SENESI, N., SCHNITZER, M. Information provided on humic substances by E4/E6 ratios. *SoilSci.Soc.Am.J.* 41, 352. 1977.

CHIN, Y-P., AIKEN, G., O'LOGLIN, E. Molecular Weight, Polydispersity, and Spectropic Properties of Aquatic Humic Substances. *Environ. Sci. Technol.*, v. 28, 1853-1858.1994. <https://doi.org/10.1021/es00060a015>

DE HAN, H., DE BOER, T. Applicability of light absorbance and fluorescence as measures of concentration and molecular size of dissolved organic carbon in humic Lake TJEUKEMEER. *Water Resource*, Vol. 21, n, 6, p, 731-734, 1987. [https://doi.org/10.1016/S1001-0742\(09\)60312-0](https://doi.org/10.1016/S1001-0742(09)60312-0)

DOBBS, R.A., WISE, R.H., DEAN, R.B. The use of Ultra-Violet absorbance for monitoring the total organic carbon content of water and wastewater. *Water Research Pergamon Press*, Vol 6, p. 1173 -1180., 1972.

GALDINO, S., PELLEGRIN, L.A. Diagnóstico e diretrizes do PCBAP relativos à erosão na Bacia do Alto Taquari. Corumbá, MS. **Embrapa Pantanal**, 2003. 33 p. <https://www.embrapa.br/web/mobile/publicacoes/-/publicacao/799063/diagnostico-e-diretrizes-do-pcbap-relativos-a-erosao-na-bacia-do-alto-taquari> <<http://www.cpap.embrapa.br/publicacoes/>>. Acesso em: 29/12/2017.

GALDINO, S., VIEIRA, L.M., PELLEGRIN, L. A. Impactos Ambientais e Socioeconômicos na Bacia do Rio Taquari-Pantanal, **Embrapa Pantanal**, 2006 pg.48.

GRUBER, G., BERTRAND-KRAJEWSKI, J.-L., DEBENEDITIS, J., HOCHEDLINGER, M., LETTI, W., Practical aspects, experiences and strategies by using UV/VIS sensors for long term sewer monitoring. **Water Practice & Technology**, 1 (1), 2006.

- GUNTZEL, A. M., MELO, I. K. M., ROCHE, K. F., SILVA, V. F. B., POMPIANI, P.G. Cladocerans from gut contents off fishes associated to macrophytes from Taquari River Basin, MS, Brazil. **Acta Limnológica Brasiliensia**, vol. 24, no. 1, p. 97–102, 2012. <https://doi.org/10.1590/S2179-975X2012005000029>
- GUO, X.J., XI, B.D., YU, H.B., MA, W.C., HE, X.S. The structure and origin of dissolved organic matter studied by Uv-vis spectropy and fluorescence spectropy in lake in arid and semi-arid region. **Water Science & Tecnology**. 63 (5), 1010–1017., 2011.
- HAO, R.X., CAO, K.X., ZHAO, G., GUAN, Y.B.; ZHOU, Y.-W. Ultraviolet absorption spectrum characterization approach for quantitative analysis of dissolved organic contaminants in sewage. **Journal of Beijing University of Technology** 32 (2),1062–1066, 2006.
- HELMS, J.R.,STUBBINS, A., RITCHIE, J.D., MINOR, E.C., KIEBER, D.J., MOPPER, K. Absorption spectral slopes and slopes ratios as indicators of molecular weight, source, and photobleaching of chromophoric dissolved organic matter. **Limnol. Oceanogr**, 33(3), 955–969. 2008. <https://doi.org/10.4319/lo.2008.53.3.0955>
- INSTITUTO NACIONAL DE METROLOGIA (INMET), Disponível em: www.inmet.gov.br/html/queima/nesterov/?data=2016-03-04&estacao=A720, Acessado em 20 de dezembro de 2017.
- MATO GROSSO DO SUL. Instituto de Meio Ambiente de Mato Grosso do Sul/IMASUL. Diretoria de Licenciamento. **Relatório de Qualidade das Águas Superficiais do Estado de Mato Grosso do Sul**, MS, 2014/2015 Campo Grande, MS, 185 p. 2016.
- MRKVA, M. Evaluation of correlations between absorbance at 254 nm and COD of river waters. **Water Res.** 17, 231–235, 1983. [https://doi.org/10.1016/0043-1354\(83\)90104-5](https://doi.org/10.1016/0043-1354(83)90104-5)
- KNAPIK, H.G., FERNANDES, C.V.S., AZEVEDO, J.C.R. Modelagem de carbono orgânico em rios urbanos: aplicabilidade para o planejamento e gestão de qualidade de água. **Revista Brasileira de Recursos Hídricos**. Porto Alegre, V. 21, n. 4, p. 841–854, out./dez. 2016. <https://doi.org/10.1590/2318-0331.011616013>
- KÖPPEN, W., GEIGER, R. **Klimate der Erde**. Gotha: Verlag Justus-Perthes, 1928
- KORSHIN, G. V., LI, C.-W., BENJAMIN, M. M. Monitoring the properties of natural organic matter through UV spectroscopy: A consistent theory. **WaterResearch**,V.31,n. 7, p. 1787–1795, 1997. [http://dx.doi.org/10.1016/S0043-1354\(97\)00006-7](http://dx.doi.org/10.1016/S0043-1354(97)00006-7)
- LANGERGRABER,G., FLEISCHMANN,N., HOFSTAEDTER, F., WEINGARTNER, A. Monitoring of a papermill wastewater treatment plant using UV/VIS spectroscopy. **Water Science and Technology**, 49 (1), 9–14. 2004. <http://dx.doi.org/10.2166/wst.2004.0004>
- LOPARDO, A.T.V., FERNANDES, C.V.S., AZEVEDO, J.C.R. Caracterização do Carbono Orgânico para Avaliação Ambiental da Qualidade da Água – Estudo de Caso do Lago do Parque Barigui. **Revista Brasileira de Recursos Hídricos**. Vol 13. nº 3, 2008. <https://doi.org/10.21168/rbrh.v13n3.p23-34>
- LOURENÇO, N.D., MENEZES, J.C., PINHEIRO, H.M., DINIZ, D., Development of PLS calibration models from UV-VIS spectra for TOC estimation at the outlet of a fuel park wastewater treatment plant. **EnvironmentalTechnology**, 29,891–898, 2008. <https://doi.org/10.1080/09593330802015581>
- MARIBAS, A., SILVA, M.C., LAURENT, N., LOISON, B., BATTAGLIA, P., PONS, M.-N. Monitoring of rain events with a submersible UV/Vis spectrophotometer. **Water Science and Technology**, 57 (10), 1587–1593, 2008. <https://doi.org/10.2166/wst.2008.144>
- MINERO, C., LAURI, V., FALLETTI, G., MAURINO, V. PELIZZETTI, E., VIONE, D. Spectrophotometric Characterization of Surface Lake Water samples: Implications for the quantification of Nitrate and the properties of Dissolved Organic Matter. **Annali di Chimica**, p.1107–1116, 2007.
- MORRIS, D.P., CRAIG, E. W., HARGREAVES, B. R., MODENUTTI, B., MOELLER, R., QUEIMALINOS, C. The attenuation of solar UV radiation in lakes and the role of dissolved organic carbon. **Limnol. Oceanogr**. 1995 40(8, 1381–1391), 1995.
- OLIVEIRA, M.D., CALHEIROS, D.F. Características e alterações limnológicas na Bacia do Rio Taquari. In: GALDINO, S. **Impactos ambientais e socioeconômicos na Bacia do Rio Taquari - Pantanal - Corumbá**: Embrapa Pantanal.356 p., 2006.
- PEURAVUORI,J., 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.
- POUET, M. F., THERAULAZ, F., MESNAGE, V., THOMAS, O., Natural Water. In: THOMAS, O. BURGESS,C. (EDITORES). **UV-visible spectrophotometry of water and wastewater**. Elsevier.P.163–188, 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.
- SALGADO BRITO, R., PINHEIRO, H.M., FERREIRA, F., SALDANHA MATOS, J., LOURENÇO, N.D. In situ UV-Vis spectroscopy to estimate COD and TSS in wastewater drainage systems. **Urban Water Journal**, 11:4, 261–273, 2014. <https://doi.org/10.1080/1573062X.2013.783087>
- SENESI, N. MIANO, T.M., PROVENZANO, M.R., BRUNETTI, G. Spectroscopy and compositional comparative characterization of i.h.s.s. reference and standard fulvic and humic acids of various origins. **The Science of the Total Environment**, v. 81/82, p. 143–156, 1989. [https://doi.org/10.1016/0048-9697\(89\)90120-4](https://doi.org/10.1016/0048-9697(89)90120-4)
- SHINMA, E. A. **Avaliação da Qualidade das Águas dos Rios da Bacia Hidrográfica do Alto Paraguai-Pantanal**. Dissertação (Mestrado em Tecnologias Ambientais). FAENG, Universidade Federal de Mato Grosso do Sul-UFMS, Campo Grande, MS, p. 91, 2004.
- SHIRSHOVA, L.T., GHABBOUR, E.A., DAVIES, G. Spectroscopic characterization of humic acid fractions isolated from soil using

different extraction procedures. **Geoderma**, v.133. p. 204– 216, 2006. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2005.07.007>

TOMAS, O., BAURES, E., POUET, M-F. UV Spectrophotometry as a Non-parametric Measurement of Water and Wastewater Quality Variability, **Water Qual. Research. J. Canada**, Vol. 40, n.1, pg. 51-58, 2005.

TORRES, A., BERTRAND-KRAJEWSKI, L. Partial Least Squares local calibration of a UV-Visible spectrometer used for in situ measurements of COD and TSS concentrations in urban drainage systems. **Water Science and Technology**, 57(4), 2008. <https://doi.org/10.2166/wst.2008.131>

TRAINA, S.J., NOVAK, J., SMECK, N.E. An ultraviolet absorban- ce method of estimating the percent aromatic carbon content in humic acids. **J. Environ.Qual.** 19, 151, 1990. <https://doi.org/10.2134/jeq1990.00472425001900010023x>

VANROLLEGEN, P.A., LEE, D.S. On-line monitoring equipment for wastewater treatment processes: State of the art. **Water Science and Technology**, Vol. 47, n.2. pg. 1-34, 2003.

VISCO, G., CAMPANELLA, L.; NOBILI, V. Organic Carbons and TOC in Waters: an overview of the international norm for its measurements. **Microchemical Journal**, Vol. 79. (1-2), p. 185-192, 2005. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2004.10.018>

VOLK, C.M., BELL, K., IBRAHIM, E., VERGES, D., AMYM, G., LECHE- VALLIER, M. Impact of enhanced and optimized coagulation on removal of organic matter and its matter an its biodegradable fraction in drinking water. **Wat. Res.** Vol. 34, n. 12, p. 3247– 3257, 2000.

WEISHAAR, J. L., AIKEN, G. R., BERGAMASCHI, B. A., FRAM, M. S., FUJII, R., MOPPER, K. Evaluation of specific ultraviolet absorban- ce as an indicator of the chemical composition and reactivity of dissolved organic carbon. **Environmental Science & Technology** 200, 37, 4702–4708, 2003. <https://doi.org/10.1021/es030360x>

WESTERHOFF, P.; ANNING, D. Concentrations and characteristics of organic carbon in surface water in Arizona: influence of urbanization. **Journal of Hydrology**, V. 236, p. 202–222, 2000. [https://doi.org/10.1016/S0022-1694\(00\)00292-4](https://doi.org/10.1016/S0022-1694(00)00292-4)