

## QUALIDADE DA ÁGUA E CARACTERIZAÇÃO ESPECTROSCÓPICA DA MATÉRIA ORGÂNICA EM DOIS RESERVATÓRIOS DO ESTADO DO PARANÁ

*Mauricius M. dos Santos*<sup>1\*</sup>, *Tamiris Kostianovicz*<sup>2</sup>, *Michael Mannich*<sup>3</sup> & *Cristovão V. S. Fernandes*<sup>4</sup>

**Resumo** – A formação de reservatórios apresenta uma série de benefícios assim como impactos negativos. Em ambientes aquáticos um dos principais papéis é desempenhado pelo carbono orgânico dissolvido (COD), formado por compostos lábeis (~25 %) e por compostos não lábeis (~75 %). Diversas técnicas empregando a espectroscopia molecular de fluorescência podem ser utilizadas na avaliação da matéria orgânica, dentre essas se encontram as matrizes de emissão-excitação (MEE). O objetivo desse trabalho foi avaliar alguns parâmetros de qualidade d'água (P-Total, N-Total e COD) em dois reservatórios do estado do Paraná (Capivari e Vossoroca), associando medidas de espectroscopia de fluorescência (MEE) na tentativa de identificar diferentes contribuições para a matéria orgânica. Os resultados dos parâmetros N e P nos reservatórios apresentaram diferenças significativas entre ambientes, especialmente para N-Total (0,05 - 0,16 mg/L - Vossoroca e 0,57 - 1,45 mg/L -Capivari). As concentrações de COD, de maneira geral, não apresentaram grandes variações, entretanto a análise das MEE indicam diferentes composições da MO nesses ambientes, com a presença de picos associados a proteínas e compostos mais simples. Esses dados sugerem assim, que a avaliação de somente parâmetros como COD podem não fornecer um panorama representativo para as interações que ocorrem em ambientes aquáticos.

**Palavras-Chave** – carbono orgânico, espectroscopia, qualidade d'água.

## WATER QUALITY AND SPECTROSCOPIC CHARACTERIZATION OF ORGANIC MATTER IN TWO RESERVOIRS IN THE PARANÁ STATE

**Abstract** – Reservoirs formations provides a number of benefits as well as negative impacts. In aquatic environments one of the main roles is played by dissolved organic carbon (DOC), formed by labile compounds (~ 25%) and non-labile compounds (~ 75%). Several techniques employing molecular fluorescence spectroscopy can be used on the study of the organic matter, among these are the excitation-emission matrix (EEM). The aim of this work was to evaluate some water quality parameters (P-Total, Total-N and DOC) in two reservoirs of the Paraná state (Capivari and Vossoroca), associating measurements of fluorescence spectroscopy (EEM) in an attempt to identify different contributions to the organic matter. The results of the N and P in the reservoirs showed significant differences between environments, especially for N-Total (0.05 to 0.16 mg / L - Vossoroca and 0.57 to 1.45 mg / L-Capivari). The concentrations of DOC did not show major variations, however as indicated by EEM analysis there are different compositions of the MO, with peaks associated with protein and simpler compounds. These data suggest that the evaluation of parameters such as DOC only may not provide a representative picture for the interactions that occur in aquatic environments.

**Keywords** – organic carbon, spectroscopy, water quality

<sup>1</sup> Aluno de graduação– Universidade Federal do Paraná, mauriciusms@gmail.com

<sup>2</sup> Aluna de graduação – Universidade Federal do Paraná, tamiris.tk@ufpr.br

<sup>3</sup> Aluno de doutorado, PPGERHA – Universidade Federal do Paraná, mmannich@gmail.com

<sup>4</sup> Professor , DHS/PPGERHA – Universidade Federal do Paraná, cris.dhs@ufpr.br

## INTRODUÇÃO

O barramento de um rio e a formação de um reservatório apresenta uma série de benefícios e aspectos positivos como: fonte de água para abastecimento, geração de energia elétrica, desenvolvimento de aquicultura, transporte de material suspenso, oportunidade de recreação, esporte e lazer, controle de enchentes, regularização de vazão, alternativas de atividades econômicas para a região, implantação de corredores hidroviários (TUNDISI e TUNDISI, 2008).

Com a formação de um reservatório, associam-se também os impactos ecológicos relacionados ao barramento do rio, como: elevação da turbidez, assoreamento e decréscimo do volume útil, carreamento de defensivos agrícolas, eutrofização, alteração na fauna e vegetação aquática, inundação de áreas com valor para atividade agropecuária, interferência no regime de transporte de sedimentos, modificação no regime hidrológico a jusante da barragem, realocação da população do local alagado, mudanças econômicas, sociais e culturais na região, obstáculo para imigração de peixes, mudanças climáticas decorrentes da evaporação do espelho d'água. As principais funções que mantêm o funcionamento dos reservatórios são: a quantidade de matéria orgânica (MO) acumulada durante e após a inundação resultante da vegetação no reservatório, tempo de retenção médio e entrada dos tributários como fontes pontuais. (TUNDISI e TUNDISI, 2008)

O carbono orgânico dissolvido em ambientes aquáticos é formado por compostos lábeis, como aminoácidos, carboidratos, hidrocarbonetos, ácidos graxos e compostos fenólicos, que correspondem à cerca de 25% da MOD, e por compostos não lábeis como as substâncias húmicas que correspondem, geralmente, a maior parte do COD.

Entre as substâncias húmicas ainda pode haver uma divisão em ácidos fulvicos, ácidos húmicos e humina, diferenciados de acordo a sua solubilidade em água e de acordo com o pH do meio. Tais compostos possuem uma grande complexidade estrutural e diversos grupos funcionais. Parte dos componentes do carbono orgânico dissolvido possuem características distintas quanto à absorção de luz e de fluorescência, podendo ser investigados de acordo com essas características (BAKER & SPENCER, 2004). E essas características dos espectros de fluorescência podem ser alteradas de acordo com o pH do meio, a força iônica, a temperatura, o potencial redox, a interação com íons metálicos e de acordo com a composição e estrutura da própria MOD (PEURAVUORI et al., 2002).

Diversas técnicas empregando a espectroscopia molecular de fluorescência podem ser utilizadas matéria orgânica em ambientes aquáticos, dentre essas se encontram os espectros de emissão, espectros de excitação, espectros sincronizados e matrizes de emissão-excitação (MEE). Muitos estudos mostraram-se eficientes na avaliação da matéria orgânica dissolvida através de técnicas de espectroscopia molecular de fluorescência em rios e lagos (BAKER & INVERARITY, 2004, BORISOVER et al., 2009, CARSTEA et al., 2010).

Na utilização de MEEs estudos por Coble (1996) revelaram a presença de cinco picos principais em amostras de água: pico B (Ex/Em 275/310 nm) relacionado à materiais semelhantes a proteínas (Tirosina); pico T (Ex/Em 275/340 nm) às substâncias semelhantes a proteínas (Triptofano), pico A (Ex/Em 260/380-460 nm) às substâncias húmicas terrestre, pico M (Ex/Em 312/380-420 nm) às substâncias húmicas marinhas e o pico C (Ex/Em 350/420-480 nm) às substâncias húmicas terrestre.

O objetivo desse trabalho foi avaliar alguns parâmetros de qualidade d'água (Fósforo total, nitrogênio total e carbono orgânico dissolvido) em dois reservatórios do estado do Paraná, associando medidas de espectroscopia de fluorescência na tentativa de identificar diferentes contribuições para a matéria orgânica nesses ambientes.

## METODOLOGIA

### Área de Estudo

O reservatório Capivari encontra-se entre os municípios de Bocaiúva do Sul e Campina grande do Sul e está situado na Bacia do Rio Capivari. Teve sua formação no ano de 1970 e possui uma área de 13,1 Km<sup>2</sup>, com um volume total de 178 milhões de m<sup>3</sup> e uma área de drenagem de 1,200 Km<sup>2</sup> (PIRES et al, 2013)

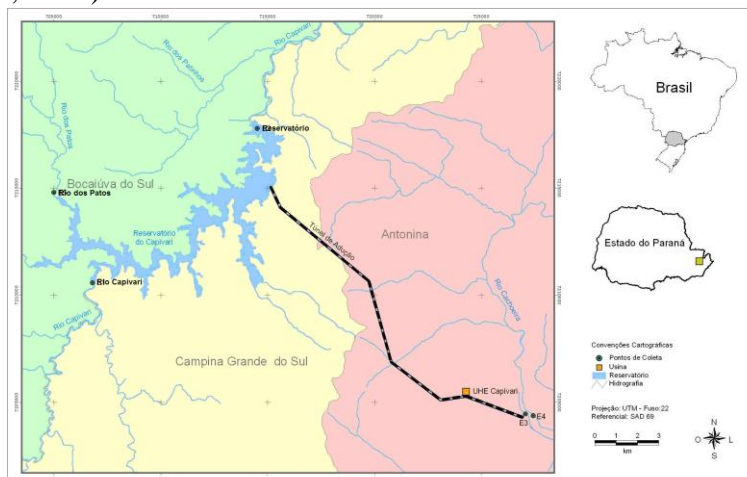


Figura 3 – Mapa para o reservatório de Capivari , adaptado de PIRES et al, 2013

A represa Vossoroca, pertence à bacia do rio São João que é o principal rio, e possui os rios Vossoroca e Fojo Além do São João como corpos formadores d'água. Construída na década de 70, possui uma área de 3,3 Km<sup>2</sup> e volume de 35,7 milhões de m<sup>3</sup>, a profundidade média é de 8 m e a máxima é de 17 m. Sua principal função é regular a vazão para a usina hidrelétrica de Chaminé, localizada a jusante, na margem esquerda do rio São João (BLUM et al., 2005).

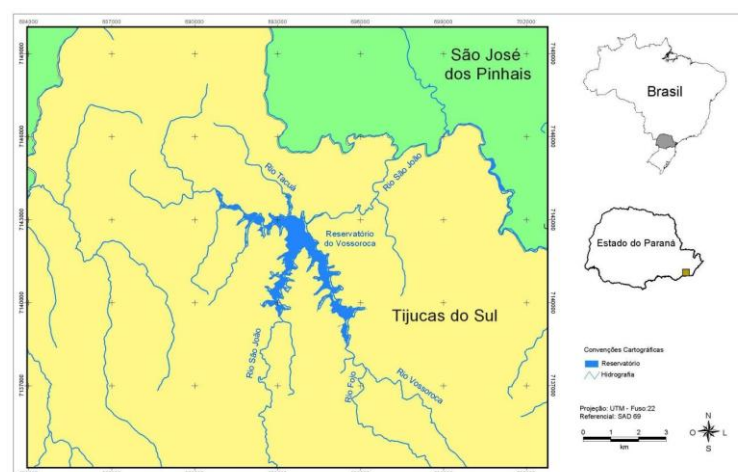


Figura 3 – Mapa para o reservatório de Vossoroca (DE SOUZA, 2011)

No reservatório de Capivari foram analisados 6 pontos amostras, incluindo pontos próximo a barragem coletados na superfície, meio e fundo da coluna d'água e pontos nos rios Capivari, dos Patos e Tapera. No reservatório de Vossoroca foram analisados 5 pontos incluindo pontos próximo a barragem coletados na superfície, meio e fundo da coluna d'água e pontos nos rios São João e São

Joãozinho. A amostragem para o reservatório de Capivari foi realizada em novembro de 2012 e para o reservatório de Vossoroca em dezembro de 2012.

### **Análises de parâmetros físicos e químicos da água**

Para as análises físicas e químicas, amostras de água foram coletadas utilizando-se uma garrafa de Van Dorn sendo transferidas para garrafas de PEAD (polietileno de alta densidade) 1 L. As amostras foram mantidas em caixas térmicas refrigeradas até a chegada ao laboratório e posteriormente armazenadas sob refrigeração a 4 °C até o momento da análise.

As análises físicas e químicas da água foram realizadas em amostras in natura e filtradas, utilizando-se membranas de acetato de celulose, 0,45 µm. Para a análise de nitrogênio total utilizaram-se amostras de água in natura. A quantificação de NT ocorreu através de uma oxidação alcalina em autoclave (14kg.cm-1 / 25min) na faixa de temperatura entre 110 - 125°C, para conversão de todas as formas de nitrogênio presentes na amostra a N-NO<sub>3</sub><sup>-</sup> e posterior redução pela coluna de Cd-Cu para detecção na forma de N-NO<sub>2</sub><sup>-</sup>, reação de Griess (1879). As amostras foram lidas em espectrofotômetro uv1601pc – SHIMADZU, no comprimento de onda 543nm. A metodologia utilizada foi adaptada do APHA 1998.

Para a análise de fósforo total utilizaram-se amostras de água in natura. A quantificação de PT ocorreu através de digestão alcalina utilizando persulfato de potássio em autoclave (14kg.cm-1 / 25min) na faixa de temperatura entre 110 - 125°C, para conversão de todas as formas de fósforo presentes para ortofosfato (PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>) e posterior quantificação segundo o método do ácido ascórbico. A metodologia utilizada foi adaptada de MURPHY, J.; RILEY, J.P. e APHA, 1998.

### **Carbono orgânico dissolvido**

Para as determinações do conteúdo de carbono orgânico dissolvido as amostras foram filtradas em filtros de acetato de celulose de 0,45 µm para obtenção da fração dissolvida.

A determinação de carbono orgânico dissolvido (COD) foi realizada em um analisador de carbono orgânico total – HiPerTOC (Thermo Scientific) com detector de infravermelho não-dispersivo de 15 polegadas. A determinação do carbono dissolvido total foi feita pelo método da oxidação por persulfato com auxílio de radiação UV, o volume de amostra analisado foi de 2,00 mL e fluxo de Oxigênio (99,99%; White Martins) ajustado em 250 mL/minuto. A determinação do conteúdo de carbono inorgânico foi feita pelo método da acidificação com ácido nítrico. A determinação do carbono orgânico dissolvido foi feita pela subtração da fração inorgânica da fração total.

A quantificação se deu pelo método da calibração externa utilizando-se soluções preparadas a partir de biftalato de potássio (Synth) para carbono total e bicarbonato de sódio (Merck) e carbonato de sódio (Merck) para carbono inorgânico. As concentrações utilizadas foram de 1,0 mg/L; 2,0 mg/L; 5,0 mg/L; 10,0 mg/L ; 20,0 mg/L e 50,0 mg/L.

### **Espectroscopia de Fluorescência**

Para as análises espectroscópicas as amostras foram filtradas em filtros de acetato de celulose de 0,45 µm para obtenção da fração dissolvida. As medidas de fluorescência foram realizadas em um espectrofluorímetro modelo Cary Eclipse (Varian Inc) e as mediadas na região do UV-Visível em um espectrofotômetro Cary50 Bio (Varian Inc.).

Para essas medidas foi utilizada uma cubeta de quartzo multifacetada com caminho ótico de 1 cm. Matrizes de excitação e emissão (MEE) foram obtidas na faixa de 220 a 600 nm tanto para

excitação como para emissão, com intervalos de 5 nm para excitação e 2 nm para emissão. A velocidade de varredura foi ajustada em 9600 nm/minuto e o tempo de leitura de 0,0125 segundo, fendas de excitação e emissão foram ajustadas em 5 nm. A voltagem da fotomultiplicadora foi ajustada em 900 V.

Os dados das MEE foram normalizados em unidade Raman (U.R) (SINGH et. al.,2010; BAGHOTH et. al., 2011). Em todas as análises de espectroscopia realizadas foram realizadas leituras de água ultrapura para o controle analítico das medidas e para a normalização em unidades Raman.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na análise das variações na concentração de COD na coluna d'água para ambos os reservatório observam-se concentrações semelhantes tanto para superfícies como para o meio da coluna (TABELA 1). Tanto para as análises de fósforo total como de nitrogênio total foram observados valores inferiores para o reservatório Vossorooca do que os valores observados no reservatório Capivari (TABELA 1).

Tabela 1: Resultados das análises de Fósforo total (P-Total), Nitrogênio total (N-Total) e carbono orgânico dissolvido (COD) para os dos reservatórios em estudo.

Reservatório Capivari	P-Total (mg/L)	N-Total (mg/L)	COD (mg/L)	Reservatório Vossorooca	P-Total (mg/L)	N-Total (mg/L)	COD (mg/L)
<b>Superfície</b>	0,06 (± 0,00)	0,99 (± 0,00)	4,35 (± 0,03)	<b>Superfície</b>	0,02 (± 0,00)	0,07 (± 0,01)	4,10 (± 0,11)
<b>Meio</b>	0,05 (± 0,02)	0,88 (± 0,01)	4,57 (± 0,05)	<b>Meio</b>	0,01 (± 0,00)	0,05 (± 0,01)	4,34 (± 0,03)
<b>Fundo</b>	0,07 (± 0,00)	1,05 (± 0,01)	6,71 (± 0,01)	<b>Fundo</b>	0,05 (± 0,00)	0,10 (± 0,01)	3,92 (± 0,09)
<b>R. Capivari</b>	0,06 (± 0,01)	1,45 (± 0,17)	4,71 (± 0,05)	<b>R. São João</b>	0,03 (± 0,00)	0,16 (± 0,01)	4,27 (± 0,08)
<b>R. dos Patos</b>	0,11 (± 0,04)	0,77 (± 0,00)	5,54 (± 0,03)	<b>R. São Joãozinho</b>	0,02 (± 0,01)	0,10 (± 0,01)	2,90 (± 0,45)
<b>R. Tapera</b>	0,07 (± 0,00)	0,57 (± 0,00)	5,98 (± 0,03)				

\* Entre parênteses os valores de desvio padrão (n=3).

A pesar das concentrações semelhantes de COD em ambos os reservatório a análise dos gráficos de contorno das MEE sugerem diferenças na composição da MO desses ambientes (FIGURAS 3, 4 e 5). De maneira geral, foram observadas intensidades de fluorescência superiores para todos os grupos fluoróforos no reservatório de Vossorooca. Incluindo as amostras do fundo da coluna d'água, amostras essas que apresentaram as maiores diferenças na concentração de COD (TABELA 1).

Na análise da MEE para a amostra da superfície do reservatório o material orgânico presente apresenta características de moléculas mais complexas com a presença de ácidos húmicos (PICO A) e ácidos fulvicos (PICO C) e uma menor intensidade de picos associados a substâncias proteicas (PICO T), sugerindo uma possível menor degradabilidade dessa fração (FIGURA 3).

As baixas intensidades de fluorescência nas amostras da superfície dos reservatórios podem estar associadas a possíveis efeitos de fotodegradação de moléculas mais simples ou ainda a baixas produtividades primárias, responsável pela produção de certas moléculas associadas a proteínas.

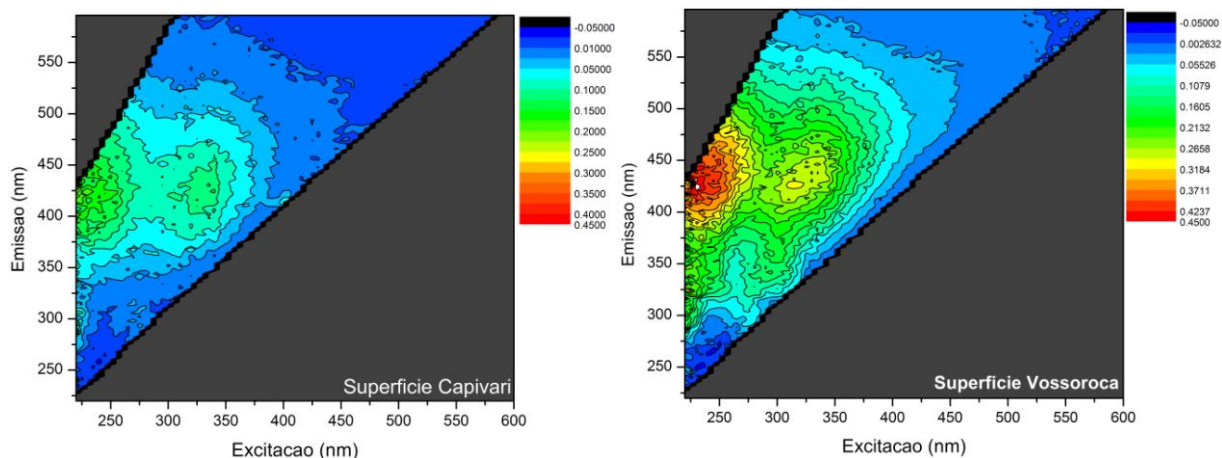


Figura 3 – Gráficos de contorno das MEE, Superfície Capivari (Esquerda) e Superfície Vossoroça (Direita)

Na análise do perfil dos reservatórios foram observadas as maiores concentrações de P-Total e N-total para o fundo do reservatório (TABELA 1). Associado a esses dados a análise das MEE desses pontos também indicam a presença de um pico bem definido associado a proteínas (Pico T) e uma maior intensidade do Pico A, esses dados sugerem que o carbono orgânico dissolvido nessas amostras é influenciado por substâncias de composição mais simples (FIGURA 4) (BAKER et al; 2004).

Essa situação pode ser explicada principalmente por possíveis interações da coluna d'água com o sedimento ou ainda ao aporte de substâncias provenientes da superfície da coluna d'água.

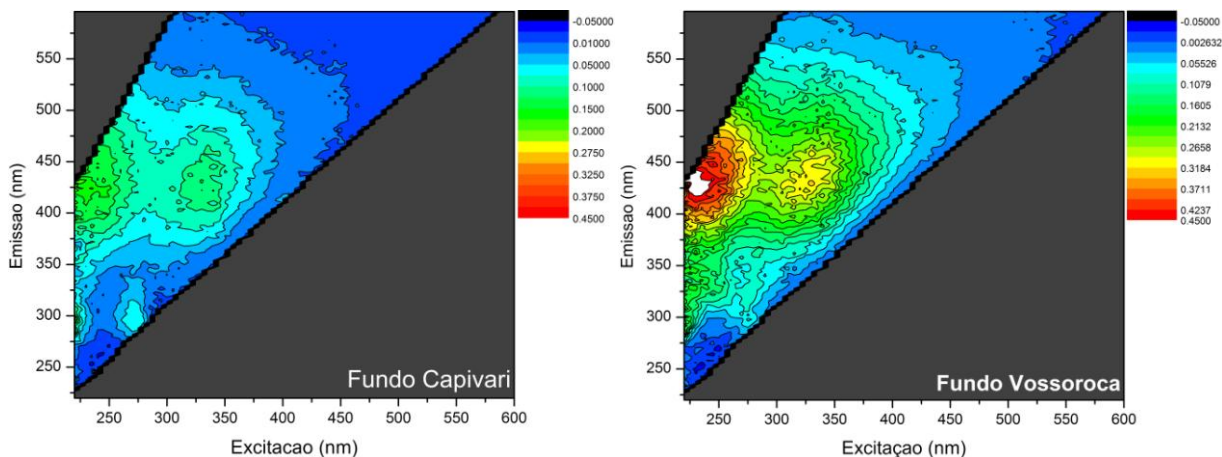


Figura 4 – Gráficos de contorno das MEE, Fundo Capivari (Esquerda) e Fundo Vossoroça (Direita)

Nas amostras dos rios Capivari e São João e demais tributários, comparativamente, foram observadas as menores intensidades de picos associados a proteínas (PICO T) (FIGURA 5). Esse fato, associado à presença de picos T nas amostras do interior dos reservatórios indica que essas substâncias de origem mais simples são possivelmente originárias da própria dinâmica dos reservatórios e não uma contribuição dos seus rios tributários. Essa observação é mais evidente para o reservatório Capivari, onde existe um pico semelhante a proteínas bem definido na amostra do fundo da coluna d'água e quase que uma ausência desse pico na amostra do rio Capivari, o maior tributário do ambiente.

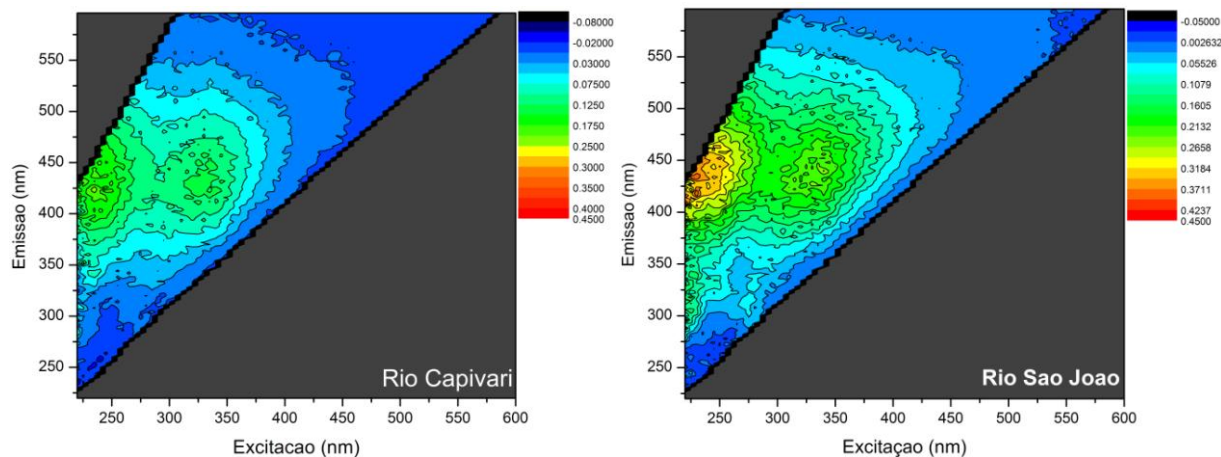


Figura 5 – Gráficos de contorno das MEE, Rio Capivari (Esquerda) e Rio São João (Direita)

## CONCLUSÕES

A análise de dados de qualidade d'água associado à análise espectroscópica da matéria orgânica é uma técnica promissora no campo de recursos hídricos. Os resultados para fósforo e nitrogênio nos reservatórios apresentaram diferenças significativas nas concentrações para os diferentes ambientes, com destaque para o parâmetro nitrogênio total. Já para as concentrações de COD, de maneira geral, não foram observadas grandes diferenças entre os ambientes, entretanto a análise de resultados de espectroscopia de fluorescência indicam diferentes composições da MO nesses ambientes. Composições essas que pode influenciar diferentes aspectos da dinâmica ecológica desses reservatórios. Esses dados sugerem assim, que a avaliação de somente parâmetros como COD, ou ainda DQO ou DBO, pode não fornecer um panorama representativo para as interações de nutrientes em ambientes aquáticos.

## REFERÊNCIAS

- APHA; AWWA; WPC – American Public Health Association, American Water Works Association and Water Pollution Control. (1998). Standard methods for the examination of water and wastewater. 20 th Ed.
- BAGHOTHS,A.; SHARMA,S.K.; AMY,G.L.(2011) Tracking natural organic matter (NOM) in a drinking water treatment plant using fluorescence excitation e emission
- BAKER, A. INVERARITY,R. (2004). Protein-like fluorescence intensity as a possible tool for determining river water quality. *Hydrological Processes*.18. 2927-2945.
- BAKER,A.; SPENCER,R.G.M.(2001). Characterization of dissolved organic matter from source to sea using fluorescence and absorbance spectroscopy. *Science of the Total Environment*. 333.217-232.
- BLUM, C. T., POSONSKI, M., HOFFMANN, P. M., BORGIO, M. (2005). Espécies vegetais invasoras em comunidades florestais nativas nas margens da Represa do Vossoroca, APA de Guaratuba, Paraná, Brasil. In: I Simpósio Brasileiro sobre Espécies Exóticas Invasoras, Brasília, Brasil.

BORISOVER,M.; LAOR,Y.; PARPAROV,A., NADEHDA,B.(2009) Spatial and seasonal patterns of fluorescent organic matter in Lake Kineret ( Sea of Galile) and its catchment basin. *Water Research* .3104-3116.

COBLE, P.G. (1996). Characterization of marine and terrestrial DOM in seawater using excitation – emission matrix spectroscopy. *Marine Chemistry* . 51, 325– 346.

DE SOUZA, D. B.(2011). Avaliação da composição geoquímica da matéria orgânica de sedimentos lacustres. Dissertação de mestrado. UFPR – Curitiba 122 p.  
matrices and PARAFAC. *Water research* 45 797-809.

MCKNIGHT,D.M.; BOYER,E.W.; WESTRHOFF,P.K.; DORAN,P.T.; KULBE,T.; ANDERSEN, D.T. (2001) Spectrofluorometric characterization of dissolved organic matter for indication of precursor organic material and aromaticity *Limnology. Oceanography*, 46(1), 2001, 38–48.

MURPHY, J.; RILEY, J.P. (1962) A Modified Single Solution Method for the Determination of Phosphate in Natural Water. *Anal.Chim.Acta*, Vol. 27, pp. 31-36.

PEURAVUORI,J., KOIVIKKO,R., PIHLAJA,K.(2002). Characterization, differentiation and classification of aquatic humic matter separated with different sorbents: synchronous scanning fluorescence spectroscopy. 36 4552–4562.

PIRES, G. R.M; SIECIECHOWICZ,M.S.F; ARRUDA, N.M.B. (2013) Resultados do monitoramento da qualidade realizado pelo LACTEC e pela COPEL na região da UHE Capivari, de período de 2003 a 2013. Relatório Técnico . Curitiba – Parana 61 p.

SINGH,S.; D'SA, E.J.; SWENSON,E.M.(2010) Chromophoric dissolved organic matter (CDOM) variability in Barataria Basin using excitation–emission matrix (EEM) fluorescence and parallel factor analysis (PARAFAC). *Science of the Total Environment* 408 3211–3222.

TUNDISI, J. G.; TUNDISI, T. M. (2008). *Limnologia. Oficina de Textos*. São Paulo.