

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE**  
**PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**ADNIVIA SANTOS COSTA**

**CARACTERIZAÇÃO DA MATÉRIA ORGÂNICA DISSOLVIDA NAS  
ÁGUAS DAS BACIAS HIDROGRÁFICAS DO ESTADO DE SERGIPE**

**SÃO CRISTÓVÃO, SE - BRASIL**  
**JULHO DE 2011**

ADNIVIA SANTOS COSTA

CARACTERIZAÇÃO DA MATÉRIA ORGÂNICA DISSOLVIDA NAS  
ÁGUAS DAS BACIAS HIDROGRÁFICAS DO ESTADO DE SERGIPE

Dissertação apresentada ao Núcleo de Pós-Graduação em Química do Departamento da Universidade Federal de Sergipe como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Química.

**Orientador:** Prof<sup>o</sup> Dr<sup>o</sup> José do Patrocínio Hora Alves

SÃO CRISTOVÃO  
JULHO, 2011

**FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL  
UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE**

Costa, Adnivia Santos  
C837c      Caracterização da matéria orgânica dissolvida nas águas das  
              bacias hidrográficas do Estado de Sergipe / Adnivia Santos Costa.  
              – São Cristóvão, 2011.  
              118 f. : il.

Dissertação (Mestrado em Química) – Núcleo de Pós-  
Graduação em Química, Pró-Reitoria de Pós-Graduação e  
Pesquisa, Universidade Federal de Sergipe, 2011.

Orientador: Prof. Dr. José do Patrocínio Hora Alves.

1. Química analítica. 2. Água – Análise. 3. Matéria orgânica.  
4. Bacias hidrográficas – Sergipe. I. Título.

CDU 543.38:556.51(813.7)

Foi buscando acertar que às vezes eu errei  
Mas quem pode acusar sem tentar compreender  
Quando saio sem regar violetas que plantei  
A sede que causei me afogará

Sem pressa, sei que posso alcançar  
Digam o que quiserem só uma coisa importa

Verdadeiro é meu amor  
O sentimento foi real  
Quando eu te entreguei  
Tudo aquilo que há em mim  
Pode até não parecer  
Se o mal que há em mim  
Faz doer o teu coração  
Minha triste imperfeição

Será que conseguirei a bondade que sonhei  
Estou sempre a tentar remover as pedras  
Se desvio o olhar da mão em minha direção  
Fecho os olhos para mim e para você

Não canso, não desisto de lutar  
Ainda se tropeço só uma coisa importa...

Minha Triste Imperfeição  
Rosa de Saron  
Composição: Rogério Feltrin / Alex Alva

## **AGRADECIMENTOS**

*A Deus por iluminar meu caminho e me dar forças para seguir em frente, por ser meu refúgio, minha esperança e perseverança, pela saúde e por ter tornado tudo possível. Meu Deus eu Creio, Adoro e Espero sempre em Ti.*

*Aos meus pais que são e sempre serão minha inspiração para vencer, o amor e a confiança que sentem por mim me fazem vencer todos os obstáculos, Amo muito vocês, vocês são tudo pra mim. Há obrigada por sonharem junto comigo.*

*A minha irmã Adnycleive pelo incentivo e carinho, você também é razão pela qual cheguei até aqui agradeço a sua lealdade e paciência. Te amo gordinha!.*

*Ao meu noivo Denyson, por estar sempre ao meu lado e por não me deixar desistir, por sempre apoiar meus sonhos, por compartilhar os momentos difíceis, por isso, digo que se amor é decisão eu decidi amar você. Te amo!*

*A minha segunda mãe, tia Jô e toda sua família que sempre estiveram ao meu lado me apoiando e sonhando comigo.*

*Aos meus familiares, tios, tias, primos, avós e avôs, por acreditarem em mim.*

*Aos amigos que me viram crescer e que sempre estiveram na torcida principalmente, Almedinha, Jefferson, Édman, Flavinha, Gardênia, Hélder, Josielma.*

*Aos meus amigos-irmãos que fazem parte do ministério de dança e teatro Enigmas de Cristo, nós somos mais que amigos... Vocês são maravilhosos, agradeço também a todos da paróquia que me incentivaram.*

*Ao meu orientador Dr. José do Patrocínio Hora Alves por ter me acolhido em seu laboratório LQA mesmo quando eu nem sabia o que era um, obrigada pelos ensinamentos, confiança e por corrigir meus erros, sempre me mostrando a direção certa, posso dizer que o senhor foi o farol que iluminou minha formação acadêmica e a minha vida profissional.*

*Ao professor Dr. Carlos Alexandre Borges Garcia por ter sido sempre um grande amigo, companheiro de coletas. Muito obrigada por tudo!*

*Aos amigos do LQA desde os antigos (Dani, Débora, Fabiano, Fabrício, Kennedy) aos mais atuais (Vaniele, Marcelo, Aldair, Tarcísio, Simonise e Olga) pelos momentos de descontração. Em especial a Shéron, Ariadna, Isaias, Maria Aparecida (pelas noites e fim de semana juntas no LQA) ao meu grande e maravilhoso amigo Jeferson (Você me ensinou o que é uma verdadeira amizade) e sua namorada Priscilla (desculpe pelas noites em que roubei seu namorado para me ajudar) e à*

*Cintya (quem diria que hoje seríamos grandes amigas), vocês me suportaram e me ajudaram muito. Obrigada!*

*Aos amigos da graduação, do mestrado que vivenciaram momentos de conquistas e perdas, principalmente, Suelen, Adriano Aquino, Samuca, Wdvan, Tâmara, ao GOU (Grupo de Oração Universitário), Meire, Sérgio. E aos amigos graduandos Consuelo, Anderson, Jacqueline, Emission, Mayara, Francisco, Sanny, enfim a todos.*

*A professora Elisângela de Andrade Passos pela solicitude sempre que precisei, agradeço também pela oportunidade de conhecer grandes amigos que hoje são uma grande família no ITPS (Laudicéa, Mayra, Taynara, Felipe, Danielle e ao meu “confessionário” Profª Drª Maria Nogueira (nossa não tenho palavras para agradecer os sábios conselhos, os ensinamentos, a disponibilidade...), além dos amigos que também conquistei ao longo do tempo, ao Sr gerente Sérgio Porto, Simeí, Schinaider, os amigos do Laboratório de Inorgânica, enfim a todos que conheço no ITPS, vocês tornam minhas manhãs mais felizes, obrigada pelo acolhimento. Não posso esquecer do companheiro de coleta, Zé Carlos, as coletas não são as mesmas sem você!*

*Ao professor. Rennan Geovanny pelas caronas, pela amizade, e pelos ensinamentos compartilhados.*

*Aos técnicos Edinalva, Esmael e Ricardo, ao corpo docente do departamento de química, pelas ajudas e ensinamentos.*

**Muito Obrigada!!!**

## RESUMO

Nesse trabalho foram utilizadas a espectroscopia de fluorescência e as medidas do carbono orgânico dissolvido (COD) e absorvância no UV – Vis, para caracterização da matéria orgânica dissolvida (MOD) nas águas das seis bacias hidrográficas do Estado de Sergipe. Foram realizadas quatro campanhas de amostragem no período de maio de 2009 a janeiro de 2010, e em cada campanha foram coletadas amostras em vinte e três sítios de amostragem distribuídos nos diferentes rios das bacias. As concentrações do COD apresentaram a seguinte variação: bacia do rio São Francisco entre 0,93 e 56,00 mg L<sup>-1</sup>; bacia do rio Sergipe entre 0,35 e 34,70 mg L<sup>-1</sup>; bacia do rio Japarutuba entre 1,70 e 11,85 mg L<sup>-1</sup>; bacia do rio Vaza Barris entre 1,10 e 14,85 mg L<sup>-1</sup>; bacia do rio Piauí entre 0,50 e 18,95 mg L<sup>-1</sup> e bacia do rio Real entre 20,30 e 27,20 mg L<sup>-1</sup>. Os espectros de fluorescência sincronizada mostraram a presença de quatro picos (I, II, III e IV), com intensidades variáveis em função da localização e do período de amostragem. Em maio/09 e setembro/09 as maiores intensidade de fluorescência ocorreram nos picos II e III, evidenciando a predominância da MOD de origem terrestre, lixiviada pelo maior escoamento superficial no período chuvoso. Em dezembro/09 e janeiro/10 verificou-se a presença predominante dos picos I e II, associados à matéria orgânica autóctone, produzida pela atividade algal e pelo aporte de fontes antropogênicas, respectivamente. As bacias dos rios Japarutuba, São Francisco, Piauí e Real, apresentaram uma regressão linear entre o COD e a medida da absorvância em 254 nm, sugerindo que nesses rios predominou a MOD de origem terrestre, constituída pelas substâncias húmicas. A não linearidade do COD em função à medida da absorvância em 254 nm, registrada para as bacias do Rio Sergipe e Vaza Barris, evidencia a contribuições significativas de aportes antropogênicos para a MOD nesses rios. A análise de componentes principais aplicada aos dados de maio (período chuvoso) e dezembro (período seco) de 2009, separou as amostras em três grupos no período chuvoso e mostrou um único agrupamento no período seco. As características qualitativas da matéria orgânica dissolvida na água foram as mais importantes na separação das amostras e o aporte de matéria orgânica de origem terrestre e antropogênica, transportada para os rios pelas águas da chuva, foi o fator determinante do processo de separação.

**Palavras-chave:** MOD, COD, Bacias Hidrográficas, Fluorescência Sincronizada

## ABSTRACT

In this work, the water obtained from six watersheds in Sergipe State from Brazil was analyzed using fluorescence spectroscopy, dissolved organic carbon(DOC) and UV-Vis absorbance, to characterize the dissolved organic matter (DOM). The water sample were collected in the period from may 2009to january 2010. Twenty-three sampling sites distributed in different rivers from watersheds were used for collection. As results, DOC concentrations showed the following variation: from 0.35 to 34.7mg.L<sup>-1</sup> in Sergipe river basin; 0.50 to 18.95mg.L<sup>-1</sup> in Piauí river basin;0.93 to 56mg.L<sup>-1</sup> in São Francisco river basin; 1.1 to 14.85mg.L<sup>-1</sup> in Vaza Barris river basin; 1.7 to 11.85mg.L<sup>-1</sup> in Japaratuba river Basin and 20.3 to 27.2mg.L<sup>-1</sup> in Real River basin. The synchronous fluorescence spectra presented four peaks (I, II, III and IV) with varying intensities, depending on the localization and period sampling. The highest fluorescence intensity occurred in peaks II and III, showing that the origin of DOM is predominantly terrestrial from a lixiviated soil due to superficial runoff in raining period that occurs from may/09 to september/09. From December/09 to January/10, the peaks I and II were predominant due to autochthonous organic matter produced by algal activity and anthropogenic sources, respectively. In Japaratuba, São Francisco, Piauí and Real basins, was observed a linear regression between DOC and absorbance at 254nm, suggesting that the DOM, in these rivers, are predominantly from land source, consisting of humic substances. Though, in Sergipe and Vaza Barris Basins the nonlinearity of the DOC according to the absorbance at 254nm highlights a significative contribution from anthropogenic sources in the DOM of these rivers. The principal component analysis was applied to data from May(rainy season) and December(dry season) of 2009 and separated the samples from the rainy season into three groups while a single cluster was obtained for the dry season. The most important factor to separate the samples was the qualitative characteristics of DOM in the water. The input of organic matter from terrestrial and anthropogenic origin, transported to rivers by rain water was essential for the separation process.

**Keywords:** DOM, DOC, fluorescence, Watershed, synchronous fluorescence

## LISTA DE FIGURAS

Figura 01	Fontes, transformações e funções do COD em ecossistemas aquáticos.....	08
Figura 02	Formação de Substâncias húmicas.....	12
Figura 03	Modelo estrutural proposto por Schulten e Schnitzer para as substâncias húmicas.....	13
Figura 04	Cromóforos presentes nas substâncias húmicas.....	16
Figura 05	Representação do estado fundamental e dos estados excitados singlete e tripleto.....	19
Figura 06	Transição eletrônica fluorescência molecular.....	20
Figura 07	Esquema de nível de energia para uma molécula hipotética.....	22
Figura 08	Distribuição dos oito novos territórios Sergipanos.....	30
Figura 09	Localização dos pontos de amostragem nos territórios sergipanos .	41
Figura 10	Variação da média das concentrações do COD medido nas bacias hidrográficas do Estado de Sergipe nos períodos de amostragem...	46
Figura 11	Espectro de fluorescência molecular – modo sincronizado – obtido para a matéria orgânica dissolvida do rio Piauí, 2007.....	50
Figura 12	Comportamento do COD na Bacia Hidrográfica do Rio São Francisco em todos os períodos de amostragem.....	52

Figura 13	Correlação entre o COD e a absorvância 254 nm considerando todos os pontos amostrados de maio/2009 a janeiro/2010, Bacia do Rio São Francisco.....	53
Figura 14a	Espectro de fluorescência molecular sincronizado para água de superfície da Bacia Hidrográfica do Rio São Francisco, em maio de 2009.....	55
Figura 14b	Espectro de fluorescência molecular sincronizado para água de superfície da Bacia Hidrográfica do Rio São Francisco, em setembro de 2009.....	55
Figura 14c	Espectro de fluorescência molecular sincronizado para água de superfície da Bacia Hidrográfica do Rio São Francisco, em dezembro de 2009.....	56
Figura 15	Comportamento do COD na Bacia Hidrográfica do Rio Sergipe em todos os períodos de amostragem.....	58
Figura 16	Correlação entre o COD e a absorvância 254 nm considerando todos os pontos amostrados de maio de 2009 a janeiro de 2010, Bacia do Rio Sergipe.....	59
Figura 17a	Espectro de fluorescência sincronizado para água de superfície da Bacia Hidrográfica do Rio Sergipe, em maio de 2009.....	61
Figura 17b	Espectro de fluorescência sincronizado para água de superfície da Bacia Hidrográfica do Rio Sergipe, em setembro de 2009.....	61
Figura 17c	Espectro de fluorescência sincronizado para água de superfície da Bacia Hidrográfica do Rio Sergipe, em dezembro de 2009.....	62
Figura 18	Comportamento do COD na Bacia Hidrográfica do Rio Japaratuba em todos os períodos de amostragem.....	64
Figura 19	Correlação entre o COD e a absorvância 254 nm considerando todos os pontos amostrados de maio de 2009 a janeiro de 2010,	

	Bacia do Rio Japaratuba.....	65
Figura 20a	Espectro de fluorescência sincronizado para água de superfície da Bacia Hidrográfica do Rio Japaratuba, em maio de 2009.....	66
Figura 20b	Espectro de fluorescência sincronizado para água de superfície da Bacia Hidrográfica do Rio Japaratuba, em dezembro de 2009...	67
Figura 21	Comportamento do COD na Bacia Hidrográfica do Rio Vaza Barris em todos os períodos de amostragem.....	69
Figura 22	Correlação entre o COD e a absorvância 254 nm considerando todos os pontos amostrados de maio de 2009 a janeiro de 2010, Bacia do Rio Vaza Barris.....	70
Figura 23a	Espectro de fluorescência sincronizado para água de superfície da Bacia Hidrográfica do Vaza Barris, em maio de 2009.....	71
Figura 23b	Espectro de fluorescência sincronizado para água de superfície da Bacia Hidrográfica do Vaza Barris, em dezembro de 2009.....	71
Figura 24	Comportamento do COD nas Bacias Hidrográficas dos Rios Piauí e Real em todos os períodos de amostragem.....	74
Figura 25	Correlação entre o COD e a absorvância 254 nm considerando todos os pontos amostrados de maio 2009 a janeiro de 2010, Bacia dos Rios Piauí e Real.....	75
Figura 26a	Espectro de fluorescência sincronizado para água de superfície da Bacia Hidrográfica do Rio Piauí, em maio de 2009.....	76
Figura 26b	Espectro de fluorescência sincronizado para água de superfície da Bacia Hidrográfica do Rio Piauí, em setembro de 2009.....	77
Figura 26c	Espectro de fluorescência sincronizado para água de superfície da Bacia Hidrográfica do Rio Piauí, em dezembro 2009.....	77

Figura 27a	Espectro de fluorescência sincronizado para água de superfície da Bacia Hidrográfica do Rio Real, em maio de 2009.....	78
Figura 27b	Espectro de fluorescência sincronizado para água de superfície da Bacia Hidrográfica do Rio Real, em setembro de 2009.....	79
Figura 27c	Espectro de fluorescência sincronizado para água de superfície da Bacia Hidrográfica do Rio Real, em dezembro de 2009.....	79
Figura 28	Localização das amostras no plano formado pelas componentes principais PC1 e PC2, para a campanha de maio/09.....	83
Figura 29	Localização das amostras no plano formado pelas componentes principais PC1 e PC2, para a campanha de dezembro/09.....	85

## LISTAS DE TABELAS

Tabela 01	Identificação dos locais de amostragem em relação aos rios, região territorial, bacia hidrográfica e coordenadas geográficas.....	40
Tabela 02	Comparação dos resultados médios obtidos com os de outras bacias hidrográficas do Brasil.....	47
Tabela 03	Resultado da concentração COD e propriedades ópticas das águas da Bacia Hidrográfica do Rio São Francisco, em todos os períodos amostrados.....	57
Tabela 04	Resultado da concentração COD e propriedades ópticas das águas da Bacia Hidrográfica do Rio Sergipe, em todos os períodos amostrados.....	63
Tabela 05	Resultado da concentração COD e propriedades ópticas das águas da Bacia Hidrográfica do Rio Japaratuba, em todos os períodos amostrados.....	68
Tabela 06	Resultado da concentração COD e propriedades ópticas das águas da Bacia Hidrográfica do Rio Vaza Barris, em todos os períodos amostrados.....	72
Tabela 07	Resultado da concentração COD e propriedades ópticas das águas da Bacia Hidrográfica dos Rios Piauí e Real, em todos os períodos amostrados.....	80
Tabela 08	Pesos dos parâmetros determinados nas duas componentes principais, para a campanha de maio/09.....	83
Tabela 09	Pesos dos parâmetros determinados nas duas componentes principais, para a campanha de dezembro/09.....	85

## LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

MON = Matéria Orgânica Natural.

MOA = Matéria Orgânica Aquagênica

MOP = Matéria Orgânica Particulada

MOD = Matéria Orgânica Dissolvida.

COD = Carbono Orgânico Dissolvido.

UV-Vis = Ultravioleta - Visível.

$A_{254}$  = Medida da absorvância em 254 nm.

$A_{436}$  = Medida da absorvância em 436 nm

$S_1$  = Representação do Estado fundamental.

$S_0$  = Representação do Estado fundamental.

MEE = Matriz excitação – emissão em três dimensões do inglês (EEM).

IBGE = Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística.

NE= Nordeste do Brasil.

IF = Medida da Intensidade de Fluorescência.

ACP = Análise de Componentes Principais.

PC1 = Primeira Componente Principal.

PC2 = Segunda Componente Principal.

# SUMÁRIO

## INTRODUÇÃO GERAL

INTRODUÇÃO.....	2
-----------------	---

## Capítulo 1

<b>SÍNTESE DA BIBLIOGRAFIA.....</b>	<b>7</b>
-------------------------------------	----------

1.1 MATÉRIA ORGÂNICA DISSOLVIDA NAS ÁGUAS NATURAIS.....	7
---	---

1.2 CARACTERIZAÇÃO DA MATÉRIA ORGÂNICA DISSOLVIDA.....	15
--	----

1.2.1 ESPECTROMETRIA MOLECULAR NA REGIÃO DO UV – VISÍVEL....	16
--	----

1.2.2 ESPECTROMETRIA DE FLUORESCÊNCIA MOLECULAR.....	18
--	----

## Capítulo 2

<b>MATERIAIS E MÉTODOS.....</b>	<b>27</b>
---------------------------------	-----------

2.1 ÁREA DE ESTUDO.....	28
-------------------------	----

2.1.1 ESTADO DE SERGIPE.....	28
------------------------------	----

2.1.2. BACIAS HIDROGRÁFICAS.....	30
----------------------------------	----

2.1.3 BACIA HIDROGRÁFICA DO RIO SÃO FRANCISCO.....	31
--	----

2.1.4 BACIA HIDROGRÁFICA DO RIO SERGIPE.....	32
--	----

2.1.5 BACIA HIDROGRAFICA DO RIO JAPARATUBA.....	34
---	----

2.1.6 BACIA HIDROGRÁFICA DO RIO VAZA BARRIS.....	35
--	----

2.1.7 BACIA HIDROGRÁFICA DO RIO PIAUÍ.....	37
--	----

2.1.8 BACIA HIDROGRÁFICA DO RIO REAL.....	38
2.2 AMOSTRAGEM.....	39
2.3 ANÁLISE QUÍMICA.....	42
2.3.1. MEDIDAS DA ABSORVÂNCIA E DETERMINAÇÃO DO CARBONO ORGÂNICO.....	42
2.3.2. ANÁLISE POR ESPECTROMETRIA DE FLUORESCÊNCIA MOLECULAR SINCRONIZADA.....	42
<b>Capítulo 3</b>	
<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>	<b>45</b>
3.1 CARACTERIZAÇÃO DA MATÉRIA ORGÂNICA DISSOLVIDA DA BACIA HIDROGRÁFICA DO RIO SÃO FRANCISCO.....	51
3.2 CARACTERIZAÇÃO DA MATÉRIA ORGÂNICA DISSOLVIDA NA BACIA HIDROGRÁFICA DO RIO SERGIPE.....	58
3.3 CARACTERIZAÇÃO DA MATÉRIA ORGÂNICA DISSOLVIDA NA BACIA HIDROGRÁFICA DO RIO JAPARATUBA.....	64
3.4 CARACTERIZAÇÃO DA MATÉRIA ORGÂNICA DISSOLVIDA NA BACIA HIDROGRÁFICA DO RIO VAZA BARRIS.....	69
3.5 CARACTERIZAÇÃO DA MATÉRIA ORGÂNICA DISSOLVIDA NA BACIAS HIDROGRÁFICAS DOS RIOS PIAUÍ E REAL.....	73
3.6 ANÁLISES INTEGRADA DOS RESULTADOS.....	81
<b>CONCLUSÕES.....</b>	<b>88</b>
<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>91</b>
<b>ANEXOS.....</b>	<b>107</b>

---

# INTRODUÇÃO GERAL

---

“Dizem que o que procuramos é um sentido para a vida. Penso que o que procuramos são experiências que nos façam sentir que estamos vivos.”

Joseph Campbell

## **INTRODUÇÃO**

A humanidade sempre procurou viver próxima aos corpos d'água. A maioria das grandes cidades foi desenvolvida próxima a rios, que além de ser fonte de água potável, colaboram com o desenvolvimento por meio da navegação (VILLA, 2005). E devido à crescente expansão demográfica e industrial nesses ambientes é que a água está no centro das diferentes crises vividas pelo mundo na atualidade, uma vez que é essencial para manutenção da vida no planeta e a garantia do pleno desenvolvimento humano. Neste contexto, a disponibilidade de recursos hídricos torna-se fundamental para o abastecimento, irrigação, produção de energia e alimentos (ALVES, 2010).

O estudo da poluição e da degradação da qualidade da água não depende apenas do estudo do aumento da poluição, causado pelo desenvolvimento do homem e de suas atividades, mas também da complexidade de suas fontes poluidoras. Antes do desenvolvimento industrial em larga escala, a principal fonte de poluição eram os esgotos domésticos. Em geral, a degradação da qualidade da água devido à essa fonte tinha caráter local e não excediam a capacidade de suporte do meio que as recebiam (VILLA, 2005).

Com a diversificação das atividades poluidoras, novos problemas de qualidade da água foram surgindo, antes mesmo de se encontrar soluções para os problemas anteriores. Problemas cada vez mais complexos, como a poluição difusa, a acidificação dos corpos d'água e as mudanças climáticas, apresentam-se como um desafio à manutenção da qualidade dos corpos d'águas e das condições de vida (VILLA, 2005). Um dos grandes desafios mundiais neste novo século é, sem dúvida, assegurar à população a manutenção da disponibilidade hídrica, principalmente dos ecossistemas de água doce, não pondo em risco os cenários futuros de abastecimento apesar das intensas pressões antropogênicas (SCHEFFER, 2006).

Dos ecossistemas de água doce, os rios tem sido os mais estudados por serem considerados as “artérias do continente”, ou seja, transportadores passivos de materiais orgânicos e minerais provenientes do continente em direção aos oceanos, eles são também, ao lado dos estuários associados, os elos que unem

sistemas hidrológicos e biogeoquímicos oceânicos e continentais (MC CALLISTER et al, 2006).

Nos países em desenvolvimento como o Brasil, o aporte de esgotos não tratados é uma das principais causas do comprometimento da qualidade da água, além disso, podem também conter além de matéria orgânica, substâncias tóxicas como pesticidas, metais, subprodutos orgânicos e inorgânicos de origem industrial, além de organismos patogênicos (BRAGA, 2002).

Todos os corpos d'água naturais contêm matéria orgânica. Este fato deve-se principalmente à troca de matéria e energia na bacia hidrográfica por meio do ciclo hidrológico (poluição difusa) e pela ação antropogênica direta (poluição pontual), como despejos de poluentes. Esta matéria orgânica é tipicamente composta por organismos vivos, seus produtos de excreção, restos mortais, de modo que a produção de matéria orgânica pela biota aquática e a ressuspensão do sedimento podem representar importantes fontes de matéria orgânica ao sistema (VILLA, 2005).

A matéria orgânica de origem natural (MON) tem sido foco de diversos estudos em ambientes aquáticos devido à sua atuação como tampões em águas com baixos teores de alcalinidade, no transporte e degradação de substâncias orgânicas e/ou inorgânicas vitais e tóxicas ao sistema, na mobilização e transporte de espécies hidrofóbicas (OLIVEIRA et al, 2006).

A expressão matéria orgânica natural (MON) tem sido utilizada para designar toda matéria orgânica existente nos reservatórios ou ecossistemas naturais, diferindo da matéria orgânica viva e dos compostos de origem antropogênica. Cerca de 20% da MON presente nos ecossistemas naturais consiste de compostos com estrutura química definida, tais como carboidratos e aminoácidos (ROSA et al., 2004). Os 80% restantes correspondem a uma mistura complexa de vários compostos com estrutura química indefinida e relativamente resistente à degradação. E se considerarmos toda a diversidade dos processos naturais de síntese e degradação, o número de constituintes presentes nessa mistura pode ser infinito (BUFFLE et al., 1990).

A MON é composta por uma complexa mistura de substâncias, formadas especialmente por proteínas, lipídios, carboidratos e ligninas, que são os componentes básicos dos organismos vivos, e suas principais fontes são os

plânctons e bactérias através de suas excreções e degradações, além da MON gerada através da decomposição de plantas aquáticas (BUFFLE, 1990).

Em geral, a MON pode ser classificada como aquagênica e pedogênica. A matéria orgânica aquagênica (MOA) é aquela formada na água, pela excreção e decomposição de plânctons e bactérias aquáticas. Já a matéria orgânica pedogênica é a que se origina através da decomposição de plantas terrestres e de microorganismos, incluindo material lixiviado dos solos e carreados a rios, lagos e oceanos (BUFFLE et al., 1990).

A matéria orgânica pode ser particulada (MOP) ou dissolvida (MOD), no entanto, esta diferenciação é arbitrária e baseada no diâmetro do poro do filtro utilizado no processo de filtração. Utilizando-se filtros de 0.2 a 0.5  $\mu\text{m}$  de diâmetro de poro, o material retido no filtro é considerado como matéria orgânica particulada (MOP) ou carbono orgânico particulado, e o material filtrado é considerado como matéria orgânica dissolvida (MOD) ou carbono orgânico dissolvido (COD) (LOMBARDI, 1995).

Tanto a matéria orgânica dissolvida (MOD) quanto a particulada (MOP), tem um papel essencial na química e na biologia das águas naturais, pois representam uma fonte de energia para os invertebrados, um substrato energético para algas e alimentos para comunidades bentônicas. Além disso, este material pode interagir com diferentes metais formando complexos organometálicos, tornando-os mais ou menos solúveis e modificando sua biodisponibilidade (SIERRA; GIOVANOLA, 1995).

Devido à grande variedade de fontes e mecanismos de transformação e degradação da matéria orgânica dissolvida, esta resulta numa mistura complexa de substâncias de diferentes composições estruturais, porém, existem algumas propriedades, tais como a cor amarela, propriedades ópticas, polidispersão, alto massa molecular ( $10^3$  a  $10^5$   $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) e polifuncionalidade que permitem a sua caracterização (FRIMMEL, 1998; GUSSO, 2008).

Essa dissertação é o primeiro trabalho de caracterização da matéria orgânica dissolvida nas águas das bacias hidrográficas do Estado de Sergipe e foi desenvolvida considerando os seguintes objetivos específicos: (a) quantificar a matéria orgânica dissolvida através das medidas do carbono orgânico dissolvido; (b) caracterizar a matéria orgânica dissolvida usando as técnicas de espectrometria de fluorescência sincronizada e espectrometria molecular na região UV – Vis; (c) avaliar a influência dos fatores sazonais nas concentrações e características da matéria

orgânica dissolvida na água e (d) identificar as possíveis origens da matéria orgânica dissolvida nas diferentes bacias hidrográficas.

A dissertação está apresentada dividida em três capítulos principais. O capítulo 1 faz uma revisão da literatura sobre a matéria orgânica dissolvida e as duas principais técnicas usadas para sua caracterização: espectrometria molecular UV - Vis e de fluorescência. O capítulo 2 descreve os locais de estudo, as estratégias de amostragem e apresenta detalhadamente, as técnicas de análise que foram utilizadas no trabalho. No capítulo 3 são apresentados e discutidos os resultados da caracterização quantitativa e qualitativa da matéria orgânica dissolvida nas diferentes bacias hidrográficas e feita uma integração dos resultados, usando análise estatística multivariada. Finalmente é apresentada uma conclusão geral dos resultados obtidos.

---

**Capítulo 1**

**SÍNTESE DA BIBLIOGRAFIA**

---

# **SÍNTESE DA BIBLIOGRAFIA**

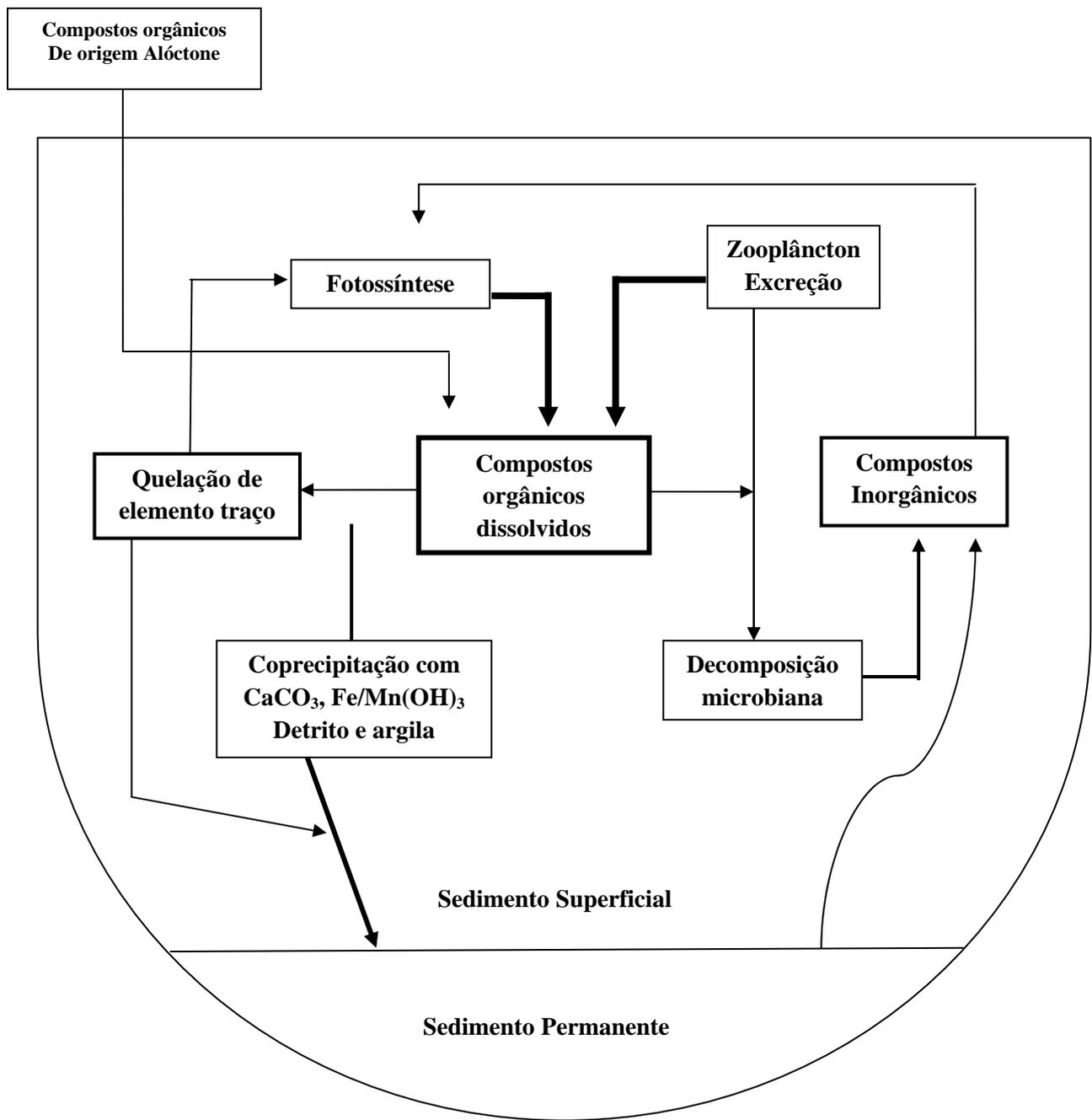
## **1.1 MATÉRIA ORGÂNICA DISSOLVIDA NAS ÁGUAS NATURAIS**

A vida do planeta está ligada diretamente aos fluxos de matéria e energia. A biosfera pode ser vista como um grande ciclo de nascimento e morte movido pela energia solar, onde seres autótrofos respondem pela síntese de matéria orgânica e micro consumidores heterótrofos por sua decomposição. Uma vez que estes recursos são finitos, toda a vida depende do equilíbrio deste ciclo. Desta forma, todos os problemas ambientais estão diretamente ligados com o ciclo natural da produção e decomposição de matéria orgânica (BRAGA, 2002; VILLA, 2005).

A determinação de matéria orgânica em amostras ambientais tem merecido atenção de pesquisadores em diversos campos da atividade científica (águas, solos e sedimentos). A interpretação da ocorrência da matéria orgânica nesses ambientes revela a contribuição sobre origem, natureza e destino final dessa matéria no ambiente considerado. Assim, por exemplo, a matéria orgânica presente em águas subterrâneas pode ser nociva à qualidade dessas águas, enquanto que quando transportada pelos rios ou presente em águas estuarinas é de importância vital para a cadeia alimentar (CHESTER, 1990).

A matéria orgânica dissolvida é originária dos processos de inter-relações entre a produtividade primária (fotossíntese), do metabolismo de organismos e também de fontes externas, incluindo as contribuições antropogênicas, como mostra a Figura 1. Dentre os sistemas aquáticos naturais, os de água correntes (rios e riachos) são os que possuem maior produtividade primária.

A formação da matéria orgânica dissolvida é caracterizada pela transformação microbiológica de resíduos vegetais no ambiente, onde fatores ambientais e físico-químicos exercem papel fundamental (LOMBARDI, 1995). A quantidade e a origem da matéria orgânica nos ambientes aquáticos podem estar entre os principais fatores determinantes do funcionamento biótico destes ecossistemas. Além disso, a quantidade e qualidade do carbono orgânico dissolvido (COD) variam muito em função da sua origem (MC DONALD *et al*, 2004).



**Figura 1.** Fontes, transformações e funções do COD em ecossistemas aquáticos.  
 Fonte: Adaptado de Esteves, 1998.

A matéria orgânica produzida no próprio sistema aquático, constituída essencialmente por moléculas formadas a partir de processos internos, como a degradação química, fotoquímica e bacteriana das substâncias liberadas pelo material biológico (zooplâncton, fitoplâncton, macrófitas), sendo chamada de autóctone (LU *et al.*, 2006; GUSSO, 2008; ROSA *et al.*, 2004). Enquanto a que provem de aportes externos, podendo ter origem terrestre ou em outro ecossistema aquático, sendo carregado pelo escoamento superficial ou lixiviação do solo, bem como através de tributários ou afloramento de lençol freático, sendo constituído principalmente por substâncias húmicas, é chamado alóctone (FARJALLA *et al.*, 2002, LENNON; PFAFF, 2005).

A distinção entre o carbono alóctone ou autóctone pode então ser feita porque a fração autóctone apresenta maiores quantidades de estruturas carbônicas alifáticas (produtividade primária) e por isso apresenta menor medida da absorvância na região ultravioleta e menor intensidade de fluorescência emitida, sendo, aproximadamente, 10 vezes menores que a fração alóctone (essencialmente aromática) (ZUMSTEIN; BUFFLE, 1989). Sendo assim, qualquer fator que tenha efeito na origem do COD, como a hidrologia, vegetação e tipo de solo (AIKEN; COTSARIS, 1995, WESTERHOFF; ANNING 2000), ou produtividade primária (WETZEL, 1992), afeta tanto a quantidade da matéria orgânica dissolvida, quanto sua natureza química.

Estima-se que o COD nos ecossistemas aquáticos (tantos marinhos como de água doce) está em igual magnitude ao carbono na forma de CO<sub>2</sub> em toda a atmosfera (FARRINGTON, 1990). Sua concentração é extremamente variável, tanto espacial como temporalmente, mesmo dentro de um mesmo ecossistema aquático. A concentração do COD pode ser espacialmente heterogênea ao longo da coluna d'água ou horizontalmente, em função da proximidade de fontes de carbono, margens com vegetação e outras características hidrológicas (PORCAL *et al.*, 2004).

Além da origem, há processos que modificam as propriedades do COD, como as transformações do carbono pela atividade biológica e/ou fotoquímica (LINDELL *et al.* 1995, WETZEL *et al.* 1995, AMON; BENNER 1996, BERTILSSON; TRANVIK 1998, ANESIO *et al.* 2005, AMADO *et al.* 2006), o transporte de matéria orgânica particulada e dissolvida para o sedimento e sua remobilização (AIKEN; COTSARIS 1995, FRIMMEL 1998, WESTERHOFF; ANNING 2002, CHEN *et al.* 2002), e ainda as modificações causadas por processos limnológicos básicos como estratificação

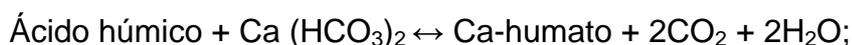
térmica e hipoxia (THURMAN, 1985). Em geral, esses processos afetam o COD, e o ecossistema como um todo, de maneiras distintas, que dependem da sua intensidade e tempo de duração (JONES, 1992, ROSA *et al.*, 2000, SARGENTINI *et al.*, 2001).

A MOD pode interagir com a biota da seguinte maneira: 1) como fonte de energia ou carbono orgânico para algas e bactérias; 2) como fator acessório de crescimento, fornecendo vitaminas, por exemplo; 3) exercendo efeitos tóxicos em larvas e algas; 4) formando complexos orgânicos com elementos traço ou com poluentes sintéticos, de efeitos benéficos ou não; 5) reduzindo a radiação eletromagnética no meio aquático, prejudicando os organismos que dela necessitam (WITTE *et al.*, 1982; WETZEL, 1995;), entre outras.

Das interações citadas acima, a consequência mais facilmente observável da presença de MOD é a alteração da aparência da água, tornando-a mais escura. Embora esta coloração seja atribuída aos compostos húmicos, não pode ser descartada a influência de complexos organometálicos de íons férricos ou mangânicos (OADES, 1982; MANTOVANI, 1996).

A matéria orgânica ou carbono orgânico dissolvido pode influenciar na dinâmica dos ecossistemas aquáticos de várias maneiras, sendo que as principais são (ESTEVES, 1998; KRÜGER *et al.*, 2003; BENNER *et al.*, 1992).

- a) Desempenhando importante papel como fonte de energia para bactérias e na cadeia alimentar;
- b) Atuando como agente de interferência na fotossíntese dos organismos aquáticos. Essa interferência ocorre principalmente através das alterações qualitativas e quantitativas da radiação na coluna d'água. Atua também como agente precipitante de nutrientes importantes para a produção primária. Como exemplo tem-se o cálcio, que na presença de ácidos húmicos pode precipitar como humato de cálcio:



- c) Comportando-se como agente complexante de metais, notadamente metais traços. Uma vez complexados pelo COD, os metais são arrastados para o sedimento;

- d) Certos compostos orgânicos, principalmente aqueles excretados por algas cianofíceas, podem em concentrações elevadas, tornar-se tóxico ou causar problemas organolépticos (mau cheiro e sabor desagradável).

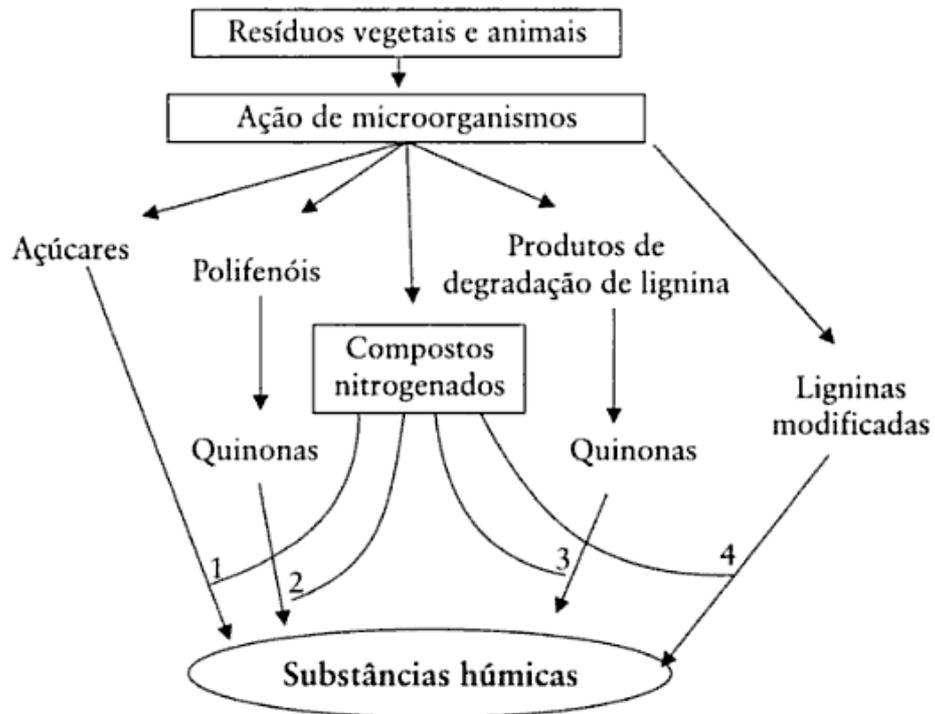
A MOD apresenta uma composição heterogênea, que pode apresentar variações com relação à massa molecular, grupos funcionais - presença e tipos de radicais livres dificultando a caracterização do modelo estrutural (HAN; THOMPSON, 1999). Os grupos funcionais presentes nestes compostos caracterizam suas reatividades, destacando-se como principais grupos: carboxílicos (-COOH), fenólicos (Ar-OH), aminídicos (-NH<sub>2</sub>), imidazólicos (Ar-NH), quinônicos (Ar=O), sulfidrílicos (-SH), entre outros (TONIETTO, 2006).

No meio aquático, a MOD é formada por uma mistura de moléculas orgânicas de diferentes tamanhos, estruturas e funções. E constituem-se de um conjunto de substâncias em concentrações que dependem da origem, das condições físicas do meio aquático, da bacia de drenagem e dos organismos decompositores, incluindo principalmente proteínas, carboidratos, aminoácidos, ácidos graxos, que formam a fração (20 a 30%) mais simples da MOD e as substâncias genericamente conhecidas como compostos húmicos que representam significativamente a fração (70 - 80%) mais complexa do material (WETZEL, 1992; THURMAN, 1985, BUFFLE et al., 1987, THOMAS, 1997).

As substâncias húmicas são compostas por ácidos húmicos (fração insolúvel em água em pH < 2 e solúvel em valores elevados de pH), fúlvicos (fração solúvel em água sob quaisquer condições) e humina (fração insolúvel em quaisquer valores de pH), (THURMAN, 1985; MOBED *et al.*, 1996, THOMAS, 1997, STEINBERG, 2003; FALLER, 2006) e segundo Rocha e Rosa (2003), geralmente cerca de 90% das substâncias húmicas dissolvidas em águas são constituídas de ácidos fúlvicos, e o restante por ácidos húmicos. Esta denominação é aplicada a uma mistura heterogênea de uma variedade de compostos orgânicos, consistindo em grupos funcionais aromáticos, alifáticos, fenólicos e quinólicos, que possuem diferentes tamanhos e massas moleculares, e conseqüentemente, distintas propriedades (CHIN *et al.*, 1998).

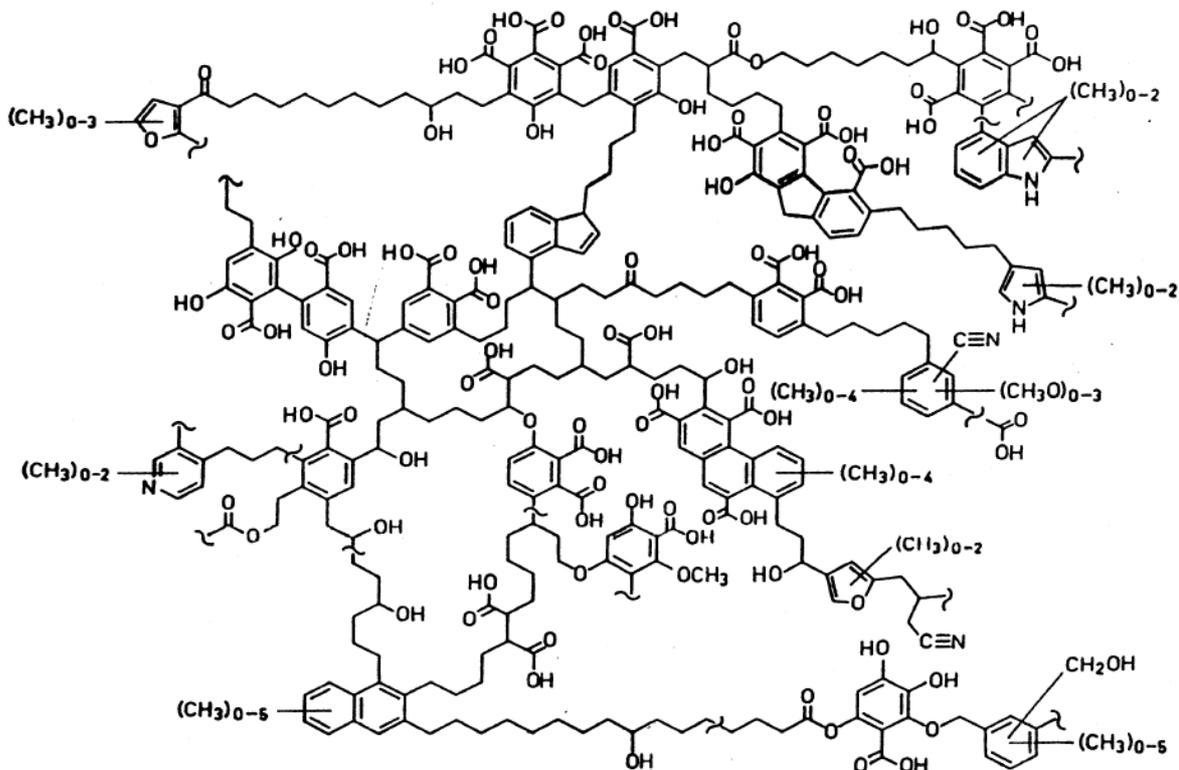
Tais características podem variar dependendo da origem e idade do material (CHIN et al., 1998). No entanto, pouco é entendido sobre os processos que de fato

controlam sua distribuição. Na Figura 2 estão representadas as prováveis rotas para a formação das substâncias húmicas: excreção, secreção e os processos intermediários da decomposição de organismos (WINTER, et al., 2007)



**Figura 2.** Formação de Substâncias húmicas.  
Fonte: Rocha, 2003.

A determinação da estrutura das substâncias húmicas, bem como a bioquímica de sua formação, é até hoje, apesar de vários estudos na área, um dos aspectos pouco compreendidos (ROCHA, 2003). Em seu trabalho Faller, 2006, relata a existência de uma série de propostas estruturais para substâncias húmicas como as sugeridas por Steelink (1985); Schulten e Schnitzer (1993) e Stevenson (1994) (Figura 3). Supõe - se que as dificuldades para definição de uma estrutura que represente a substância húmica, sejam não somente devido à sua complexidade e heterogeneidade estrutural, mas, principalmente pela falta de uma identidade estrutural genérica a qual é fortemente influenciada pelo grau e mecanismo de decomposição (FALLER, 2006).



**Figura 3.** Modelo estrutural proposto por Schulten e Schnitzer para as substâncias húmicas.  
Fonte: Faller, 2006

Por outro lado, estudos mais recentes têm levado a acreditar que, diferentemente dos modelos que consideravam as substâncias húmicas como compostos macromoleculares, essas substâncias poderiam ser formadas por estruturas supramoleculares. Kochany (2002) afirma que, do ponto de vista físico-químico, ácidos húmicos são agregados complexos de substâncias amorfas de elevado massa moleculares e coloração que pode variar de marron a preta.

Entretanto, Piccolo (2002) baseado em análise cromatográfica e utilizando eletroforese capilar, sugere um novo conceito a respeito da estrutura das substâncias húmicas. Segundo seus estudos, as substâncias húmicas não possuiriam estrutura de alta complexidade, mas seriam formadas pela agregação de pequenas moléculas (FALLER, 2006). Em Piccolo (2002), é proposto que as substâncias húmicas são associações supramoleculares de moléculas heterogêneas relativamente pequenas, são associações supramoleculares de moléculas

heterogêneas relativamente pequenas não associadas por ligações covalentes, mas por interações mais fracas como as de van der Waals, e pontes de hidrogênio.

Tendo em vista o vasto conjunto de fatores que exercem influência sobre o COD e o quão complexo e variável pode ser sua composição, sua caracterização qualitativa se torna uma informação importante para o entendimento de sua dinâmica. Uma das abordagens para a determinação da qualidade do COD é a medição direta de algumas de suas propriedades químicas (MCDONALD *et al.* 2004), e vários pesquisadores utilizam conjuntos de características espectroscópicas do COD para estimar sua composição funcional aproximada, biodisponibilidade, suscetibilidade a reações fotoquímicas e sua fonte (FUENTES *et al.*, 2006, OLIVEIRA *et al.*, 2006, FONG; MUERTEDZA, 2007)

## 1.2 CARACTERIZAÇÃO DA MATÉRIA ORGÂNICA DISSOLVIDA

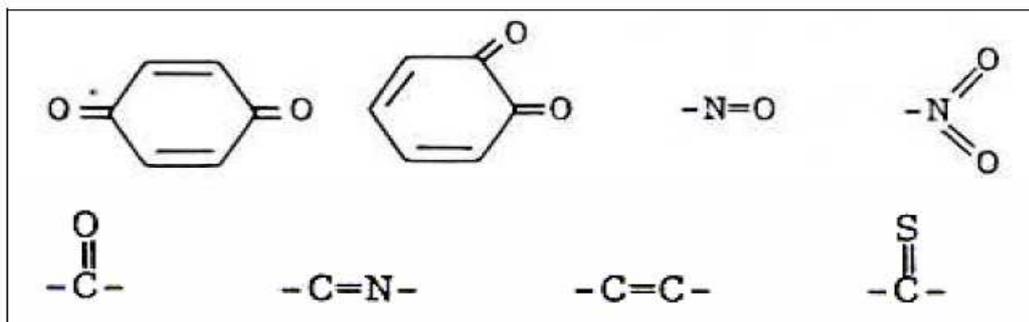
A matéria orgânica dissolvida é fundamental na interação e transporte de muitos contaminantes orgânicos ou inorgânicos e também pela ciclagem de nutrientes pelo ecossistema. Sua caracterização química e física é particularmente importante para estudar estas reações e processos. Mais especificamente, um melhor entendimento das propriedades estruturais e funcionais auxilia na compreensão dos mecanismos responsáveis pela complexação, redução, biodisponibilidade e mobilização ou imobilização de metais e compostos orgânicos (GUSSO, 2008).

A implantação de tecnologias ópticas para a caracterização de matéria orgânica têm sido amplamente pesquisadas e utilizadas em sistemas de monitoramento de água, proporcionando um melhor desempenho na avaliação da qualidade das águas (FOLEY et al., 2007). A literatura mostra que a caracterização da matéria orgânica por meio de técnicas espectroscópicas tem gerado importantes resultados na avaliação da qualidade da água, uma vez que fornecem informações sobre os grupos funcionais que a constitui (COBLE, 1996; LOMBARDI; JARDIM 1999; MC KNIGHT et al., 2001; CHEN *et al.*, 2002; CHEN *et al.*, 2003; STEDMON, 2003; BAKER; SPENCER 2004; FUENTES et al., 2006; OLIVEIRA et al, 2006; CONTE et al., 2007; HUR, *et al.*, 2008;).

Estas técnicas são baseadas em fenômenos de absorção, emissão e/ou radiação eletromagnética e por isso, podem ser empregadas para a caracterização da MOD presente em águas naturais. Entre as técnicas espectroanalíticas destacam-se a espectrofotometria de absorção molecular nas regiões do Ultravioleta – Visível (UV - Vis) e a espectrofotometria de fluorescência molecular (EFM). Esta última pode fornecer inúmeras informações qualitativas e quantitativas relativas à estrutura molecular de substâncias presentes na matéria orgânica dissolvida (CHEN *et al.*, 2002), além de contribuir para a elucidação da interação entre estas substâncias e diferentes espécies metálicas (ROCHA; ROSA 2003; CAO *et al.*, 2004; HUR, *et al.*, 2008).

### 1.2.1 ESPECTROMETRIA MOLECULAR NA REGIÃO DO UV – VISÍVEL

A espectrometria molecular na região do ultravioleta (200 - 400 nm) e visível (400 - 800 nm) permite a identificação de transições de elétrons dos orbitais moleculares  $\pi$ -,  $\sigma$ -, e n- de seu estado energético fundamental para orbitais de maior energia em um estado excitado (SKOOG et al., 2005). Os grupos responsáveis pela cor escura das substâncias húmicas ainda não estão completamente estabelecidos, mas se suspeita de uma combinação de vários tipos de estruturas, os mais comuns são mostrados na Figura 4 (SANTOS, 2006).



**Figura 4.** Cromóforos presentes nas substâncias húmicas.  
Fonte: Santos, 2006.

A matéria orgânica natural absorve a luz em diversos comprimentos de onda, enquanto que outras substâncias inorgânicas não absorvem luz de maneira significativa em  $\lambda > 230$  nm. Algumas substâncias comumente encontradas em águas naturais e efluentes, tais como taninos, ligninas, substâncias húmicas e vários outros compostos aromáticos, têm alta capacidade de absorver luz ultravioleta (APHA, 2005). Desta forma, a medida da absorvância de luz em águas naturais é um indicador semi - quantitativo da concentração de matéria orgânica em um corpo d'água (VILLA, 2005).

Os grupos funcionais que contêm os elétrons que são excitados quando uma molécula absorve luz, são denominados cromóforos. Na estrutura da MON, a maioria dos cromóforos que absorvem luz na região UV ( $\lambda < 400$  nm) são grupos aromáticos com vários graus e tipos de substituição, incluindo fenóis e diversos ácidos aromáticos. Estes cromóforos são associados principalmente à fração húmica (ou refratária) da matéria orgânica (VILLA, 2005).

Correlações elevadas podem ser obtidas entre a absorvância na região do ultravioleta e visível (UV/Vis) e o conteúdo de carbono orgânico, cor e substâncias húmicas (APHA, 2005). Usualmente, a absorvância é medida no comprimento de onda 253,7 nm (254 nm). A medida absorvância em 254 nm tem sido sugerida como uma medida da contribuição das substâncias húmicas, ricas em componentes aromáticos (JAFFÉ *et al.*, 2004). Este comprimento de onda tem sido muito utilizado no monitoramento de concentrações de carbono orgânico dissolvido (COD) por correlacionar-se fortemente com a medida da absorvância à 254 nm ( $UV_{254}$ ) (KORSHIN, 1997). Esta relação fornece uma estimativa da abundância de espécies que absorvem nesse comprimento de onda, além disso, pode ser utilizado para comparar a aromaticidade de diversos materiais húmicos (MC DONALD *et al.*, 2004).

O espectro de absorção molecular pode ser avaliado em termo de absorvância específica, normalizado em termos do COD e do caminho óptico da amostra. Desta forma, é possível obter informações da composição da matéria orgânica e indícios sobre as suas fontes. A caracterização da matéria orgânica pode ser feita tanto pela absorção específica a um único comprimento de onda, quanto pela razão de absorção entre dois comprimentos de onda. A razão entre a absorvância (ou absorvidade) entre dois comprimentos permite uma descrição qualitativa da curvatura do espectro de absorção (WESTERHOFT;ANNING, 2000).

A razão entre as medidas das absorvâncias em 254 e 436 nm ( $A_{254}/A_{436}$ ) é um parâmetro muito aplicado na caracterização de soluções contendo substâncias húmicas. Segundo Araújo (2002) essa razão ( $A_{254}/A_{436}$ ) indica a presença de substâncias húmicas em solução, permitindo uma estimativa do grau de condensação. O grau de condensação é um indicativo do grau de humificação dos ácidos húmicos no meio aquoso (SANCHES *et al.*, 2007). Batinn (1998) evidenciou que a relação  $A_{254}/A_{436}$  também têm sido um indicador da MOD de origem terrestre, ou seja, origem alóctone. Os valores entre 4 e 11, confirmam a presença de substâncias húmicas, derivadas de plantas e da matéria orgânica do solo. Os

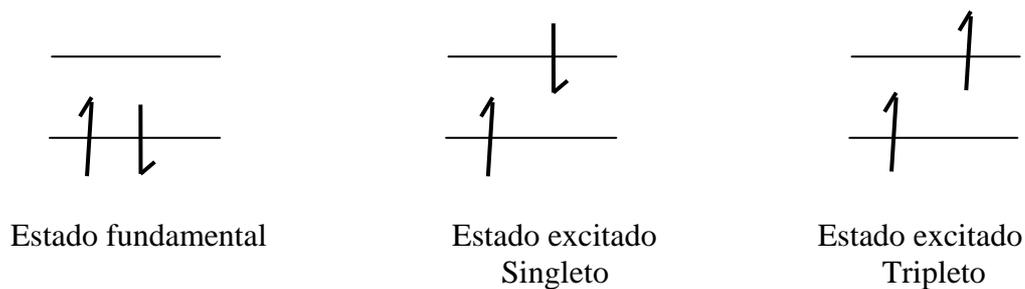
valores elevados dessa razão indicam características menos condensadas ou menos humificadas da amostra em apreciação (Santos, 2009).

A técnica de espectrofotometria de absorção molecular, no entanto, não fornece informações sobre componentes estruturais da MOD, por isso as técnicas de espectrometria molecular de fluorescência vêm sendo muito aplicadas nos estudos de caracterização das fontes, degradação e transformação da MOD em águas naturais. A medida de fluorescência além de apresentar uma maior sensibilidade em relação à medida da absorvância (10 a 1000x) permite discriminar os diferentes cromóforos da MOD que absorvem em comprimentos de onda similares (HUDSON *et al.*, 2007).

### 1.2.2 ESPECTROMETRIA DE FLUORESCÊNCIA MOLECULAR

A luminescência molecular é a emissão de radiação eletromagnética (na região do ultravioleta próximo-visível) proveniente de moléculas que foram excitadas, retornando ao seu estado fundamental. Esse fenômeno é denominado de fotoluminescência, quando a absorção de fótons de luz é o responsável pela excitação da molécula pela elevação de elétrons de valência de um orbital menos energético para um orbital de maior energia.

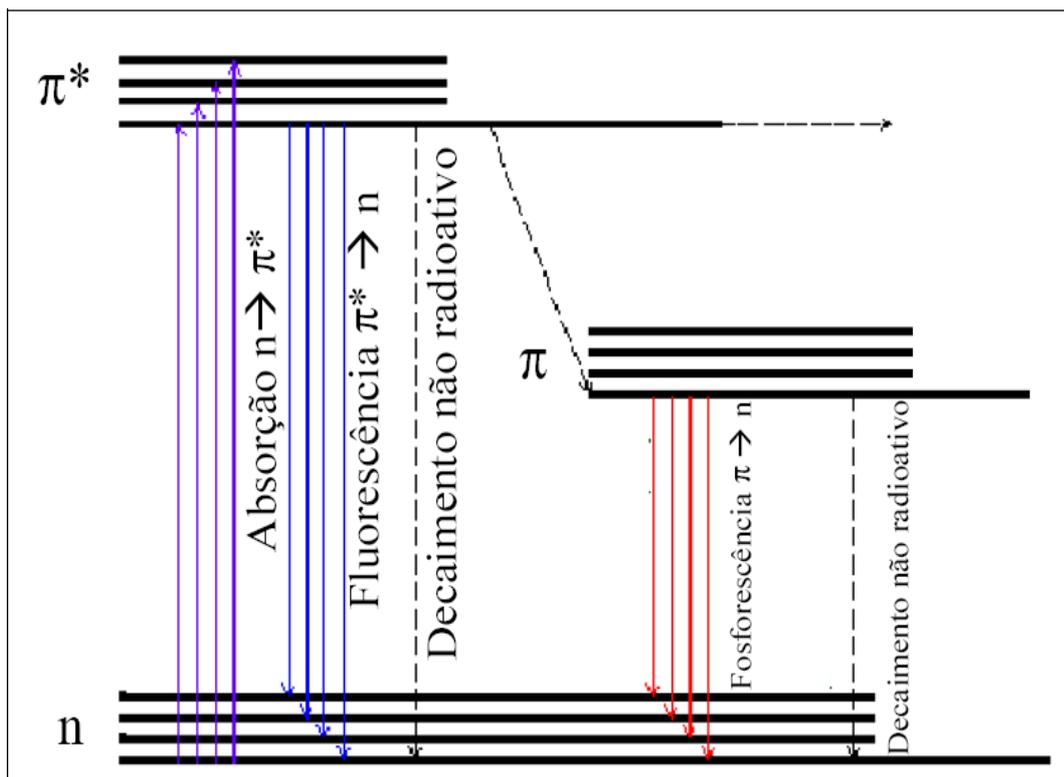
A luminescência molecular é formalmente dividida em fluorescência e fosforescência, dependendo da natureza do estado excitado envolvido no processo. Se o estado excitado envolvido é singleto, onde o spin do elétron no orbital excitado mantém sua orientação original, tem-se a fluorescência (Figura 5). Como consequência direta disso, é possível observar facilmente fluorescência na temperatura ambiente e diretamente em solução, o que torna o procedimento experimental fluorimétrico bastante simples (COELHO, 2004).



**Figura 5.** Representação do estado fundamental e dos estados excitados singleto e tripleto.  
Fonte: Skoog et al., 2002

O estado fundamental de uma molécula caracteriza-se pela configuração de menor energia que seus elétrons podem ocupar, ou seja, é o estado mais estável que a molécula pode permanecer. Com energias acima do estado fundamental existem diversos outros níveis denominados estados excitados os quais podem ser acessados quando a molécula recebe um valor de energia equivalente à diferença entre esses estados e o fundamental. Em cada um desses estados existem diversos níveis de energia vibracional (SKOOG *et al.*, 2002).

No estado fundamental os elétrons da molécula ocupam o nível de menor energia vibracional, mas ao serem excitados podem ser promovidos para qualquer nível vibracional de um estado excitado (Figura 6). Cerca de  $10^{-12}$  s depois ocorre à relaxação vibracional do estado eletrônico em que ele se encontra (SANTOS, 2006).



**Figura 6.** Transição eletrônica fluorescência molecular  
 Fonte: Santos, 2006.

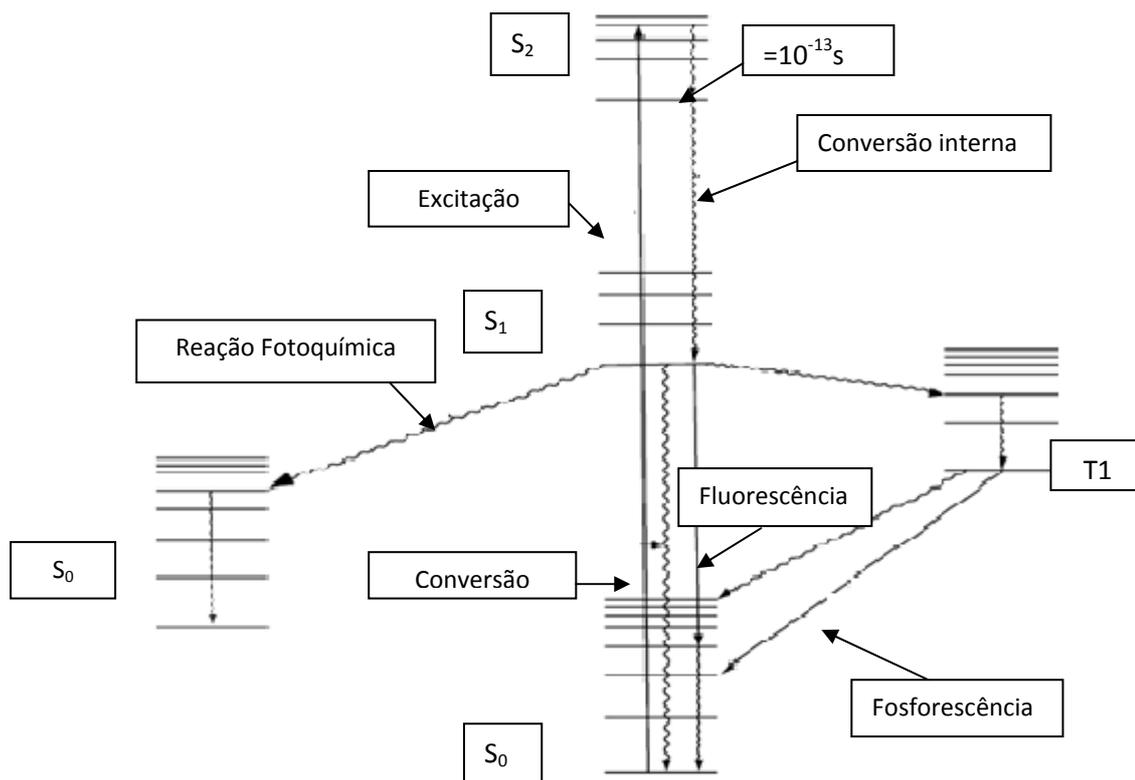
A molécula pode continuar perdendo energia por processos não radioativos até que o elétron excitado retorne ao estado fundamental ou o elétron pode permitir a diferença de energia na forma de radiação. Essa emissão é chamada de fluorescência e terá sempre uma energia menor que a energia de excitação da molécula devido à relaxação vibracional e a outros processos não radioativos que possam ocorrer (SKOOG *et al.*, 2002).

Transições típicas desse tipo envolvem a promoção de elétrons não-ligantes (n) ou ligantes ( $\pi$ ) para orbitais antiligantes ( $\pi^*$ ). O processo de fluorescência envolve a emissão de fótons menos energéticos (maior  $\lambda$ ) do que aqueles absorvidos para produzir o estado excitado, sendo um processo rápido, que dura de  $10^{-9}$  a  $10^{-6}$  s. Esses processos são altamente prováveis em sistemas moleculares contendo átomos com pares de elétrons não compartilhados, tais como, oxigênio e nitrogênio e em estruturas aromáticas e/ ou sistemas alifáticos conjugados de insaturações com alto grau de ressonância, isto é, deslocalização dos elétrons, como é o caso das substâncias húmicas (SENESI *et al.*, 1990).

Estruturas fluorescentes nativas ou incorporadas às substâncias húmicas, constituem apenas uma pequena porção da macromolécula húmica, entretanto sua variedade e a dependência de suas propriedades, de parâmetros moleculares e ambientais moleculares, permitem a obtenção de informações sobre seu comportamento fluorescente e sobre a natureza química das substâncias húmicas (SANTOS, 2006).

A partir de S1, se a multiplicidade da população molecular não mudar, ela pode seguir dois caminhos para retornar ao estado fundamental. Primeiro, se a diferença de energia entre S1 e S0 (estado fundamental) não for muito grande e existir possibilidade de sobreposição de níveis vibracionais, a molécula pode ser levada ao mais baixo nível vibracional de S1 por relaxamento vibracional sem emissão de radiação eletromagnética, ou seja, ocorre uma conversão interna. Caso contrário, se a diferença energética entre S1 e S0 for relativamente grande, a desativação para o estado fundamental se dá com emissão de radiação na forma de fluorescência (Figura 7) (COELHO, 2004; SENESI;D'ORAZIO, 2005).

A espectrometria de fluorescência é uma técnica muito sensível devido à capacidade de se detectar o sinal proveniente de moléculas quando excitadas por um comprimento de onda específico. É também bastante seletiva, uma vez que os comprimentos de onda de excitação e emissão dependem do mesmo composto de interesse, fazendo com que o sinal de fluorescência coletado seja característico de cada molécula em estudo (SANTOS, 2006).



**Figura 7.** Esquema de nível de energia para uma molécula hipotética adaptado de Fonte: Senesi, 2005.

Nos últimos 50 anos, a espectrometria de fluorescência molecular tem sido amplamente utilizada nos estudos de caracterização das fontes, degradação e transformação da MOD em águas naturais (CABANIS, 1987; MOPPER; SCHULTZ, 1993, SIERRA; GIOVANELA, 1995; COBLE, 1996; NIEKE et al., 1997; BATTIN, 1998; FRIMMEL, 1998; LOMBARDI, 1999; MOUNIER et al., 1999; DEL CASTILLO et al., 2000; HAUTALA et al., 2000;; CLARK, 2002; PEURAVORI et al., 2002; SODRÉ; GRASSI, 2007; FU et al., 2007; HUDSON et al., 2007; HUR, et al., 2008; WEIHONG et al., 2009; LIYING et al., 2009).

A espectrometria de fluorescência molecular pode ser usada para investigações sobre a natureza e origem da MOD uma vez que esta possui compostos orgânicos de estrutura aromática e cadeias alifáticas insaturadas, variando sua energia em amplitudes de transições  $\pi \rightarrow \pi^*$ , sendo assim, uma ferramenta excelente para discriminação de fontes da MOD e para acompanhar e compreender as transformações da MOD nos sistemas aquáticos (GUSSO, 2008;

STEDMON, 2003). Os recentes avanços na tecnologia óptica permitem que a fluorescência molecular além de apresentar uma maior sensibilidade em relação à medida da absorvância, facilita a caracterização mais detalhada da matéria orgânica e suas reações na água (HUDSON et al., 2007).

O interesse em utilizar a espectrometria de fluorescência molecular como ferramenta para o monitoramento ou acompanhamento da matéria orgânica no ecossistema aquático surgiu não só por ela poder detalhar a sua composição, mas devido apresentar inúmeras vantagens que outras técnicas não apresentam, algumas dessas vantagens são listadas abaixo:

- A espectrometria de fluorescência molecular possui alta resolução óptica (BAKER;SPENCER, 2004) permitindo uma rápida detecção da matéria orgânica dissolvida, aproximadamente 1 minuto nos dias atuais, comparado aos 20 minutos nos anos 90 e cerca de 1 dia nos anos 80, possibilitando a análise de um número maior de amostras num largo intervalo de comprimento de onda de excitação e emissão (COBLE, 1996);
- Apresenta elevada sensibilidade, possibilitando o uso de pequenos volumes da amostra e uso da amostra *in natura*, sem pré-concentração prévia, já que, grande parte dos métodos tradicionais de caracterização da MOD demanda uma grande quantidade de amostra (COBLE, 1996);
- Dispensa o uso de reagentes para preparação e análise da amostra e é uma alternativa rápida, com pequeno esforço amostral e com maiores benefícios em relação aos custos (GUSSO, 2008).
- Além disso, através da análise por fluorescência, é possível caracterizar a variabilidade temporal e espacial, concentração e origem da MOD nos diversos ambientes onde são encontradas (McKNIGHT *et al.*, 2001).

A avaliação das propriedades e características químicas da matéria orgânica tem um importante papel para esclarecer o comportamento de diferentes espécies metálicas na coluna de água, levando-se em conta a influência da complexação quanto à biodisponibilidade de metais (CHEN *et al.*, 2002, LU *et al.*, 2001). Estudos

demonstraram que a estrutura química das substâncias húmicas aquáticas pode ser investigada por meio de fenômenos de fluorescência (NIEKE *et al.*, 1997; PARLANTI *et al.*, 2000).

Sabe-se, por exemplo, que a intensidade de fluorescência é inversamente proporcional ao tamanho dos agregados orgânicos e que em sistemas aromáticos a presença de grupos receptores de elétrons promove uma diminuição da emissão de fluorescência, enquanto que grupos doadores provocam um aumento da intensidade emitida e que substituintes contendo carbonila, hidroxila, radicais alcóxi e amino tendem a provocar um deslocamento da fluorescência para comprimentos de onda maiores (PEURAVOURI *et al.*, 2002).

Através de análises baseadas na fluorescência molecular pode-se, por exemplo, diferenciar compostos orgânicos contendo grupos funcionais aromáticos visto que fornecem valores superiores de intensidade de fluorescência em comparação aos demais tipos de estruturas químicas. Além disso, a intensidade de fluorescência mostra-se superior em sistemas aromáticos que apresentam um maior grau de condensação, ou seja, quanto maior o número de anéis aromáticos, maior será também a eficiência do processo de fluorescência (LIYING *et al.*, 2009; WEIHONG *et al.*, 2009).

As bandas de emissão de fluorescência diferenciam-se mediante a variação no comprimento de onda de excitação empregado. A variação de respostas dentro de certa banda de emissão indica a presença de várias classes de moléculas, que absorvem e emitem luz em um comprimento de onda específico (fluoróforos). O comprimento de onda emitido também indica a complexidade das moléculas e permitem distinguir as diferentes origens da matéria orgânica dissolvida.

A MOD terrestre apresenta predominância de compostos aromáticos produzidos por vegetais superiores, tais como ligninas e taninos, enquanto a marinha, é constituída por compostos alifáticos produzidos por vegetais inferiores, tais como as algas. A variedade de composições da MOD resulta em diferenças nos espectros de fluorescência que podem ser usadas como traçadores, com o objetivo de acompanhar o caminho percorrido pela MOD (COBLE, 1996; MC DONALD, 2004).

As medidas de fluorescência, na forma tradicional, são apresentadas como um espectro de emissão após a irradiação a um comprimento de onda fixo. Desenvolvimentos posteriores permitiram fazer a verredura sincronizada de

fluorescência, que é a medida do espectro de emissão a um  $\Delta\lambda$  ( $\lambda_{\text{emissão}} - \lambda_{\text{excitação}}$ ) constante (LU *et al.*, 2006). Recentemente tem sido possível a detecção rápida da matriz excitação-emissão em três dimensões (EEM).

A fluorescência EEM apresenta a vantagem de capturar vários espectros em um extenso intervalo de comprimentos de onda de excitação-emissão, requerendo, portanto, uma série de varreduras até a medida se completar. A fluorescência sincronizada é uma técnica bidimensional, requer uma única varredura e satisfatoriamente tem sido usada na avaliação de fontes de MOD em sistemas aquáticos (LU *et al.*, 2006; JAFFÉ *et al.*, 2001; JAFFÉ *et al.*, 2004; HENDERSON *et al.*, 2009).

A modalidade de emissão vem sendo empregada em estudos envolvendo a caracterização da MOD em águas naturais (CHEN *et al.*, 2002; FRIMMEL, 1998; SIERRA *et al.*, 1995; COBLE, 1996; LOMBARDI; JARDIM, 1999; PEURAVUORI *et al.*, 2002;). Uma importante observação possível através desta modalidade é que amostras mais humificadas apresentam bandas de intensidade de fluorescência máxima em comprimentos de onda de emissão mais elevados (GUSSO, 2008). Para se obter um espectro de emissão de fluorescência costuma-se definir um comprimento de onda específico para excitação dos componentes da amostra. A radiação incidente é estabelecida como aquela na qual a amostra absorve com maior intensidade (SCHEFFER, 2006). Mantendo-se fixo este comprimento de onda de excitação, registram-se os comprimentos de onda e as intensidades das emissões provenientes da relaxação dos componentes da amostra (SODRÉ, 2005).

A modalidade de fluorescência sincronizada também vem sendo amplamente empregada devido à possibilidade de se obter informações adicionais com relação à constituição estrutural de compostos orgânicos, em comparação à modalidade de emissão (CHEN *et al.*, 2003; PULLIN; CABANISS, 1995; SENESI, 1990). A excitação sincronizada é uma técnica bidimensional que fornece os dados de comprimento de onda de emissão e excitação paralelamente durante as análises, uma vez que, os monocromadores de excitação e emissão são escaneados sincronizadamente e um intervalo de comprimentos de onda é mantido constante (LOMBARDI ; JARDIM, 1999).

A espectrometria de fluorescência sincronizada fornece um guia da estrutura química, complexidade, grau de humificação e massa molecular da matéria orgânica fluorescente (PEURAVUORI *et al.*, 2002). Moléculas de baixa massa molecular

fluorescem quando excitadas em baixo comprimento de onda e representam MOD autóctone, as moléculas de massa molecular intermediária (média) representam componentes mais complexos como os ácidos fúlvicos que geralmente possuem origem alóctone.

Kalle foi o pioneiro na utilização da espectrometria de fluorescência molecular como uma sonda para o estudo do comportamento e destino da fração fluorescente do carbono orgânico (COD). Nos primeiros trabalhos, a fluorescência foi quase sempre usada como parâmetro quantitativo. Mas recentemente, a aplicação de técnicas cada vez mais avançadas tem possibilitado a utilização de parâmetros qualitativos no estudo de mapeamento da MOD fluorescente de ambientes aquáticos (SIERRA; GIOVANELA, 1995).

Um exemplo dos espectros de fluorescência e a distribuição das intensidades de fluorescência em diferentes regiões no espectro podem ser observados no trabalho realizado por Peuravuori *et al.* (2002), além disso, eles concluíram que a utilização da fluorescência sincronizada parece ser bastante confiável no estudo dos componentes das substâncias húmicas. De acordo com Ruixia *et al.* (2007), em uma água típica de rio, os principais picos de fluorescência caracterizam substâncias com propriedades típicas de: triptofanos, ácidos fúlvicos e ácidos húmicos.

As águas de superfície são geralmente ricas em material húmico e são influenciadas pelas fontes que podem ser alóctones ou autóctones. Águas superficiais tornam-se mais influenciada pela origem antropogênica (humana) devido à urbanização crescente, contudo esta MOD demonstrará um caráter orgânico diferente. A “assinatura” fluorescente da água muda com o aumento do impacto humano e ainda, segundo Hudson e colaboradores (2007) a fluorescência tem sido usada também para traçar um perfil desses compostos de origem antropogênica.

---

**Capítulo 2**  
**MATERIAIS E MÉTODOS**

---

# MATERIAIS E MÉTODOS

## 2.1. ÁREA DE ESTUDO

### 2.1.1 Estado de Sergipe

O Estado de Sergipe localizado no nordeste do Brasil tem uma área de 21.910,30 Km<sup>2</sup>, o equivalente a 0,26% do território nacional e 1,4% em relação à região Nordeste, com uma população estimada em 2010 em 2.068.031 de habitantes, segundo o Instituto de Geografia e Estatística (IBGE, 2011). Limita-se ao Norte com o Estado de Alagoas, tendo o rio São Francisco como limite natural; a Leste com o oceano Atlântico; ao Sul e a Oeste com o Estado da Bahia. O rio Real banha o sul e o sudoeste de Sergipe e separa Sergipe da Bahia. A localização geográfica de Aracaju, equidistante de duas capitais regionais (Maceió e Salvador) lhe propicia um grande intercâmbio comercial com o Nordeste Oriental e maior proximidade com a Região Sudeste (SERGIPE, 2003a).

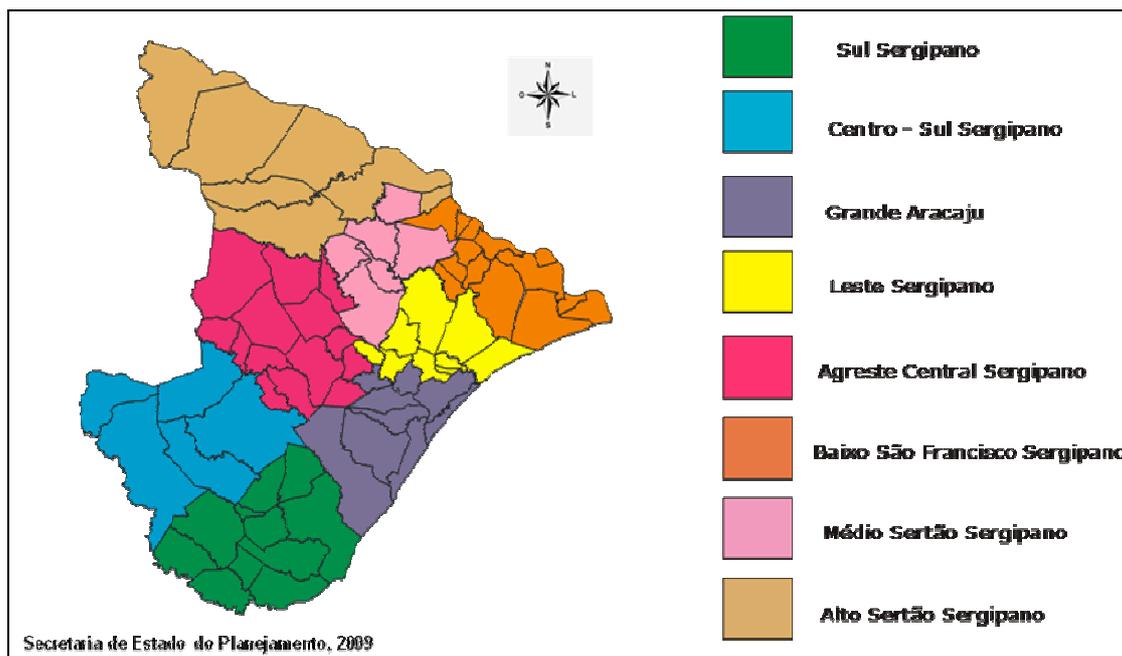
Esta localização propicia ao Estado um clima tropical que varia de úmido, subúmido ao semi-árido, onde as temperaturas são elevadas durante todo o ano, com médias térmicas anuais em torno de 24°C. Em função também dessa localização e de um relevo com baixas altitudes, principalmente em sua porção leste, os ventos alíseos que vêm do Atlântico penetram no continente (SERGIPE, 2003a).

O regime pluviométrico de Sergipe é associado aos sistemas meteorológicos que atuam no Nordeste do Brasil (NE), apresentando uma grande variabilidade espacial e interanual que causa secas severas e enchentes em anos diferentes. A precipitação média total anual em Sergipe é decrescente do litoral leste para o Sertão Semi-árido. No litoral sudeste são observadas precipitações superiores a 2.000 mm, enquanto que no Sertão Semi-árido a precipitação total anual é inferior a 800 mm decaindo para menos de 500mm. Sendo os meses secos: setembro (final das chuvas), outubro (menor precipitação), novembro, dezembro, janeiro e fevereiro e os meses chuvosos: maio, junho e julho (SERGIPE, 2003a).

A temperatura do ar média anual varia de 22,7°C a 26,5°C. A umidade relativa média anual do ar em Sergipe varia de 80% no Litoral Sudeste a 65% no noroeste do estado. O mês com menor umidade relativa é o mês de fevereiro (entre 60% a 70%) e o mês com maior valor é maio (entre 75% a 85%) (SERGIPE, 2003a).

Devido a esses fatores, as bacias hidrográficas apresentam um regime intermitente apenas na porção oeste do Estado, tornando-se perenes em seus baixos cursos até a foz. O trecho litorâneo é largo, cortado por vales antes cobertos de matas. Do contato do mar com o continente resultaram os mangues, com uma flora e fauna típicas, que muito contribuíram para a sobrevivência das populações mais carentes (SERGIPE, 2003a).

Sergipe possui 75 municípios, agrupados pelo IBGE em 13 microrregiões político administrativas, que fazem parte de 3 mesorregiões. A partir de abril de 2007 o Governo Estadual, através da Secretaria de Estado do Planejamento, em parceria com Universidade Federal de Sergipe, respeitando critérios como dimensões econômico-produtivas, geoambientais, sociais, político-institucionais e culturais, dividiu o Estado em oito territórios (Figura 8), Alto Sertão Sergipano, Leste Sergipano, Médio Sertão Sergipano, Agreste Central Sergipano, Baixo São Francisco Sergipano, Grande Aracaju, Centro-Sul e o Sul Sergipano (SERGIPE, 2011b). Essa divisão territorial serviu de base para o planejamento amostral, de modo que os sítios de amostragem foram distribuídos abrangendo os diferentes territórios do estado.



**Figura 8.** Distribuição dos oito novos territórios Sergipanos.

Fonte: SERGIPE, 2011b.

### 2.1.2. BACIAS HIDROGRÁFICAS

Entende-se por bacias hidrográficas o conjunto de terras drenadas por um rio e seus afluentes, delimitadas pelo relevo, onde as regiões mais elevadas se constituem nos divisores de águas. O rio principal, que dá nome a bacia, recebe contribuições dos seus afluentes e esses, por sua vez, podem ter contribuições menores, alimentadas direta ou indiretamente por nascentes (BARRELLA, 2001). O comportamento hidrológico da bacia é dependente das suas características geomorfológicas (forma, relevo, área, geologia, rede de drenagem, solo, dentre outros), do tipo de cobertura vegetal existente, e pode também se influenciado pelas ações antropogênicas, que terminam interferindo nos processo do ciclo hidrológico (TONELLO et al., 2006 )

As bacias hidrográficas foram indicadas como unidades básicas de monitoramento e planejamento dos recursos hídricos, pela Lei Federal 9.433 de 8 de janeiro de 1997.

Quando se deseja a preservação dos recursos hídricos, a bacia hidrográfica deve ser considerada como uma unidade, já que as atividades desenvolvidas no seu interior têm influência sobre a quantidade e qualidade da água. Formando assim uma unidade de planejamento para o uso e exploração dos recursos naturais (TONELLO, 2005). E qualquer alteração no recebimento ou na liberação de energia, ou modificação na forma dessa unidade, acarretará em uma mudança compensatória que tende a minimizar o efeito da modificação e restaurar o estado de equilíbrio dinâmico (LIMA;ZAKIA, 2001).

O Estado de Sergipe está dividido em seis bacias hidrográficas: bacia do rio Japarutuba, bacia do rio São Francisco, bacia do rio Sergipe, bacia do rio Vaza Barris, bacia do rio Piauí e bacia do rio Real.

### 2.1.3 BACIA HIDROGRÁFICA DO RIO SÃO FRANCISCO

O rio São Francisco nasce no Estado de Minas Gerais, região Sudeste do Brasil, percorre uma extensão de aproximadamente 2.900 km, atravessando varias regiões com diversidade em termos de clima, características físicas, ambientais e sociais, até desaguar no Oceano Atlântico na divisa dos Estados de Sergipe e Alagoas, região Nordeste do país. O rio tem uma vazão média anual de  $2.850 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$  e a sua bacia hidrográfica cobre uma área de 636.920 km (OES, 2011).

No estado de Sergipe a bacia do rio São Francisco ocupa uma área geográfica de 7.387,7 Km<sup>2</sup>, equivalentes a 32,57% do território estadual e está situada no quadrante de coordenadas geográficas entre as latitudes 10°45'00" e 9°30'00" S, e as longitudes 36°25'00" e 38°05'00" W. Tem como principais constituintes apenas afluentes na margem direita (rio Curituba, riacho da Onça, rio Jacaré, riacho das Antas, riacho Mocambo, rio dos Campos Novos, rio Capivara, rio Gararu, rio Salgado, riacho dos Pilões, rio Betume), o reservatório da barragem de Xingó e os açudes Algodoeiro, Lagoa do rancho e Três Barras (SERGIPE, 2003a).

Os municípios sergipanos que estão integrados na bacia do rio São Francisco são: Amparo de São Francisco, Aquidabã, Brejo Grande, Canhoba, Canindé de São Francisco, Cedro de São João, Gararu, Graccho Cardoso, Ilha das Flores, Itabi,

Japoatã, Malhada dos Bois, Monte Alegre de Sergipe, Neópolis, Nossa Senhora da Glória, Nossa Senhora de Lourdes, Pacatuba, Poço Redondo, Porto da Folha, Propriá, Santana do São Francisco, São Francisco, Muribeca, Japaratuba, Pirambu, Feira Nova, Capela e Telha (SERGIPE, 2003a).

O rio São Francisco corta o estado de Sergipe no sentido oeste-leste configurando 3 regiões climáticas distintas:

- **Região Subúmida:** área de 945,00 km<sup>2</sup> representando 13% da bacia; temperatura variando de 19°C a 32°C, evapotranspiração anual de 1.400 mm e pluviometria média anual de 1.500 mm.
- **Região Agreste:** área de 620,25 km<sup>2</sup> representando 8,36% da bacia; temperatura variando de 33°C na máxima a 18°C na mínima, evapotranspiração anual de 1.400 mm e pluviometria média anual de 900 mm.
- **Região Semiárida:** área de 5.618,75 km<sup>2</sup> representando 78,37% da bacia; temperatura variando de 36°C na máxima a 16°C na mínima, evapotranspiração anual de 1.400 mm e pluviometria média anual de 700 mm.

#### 2.1.4 BACIA HIDROGRÁFICA DO RIO SERGIPE

A bacia hidrográfica do rio Sergipe situa-se no quadrante de coordenadas geográficas entre as latitudes 10°08'00" e 11°04'00" S, e as longitudes 36°50'00" e 37°50'00" W, drenando uma área de 3.753,81 km<sup>2</sup>, da qual 3.693,84 km<sup>2</sup> situa-se no estado de Sergipe. A área da bacia está inserida no sertão sergipano (30%) e nas zonas leste e agreste (70%), contemplando um total de vinte e seis municípios. Laranjeiras, Malhador, Moita Bonita, Nossa Senhora Aparecida, Nossa Senhora do Socorro, Riachuelo, Santa Rosa de Lima, São Miguel do Aleixo têm uma inserção total e Aracaju, Areia Branca, Barra dos Coqueiros, Carira, Divina Pastora, Feira Nova, Frei Paulo, Graccho Cardoso, Itabaiana Itaporanga D'Ajuda, Maruim, Nossa

Senhora da Glória, Nossa Senhora das Dores, Ribeirópolis, Rosário do Catete, Santo Amaro das Brotas, São Cristóvão e Siriri apresentam uma inserção parcial (SERGIPE, 2003a, SERGIPE, 2003c).

O regime hidrológico é composto de escoamentos intermitentes na parte alta e média da bacia e perene após Nossa Senhora das Dores. Uma parte da área da bacia do rio Sergipe (aproximadamente 30%) está inserida na mesorregião do sertão sergipano, sendo a maior parte da área da bacia distribuída entre as zonas do leste sergipano e agreste sergipano (70%). A zona estuarina do rio Sergipe é caracterizada pela sua grande abrangência, ocupando quase a totalidade da mesorregião do leste sergipano. Na área correspondente ao sertão sergipano, a maioria dos rios é intermitente (SERGIPE, 2011c).

O curso d'água principal é o rio Sergipe, com nascente na Serra da Boa Vista (BA), próximo à divisa dos estados da Bahia e Sergipe (município de Carira) e desembocadura no oceano Atlântico entre os municípios de Aracaju e Barra dos Coqueiros, sendo que apenas 51km<sup>2</sup> de sua área estão localizados na Bahia. O rio Sergipe tem uma extensão total de 206,55 km, perenizado a jusante do município de Nossa Senhora das Dores. Os afluentes pela margem direita são: rio Socavão, rio das Lajes, rio Jacocá, rio Morcego, rio Dangra, rio Jacarecica, riacho Marcela, rio Cotinguiba, rio Palame, rio Poxim Mirim, rio Poxim Açu, rio Pitanga e pela margem esquerda os rios: Salgado Grande, Campanha e Granhamoroba. A bacia do Sergipe ainda contempla o açude Marcela, a Barragem Jacarecica I e a Barragem Jacarecica II. (SERGIPE, 2003a; SERGIPE, 2011c)

O rio Sergipe corta o estado no sentido Oeste-Leste configurando 3 regiões climáticas distintas:

- **Região Subúmida:** área de 676 km<sup>2</sup>, representando 18,01% da bacia, temperatura variando de 19°C a 30°C, evapotranspiração anual de 1.400 mm e pluviometria média anual de 1.500 mm.
- **Região de Agreste:** área de 886 km<sup>2</sup>, representando 23,62% da bacia, temperatura variando de 34°C na máxima e 18°C na mínima, evapotranspiração anual de 1.600 mm e pluviometria média anual de 850 mm.

- **Região Semiárida:** área de 2.191 km<sup>2</sup> representando 58,37% da bacia, temperatura variando de 34°C na máxima e 16°C na mínima, evapotranspiração anual de 1.700 mm e pluviometria média anual de 700 mm.

### 2.1.5 BACIA HIDROGRÁFICA DO JAPARATUBA

A Bacia Hidrográfica do rio Japaratuba é a única totalmente inserida nos limites do espaço estadual, situada entre as latitudes 10°14'00" e 10°48'00" S, e as longitudes 37°18'00" e 36°48'00" W (SERGIPE, 2011c). É constituída pelo rio de mesmo nome e tem como principais afluentes, pela margem direita os rios Siriri, Riachão e Lagarto e pela margem esquerda, os rios Japaratuba Mirim, Cajueiro e Calomba (SERGIPE, 2011c). Encontram-se também inseridos na bacia do Japaratuba os açudes do Cumbe e do Rosário.

O rio Japaratuba, com 124 km de extensão, é o rio principal da bacia, percorrendo 18 municípios. Suas nascentes se encontram na serra da Boa Vista, em Feira Nova, a cerca de 10km da sede do município de Graccho Cardoso a uma altitude de 250 metros e percorre 82 km até a sua foz, no Oceano Atlântico, entre os municípios de Pirambu e Barra dos Coqueiros. Possui uma área geográfica de 1.734,59 km<sup>2</sup>, equivalentes a 7,65% do território estadual (SERGIPE, 2003a).

A bacia hidrográfica abrange 20 municípios, onde estão totalmente inseridos terras de três municípios: Carmópolis, Cumbe e General Maynard e parcialmente dezessete municípios: Aquidabã, Barra dos Coqueiros, Capela, Divina Pastora, Feira Nova, Graccho Cardoso, Japoatã, Japaratuba, Maruim, Malhada dos Bois, Muribeca, Nossa Senhora das Dores, Pirambu, Rosário do Catete, Santo Amaro das Brotas, São Francisco e Siriri, localizados na sua maioria na região do Vale do Cotinguiba (SERGIPE, 2003a).

O rio Japaratuba corta o estado de Sergipe no sentido Oeste-Leste configurando três regiões climáticas distintas (SERGIPE, 2003a; SERGIPE, 2011c):

- **Região Subúmida:** representa cerca de 57% da bacia; temperatura entre 19°C e 32°C, evapotranspiração média anual: 1.200 mm; pluviometria média anual: 1.500 mm.
- **Região de Agreste:** representa 30% da bacia; temperatura entre 18°C e 33°C; evapotranspiração média anual: 1.400 mm; pluviometria média anual: 900 mm.
- **Região Semiárida:** representa 13% da bacia; temperatura entre 16°C e 36°C; evapotranspiração média anual: 1.500 mm; pluviometria média anual: 700 mm.

A área de proteção ambiental existente no âmbito da bacia do rio Japarutuba é a Reserva Biológica de Santa Isabel (federal), localizada próximo ao litoral. O uso da água na bacia do rio Japarutuba está relacionado às atividades de abastecimento público, abastecimento industrial, pesca, atividades de turismo e lazer náutico e exploração de petróleo (SERGIPE, 2003a).

#### 2.1.6 BACIA HIDROGRÁFICA DO VAZA BARRIS

A bacia hidrográfica do rio Vaza Barris drena os estados de Sergipe e Bahia. No do estado de Sergipe está situada no quadrante de coordenadas geográficas entre as latitudes 10°10'00" e 11°10'00" S, e longitudes 37°00'00" e 37°50'00" W (SERGIPE, 2011c). A área total da bacia hidrográfica é de 17.000 km<sup>2</sup>, sua maior parte esta no Estado da Bahia, apenas 15% ou seja, 2.559 km<sup>2</sup> localiza-se no Estado de Sergipe, cobrindo 11,6% da área do Estado. Apesar de sua significativa área hidrográfica, a descarga na Bahia é intermitente e é apenas no Estado de Sergipe que o Vaza Barris se torna um rio perene (SERGIPE, 2011b).

O rio principal da bacia é o Vaza Barris, que nasce no Estado da Bahia, no município de Euclides da Cunha, próximo à antiga sede de Canudos, percorrendo 410 km, dos quais 152 km em solo sergipano, até desaguar no Oceano Atlântico, entre os municípios de São Cristóvão e Itaporanga d'Ajuda. Os afluentes do rio Vaza Barris pela margem esquerda são: rio dos Negros, rio Tranta, rio Salgado, rio das Traíras, rio Paramopama; e pela margem direita os rios Tejupeba, Água Boa e Paruí. O principal reservatório encontrado na bacia do rio Vaza Barris é o açude Frei Paulo (SERGIPE, 2003a)

O rio Vaza Barris no seu trajeto em solo sergipano atravessa 3 regiões climáticas distintas (SERGIPE, 2003a; SERGIPE, 2011c):

- **Região Subúmida:** área de 1.172,5 km<sup>2</sup> representando 38,44% da bacia; temperatura variando de 19°C a 30°C, evapotranspiração média anual de 1.400 mm e pluviometria média anual de 1.500 mm.
- **Região Agreste:** área de 1.087,5 km<sup>2</sup> representando 35,65% da bacia; temperatura variando de 32°C na máxima a 18°C na mínima, evapotranspiração média anual de 1.300 mm e pluviometria média anual de 850 mm
- **Região Semiárida:** área de 790 km<sup>2</sup> representando 25,91% da bacia; temperatura variando de 34°C na máxima a 16°C na mínima, evapotranspiração média anual de 1.300 mm e pluviometria média anual de 800 mm.

## 2.1.7 BACIA HIDROGRÁFICA DO RIO PIAUÍ

A Bacia Hidrográfica do Rio Piauí está localizada na parte sul do estado, sendo delimitada, aproximadamente, pelas coordenadas geográficas 10°45' e 11°30' de latitude sul e 37°15' e 38°00' de longitude oeste. Limita-se ao norte com a bacia do rio Vaza Barris; a oeste com o estado da Bahia e com a bacia do rio Real; ao sul com a bacia do rio Real e a leste, com o Oceano Atlântico, onde tem a sua desembocadura em terras do município de Estância, no complexo hídrico denominado Barra da Estância. Seu sistema hidrográfico é bastante desenvolvido, tendo como curso d'água principal o rio Piauí e diversos afluentes de grande porte, destacando-se, pela margem direita, os rios Arauá e Pagão, e pela margem esquerda, os rios Jacaré, Piauitinga e Fundo (SERGIPE, 2011b).

O rio Piauí constitui-se como um dos mais importantes componentes da rede hidrográfica do estado de Sergipe, com extensão de 166,93 km, com nascente na serra de Palmares, entre os municípios de Riachão do Dantas e Simão Dias, desembocando no estuário de Mangue Seco, antes de atingir o oceano Atlântico (SERGIPE, 2003a).

A bacia hidrográfica possui uma área geográfica de 4.150 km<sup>2</sup>, equivalentes a 19% do território estadual e abrange 15 municípios: Salgado, Santa Luzia do Itanhy, Estância, Boquim, Pedrinhas e Arauá totalmente inseridos na bacia, e Indiaroba, Itabaianinha, Itaporanga D'Ajuda, Lagarto, Poço Verde, Riachão do Dantas, Simão Dias, Tobias Barreto e Umbaúba com inserção parcial (SERGIPE, 2003a; SERGIPE, 2011c).

Em relação ao clima, duas regiões distintas se destacam na área de ocupação da bacia do rio Piauí (SERGIPE, 2003a; SERGIPE, 2011c):

- **Região Subúmida:** representando 49% da bacia; temperatura variando de 19°C a 32°C, evapotranspiração média anual de 1.400 mm e pluviometria média anual de 1.500 mm.
- **Região Agreste:** representando 51% da bacia; temperatura variando de 34°C na máxima a 18°C na mínima, evapotranspiração média anual de 1.300 mm e pluviometria média anual de 850 mm.

## 2.1.8 BACIA HIDROGRÁFICA DO RIO REAL

A bacia hidrográfica do rio Real está distribuída nos estados de Sergipe e Bahia, e drena uma área total de 4.658,40 km<sup>2</sup>, sendo 2.386,68 km<sup>2</sup> no estado de Sergipe. Geograficamente está situado em Sergipe no quadrante de coordenadas entre as latitudes 10°40'00" e 11°30'00" S, e longitudes 37°25'00" e 38°15'00" W.

O rio Real, principal rio da bacia, nasce no Estado da Bahia e percorre o Estado de Sergipe, no sentido oeste – leste passando pelos seguintes municípios: Poço Verde, Tobias Barreto, Riachão do Dantas, Cristinápolis, Itabaianinha, Tomar do Geru, Umbaúba, Indiaroba (SERGIPE, 2003a).

Três regiões climáticas distintas se destacam na área de abrangência da bacia do rio Real em Sergipe (SERGIPE, 2003a; SERGIPE, 2011c):

- **Região Subúmida:** com área de 368 km<sup>2</sup> representando 15,45% da bacia; temperatura variando de 32°C na máxima a 19°C na mínima, evapotranspiração anual de 1.300 mm e pluviometria média anual de 1.500 mm.
- **Região de Agreste:** com área de 478 km<sup>2</sup> representando 20,04% da bacia; temperatura variando de 32°C na máxima a 18°C na mínima, evapotranspiração anual de 1.200 mm e pluviometria média anual de 900 mm.
- **Região Semiárida:** com área de 1.540 km<sup>2</sup> representando **64,51%** da bacia; temperatura variando de 36°C na máxima a 16°C na mínima, evapotranspiração anual de 1.200 mm e pluviometria média anual de 750 mm

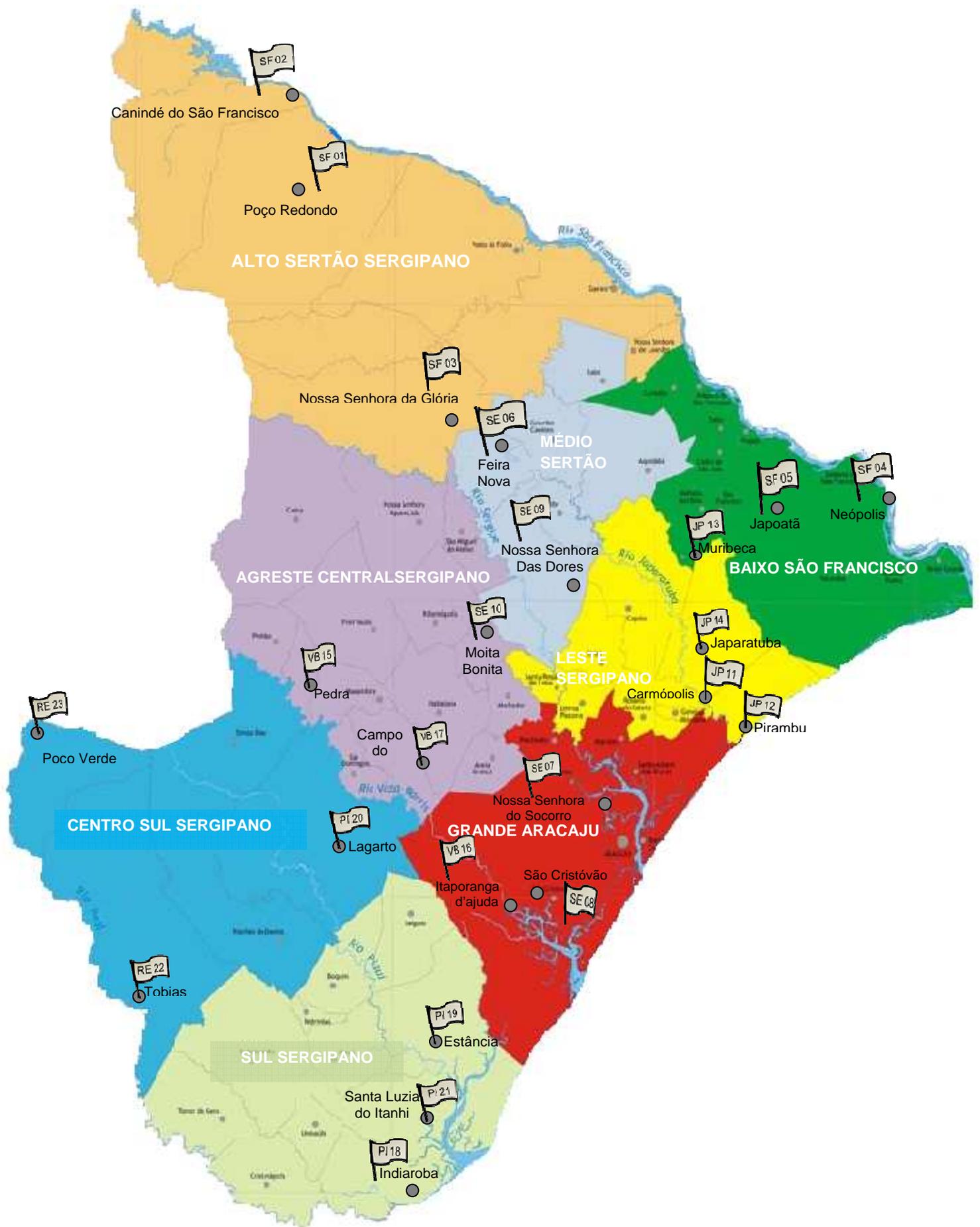
## 2.2 AMOSTRAGEM

Foram tomadas amostras de água em 23 estações distribuídas nas seis bacias hidrográficas do Estado de Sergipe, como indicado na Tabela 1. As amostras foram coletadas na camada superficial utilizando recipientes de polietileno previamente limpos. Antes da coleta os recipientes foram lavados três vezes com a água a ser amostrada. Todos os procedimentos de coleta, conservação e análise obedeceram às metodologias descritas no Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, American Public Health Association, (APHA, 2005). As amostras foram filtradas através de membranas Millipore de 0,45 µm, estocadas em frascos de polietileno e conservadas sob refrigeração (4°C) até análise.

Foram realizadas um total de quatro campanhas de amostragem, assim discriminadas: primeira campanha em maio de 2009 (período chuvoso); a segunda campanha em setembro de 2009 (final das chuvas); terceira campanha em dezembro de 2009 (início do período seco) e a quarta campanha em janeiro de 2010 (período seco).

**Tabela 1:** Identificação dos locais de amostragem em relação aos rios, região territorial, bacia hidrográfica e coordenada geográficas.

<b>Bacia</b>	<b>Nº</b>	<b>Município</b>	<b>RIO</b>	<b>Região do Estado</b>	<b>Coordenadas Geográficas</b>
São Francisco (SF)	1	Poço Redondo	Jacaré	Alto Sertão	S 09°48'09" W 37°41'15"
	2	Canindé	São Francisco	Alto Sertão	S 09°38'26" W 37°47'11"
	3	Glória	Cachorro	Baixo S. Francisco	S 10°05'15" W 37°32'54"
	4	Neópolis	São Francisco	Baixo S. Francisco	S 10°18'29" W 36°35'02"
	5	Japoatã	Riacho Pilões	Baixo S. Francisco	S 10°22'03" W 36°48'24"
Sergipe (SE)	6	Feira Nova	Sergipe	Médio Sertão	S 10°22'33" W 37°21'01"
	7	Socorro	Cotinguiba	Grande Aracaju	S 10°50'06" W 37°07'52"
	8	São Cristovão	Poxim	Grande Aracaju	S 10°57'10" W 37°13'09"
	9	Dores	Sergipe	Agreste Central	S 10°31'22" W 37°14'58"
	10	Moita Bonita	Jacarecica	Agreste Central	S 10°38'11" W 37°21'55"
Japarutuba (JP)	11	Carmópolis	Japarutuba	Leste	S 10°38'41" W 36°57'45"
	12	Pirambu	Japarutuba	Leste	S 10°44'28" W 36°51'45"
	13	Muribeca	Japarutuba Mirim	Baixo S. Francisco	S 10°26'39" W 36°57'11"
	14	Japarutuba	Japarutuba	Leste	S 10°32'28" W 36°57'57"
Vaza Barris (VB)	15	Pedra Mole	Vaza Barris	Agreste Central	S 10°38'19" W 37°41'47"
	16	Itaporanga	Vaza Barris	Grande Aracaju	S 10°59'51" W 37°18'12"
	17	Campo do Brito	Riacho Traíras	Agreste Central	S 10°42'54" W 37°27'44"
Piauí (PI)	18	Indiaroba	Indiaroba	Sul	S 11°28'25" W 37°29'30"
	19	Estância	Piauitinga	Sul	S 11°15'49" W 37°26'31"
	20	Lagarto	Piauí	Centro Sul	S 10°57'12" W 37°42'24"
	21	Santa Luzia	Aritiquiba	Centro Sul	S 11°20'57" W 37°26'54"
Real (RE)	22	Tobias Barreto	Real	Centro Sul	S 11°11'40" W 38°00'08"
	23	Poço Verde	Real	Centro Sul	S 10°48'28" W 38°14'11"



**Figura 09.** Localização dos pontos de amostragem nos territórios sergipanos  
 Fonte: (SERGIPE, 2011d)

## 2.3 ANÁLISE QUÍMICA

### 2.3.1. MEDIDAS DA ABSORVÂNCIA E DETERMINAÇÃO DO CARBONO ORGÂNICO

As medidas da absorvância foram feitas no espectrofotômetro de absorção molecular (modelo 700 plus da marca FEMTO) em dois comprimentos de onda 254 e 436 nm, usando cubetas de quartzo de 10 cm e água deionizada como branco.

As concentrações do carbono orgânico dissolvido foram determinadas pela combustão da amostra a temperatura elevada (950°C) em um analisador de carbono total (modelo TOC-5000 A da marca Shimadzu). O equipamento foi calibrado com solução padrão de hidrogeno fitalato de potássio, diluída a diferentes concentrações de acordo com o conteúdo estimado do COD das amostras.

O COD foi obtido subtraindo o carbono inorgânico total do carbono total. Para cada amostra o resultado obtido foi a média de pelo menos três injeções satisfatórias em termos de coeficiente de variação ( $\leq 2\%$ ).

### 2.3.2. ANÁLISE POR ESPECTROMETRIA DE FLUORESCÊNCIA MOLECULAR SINCRONIZADA

As análises de fluorescência foram realizadas no espectrofluorímetro ( modelo LS45 marca Perkin Elmer) equipado com uma lâmpada de Xenônio 150-W como a fonte clara, usando cubetas de quartzo. Os espectros de fluorescência sincronizada foram obtidos a um intervalo constante entre excitação e emissão de 30 nm com uma abertura de 10 nm e em uma varredura de 250 a 500 nm, sendo subtraídos do branco (água ultrapura) e a intensidade de fluorescência expressa em unidades arbitrárias (JAFFÉ *et al*, 2004).

As intensidades dos picos foram medidas nos seguintes comprimentos de onda: 270 – 298 nm, 320 – 370 nm, 370 – 400 nm e 420 – 480 nm. Os comprimentos de onda utilizados neste trabalho foram escolhidos de acordo com o

sugerido na literatura (RYAN; WEBER, 1982; VENTRY *et al.*, 1991; LOMBARDI; JARDIM, 1999; HUDSON, 2010). A força iônica das amostras não foi ajustada, optando-se pela manutenção da salinidade natural do material.

---

## **Capítulo 3**

# **RESULTADOS E DISCUSSÃO**

---

## **RESULTADOS E DISCUSSÃO**

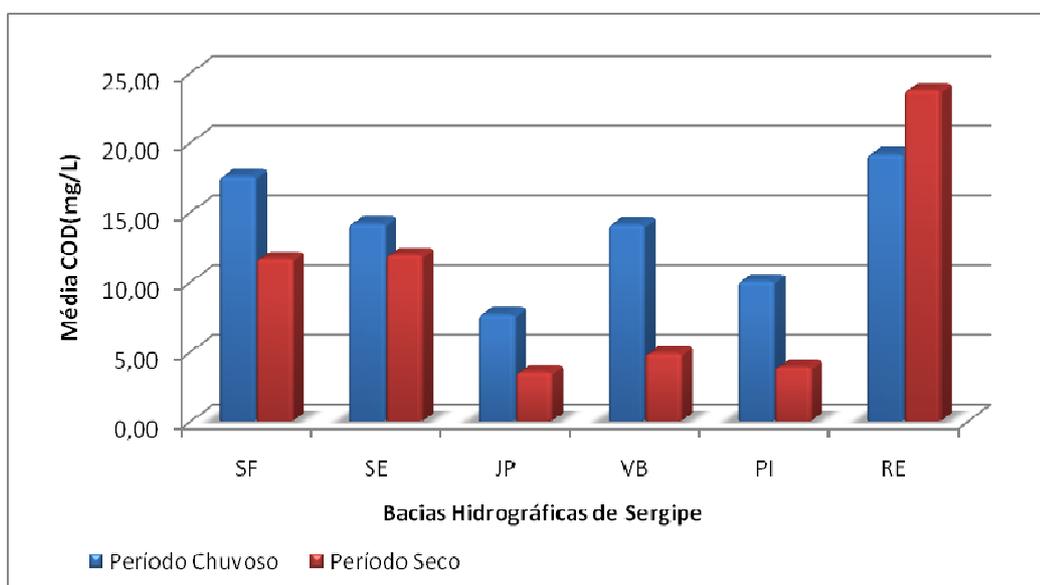
No período de maio de 2009 a janeiro de 2010 foram coletadas amostras em vinte e três sítios distribuídos ao longo das bacias hidrográficas de Sergipe. A primeira campanha serviu para estabelecer toda logística de trabalho e análises, vale ressaltar que nesta não foram feitas medidas de absorvância em 254 nm e 436 nm em todos os pontos coletados. Conforme mostrado na Figura 09, os pontos de amostragem foram estabelecidos de forma programada, a fim de avaliar a contribuição dos diferentes ambientes sobre os rios em estudo, como por exemplo: (1) efluentes *in natura*, (2) fontes de origem terrestre (3) despejos de fontes difusas. Desta forma, foi possível realizar uma avaliação detalhada da influência da sazonalidade e do processo de urbanização sobre as características das águas destes rios.

A caracterização dos corpos d'água em estudo feita com base nas determinações de COD, medidas de absorvância em 254 nm e 436 nm e fluorescência sincronizada forneceram informações relevantes em relação à quantidade e origem da matéria orgânica das águas dos rios das bacias hidrográficas do Estado de Sergipe. Todas as medidas foram feitas no pH natural das amostras e na temperatura ambiente. Os valores de pH variaram entre 7,4 e 8,7 na bacia do rio São Francisco, entre 6,4 e 8,6 na bacia do rio Sergipe, entre 7,3 e 8,7 na bacia do rio Vaza Barris, entre 6,0 e 8,6 e entre 7,3 a 8,3 na bacia do rio Real.

A concentração do carbono orgânico dissolvido (COD) foi determinada após a filtração da amostra através de um filtro de poro 0,45 µm e representa uma medida quantitativa da matéria orgânica total dissolvida na água. O COD pode ser um indicador útil do grau de poluição, principalmente quando é possível se comparar valores a montante e a jusante de fontes potenciais de poluição, esgotos domésticos, industriais e áreas urbanas. Em águas superficiais os valores do COD em geral estão na faixa de 1 a 20 mg L<sup>-1</sup>, podendo exceder esse valor em ambientes que recebem despejos urbanos e/ou industriais, ou em águas coloridas devido a presença de matéria orgânica natural (CHAPMAM;HALL, 1992).

O COD não depende apenas do tipo da água analisada, mas também de vários parâmetros, como temperatura, salinidade, pH, atividade microbiana e da vegetação circundante (VISCO et al., 2005). A quantidade e a origem da matéria orgânica nos ambientes aquáticos podem estar entre os principais fatores determinantes do funcionamento biótico desses ecossistemas (MCDONALD *et al.* 2004).

A Figura 10 mostra a variação da média das concentrações do COD determinado nas águas das bacias hidrográficas do Estado de Sergipe nos períodos secos (Dezembro e Janeiro) e chuvosos (Maio e Setembro). As maiores médias foram encontradas no período chuvoso para todas as bacias com exceção apenas da bacia do rio Real que apresentou os maiores valores no período seco, evidenciando a influência da sazonalidade. Maiores concentrações de COD no período chuvoso revela a contribuição da lixiviação dos solos e plantas para os rios através das chuvas, além de evidenciar também a possível contribuição significativa de fontes difusas para a MOD das bacias.



**Figura 10.** Variação da média das concentrações do COD medido nas bacias hidrográficas do Estado de Sergipe nos períodos de amostragem.

Os resultados mostram e reforçam o que foi dito por Villa, 2005, que todos os corpos d'água naturais contêm matéria orgânica, porém em altas concentrações esta pode ser nociva à vida do ecossistema.

Como ainda não existe uma legislação que define valores máximos permitidos para o COD, em corpos de água doce, os resultados desse trabalho foram comparados com os encontrados em outras bacias brasileiras. Analisando a Tabela 2, percebe-se que as concentrações do COD nas bacias do rio Sergipe, Vaza Barris e Real são maiores que as encontradas na bacia Amazônica, na planície de inundação do alto rio Paraná e na bacia Hidrográfica do rio Iguaçu, já as bacias dos rios Piauí e Japarutuba apresentaram valores maiores apenas que os medidos na Planície de inundação do alto rio Paraná.

**Tabela 2:** Comparação dos resultados médios obtidos com os de outras bacias hidrográficas do Brasil.

BACIAS HIDROGÁFICAS	VALOR MÉDIO DO COD (mg L <sup>-1</sup> )	REFERÊNCIA
Bacia do rio São Francisco	14,30	Este trabalho
Bacia do rio Sergipe	13,06	Este trabalho
Bacia do rio Japarutuba	5,60	Este trabalho
Bacia do rio Vaza Barris	9,51	Este trabalho
Bacia do rio Piauí	6,98	Este trabalho
Bacia do rio Real	21,48	Este trabalho
Bacia Amazônica	9,30	Estrada, 2007
Planície de inundação do alto rio do Paraná	4,40	Azevedo, 2008
Bacia Hidrográfica do rio Iguaçu-PR	10,39	Scheffer, 2006

A medida de absorvância na região do UV-Vis tem sido utilizada como ferramenta auxiliar para caracterização das fontes e transformação da MOD em ecossistemas aquáticos. Tais medidas podem fornecer informações sobre o estado de humificação e o conteúdo do material húmico no COD. Em função da grande quantidade e variabilidade de grupos cromóforos, existentes na MOD, os espectros de absorção molecular são geralmente formados pela sobreposição de várias bandas, sem máximos definidos, apresentando absorção decrescente com o aumento do comprimento de onda (SANTOS, 2006).

Neste trabalho as absorvâncias foram medidas nos comprimentos de onda 254 nm e 436 nm. Os maiores valores para todos os rios estudados ocorreram em 254 nm, o que evidencia uma maior predominância da matéria orgânica rica em substâncias com composição elevada em componentes aromáticos. Os compostos que absorvem nesta região podem ser de origem terrestre e estão associados às substâncias húmicas derivadas da decomposição de plantas (JAFFÉ *et al.*, 2004). Os resultados revelaram ainda diferenças significativas entre os valores das absorvâncias, tanto entre as bacias hidrográficas, como para rios de uma mesma bacia, indicando características diferentes em relação aos grupos cromóforos constituintes da MOD, nas diversas bacias hidrográficas estudadas, como será mostrado adiante.

Em relação aos espectros sincronizados de fluorescência serão apresentados apenas os espectros das amostras coletadas em maio e dezembro de 2009, como representativos dos períodos chuvosos e secos, respectivamente.

A Figura 11 mostra um exemplo de um espectro de fluorescência molecular sincronizado representativo dos obtidos para as amostras das bacias hidrográficas do Estado de Sergipe. O pico I, centrado entre 280-298 nm é atribuído à presença de aminoácidos aromáticos e alguns outros ácidos voláteis que apresentam uma estrutura alifática altamente conjugada (PEURAVOURI *et al.*, 2002). Ferrari; Mingazzini (1995), Chen *et al.* (2003) em seus trabalhos, também relatam que o pico I, entre 270 - 310 nm, é considerado como semelhante a proteínas, ou proveniente da emissão de fluorescência de compostos monoaromáticos. Coble *et al.* (1998) e Lu *et al.* (2006) também sugerem que o pico I, 274 - 286 nm, indica a presença de proteínas relacionadas com a atividade microbiana primária.

Determann *et al.* (1998) também atribuem o pico I, aos compostos tipo proteína, fragmentos de proteínas apresentando características estruturais de

aminoácidos aromáticos, como tirosina, sendo estes fluoróforos de origem biológica algal ou bacteriana recente, da decomposição de fitoplâncton ou fragmentos de membranas celulares e correspondem a uma fração mais lábil da matéria orgânica dissolvida. Esta MOD representada pelo pico I é considerada de origem autóctone, sendo os produtores primários, tanto o fitoplâncton quanto as macrófitas aquáticas, as principais fontes desse COD. A produção fitoplanctônica também pode variar sazonalmente devido à disponibilidade de luz e nutrientes, causando variações consideráveis na concentração e qualidade do COD (WETEZEL, 1991, MINOR *et al.* 2006).

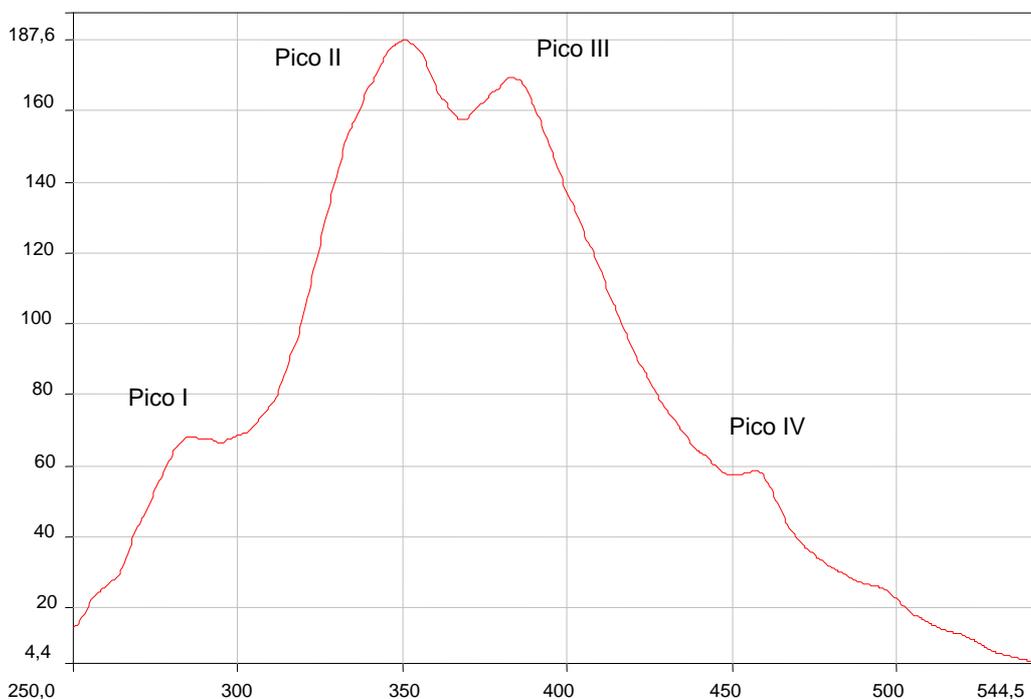
O pico II variou entre 300 - 365 nm e pode ser atribuída à presença de compostos com dois anéis aromáticos, como exemplo, naftaleno e seus derivados, triptofanos (FERRARI; MINGAZZINI, 1995; CHEN *et al.*, 2003) ou às estruturas que são formadas por hidrocarbonetos policíclicos aromáticos com três ou quatro anéis conjugados (PEURAVOURI *et al.*, 2002). Segundo Hudson *et al.* (2007) a espectrometria de fluorescência molecular tem sido usada também para traçar um perfil de compostos de origem antropogênica, em seu trabalho é observado que as águas residuais incluindo os efluentes de esgotos, os resíduos agrícolas e os lixiviados do aterro sanitário apresentam compostos que absorvem em comprimentos de onda correspondente aos triptofanos 330-368 nm, o que é observado também por outros autores (BAKER *et al.*, 2004; CHEN *et al.*, 2003).

Observando os espectros sincronizados dos rios estudados é evidente a predominância do pico II, principalmente em dezembro, onde praticamente todos os rios estudados apresentaram a maior intensidade de fluorescência nesta região. Como este período indica o início do período seco, os resultados sugerem a contribuição antropogênica pontual para a MOD.

O pico III, cuja faixa espectral é a mais extensa, 370 - 420 nm caracteriza-se pela presença de ácidos fúlvicos em comprimentos mais próximos de 370 - 400 nm (FERRARI; MINGAZZINI 1995; CHEN *et al.*, 2003; JAFFÉ *et al.*, 2004; COBLE *et al.*, 1998; LU *et al.*, 2006; MIANO *et al.*, 1992; RUIXIA *et al.*, 2007) e de 400- 420 nm estruturas policíclicas aromáticas formadas por cerca de cinco anéis conjugados (PEURAVOURI *et al.*, 2002). Esta classe de fluoróforos, que pode caracterizar o ácido fúlvico foi encontrada nos espectros de todas as amostras estudadas, evidenciando a contribuição para a MOD, do carbono formado a partir de ácidos fúlvicos derivados de plantas e resíduos de árvores que contém uma maior

concentração de componentes orgânicos fenólicos e ligno-derivados (CHEN *et al.*, 2003; GUSSO, 2008).

O pico IV onde o máximo de intensidade de fluorescência está centrado em torno de 450 – 460 e refletem a influência dos ácidos húmicos (FERRARI; INGAZZINI, 1995; CHEN *et al.*, 2003; JAFFÉ *et al.*, 2004; COBLE *et al.*, 1998; LIU *et al.*, 2003; MIANO *et al.* 1992; RUIXIA *et al.*, 2007). Esta classe de fluoróforos, que pode caracterizar o ácido húmico foi verificada nos espectros, porém com uma baixa contribuição, pois, apresentou baixas intensidades de fluorescência para todos os rios estudados.



**Figura 11.** Espectro de fluorescência molecular – modo sincronizado – obtido para a matéria orgânica dissolvida na água do rio Piauí, 2007.

Os espectros de fluorescência molecular para as amostras coletadas em maio (período chuvoso), setembro (final do período chuvoso), dezembro (início do período seco) e janeiro (período seco) evidenciam a diferença qualitativa e quantitativa da matéria orgânica dissolvida nos períodos estudados. Em maio e setembro as amostras apresentaram quatro picos, com maiores intensidade de fluorescência para os picos II e III, evidenciando a predominância da MOD de origem terrestre, lixiviada pelo maior escoamento superficial no período chuvoso. Em dezembro e janeiro foram identificados apenas os picos I e II, associados à matéria orgânica autóctone e de origem antropogênica, em janeiro foi observado também um pico entre o pico I e II, em aproximadamente 306 nm que segundo Mopper;Schultz (1993); Del Castillo (2000) é proveniente do material recém-formado no próprio ambiente em estudo.

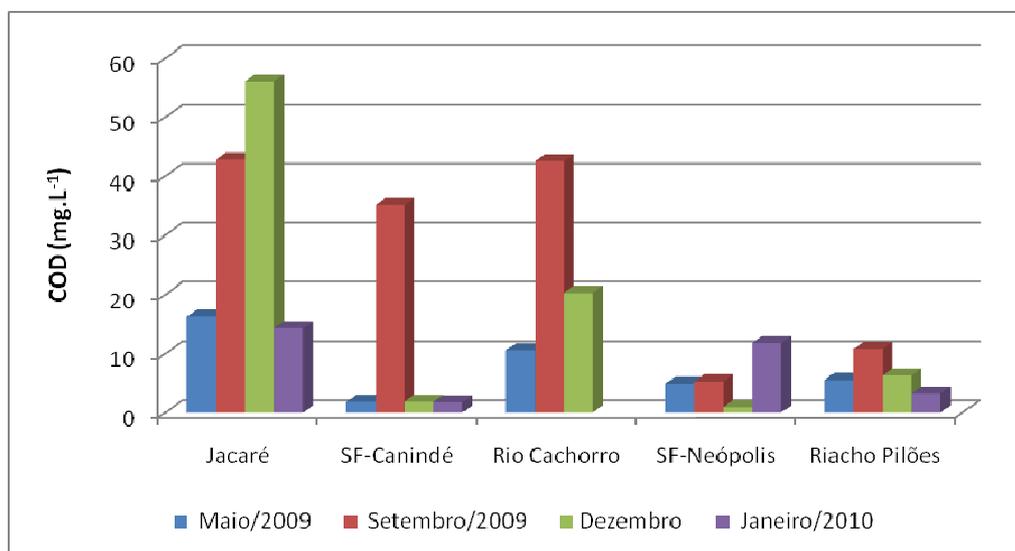
### **3.1 CARACTERIZAÇÃO DA MATÉRIA ORGÂNICA DISSOLVIDA DA BACIA HIDROGRÁFICA DO RIO SÃO FRANCISCO**

A Tabela 3 apresenta os valores da concentração do COD, das medidas das absorvâncias em 254 e 436 nm, a relações  $A_{254}/A_{436}$  e as intensidades de fluorescência (IF) para os picos I, II, III e IV obtidas nas quatro campanhas de amostragem.

A Figura 12 mostra a distribuição do COD na bacia hidrográfica do rio São Francisco no período de maio/2009 a janeiro/2010. As maiores concentrações ocorreram no rio Jacaré entre 14,24 – 56,00 mg.L<sup>-1</sup> e no rio Cachorro entre 10,59 – 42,59 mg.L<sup>-1</sup> e as menores concentrações foram observadas nas amostras coletadas no rio São Francisco, as quais foram coletadas em dois sítios a fim de avaliar as influências ambientais ao longo de seu curso e no riacho Pilões entre 3,30 – 10,85. Em geral as concentrações encontradas no rio São Francisco foram baixas, variando entre 0,93 - 11,85 mg.L<sup>-1</sup> em Neópolis, tendo sido observado apenas um valor elevado e atípico em setembro, na amostra coletada em Canindé 1,78 – 35,18 mg.L<sup>-1</sup>

<sup>1</sup>, evidenciando uma provável contaminação durante a amostragem, já que o rio São Francisco apresentou concentração de COD baixas durante os demais períodos.

As distribuições observadas na Figura 12 não permitem identificar um padrão de variação sazonal para o COD na bacia do rio S. Francisco, no entanto, permite inferir que o escoamento fluvial ocasionado em setembro com o fim das chuvas favorece o aumento do COD nos rios dessa bacia, possivelmente devido a fontes difusas, com exceção do rio S. Francisco em Neópolis que apresentou um pequeno aumento apenas em janeiro.

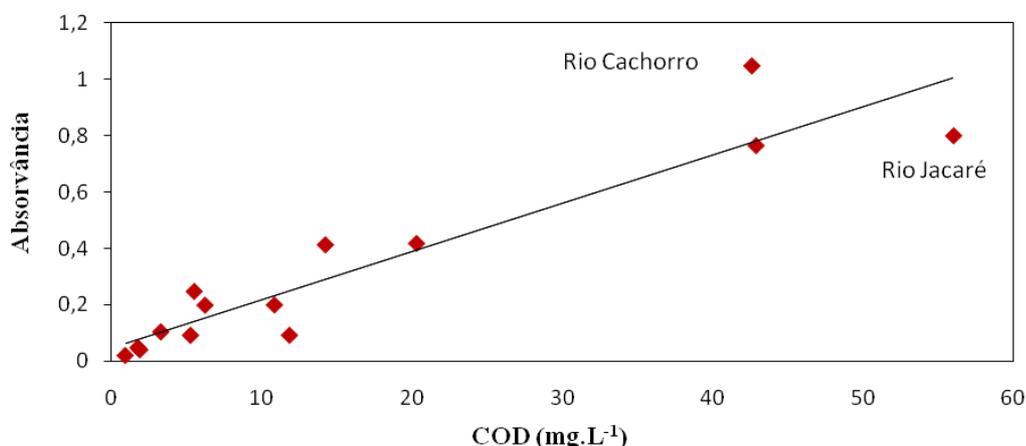


**Figura 12.** Comportamento do COD na Bacia Hidrográfica do Rio São Francisco em todos os períodos de amostragem.

As medidas de absorvâncias foram feitas em 254 nm e 436 nm. Os maiores valores para os rios da bacia do rio São Francisco ocorreram em 254 nm, sendo que nos rios Jacaré e Cachorro esses valores foram os mais elevados (Tabela 3) Foi observado também que os maiores valores foram encontrados em setembro e dezembro evidenciando uma matéria orgânica rica em substâncias com composição elevada em componentes aromáticos, com predominância das substâncias húmicas (McDONALD et al., 2004). Os baixos valores das medidas absorvância foram encontrados nas amostras coletadas no rio S. Francisco evidenciando que além das baixas concentrações de COD, a matéria orgânica dessas amostras está associada à produção interna gerada a partir da produção primária microbiana (JAFFÉ et al, 2004).

A razão  $A_{254}/A_{436}$  na bacia do rio SF variou de 2 a 32, com média de 17, resultado acima da faixa 4-11 estabelecida por Batinn, (1998). Valores entre 4 e 11 são indicativos da presença de substâncias húmicas, derivadas de plantas e da matéria orgânica do solo, já valores mais elevados indicam a presença de orgânicos menos condensados ou humificados (SANTOS, 2009), originários de fontes antropogênicas (compostos tipo – triptofanos), ou da produção microbiana primária (compostos tipo - proteínas) (REYNOLDS;AHMAD, 1997; HUDSON *et al.*, 2009). Em maio os rios analisados apresentaram valores dentro da faixa; em setembro foram encontrados os maiores valores dessa razão chegando a 32 para o rio Jacaré, 22 para o Cachorro e 18 para o riacho Pilões, estes resultados sugerem que as chuvas contribuem para o escoamento de fontes difusas para esses rios, pois em dezembro e janeiro com o fim das chuvas, com exceção do rio Cachorro os valores diminuíram. Vale ressaltar que apenas a amostra coletada no rio São Francisco em Neópolis apresentou a razão  $A_{254}/A_{436}$  entre 4-11 durante todo os períodos estudados, já a amostra coletada em Canindé sofreu um aumento chegando a 20 em dezembro e 16 em janeiro.

A relação entre a absorvância em 254nm e o COD para a bacia do rio São Francisco foi linear ( $R = 0,94$ ), evidenciando que apesar da contribuição de outras fontes, predominou na MOD as substâncias húmicas. Além disso, pode ser observado que os pontos correspondentes ao rio Cachorro e Jacaré foram os que mais se afastaram da linearidade, sugerindo a maior contribuição antropogênica para a MOD dessas amostras (Figura 13).

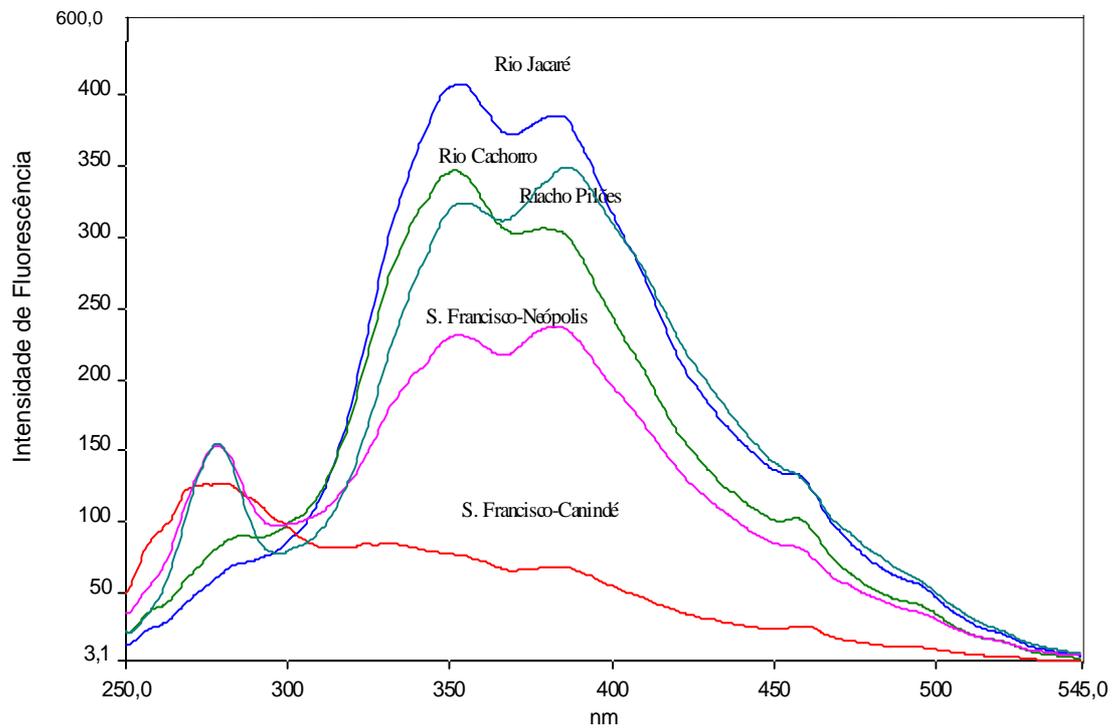


**Figura 13.** Correlação entre o COD e a absorvância 254 nm considerando todos os pontos amostrados de maio/2009 a janeiro/2010, Bacia do Rio São Francisco.

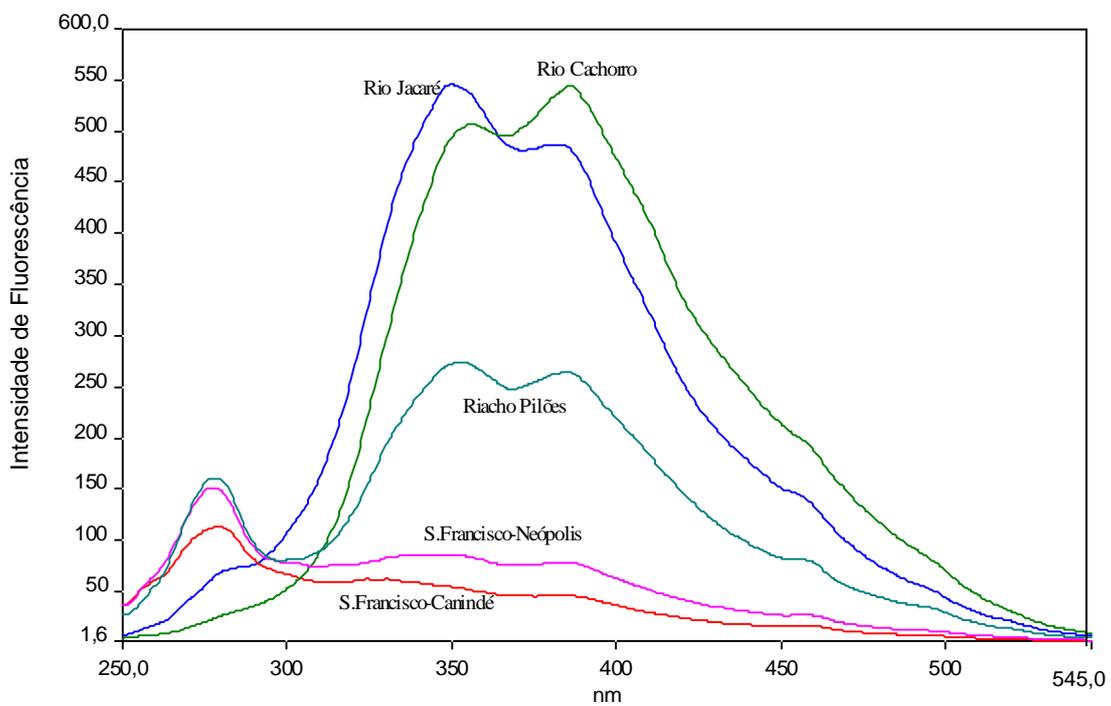
Os espectros sincronizados de fluorescência obtidos para os rios da bacia do rio S. Francisco apresentaram dois perfis diferentes, o primeiro obtido para as amostras coletadas em maio/09 e setembro/09 (períodos chuvosos) onde foi observada a presença dos quatro picos, com exceção apenas do rio São Francisco coletado em Canindé que apresentou apenas o pico I. O segundo perfil foi obtido para as amostras coletadas em dezembro/09 e janeiro/10 com a presença apenas do pico I e II (Figuras 14a, 14b e 14c).

As amostras do rio São Francisco, tanto em Neópolis quanto em Canindé, mostraram as menores intensidades de fluorescência, com predomínio de uma matéria orgânica dissolvida relacionada à produção algal (pico I), exceto na amostra de Neópolis onde os picos II e III sugerem a contribuição de matéria orgânica originária do aporte de fontes difusas, em maio/09 período chuvoso.

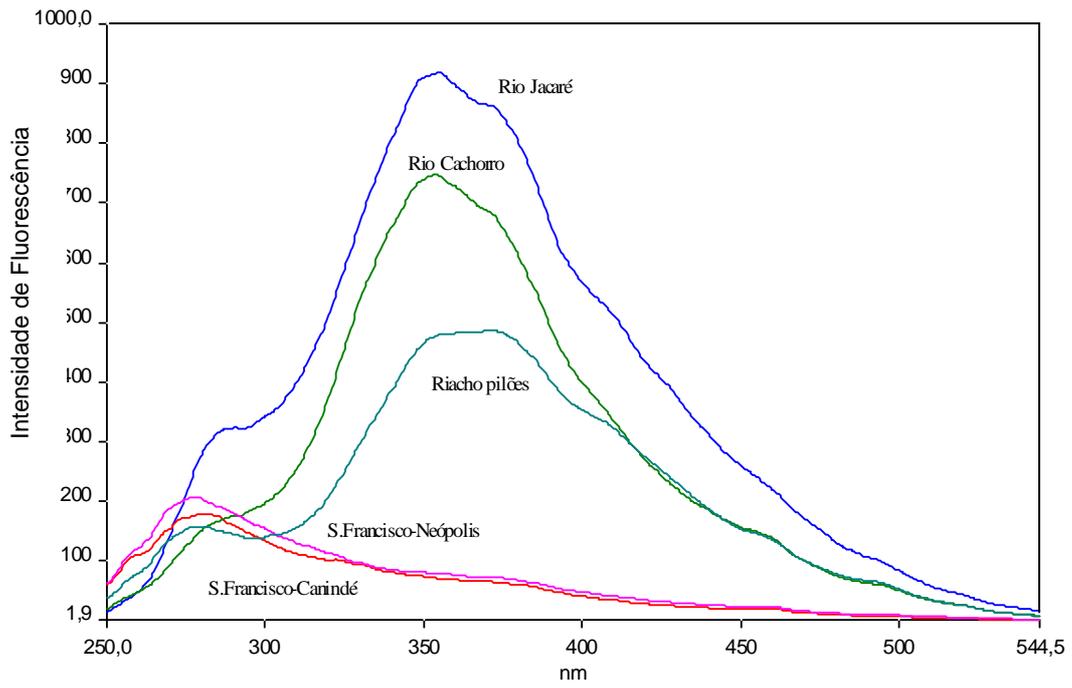
O rio Jacaré e o riacho Cachorro foram os que apresentaram a maior diferença de intensidade de fluorescência entre os períodos estudados. No início do período chuvoso as maiores intensidades de fluorescência para esses rios aparecem no pico II, característico de fontes antropogênicas, já no final desse período em setembro/09 a maior intensidade no rio Cachorro foi registrada no pico III, evidenciando a dinâmica da MOD nesses rios. No entanto, as intensidades de fluorescência apresentaram valores muito mais elevados nos períodos secos. Esse aumento de intensidade de fluorescência no período seco, associado à presença marcante do pico II, sugere a existência nesses dois ambientes, de um aporte significativo de matéria orgânica antropogênica, originária de fontes pontuais. Vale ressaltar também o aumento significativo no pico I, neste período. Esses dois corpos d'água se destacam em toda a bacia pelas elevadas concentrações do COD, medida da absorvância 254nm e maiores intensidades de fluorescência, resultados que evidenciam que estes rios estão sendo impactados.



**Figura 14a.** Espectro de fluorescência molecular sincronizado para água de superfície da Bacia Hidrográfica do Rio São Francisco, em maio de 2009.



**Figura 14b.** Espectro de fluorescência molecular sincronizado para água de superfície da Bacia Hidrográfica do Rio São Francisco, em setembro de 2009.



**Figura 14c.** Espectro de fluorescência molecular sincronizado para água de superfície da Bacia Hidrográfica do Rio São Francisco, em dezembro de 2009.

**Tabela 3:** Resultado da concentração do COD e propriedades ópticas das águas da Bacia Hidrográfica do Rio São Francisco (SF), em todos os períodos amostrados.

Bacia	RIO	pH	COD mg.L <sup>-1</sup>	A <sub>254</sub>	A <sub>436</sub>	A <sub>254</sub> /A <sub>436</sub>	IF 280 nm	IF 300-365 nm	IF 385 nm	IF 458 nm	
<b>Coleta: Maio/2009</b>											
1	SF	Jacaré	8,0	16,27	0,170	0,030	6	61,86	406,86	382,85	132,41
2	SF	S. Francisco	7,4	1,89	n.a	n.a	n.a	126,60	77,09	68,32	26,95
3	SF	Rio Cachorro	7,7	10,59	n.a	n.a	n.a	82,15	345,89	301,42	102,17
4	SF	S. Francisco	7,5	4,90	n.a	n.a	n.a	153,22	231,28	235,02	81,64
5	SF	Riacho Pilões	7,7	5,52	0,250	0,020	11	155,14	323,14	348,99	131,13
<b>Coleta: Setembro/2009</b>											
1	SF	Jacaré	8,2	42,87	0,770	0,020	32	67,71	545,11	483,78	141,50
2	SF	S. Francisco	7,9	35,18	0,060	0,006	9	113,06	52,70	46,62	16,76
3	SF	Rio Cachorro	8,3	42,59	1,050	0,050	22	25,44	505,28	544,31	197,03
4	SF	S. Francisco	8,1	5,27	0,090	0,008	11	150,34	84,52	78,48	27,50
5	SF	Riacho Pilões	7,9	10,85	0,190	0,010	18	159,97	274,12	265,04	80,98
<b>Coleta: Dezembro/2009</b>											
1	SF	Jacaré	8,7	56,00	0,800	0,052	15	316,79	925,66	-	-
2	SF	S. Francisco	7,7	1,90	0,040	0,002	19	177,52	67,38	-	20,46
3	SF	Rio Cachorro	8,5	20,30	0,420	0,010	28	162,97	747,61	-	143,99
4	SF	S. Francisco	7,7	0,93	0,020	0,009	2	195,71	74,80	-	23,78
5	SF	Riacho Pilões	8,0	6,24	0,200	0,020	12	171,10	483,65	-	140,51
<b>Coleta: Janeiro/2010</b>											
1	SF	Jacaré	7,4	14,24	0,410	0,023	18	200,82	745,67	532,56	-
2	SF	S. Francisco	7,6	1,78	0,050	0,003	16	194,16	168,92	-	-
3	SF	Rio Cachorro	n.a	n.a	n.a	n.a	n.a	n.a	n.a	-	-
4	SF	S. Francisco	7,8	11,85	0,090	0,010	9	210,47	583,25	-	-
5	SF	Riacho Pilões	8,1	3,30	0,100	0,010	8	194,31	259,03	-	-

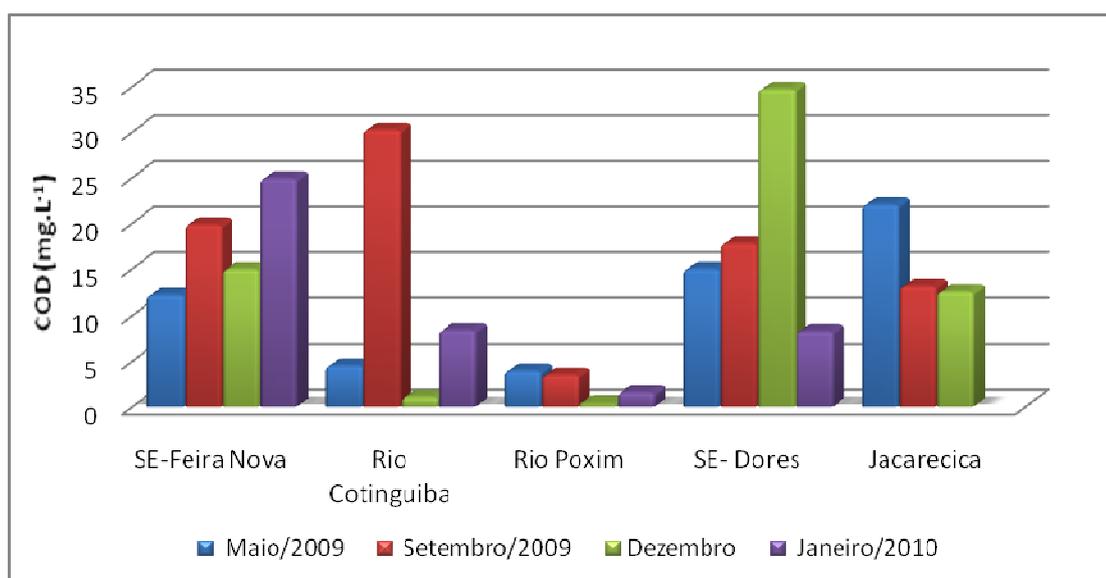
n.a= não analisada

### 3.2 CARACTERIZAÇÃO DA MATÉRIA ORGÂNICA DISSOLVIDA NA BACIA HIDROGRÁFICA DO RIO SERGIPE

Os valores do COD, das medidas das absorvâncias em 254 e 436 nm, a razão entre  $A_{254}/A_{436}$  e as intensidades de fluorescência (IF) para os pico I, II, III e IV obtidas nas quatro campanhas de amostragem estão apresentados na Tabela 4.

A distribuição das concentrações do COD está representada na Figura 15. O rio Poxim apresentou os menores valores de COD, em todos os períodos estudados com concentrações que variaram entre 0,35 – 3,93  $\text{mg.L}^{-1}$ , seguido do rio Cotinguiba com concentrações entre 1,05 – 30,23  $\text{mg.L}^{-1}$  com um valor elevado e atípico apenas em setembro. As concentrações mais elevadas foram observadas para o rio Jacarecica que variaram entre 12,50 – 22,06  $\text{mg.L}^{-1}$  e para o rio Sergipe.

Foram coletadas duas amostras no rio Sergipe a fim de avaliar a composição da MOD ao longo de seu curso, a amostra coletada em Feira Nova apresentou concentrações que variaram de 12,13 – 24,90  $\text{mg.L}^{-1}$  e a amostra de N. Senhora das Dores variou de 8,27 – 34,70  $\text{mg.L}^{-1}$ , a qual apresentou um valor elevado em dezembro. Nesta bacia não se observou um padrão nítido de sazonalidade para o COD.

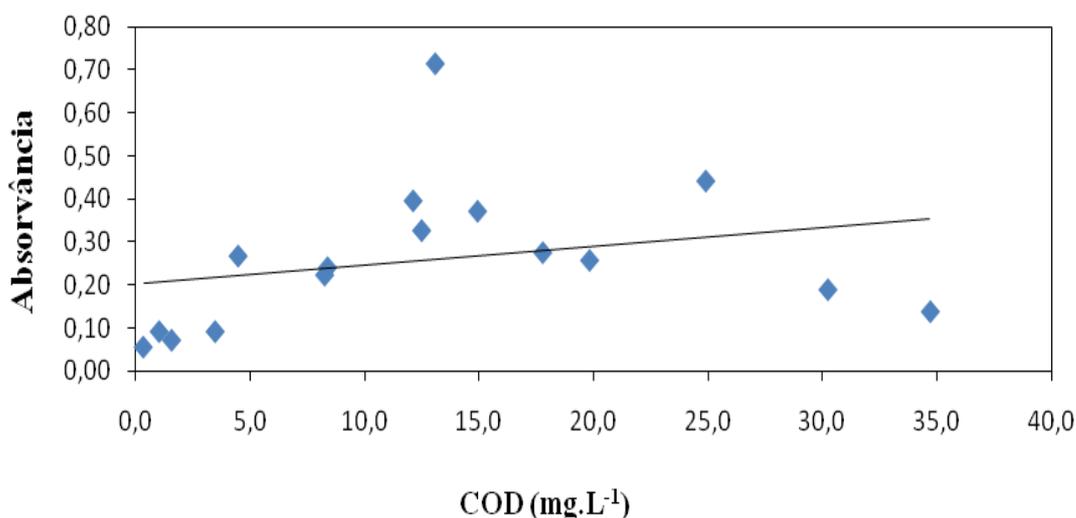


**Figura 15.** Comportamento do COD na Bacia Hidrográfica do Rio Sergipe em todos os períodos de amostragem.

As medidas das absorvâncias variaram de 0,06 – 0,71 e os maiores valores foram registrados em 254 nm. Os menores valores foram encontrados para os rios Poxim e Cotinguiba, sugerindo que a fonte predominante de MOD nesses rios é autóctone, já os demais rios apresentaram os valores mais elevados (Tabela 4) Estes resultados sugerem uma matéria orgânica rica em substâncias com composição elevada em componentes aromáticos, com predominância das substâncias húmicas (McDONALD et al., 2004).

A razão  $A_{254}/A_{436}$  na bacia do rio Sergipe variou de 3 - 22, com média 12 sendo este valor fortemente influenciado pela sazonalidade. Valores dentro do intervalo 4 – 11 foram observados para o rio Poxim em setembro/09 e para os rios Cotinguiba e Sergipe (N.S das Dores) em dezembro/09. Já em janeiro/10, todos os rios da bacia apresentaram valores maiores que 11, evidenciando que neste período, além da MOD de origem terrestre, outras fontes contribuíram significativamente para a composição da MOD.

A relação não linear ( $R = 0,26$ ) entre a absorvância em 254nm e o conteúdo do COD corrobora com os dados acima, mostrando que o aporte de fontes antropogênicas e autóctones exercem um efeito significativo sobre a MOD dessa bacia (Figura 16).

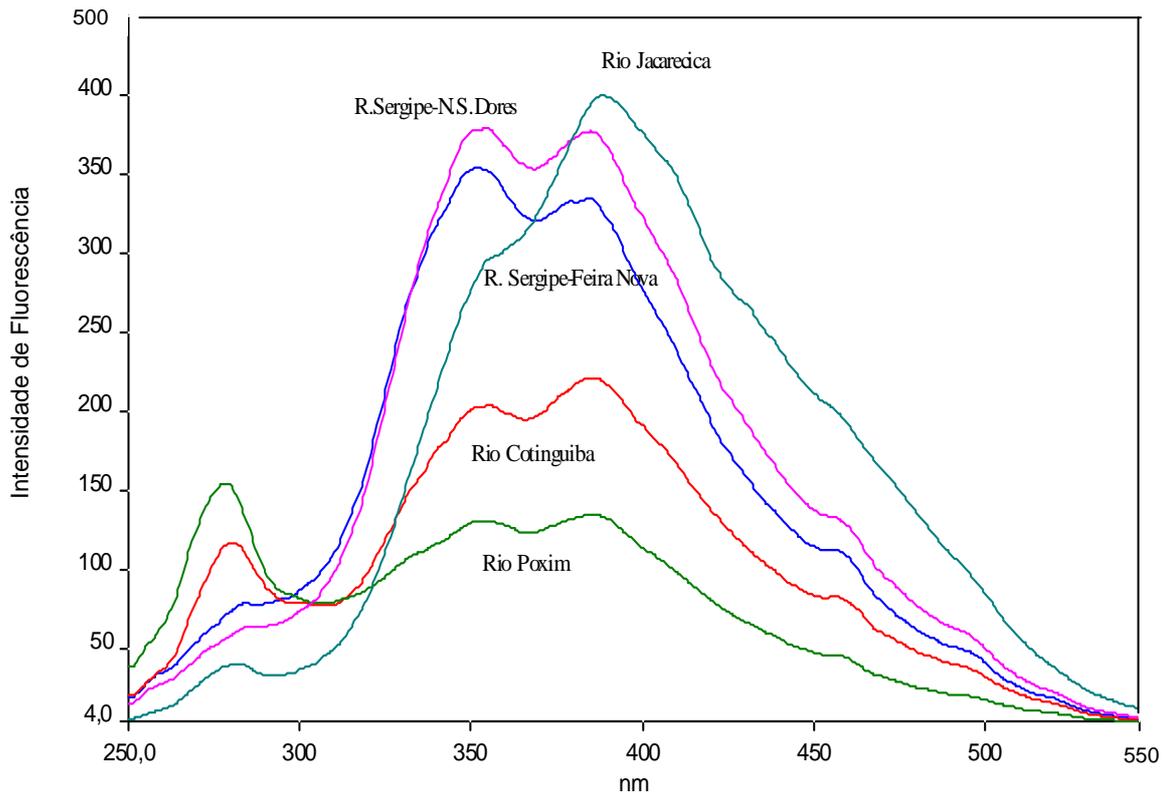


**Figura 16.** Correlação entre o COD e a absorvância 254 nm considerando todos os pontos amostrados de maio de 2009 a janeiro de 2010, Bacia do Rio Sergipe

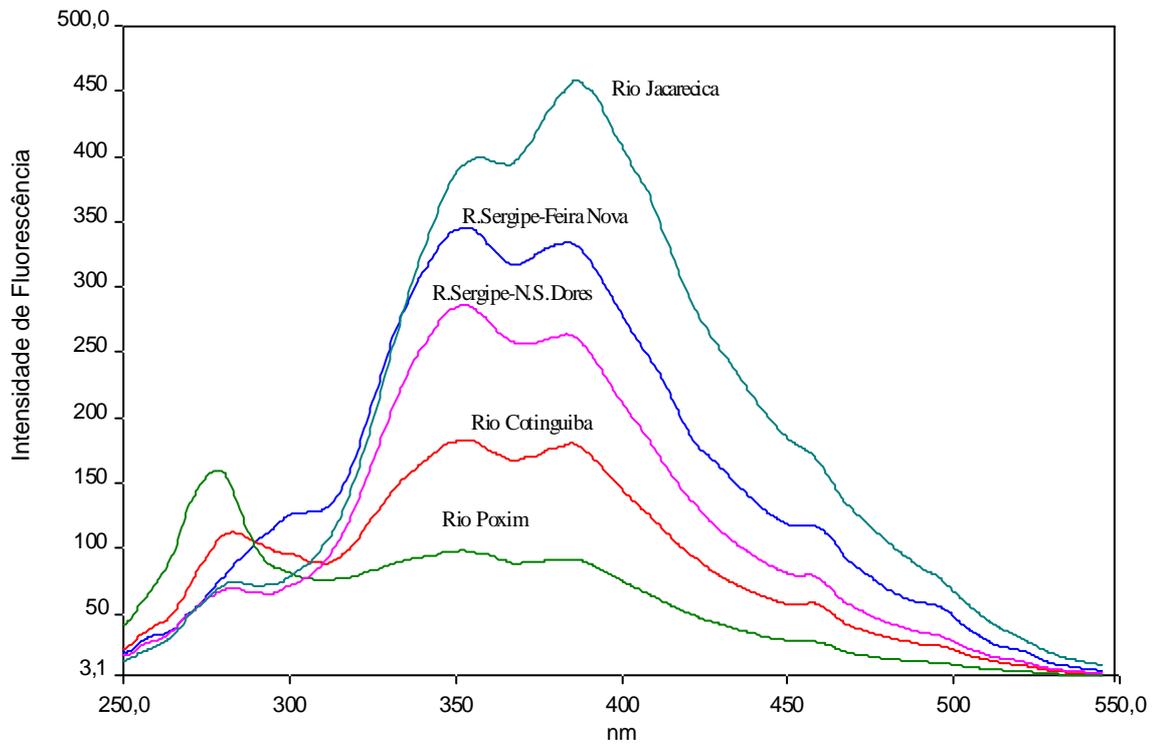
As Figuras 17a, 17b e 17c, mostram os espectros de fluorescência molecular sincronizado e permitem uma melhor visualização dos grupos cromóforos presentes na MOD na Bacia Hidrográfica do Rio Sergipe. Nos períodos chuvosos (maio e setembro/09) as amostras do rio Sergipe apresentaram as maiores intensidades de fluorescência no pico II, já para as amostras dos rios Jacarecica e Cotinguiba estas foram maiores no pico III e para o rio Poxim no pico I, mostrando assim as diferentes origens da MOD nos quatro rios da bacia. O rio Sergipe se distingue dos demais pela maior contribuição da matéria orgânica de origem antropogênica (pico II), mostrando espectros sincronizados semelhantes para os dois sítios de amostragem. Nos rios Jacarecica e Cotinguiba predomina a matéria orgânica húmica de origem terrestre, o pico III tem sido relacionada aos ácidos fúlvicos derivados de plantas e resíduos de árvores (CHEN et al, 2003; JAFFÉ et al., 2004; LIU et al., 2003; MIANO; SENESI,1992; RUIXIA et al., 2007). No rio Poxim predomina a matéria orgânica autóctone de origem algal derivada tanto da atividade do fitoplâncton quanto das macrófitas aquáticas.

A matéria orgânica dissolvida característica do pico I, sofre uma grande influência da sazonalidade, pois, no período seco, devido à disponibilidade de luz e nutrientes, essa contribuição aumenta bruscamente causando variações consideráveis na concentração e qualidade do COD (WETEZEL, 1991, MINOR et al. 2006).

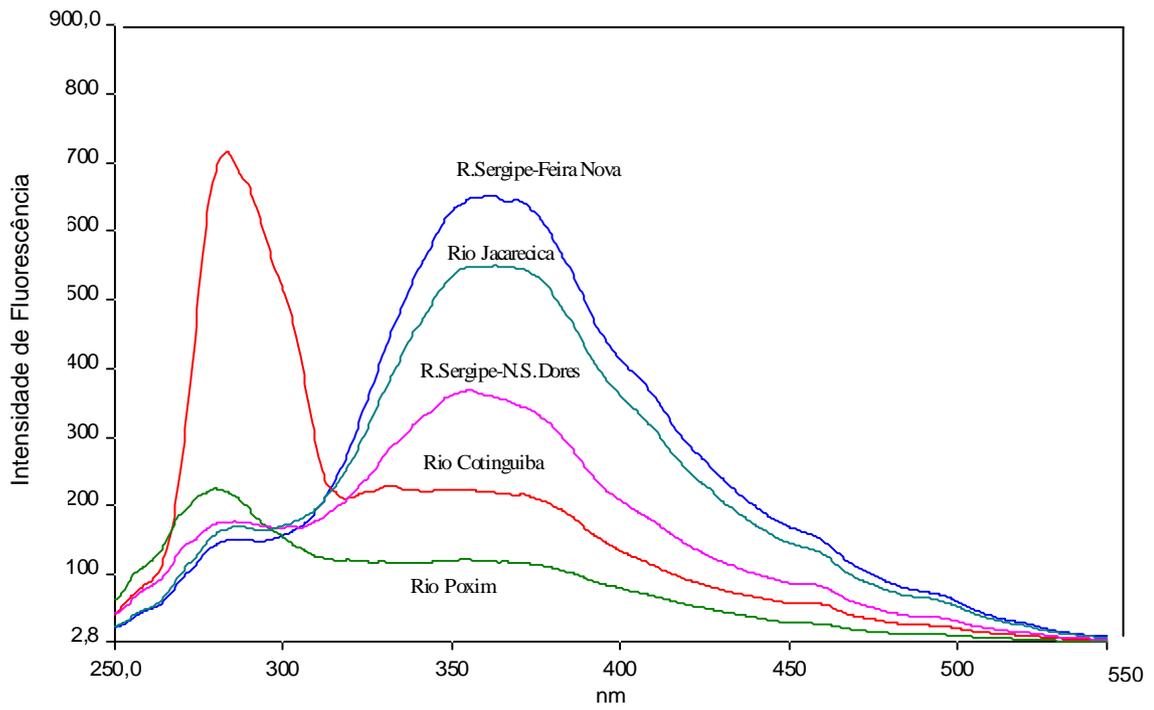
Nos períodos secos (dezembro/09 e janeiro/10) os espectros mostram uma redução significativa da contribuição terrestre levando a sobreposição dos picos II e III. Nos rios Sergipe e Jacarecica observam-se um aumento das intensidades de fluorescência do pico II, devido à diminuição da diluição da matéria orgânica originária de fontes pontuais. Nos rios Poxim e Cotinguiba o aumento de intensidade se dá no pico I pela maior intensidade da atividade algal nesse período.



**Figura 17a.** Espectro de fluorescência sincronizado para água de superfície da Bacia Hidrográfica do Rio Sergipe, em maio de 2009.



**Figura 17b.** Espectro de fluorescência sincronizado para água de superfície da Bacia Hidrográfica do Rio Sergipe, em setembro de 2009.



**Figura 17c.** Espectro de fluorescência sincronizado para água de superfície da Bacia Hidrográfica do Rio Sergipe, em dezembro de 2009.

**Tabela 4:** Resultado da concentração do COD e propriedades ópticas das águas da Bacia Hidrográfica do Rio Sergipe (SE), em todos os períodos amostrados.

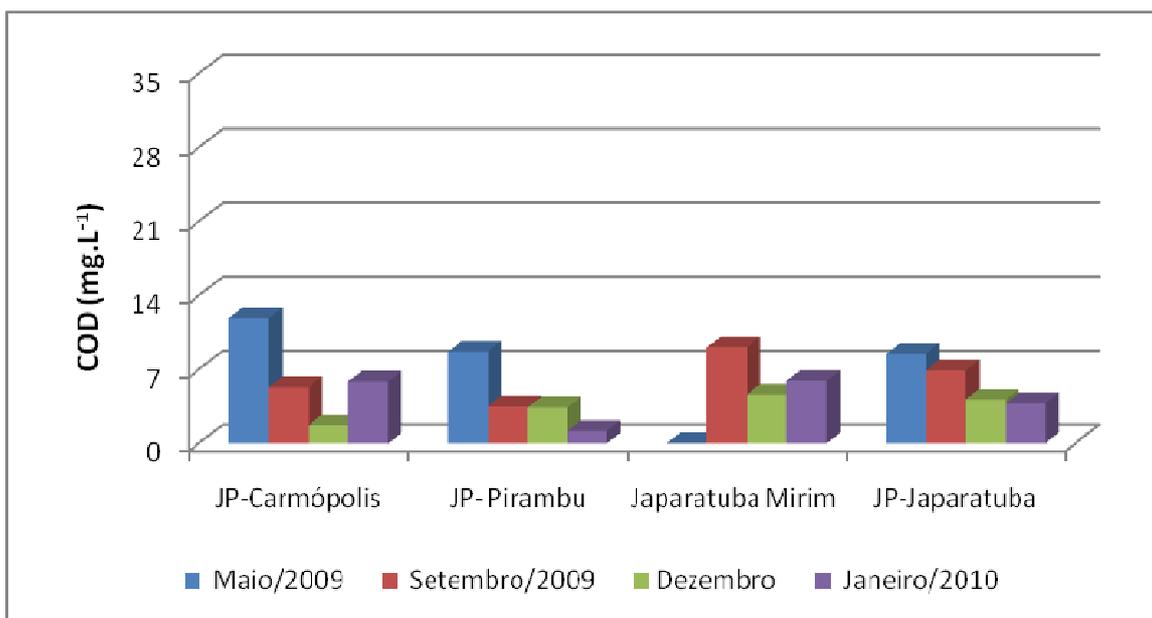
Bacia	RIO	pH	COD mg.L <sup>-1</sup>	A <sub>254</sub>	A <sub>436</sub>	A <sub>254</sub> /A <sub>436</sub>	IF 280 nm	IF 300-365 nm	IF 385 nm	IF 458 nm	
<b>Coleta: Maio/2009</b>											
6	SE	Sergipe	8,0	12,13	0,390	0,090	4	71,15	353,46	333,12	110,62
7	SE	Cotinguiba	7,5	4,49	0,260	0,090	3	115,54	203,03	221,45	81,82
8	SE	Poxim	6,7	3,93	n.a	n.a	n.a	154,51	130,26	135,16	45,48
9	SE	Sergipe	8,0	14,96	n.a	n.a	n.a	56,05	378,36	376,45	130,29
10	SE	Jacarecica	7,5	22,06	n.a	n.a	n.a	38,25	288,97	397,16	196,06
<b>Coleta: Setembro/2009</b>											
6	SE	Sergipe	8,6	19,83	0,250	0,013	20	87,52	304,04	257,7	73,50
7	SE	Cotinguiba	7,9	30,23	0,190	0,011	17	108,38	182,54	180,33	58,30
8	SE	Poxim	6,7	3,49	0,093	0,010	9	159,62	97,68	91,80	29,07
9	SE	Sergipe	8,4	17,79	0,270	0,014	20	67,27	285,4	262,33	79,55
10	SE	Jacarecica	7,9	13,10	0,710	0,052	14	70,14	396,64	458,13	171,64
<b>Coleta: Dezembro/2009</b>											
6	SE	Sergipe	8,6	14,94	0,370	0,024	15	150,51	648,03	156,29	15,50
7	SE	Cotinguiba	7,9	1,05	0,093	0,009	10	714,76	218,25	58,72	10,00
8	SE	Poxim	6,8	0,35	0,060	0,004	14	220,57	118,57	28,97	14,25
9	SE	Sergipe	8,3	34,70	0,130	0,013	10	177,23	357,41	85,30	10,69
10	SE	Jacarecica	7,9	12,50	0,320	0,019	17	165,92	548,95	135,28	17,21
<b>Coleta: Janeiro/2010</b>											
6	SE	Sergipe	8,4	24,90	0,440	0,020	22	166,72	713,12	-	-
7	SE	Cotinguiba	7,9	8,40	0,240	0,015	16	387,07	286,33	164,97	-
8	SE	Poxim	6,4	1,59	0,070	0,006	12	247,79	330,04	72,73	-
9	SE	Sergipe	8,5	8,27	0,220	0,011	20	194,73	316,70	-	-
10	SE	Jacarecica	n.a	n.a	n.a	n.a	n.a	n.a	n.a	n.a	n.a

n.a= não analisado

### 3.3 CARACTERIZAÇÃO DA MATÉRIA ORGÂNICA DISSOLVIDA NA BACIA HIDROGRÁFICA DO RIO JAPARATUBA

A Tabela 5 apresenta os valores do COD, das absorvâncias em 254 e 436 nm, a relações  $A_{254}/A_{436}$  e as intensidades de fluorescência (IF) para os pico I, II, III e IV obtidas nas quatro campanhas de amostragem.

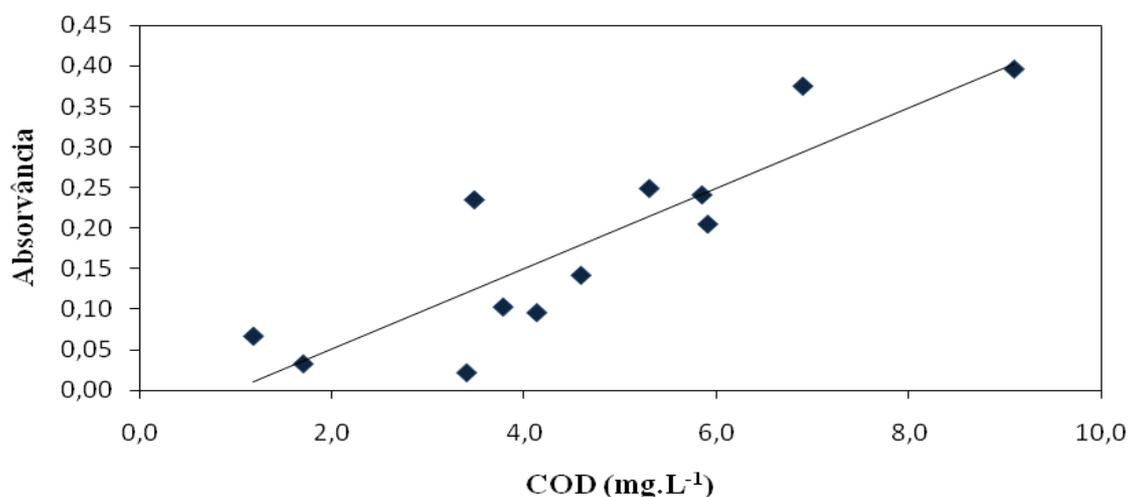
Na bacia do rio Japaratuba foram tomadas amostras em três sítios diferentes do próprio rio Japaratuba e uma amostra no seu afluente rio Japaratuba Mirim. Nessa bacia foram encontradas baixas concentrações de carbono orgânico dissolvido (Figura 18). As concentrações encontradas variaram entre 1,70 – 11,85  $\text{mg.L}^{-1}$  para o rio Japaratuba em Carmópolis; 4,59 – 9,10  $\text{mg.L}^{-1}$  para o rio Japaratuba Mirim; 1,70 – 8,46  $\text{mg.L}^{-1}$  para o rio Japaratuba em Japaratuba e 1,18 – 8,67  $\text{mg.L}^{-1}$  para o rio Japaratuba em Pirambu. A influência da sazonalidade é bem nítida para todos os pontos amostrados. As maiores concentrações foram observadas nos períodos chuvosos (maio e setembro /09) e as menores concentrações nos períodos secos (dezembro/09 e janeiro/10), evidenciando a contribuição significativa de fontes difusas para a MOD.



**Figura 18.** Comportamento do COD na Bacia Hidrográfica do Rio Japaratuba em todos os períodos de amostragem.

Os grupos cromóforos presentes na MOD da bacia do rio Japarutuba apresentaram uma maior absorção em 254 nm, caracterizando a presença de substâncias húmicas (MC DONALD et al., 2004). Os valores encontrados em setembro/09 foram muito próximos e variaram entre 0,20 – 0,39; em dezembro/09 foram encontrados os menores valores para os três sítios do rio Japarutuba, evidenciando a redução do aporte externo nesse período.

Para a bacia hidrográfica do rio Japarutuba a razão entre  $A_{254}/A_{436}$  variou de 1 – 15, com média igual a 8, valor que segundo Araújo *et al.*(2002) e Batinn (1998), indica a presença de substâncias húmicas originárias do aporte terrestre, ou seja, MOD alóctone. A predominância dessa fonte foi comprovada com a relação linear ( $R = 0,87$ ) obtida entre o conteúdo do COD e a absorvância em 254nm (Figura 19), que é também um indicativo de que os compostos que constituem a MOD são principalmente de compostos com elevada massa molecular, típicos de substâncias húmicas (KORSHIN et al., 1997; MCDONALD *et al.* 2004, WU *et al.*,2007).



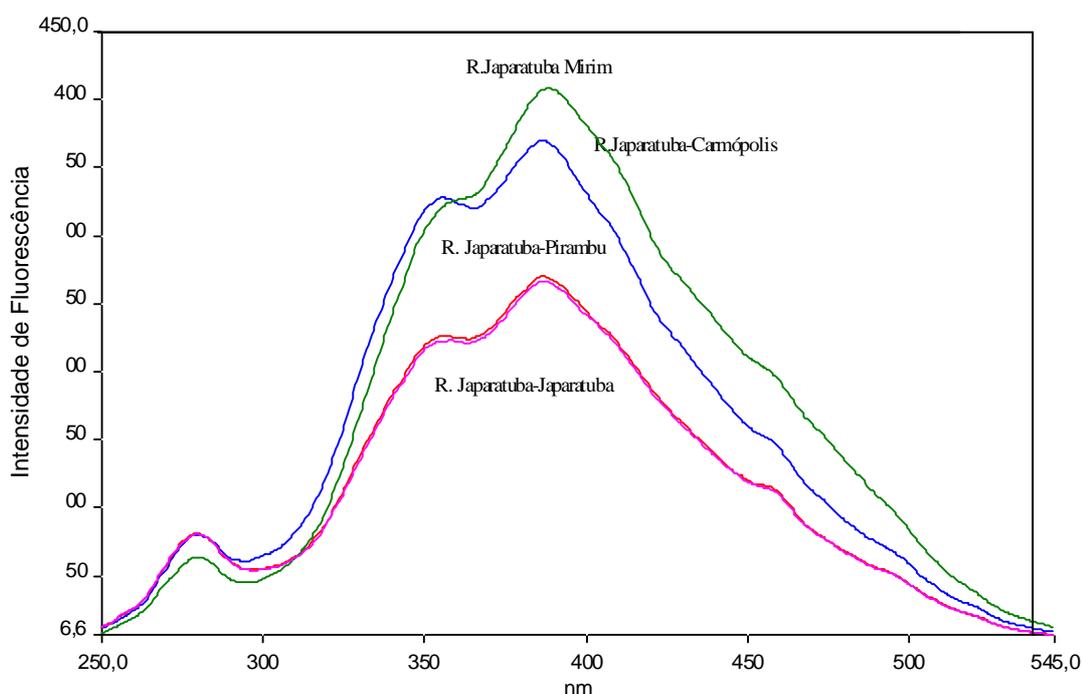
**Figura 19.** Correlação entre o COD e a absorvância 254 nm considerando todos os pontos amostrados de maio de 2009 a janeiro de 2010, Bacia do Rio Japarutuba.

Analisando os resultados obtidos da concentração do COD, medida da absorvância em 254 e suas relações é possível inferir que a bacia do rio Japarutuba apresentou características semelhantes para todos os rios da bacia, tanto em função

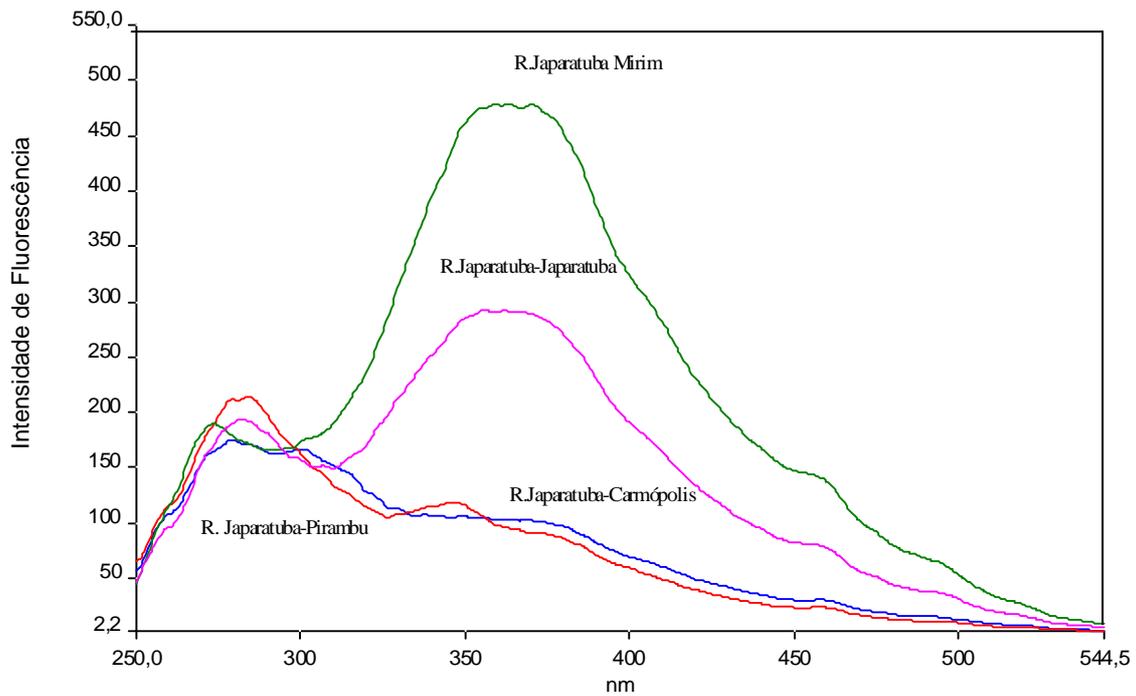
do COD quanto em relação aos grupos cromóforos presentes na MOD. Os dados da espectrometria de fluorescência molecular corroboraram com esta observação, evidenciando que todas as amostras dos rios da bacia do rio Japaratuba apresentam a mesma fonte de MOD.

Nos períodos chuvosos (Figura 20a), as amostras apresentaram predominância do pico III evidenciando a presença significativa dos fluoróforos relacionados aos ácidos fúlvicos originários do aporte terrestre drenado para os rios pela ação das chuvas. Alguns autores apontam os ácidos fúlvicos como os principais responsáveis pela coloração marrom – amarelada da água, por serem os mais solúveis dos três compostos húmicos e estarem presentes em maior quantidade na MOD (OADES, 1982; ERTEL et al., 1986; CARDER et al., 1989).

Nos períodos secos (Figura 20b), quando o transporte da matéria orgânica terrestre é reduzido significativamente, observa-se nitidamente, o predomínio da matéria orgânica associada à atividade algal nos sítios situados em Pirambu e Carmópolis, e no sítio situado em Japaratuba. No Japaratuba Mirim a contribuição majoritária é provavelmente do aporte antropogênico. Nessa bacia verifica-se uma grande variação sazonal qualitativa e quantitativa da MOD.



**Figura 20a.** Espectro de fluorescência sincronizado para água de superfície da Bacia Hidrográfica do Rio Japaratuba, em maio de 2009.



**Figura 20b.** Espectro de fluorescência sincronizado para água de superfície da Bacia Hidrográfica do Rio Japaratuba, em dezembro de 2009.

**Tabela 5:** Resultado da concentração do COD e propriedades ópticas das águas da Bacia Hidrográfica do Rio Japaratuba (JP), em todos os períodos amostrados.

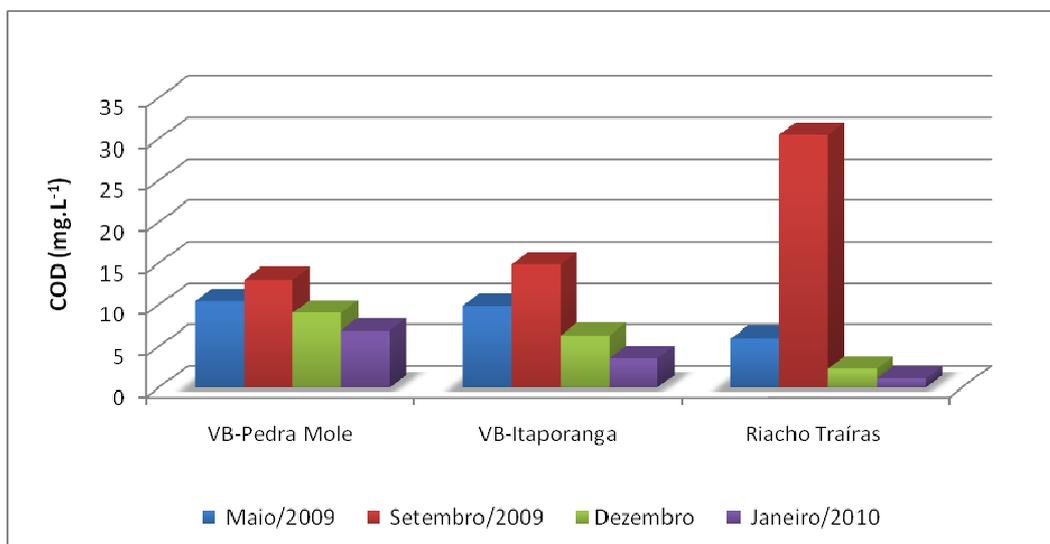
	Bacia	RIO	pH	COD mg.L <sup>-1</sup>	A <sub>254</sub>	A <sub>436</sub>	A <sub>254</sub> /A <sub>36</sub> <sub>4</sub>	IF 280 nm	IF 300-365 nm	IF 385 nm	IF 458 nm
<b>Coleta: Maio/2009</b>											
11	JP	Japaratuba	7,9	11,85	n.a	n.a	n.a	79,98	324,53	369,73	147,81
12	JP	Japaratuba	7,3	8,67	n.a	n.a	n.a	80,52	223,79	269,89	113,52
13	JP	Japaratuba Mirim	7,6	n.a	n.a	n.a	n.a	62,95	313,81	406,82	197,14
14	JP	Japaratuba	7,3	8,46	n.a	n.a	n.a	79,98	220,86	266,55	112,10
<b>Coleta: Setembro/2009</b>											
11	JP	Japaratuba	7,8	5,30	0,200	0,018	14	43,98	468,98	-	-
12	JP	Japaratuba	7,6	3,48	0,240	0,016	15	104,93	233,24	242,52	81,82
13	JP	Japaratuba Mirim	8,1	9,10	0,390	0,030	13	102,78	320,63	348,95	133,04
14	JP	Japaratuba	7,8	6,90	0,370	0,031	12	79,04	332,38	364,27	129,36
<b>Coleta: Dezembro/2009</b>											
11	JP	Japaratuba	7,9	1,70	0,033	0,010	3	170,93	102,46	-	30,53
12	JP	Japaratuba	8,1	3,40	0,022	0,016	1	213,18	94,67	-	24,03
13	JP	Japaratuba Mirim	8,3	4,59	0,142	0,015	9	172,56	478,61	-	141,22
14	JP	Japaratuba	7,9	1,70	0,033	0,010	3	192,62	291,13	-	79,43
<b>Coleta: Janeiro/2010</b>											
11	JP	Japaratuba	8,7	5,85	0,240	0,020	12	239,45	465,63	-	-
12	JP	Japaratuba	8,3	1,18	0,067	0,01	6,7	212,01	604,74	-	-
13	JP	Japaratuba Mirim	8,5	5,91	0,200	0,016	13	177,7	181,69	-	-
14	JP	Japaratuba	7,7	3,78	0,100	0,007	14	199,79	553,56	-	-

n.a= não analisado

### 3.4 CARACTERIZAÇÃO DA MATÉRIA ORGÂNICA DISSOLVIDA NA BACIA HIDROGRÁFICA DO RIO VAZA BARRIS

Os valores da concentração do COD, das medidas de absorvâncias em 254 e 436 nm, a relações  $A_{254}/A_{436}$  e as intensidades de fluorescência para os picos I, II, III e IV, obtidas nas quatro campanhas realizadas nos três pontos de amostragem da bacia do Vaza Barris estão apresentados na Tabela 6.

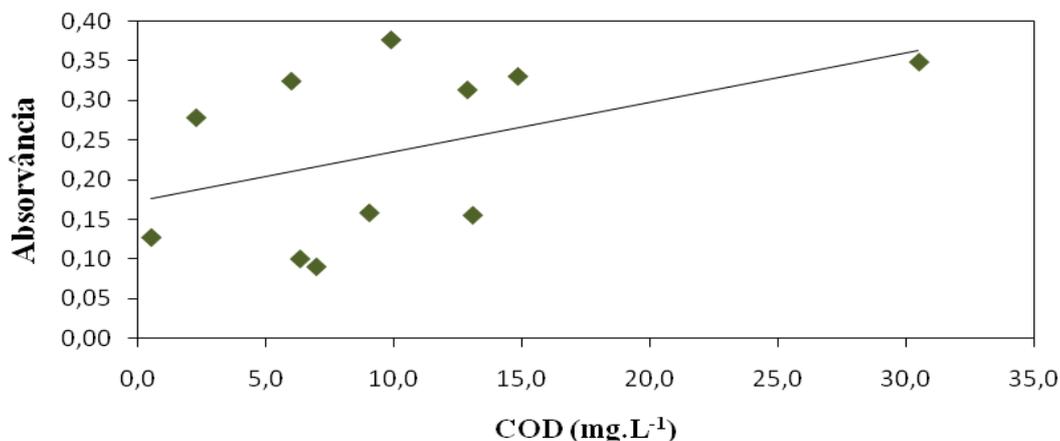
A distribuição do COD nas águas dos rios da bacia do Rio Vaza Barris no período de maio/09 a janeiro/10 está representada na Figura 21. Observando a figura é possível identificar um padrão sazonal para o COD, com maiores valores no período chuvoso (setembro/09). Um valor atípico foi registrado em setembro no riacho Traíras. As concentrações variaram entre 6,91– 13,09 mg.L<sup>-1</sup> para o rio Vaza Barris em Pedra Mole entre 3,58 – 14,85 mg.L<sup>-1</sup> para o rio Vaza Barris em Itaporanga e 1,70 – 30,50 mg.L<sup>-1</sup> para o riacho Traíras.



**Figura 21.** Comportamento do COD na Bacia Hidrográfica do Rio Vaza Barris em todos os períodos de amostragem.

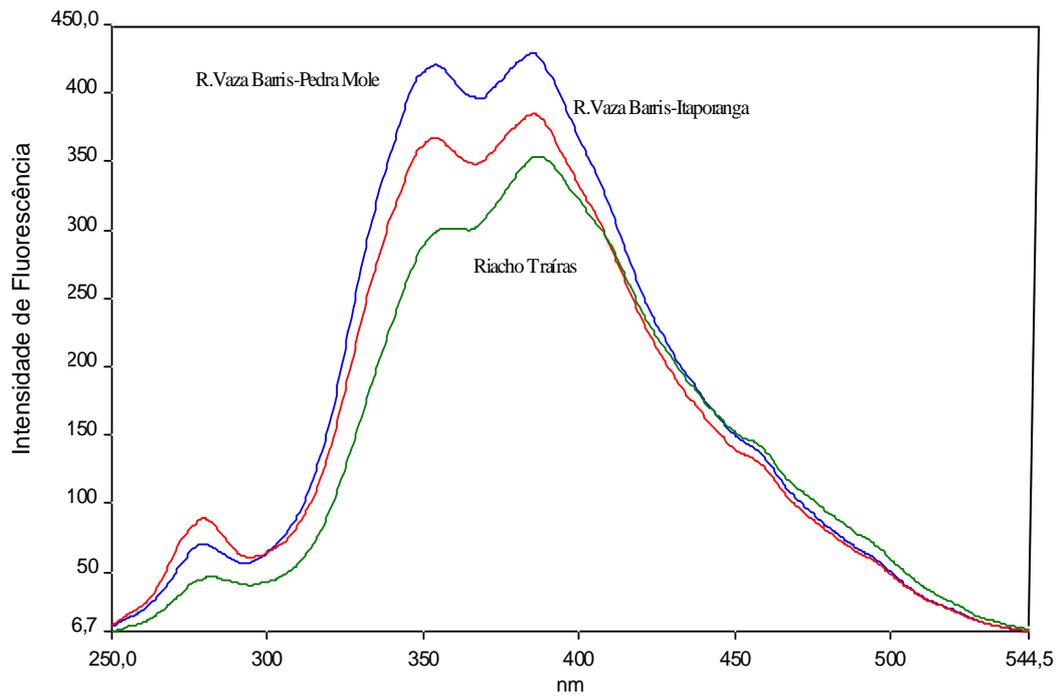
Os valores das medidas de absorvância variaram de 0,10 – 0,49 e os valores mais elevados ocorreram em 254 nm. As razões  $A_{254}/A_{436}$  em geral, foram superiores a 11, refletindo a presença de orgânicos diferentes das substâncias

húmicas, na composição da MOD, isso é confirmado pela baixa correlação linear ( $R = 0,46$ ) entre o COD e a absorvância em 254 nm (Figura 22).

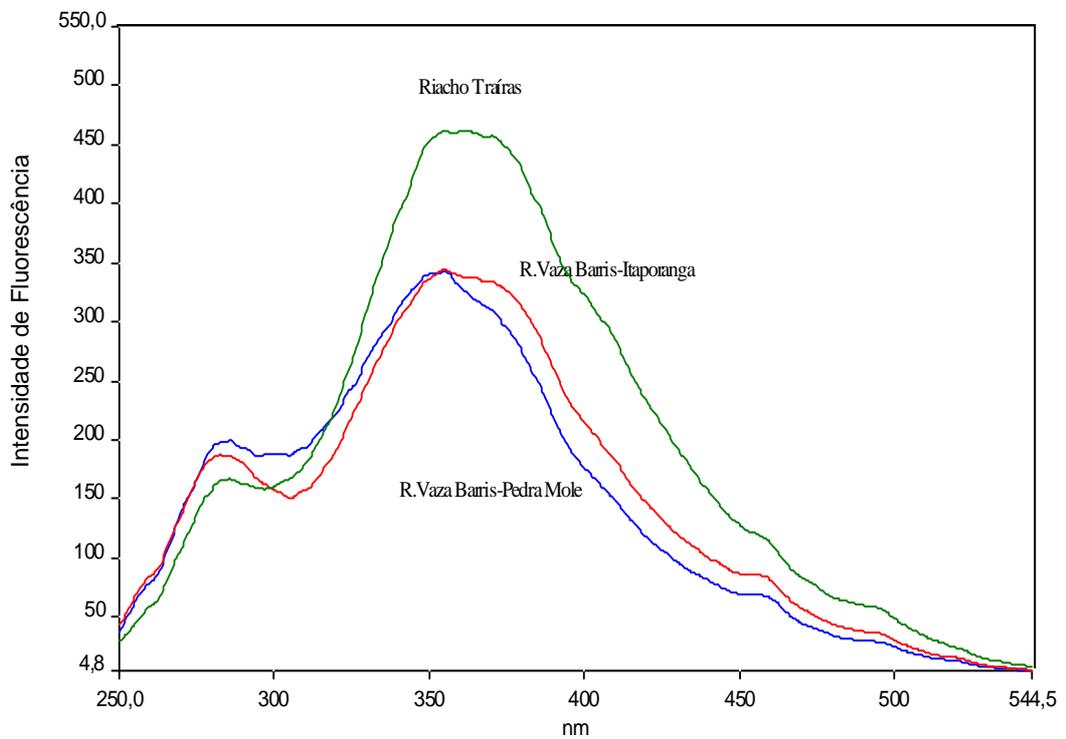


**Figura 22.** Correlação entre o COD e a absorvância 254 nm considerando todos os pontos amostrados de maio de 2009 a janeiro de 2010, Bacia do Rio Vaza Barris.

Assim como na bacia do rio Japarutuba os rios estudados na bacia do rio Vaza Barris, também apresentam características semelhantes tanto em função do COD quanto aos grupos cromóforos presentes na MOD, isso pode ser comprovado com a semelhança entre os espectros de fluorescência que foram obtidos (Figuras 23a e 23b). Nos períodos chuvosos as maiores intensidades de fluorescência ocorreram no pico III, como resultado da maior contribuição de fluoróforos associado aos ácidos fúlvicos derivados de plantas (CHEN *et al.*, 2003; GUSSO, 2008). Já nos períodos secos houve a predominância do pico II, provavelmente pelo maior aporte antropogênico nesses sítios. Além disso, a contribuição do aporte terrestre é grandemente reduzida no período seco, quando cessa a ação das chuvas, passando então, a matéria orgânica de origem antropogênica a ser a forma predominante na MOD nos três pontos de amostragem. A contribuição da produção autóctone parece ser pouco significativa nos quatro períodos.



**Figura 23a.** Espectro de fluorescência sincronizado para água de superfície da Bacia Hidrográfica do Vaza Barris, em maio de 2009.



**Figura 23b.** Espectro de fluorescência sincronizado para água de superfície da Bacia Hidrográfica do Vaza Barris, em dezembro de 2009.

**Tabela 6:** Resultado do COD e propriedades ópticas das águas da Bacia Hidrográfica do Rio Vaza Barris (VB), em todos os períodos amostrados.

	Bacia	RIO	pH	COD mg.L <sup>-1</sup>	A <sub>254</sub>	A <sub>436</sub>	A <sub>254</sub> /A <sub>436</sub>	IF 280 nm	IF 300-365 nm	IF 385 nm	IF 458 nm
<b>Coleta: Maio/2009</b>											
15	VB	Vaza Barris	8,2	10,47	n.a	n.a	n.a	70,22	419,76	428,89	137,41
16	VB	Vaza Barris	7,7	9,90	0,380	0,036	10	88,46	366,75	384,65	129,20
17	VB	Riacho Traíras	7,5	6,01	0,320	0,069	4	44,10	295,51	353,51	141,77
<b>Coleta: Setembro/2009</b>											
15	VB	Vaza Barris	8,4	13,09	0,150	0,007	22	77,62	189,34	150,82	42,78
16	VB	Vaza Barris	7,6	14,85	0,330	0,023	14	99,76	266,04	277,38	93,16
17	VB	Riacho Traíras	8,4	30,50	0,350	0,021	16	60,63	308,87	312,65	103,28
<b>Coleta: Dezembro/2009</b>											
15	VB	Vaza Barris	8,5	9,05	0,160	0,011	14	198,09	320,58	-	68,37
16	VB	Vaza Barris	6,7	6,35	0,100	0,009	11	187,20	338,39	-	84,97
17	VB	Riacho Traíras	8,2	2,30	0,280	0,023	12	166,13	460,83	-	117,02
<b>Coleta: Janeiro/2010</b>											
15	VB	Vaza Barris	7,7	6,91	0,310	0,020	15	196,37	198,07	-	-
16	VB	Vaza Barris	7,5	3,58	0,200	0,009	22	182,45	185,91	-	-
17	VB	Riacho Traíras	7,6	1,10	0,490	0,028	17	139,56	144,41	-	-

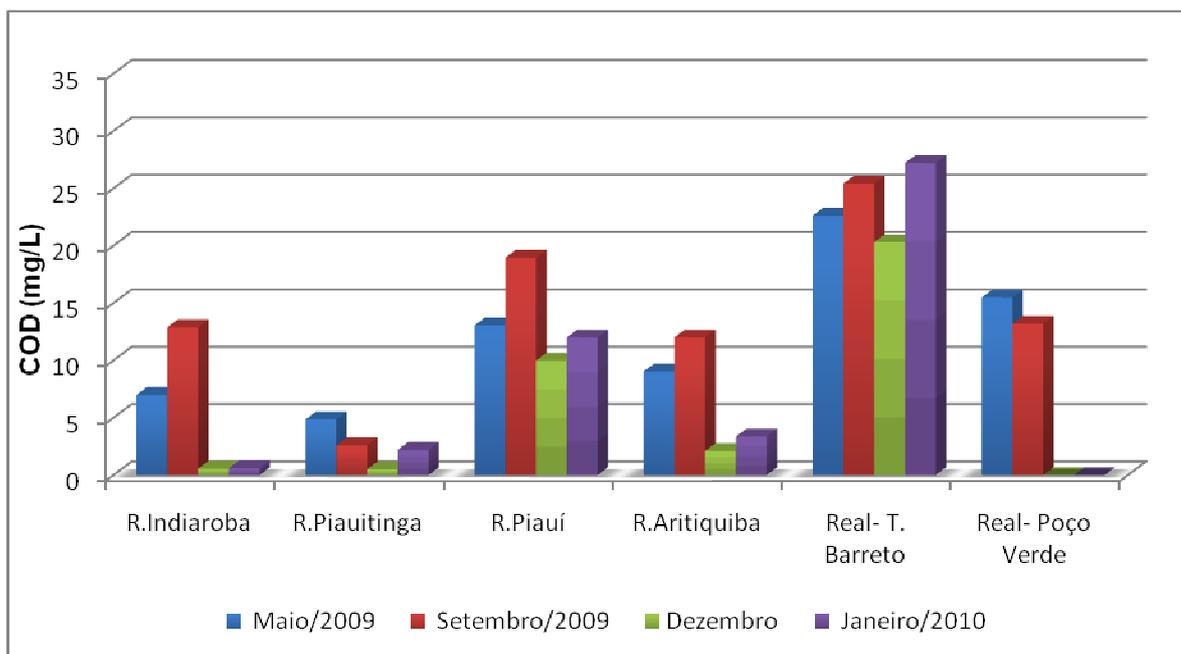
n.a = não analisado

### 3.5 CARACTERIZAÇÃO DA MATÉRIA ORGÂNICA DISSOLVIDA NAS BACIAS HIDROGRÁFICAS DOS RIOS PIAUÍ E REAL

As concentrações do COD, os valores das absorvâncias em 254 e 436 nm, a relações  $A_{254}/A_{436}$  e as intensidades de fluorescência (IF) para os picos I, II, III e IV, para as amostras coletadas na bacia dos rios PiauÍ e Real, estão apresentadas na Tabela 7.

A distribuição da concentração do COD nas bacias hidrográficas dos rios PiauÍ e Real no período de maio/2009 a janeiro/2010 é mostrada na Figura 24. Observando os resultados para a bacia do rio PiauÍ percebe-se uma diferença significativa do COD entre os sítios coletados. Os maiores valores do COD foram encontrados no rio PiauÍ 9,98 – 18,95 mg.L<sup>-1</sup>, seguido dos rios Arikuitiba 2,09 – 12,00 mg.L<sup>-1</sup> e Indiaroba 0,55 – 12,88 mg.L<sup>-1</sup>. A concentração mais baixa foi observada para o rio Piautinga 0,50 – 4,86 mg.L<sup>-1</sup>. Com exceção do rio Piautinga os demais rios da bacia apresentaram concentrações mais elevadas em setembro/09, evidenciando a influência da sazonalidade na distribuição do COD, isso pode ser devido à contribuição do escoamento fluvial, no fim do período das chuvas, com a provável predominância de fontes difusas neste período. Além disso, pode ser observado também um ligeiro aumento da concentração em janeiro/10, revelando a contribuição de fontes pontuais e a possibilidade de aportes antropogênicos.

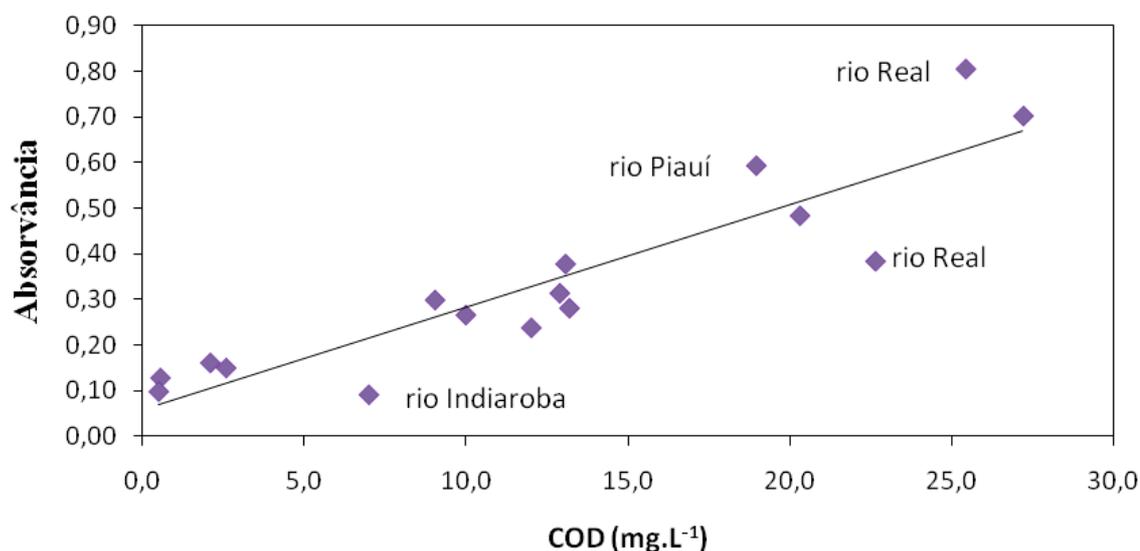
As amostras da bacia do Rio Real, apresentaram concentrações do COD elevadas que variaram entre 20,30 – 27,20 mg.L<sup>-1</sup> para o rio Real em Tobias Barreto e 13,18 – 15,48 mg.L<sup>-1</sup> para o rio em Poço Verde. Para os dois sítios as concentrações variaram muito pouco entre os períodos amostrados. Deve ser ressaltado que o rio na cidade de Poço Verde é intermitente ficando impossível a coleta no período seco.



**Figura 24.** Comportamento do COD nas Bacias Hidrográficas dos Rios Piauí e Real em todos os períodos de amostragem.

As medidas de absorvâncias em 254 nm foram elevadas, característica da presença de compostos aromáticos de elevada massa molecular. A relação  $A_{254}/A_{436}$  variou entre 5 – 25 na bacia do rio Piauí e entre 7 – 20 na bacia do rio Real. No mês de setembro/09 apenas os rios Aritiquiba e Indiaroba apresentaram valores da relação  $A_{254}/A_{436}$  dentro da faixa (4 – 11) indicativa da predominância do material húmico (BATTIN, 1998); em dezembro/09 apenas o Piauí apresentou valores elevados e em janeiro/10, somente o Aritiquiba apresentou valores entre 4 - 11, indicando que nesse rio a MOD deve ser predominantemente natural, enquanto o Piauí parece ser o que tem maior influência de fontes antropogênicas. O rio Real em Tobias Barreto apresentou valores elevados dessa razão em setembro/09, dezembro/09 e janeiro/10, períodos em que as concentrações de COD também foram altas.

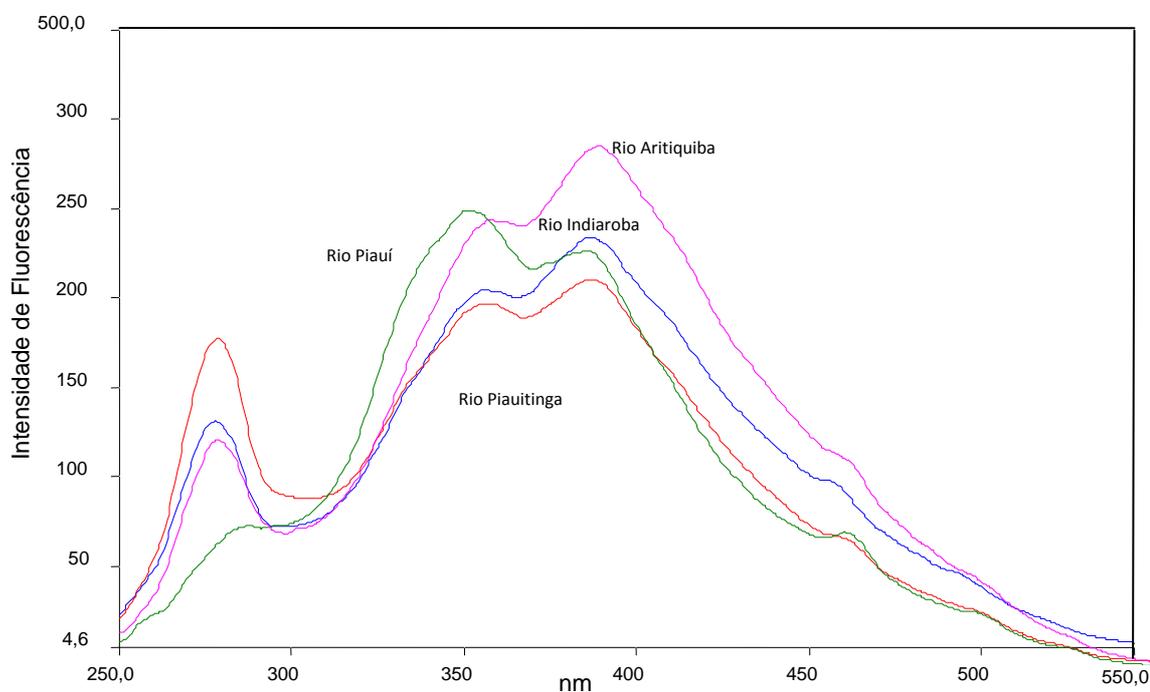
De fato, a Figura 25 mostra que a principal fonte de MOD dessas bacias é alóctone e de origem terrestre, visto que foi obtida uma relação linear entre o conteúdo do COD e absorvância em 254 nm (MC DONALD et al., 2004), porém permite visualizar também os pontos que são influenciados por outras fontes, como é o caso do rio Real em Tobias Barreto e Piauí em setembro/09 e o rio Indiaroba em maio/09.



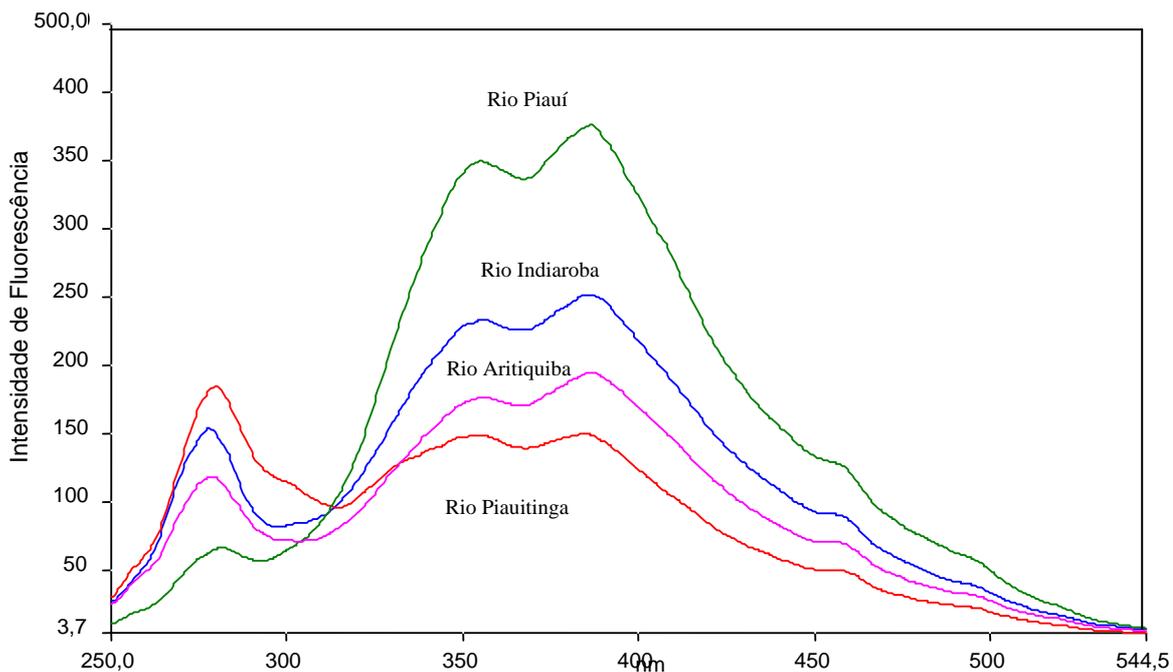
**Figura 25.** Correlação entre o COD e a absorvância 254 nm considerando todos os pontos amostrados de maio 2009 a janeiro de 2010, Bacia dos Rios Piauí e Real.

Os espectros sincronizados de fluorescência molecular serviram para esclarecer quais são as outras fontes que estão influenciando na MOD desses rios. As Figuras 26a, 26b mostram os espectros da bacia do rio Piauí referentes aos períodos chuvosos e a 26c referente aos períodos secos (espectros com mesmo perfil). Em maio/09 onde ocorreu a maior frequência de chuvas os espectros dos rios Aritiquiba, Piauitinga e Indiaroba apresentaram predominância do pico III, mostrando que a MOD é formada essencialmente, por orgânicos de origem terrestre, como já tinha sido observado com os dados de absorvância. Os espectros mostram também a contribuição dos picos I e II que são característicos de fontes autóctones e de antropogênicas, respectivamente. E para o rio Piauí a maior predominância foi no pico II, indicando o significativo aporte antropogênico neste período. Em setembro/09 foi observada a diminuição da intensidade de fluorescência molecular nos rios Aritiquiba e Piauitinga, evidenciando que a maior contribuição de MOD nesses rios é provavelmente proveniente do aporte terrestre quando são lixiviados dos solos pelas águas das chuvas. Já no rio Piauí houve o aumento no pico II e III, porém com maior predominância do pico III.

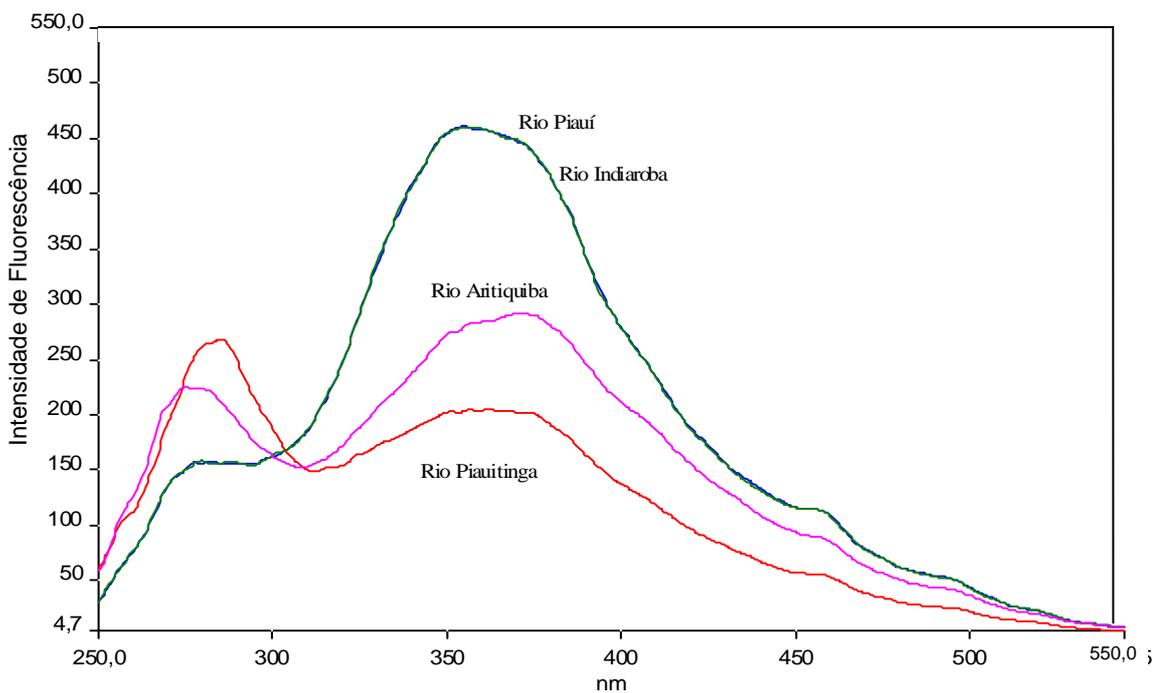
Nos períodos secos (dezembro/09 e janeiro/10), destaca-se a elevada contribuição algal para a MOD nos rios Aritiquiba e Piauitinga, devido ao aumento da intensidade do pico I, além da predominância do pico II nos rios Piauí e Indiaroba, indicando a presença de aportes externos. O rio Indiaroba é o rio que apresentou uma MOD com maior dinâmica, mostrando que no início das chuvas, Figura 26a, ocorre o aumento a contribuição terrestre, dando uma predominância da MOD natural, no fim desse período chuvoso Figura 26b, ocorre um pequeno aumento do pico II o qual tem sua predominância no período seco, Figura 26c.



**Figura 26a.** Espectro de fluorescência sincronizado para água de superfície da Bacia Hidrográfica do Rio Piauí, em maio de 2009.



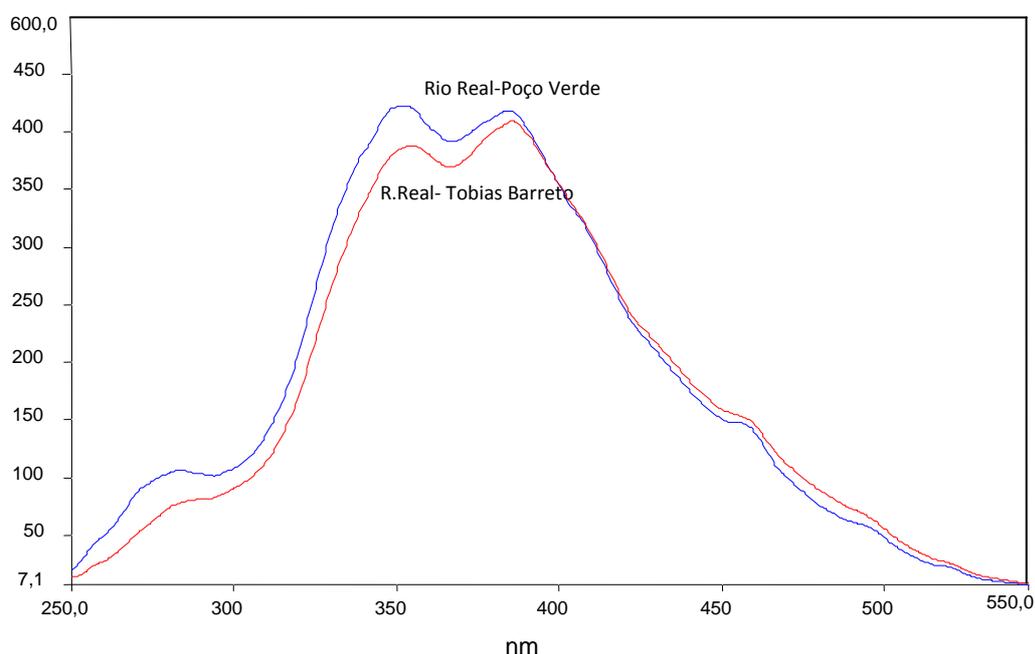
**Figura 26b.** Espectro de fluorescência sincronizado para água de superfície da Bacia Hidrográfica do Rio Piauí, em setembro de 2009.



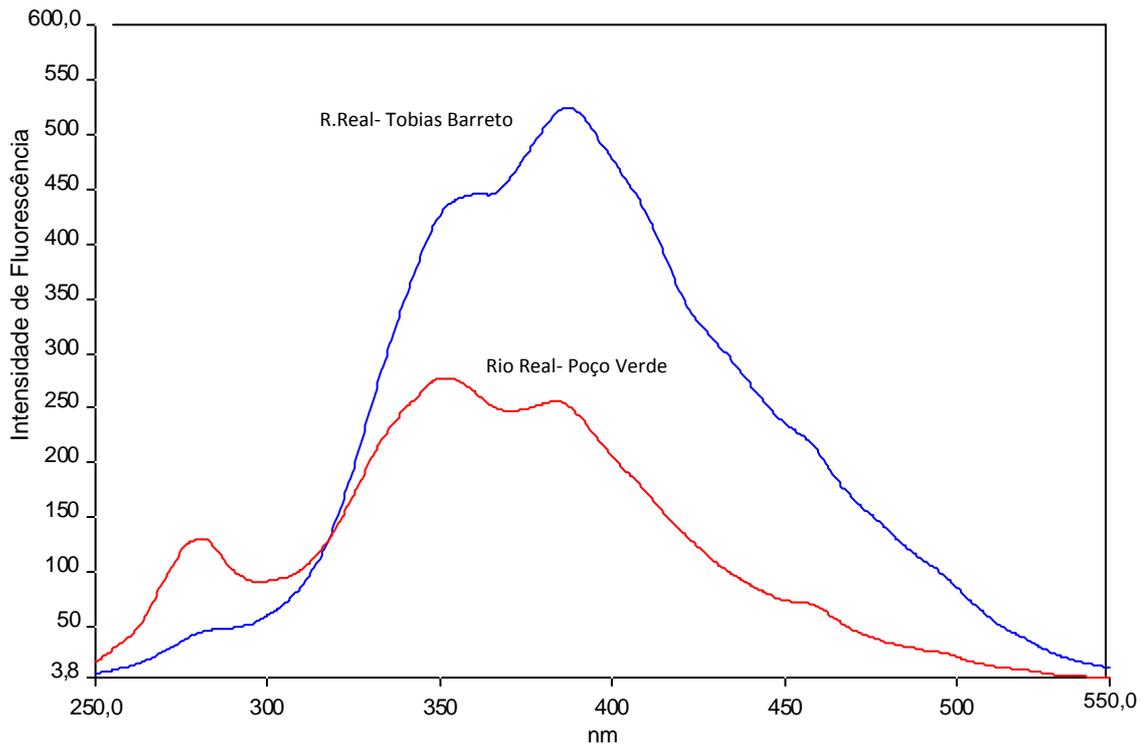
**Figura 26c.** Espectro de fluorescência sincronizado para água de superfície da Bacia Hidrográfica do Rio Piauí, em dezembro 2009.

Os espectros obtidos para a bacia do rio Real revelam que as amostras do rio Real coletada Tobias Barreto e em Poço Verde apresentaram espectros de fluorescência sincronizados semelhantes no período chuvoso (maio/09), com picos principais apenas nas regiões II e III do espectro, ficando evidente a contribuição terrestre e antropogênica para a MOD nos rios (Figura 27a). Já em setembro/09 foi observado uma diminuição considerável das intensidades de fluorescência dos picos II e III e um aumento no pico I, evidenciando o aumento da produção interna neste período e confirmando que as chuvas são as principais transportadoras de carbono para esse rio. Para o rio Real houve a predominância do pico III que provavelmente é proveniente de fontes pontuais que são diluídas durante as chuvas e voltam a serem visualizadas com a redução do escoamento fluvial (Figura 27b).

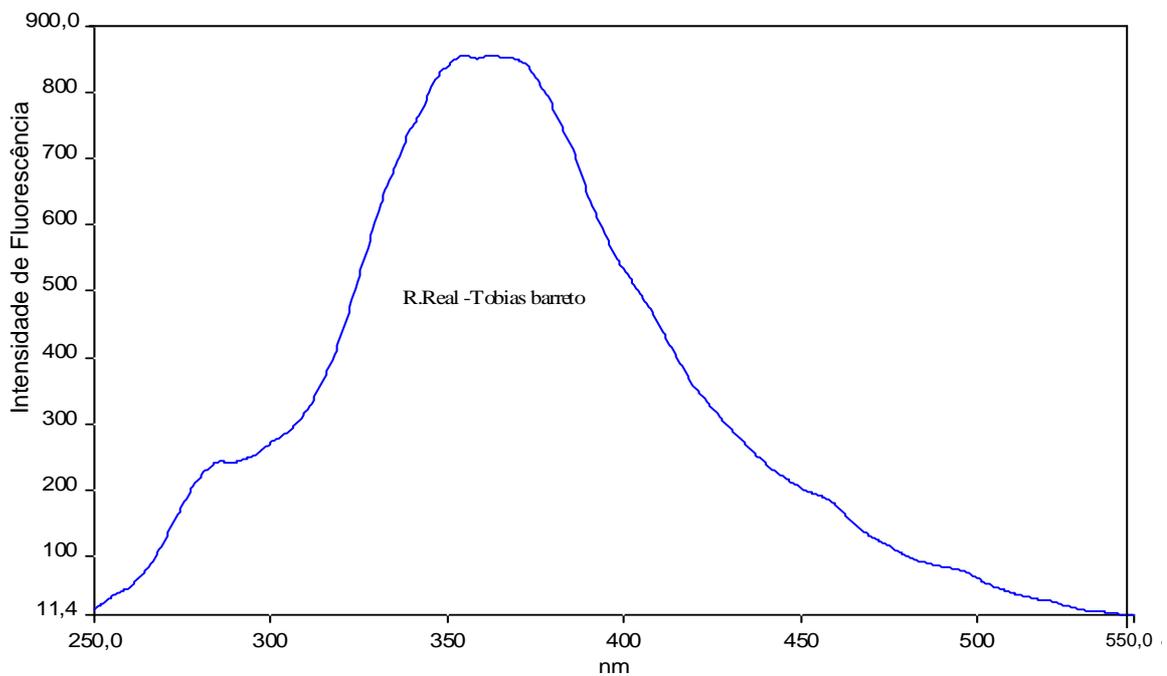
Nos períodos secos predominou o aporte antropogênico no rio Real, representado pelo pico II (Figura 27c). A medida não foi realizada no rio Real em Poço Verde porque o mesmo se encontrava seco.



**Figura 27a:** Espectro de fluorescência sincronizado para água de superfície da Bacia Hidrográfica do Rio Real, em maio de 2009.



**Figura 27b.** Espectro de fluorescência sincronizado para água de superfície da Bacia Hidrográfica do Rio Real, em setembro de 2009.



**Figura 27c.** Espectro de fluorescência sincronizado para água de superfície da Bacia Hidrográfica do Rio Real, em dezembro de 2009.

**Tabela 7:** Resultado do COD e propriedades óticas das águas da Bacia Hidrográfica dos Rios Piauí (PI) e Real (RE), em todos os períodos amostrados

	Bacia	RIO	pH	COD mg.L <sup>-1</sup>	A <sub>254</sub>	A <sub>436</sub>	A <sub>254</sub> /A <sub>436</sub>	IF 280 nm	IF 300-365 nm	IF 385 nm	IF 458 nm
<b>Coleta: Maio/2009</b>											
18	PI	Indiaroba	7,2	6,99	0,090	0,017	5	130,80	201,71	233,99	95,71
19	PI	Piauitinga	7,3	4,86	n.a	n.a	n.a	178,41	197,01	210,07	70,14
20	PI	Piauí	7,7	13,06	0,370	0,045	8	70,24	247,80	225,46	75,58
21	PI	Aritiquiba	8,1	9,03	0,290	0,054	5	127,24	242,05	285,39	115,45
22	RE	Real	7,9	22,63	0,380	0,051	7	102,21	421,86	417,46	144,76
23	RE	Real	7,3	15,48	n.a	n.a	n.a	70,53	387,07	409,72	150,80
<b>Coleta: Setembro/2009</b>											
18	PI	Indiaroba	7,4	12,88	0,310	0,027	11	151,98	232,27	251,42	89,89
19	PI	Piauitinga	7,4	2,58	0,140	0,012	12	183,55	148,21	149,13	49,52
20	PI	Piauí	8,6	18,95	0,590	0,036	16	60,29	349,06	375,79	127,04
21	PI	Aritiquiba	7,3	12,00	0,230	0,021	11	117,88	175,92	194,30	70,08
22	RE	Real	7,8	25,42	0,800	0,052	15	43,21	439,68	523,60	219,03
23	RE	Real	7,5	13,18	0,280	0,015	19	129,44	276,29	254,80	71,52
<b>Coleta: Dezembro/2009</b>											
18	PI	Indiaroba	7,6	0,55	0,130	0,013	10	157,01	455,32	-	112,86
19	PI	Piauitinga	6,0	0,50	0,100	0,013	7	266,12	204,02	-	55,15
20	PI	Piauí	8,2	9,98	0,260	0,013	20	155,44	455,24	-	112,75
21	PI	Aritiquiba	6,1	2,09	0,160	0,019	8	218,33	285,16	-	88,33
22	RE	Real	7,9	20,30	0,480	0,024	20	236,99	856,05	-	185,12
23	RE	Real	n.a	n.a	n.a	n.a	n.a	n.a	n.a	-	n.a
<b>Coleta: Janeiro/2010</b>											
18	PI	Indiaroba	7,3	0,60	0,230	0,017	13	207,58	219,98	-	-
19	PI	Piauitinga	7,7	2,20	0,110	0,009	12	513,78	181,64	-	-
20	PI	Piauí	8,1	12,00	0,270	0,011	25	351,82	410,51	-	-
21	PI	Aritiquiba	7,6	3,35	0,270	0,032	8	313,48	313,48	207,97	-
22	RE	Real	8,3	27,20	0,700	0,037	19	935,83	935,83	-	-
23	RE	Real	n.a	n.a	n.a	n.a	n.a	n.a	n.a	-	-

n.a= não analisado

### 3.6 ANÁLISE MULTIVARIADA DOS DADOS

A análise de componente principal (ACP) é freqüentemente utilizada para mostrar as tendências de separações entre um conjunto de dados de uma matriz, permitindo um melhor entendimento do sistema estudado. Além disso, é possível observar a discriminação dos dados coletados na forma de gráficos bidimensionais ou tridimensionais, tendo as amostras projetadas nos eixos das componentes principais com novas coordenadas chamadas escores, podendo-se verificar o agrupamento das amostras semelhantes entre si formando grupos ou classes (BEEBE, 1998; BRERETON, 2002).

Esta análise é muito eficaz porque a redução da dimensionalidade do conjunto de dados original concentra as informações mais relevantes nas primeiras componentes principais, em ordem decrescente de variância, fazendo com que estas sejam suficientes para descrever o sistema, possibilitando que seja facilmente interpretado, além disso, os gráficos de escores mostram ainda quais variáveis interferiram no agrupamento das amostras através dos gráficos de pesos, os quais são obtidos juntamente com os gráficos de escores (BEEBE, 1998; BRERETON, 2002).

A técnica consiste na aplicação da análise multivariada aos dados, considerando cada estação de amostragem como um objeto e os parâmetros determinados como variáveis. Primeiramente é construída uma matriz correlação dos dados a fim de encontrar uma associação entre eles. A ACP permite encontrar *variáveis ocultas* (componentes principais), que em menor número que as originais, podem explicar a variância dos dados e simultaneamente reduzir a dimensionalidade do problema.

Pela extração dos autovalores e autovetores da matriz de correlação é possível conhecer o número de fatores significantes e a percentagem de variância de cada um deles, e a participação de cada parâmetro medido nas novas *variáveis ocultas*. As novas variáveis são construídas por meio da combinação linear das variáveis originais e dos autovetores e podem ser plotadas para se obter uma imagem da organização das estações.

A matriz de dados foi construída de 23 objetos e 9 variáveis (23 x 9). Sendo os objetos as estações de amostragem e as variáveis os seguintes

parâmetros: pH, COD, intensidade de fluorescência em 280 nm, 365 nm, 408 nm, 458 nm ( $IF_{280}$ ,  $IF_{365}$ ,  $IF_{408}$ ,  $IF_{458}$ ), medida da absorvância em 254 nm, 436 nm e a razão  $A_{254}/A_{436}$ . A técnica foi aplicado separadamente ao conjunto dos dados da campanha de maio/2009 (período chuvoso) e dezembro/2009 (período seco), visando identificar em conjunto, as principais variações apresentadas pela matéria orgânica dissolvida entre os dois períodos.

Para as amostra coletadas em maio, a ACP mostrou que as duas primeiras componentes principais, explicam 77,7 % da variância total dos dados (Tabela 8). A componente CP1 explica 50,65% da variância e é formada principalmente por  $IF_{280}$ , com pesos positivos e por  $IF_{365}$ ,  $IF_{408}$   $IF_{458}$ , com pesos negativos. Desse modo o peso de  $IF_{280}$  contribui para o deslocamento no sentido positivo do eixo da PC1 e os valores de  $IF_{365}$ ,  $IF_{408}$  e  $IF_{458}$ , para o deslocamento no sentido negativo. A componente PC2 explica 27,05% da variância total dos dados e mostrou apenas, pesos significativos no sentido positivo de PC2. As variáveis mais importantes na composição da PC2 foram  $A_{254}$  e  $A_{436}$ .

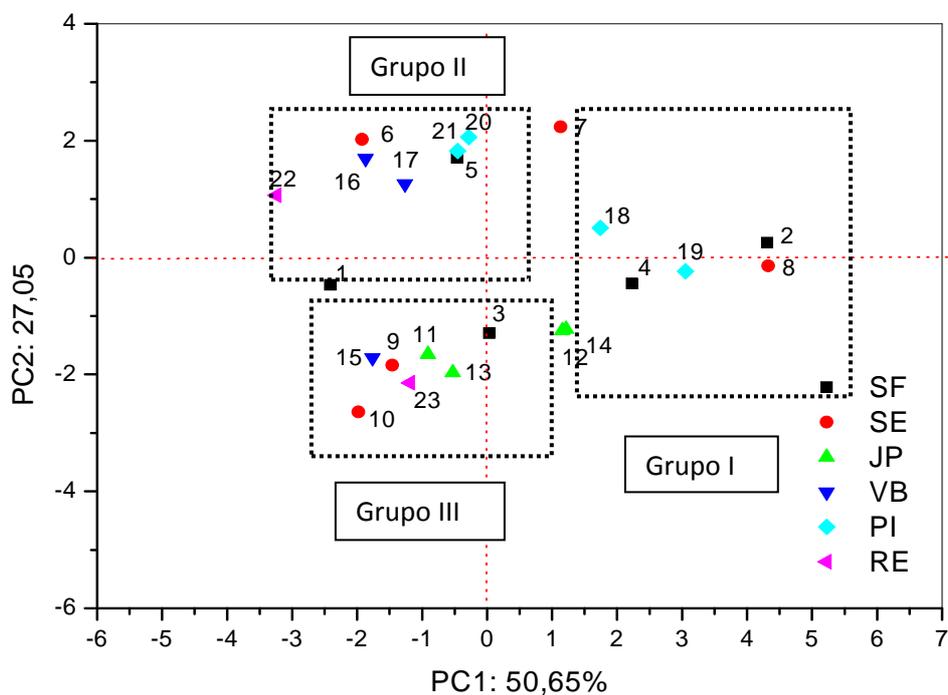
Examinando o gráfico PC1 versus PC2 pode-se observar a formação de três grupos. OS números identificam o local de amostragem de acordo com a Tabela 1.

O Grupo I é constituído pelas amostras coletadas no rio São Francisco (2 e 4), rio Poxim (7) Cotinguiba (8), rio Japarutuba em Pirambu e em Japarutuba (12 e 14) e os rios Indiaroba (18) e Piauitinga (19). A variável mais importante na separação do Grupo I foi a  $IF_{280}$  nm, indicando que o que diferencia essas amostras das demais é a maior proporção de matéria orgânica dissolvida autóctone, associada à produção primária microbial.

O Grupo II (rio Jacaré (1), Sergipe (6), riacho Pilões (5), rio Vaza Barris (16), riacho Traíras (17), rio Piauí (20), rio Aritiquiba (21) e o rio Real (22)) e o Grupo III (rios Cachorro (3), Sergipe (9), Jacarecica (10), Japarutuba (11), Vaza Barris (15) e o Real (23)) são separados do Grupo I por apresentar valores mais elevados de  $IF_{365}$ ,  $IF_{407}$  e  $IF_{458}$ , evidenciando o predomínio de uma matéria orgânica alóctone, originária de fontes terrestres ou antropogênicas.

A segunda componente principal (PC2) separou o Grupo II do Grupo III e os parâmetros mais importantes nessa separação foram as absorvâncias em

254 e 436nm e a razão entre elas, indicando a predominância de fontes terrestres na matéria orgânica do Grupo II.



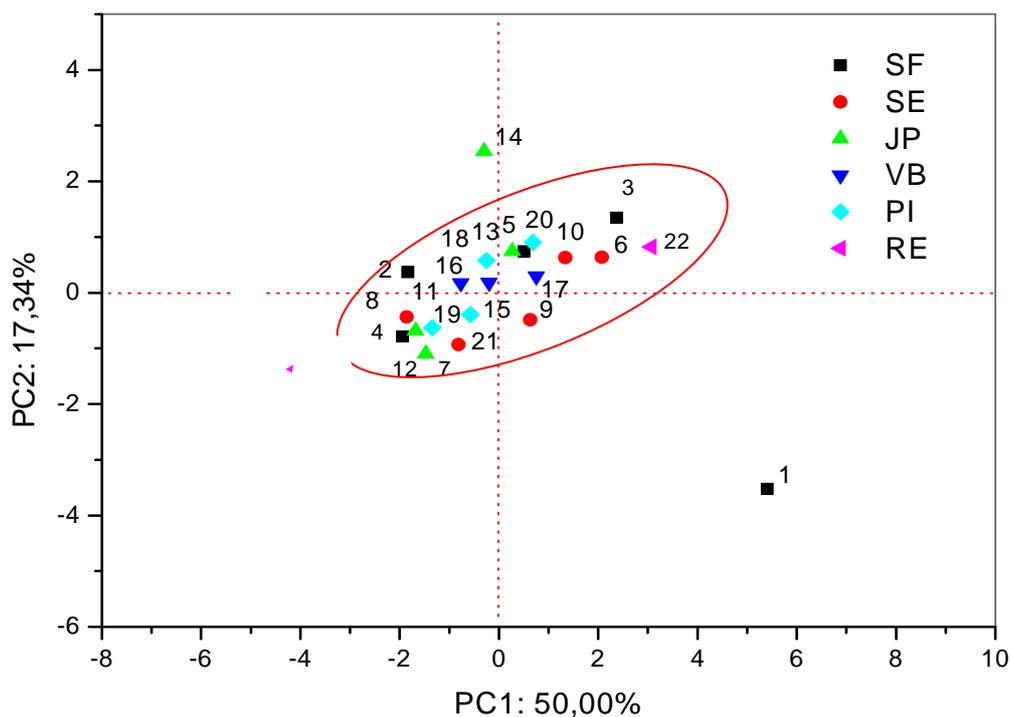
**Figura 28.** Localização das amostras no plano formado pelas componentes principais PC1 e PC2, para a campanha de maio/09

**Tabela 08:** Pesos dos parâmetros determinados nas duas componentes principais, para a campanha de maio/09.

Variáveis	PC 1	PC2 2
pH	-0,74	0,16
COD	-0,79	-0,31
A254	-0,47	0,87
A436	-0,35	0,82
IF280	0,69	0,31
IF365	-0,91	-0,16
IF408	-0,93	-0,25
IF458	-0,84	-0,35
254/436	-0,41	0,77
<b>Total de Variância</b>	<b>50,65</b>	<b>27,05</b>
<b>Variância Acumulada %</b>	<b>50,65</b>	<b>77,70</b>

A ACP aplicada às amostras coletadas em dezembro indicou que as duas primeiras componentes principais explicam 67,34% da variância total (Tabela 09). A primeira componente (PC1) mostrou apenas correlações positivas, sendo formada principalmente, pelas variáveis  $A_{254}$ ,  $IF_{365}$ , COD e  $A_{436}$ . A segunda componente (PC2) mostrou uma correlação positiva moderada com  $IF_{408}$  e  $IF_{458}$  e nenhuma correlação significativa no sentido negativo de PC2.

A localização de cada amostra no plano formado pelas duas componentes principais está apresentada na Figura 29. As amostras em geral, aparecem agrupadas, indicando não existir nesse período, diferença significativa entre as características da MOD nas diferentes bacias hidrográficas do estado. Confirmando o que já tinha sido observado na análise dos espectros sincronizados de fluorescência molecular. Destacam-se do grupo as amostras coletadas no rio Jacaré (1), no rio Japaratuba (14). O deslocamento da amostra 1 no sentido positivo do PC1 ( $> IF_{365}$ ) sugere que o rio Jacaré nesse ponto, deve sofrer uma maior influência de matéria orgânica de origem antropogênica. Enquanto o ponto 14 deslocado no sentido positivo de PC2 indica que o rio naquela região tem uma maior participação de substâncias húmicas na MOD na água.



**Figura 29.** Localização das amostras no plano formado pelas componentes principais PC1 e PC2, para a campanha de dezembro/09.

**Tabela 09:** Pesos dos parâmetros determinados nas duas componentes principais, para a campanha de dezembro/09.

Variáveis	PC 1	PC 2
pH	0,60	0,25
COD	0,81	-0,37
A254	0,91	-0,17
A436	0,84	-0,44
IF280	0,14	-0,27
IF365	0,96	0,11
IF408	0,51	0,68
IF458	0,41	0,65
<b>Total de Variância %</b>	<b>50,00</b>	<b>17,34</b>
<b>Variância Acumulada %</b>	<b>50,00</b>	<b>67,34</b>

Em síntese, a ACP mostrou que as características qualitativas da matéria orgânica dissolvida na água foram as mais importantes na diferenciação entre as amostras estudadas. As diferenças só foram estatisticamente perceptíveis no período chuvoso, indicando que a provável separação está diretamente vinculada à matéria orgânica de origem terrestre e antropogênica, transporta para os rios pelas águas da chuva.

Observa-se ainda, que não foi obtida uma separação entre bacias hidrográficas, mas as amostras das diferentes bacias se agruparam em função do predomínio nas suas composições, da matéria orgânica de três origens principais: autóctone, associada à produção primária microbial; originária de fontes terrestre com participação significativa de substâncias húmicas e originária do aporte antropogênico, com predomínio de orgânicos tipo triptofano.

---

# CONCLUSÕES

---

Quando tudo está perdido  
Sempre existe um caminho  
Quando tudo está perdido  
Sempre existe uma luz...

*A Via Láctea*  
Legião Urbana

## **CONCLUSÕES**

- As medidas do COD e da absorvância no UV-Vis e espectros sincronizados de fluorescência permitiram caracterizar a matéria orgânica dissolvida nos diversos rios das bacias hidrográficas do estado de Sergipe, identificar as possíveis fontes de origem e observar as variações espaciais e temporais, em relação à qualidade e a quantidade da MOD;
- As maiores concentrações do COD foram encontradas nas águas das Bacias Hidrográficas dos rios São Francisco, Sergipe e Real, e as menores para a bacia dos rios Piauí, Japarutuba e Vaza Barris,
- Para todas as bacias estudadas ficou evidente a variação qualitativa e quantitativa na MOD entre o período seco e chuvoso, com forte contribuição de matéria orgânica húmica natural no período chuvoso e matéria orgânica de origem antropogênica no período seco;
- Uma regressão linear entre o COD e a  $A_{254}$  foi obtida para as bacias dos rios Japarutuba, São Francisco, Piauí e Real, indicando que nesses rios predomina a MOD de origem terrestre composta pelas substâncias húmica. Nas bacias do rio Vaza Barris, Sergipe não foi observado uma correlação evidenciando a contribuição de outras fontes para a MOD

- A análise de componentes principais permitiu identificar em conjunto, as principais variações apresentadas pela matéria orgânica dissolvida entre os dois períodos. Os resultados corroboraram com o que foi observado nos espectros de fluorescência, separando três grupos no período chuvoso e apenas um grupo no período seco. A ACP mostrou que as características qualitativas da matéria orgânica dissolvida na água foram as mais importantes na diferenciação entre as amostras estudadas. As diferenças só foram estatisticamente perceptíveis no período chuvoso, indicando que a separação está diretamente vinculada à matéria orgânica de origem terrestre e antropogênica, transporta para os rios pelas águas da chuva.

---

## **REFERÊNCIAS**

---

## **REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

AIKEN, G.; COTSARIS, E. Soil and Hydrology: their effect on NOM. **Journal American Water Works Association**, p. 36-45, 1995.

ALVES, J. P. H. Folder do Workshop Saber Água- SE. Instituto Tecnológico e de Pesquisas do Estado de Sergipe, 2010.

AMADO, M. A.; FARJALLA, V. F.; ESTEVES, F. A.; BOZELLI, L. R.; ROLAND, F. & ENRICH-PRAST, A. Complementary pathways of dissolved organic carbon removal pathways in clear-water Amazonian ecosystems: photochemical degradation and bacterial uptake. **Microbiology Ecology**, V. 56, p. 8-17, 2006.

AMON, R. M. R. & BENNER, R. Photochemical and microbial consumption of dissolved organic carbon and dissolved oxygen in the Amazon River system. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, V. 60(10), p. 1783-1792, 1996.

ANESIO, A. M.; GRANLI, W.; AIKEN, G. R.; KIEBER, D. J. & MOPPER, K. Effect of humic substances photochemical degradation on bacterial growth and respiration in lake water. **Applied Environmental Microbiology**, V. 71(10), p. 6267- 6275, 2005.

APHA; AWWA; WEF. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. Washington. 22th ed., 2005.

AZEVEDO, J. C. R.; TEIXEIRA, M. C.; SANTOS, A. M.; LEANDRINI, J. A.; PAGIORO, T. A. Caracterização Espectroscópica da matéria orgânica da planície de Inundação do alto do Paraná. **Oecologia. Brasiliensis**, V. 12 (1), p. 66-77, 2008.

BAKER, A.; SPENCER, R. G. M. Characterization of dissolved organic matter from source to sea using fluorescence and absorbance spectroscopy. **Science of the Total Environment**, Amsterdam, V. 33, p. 217–232, 2004.

BALDOCK, J.A., MASIELLO, C. A. GÉLINAS, Y, HEDGESE, J.I. Cycling and composition of organic matter in terrestrial and marine ecosystems **Marine Chemistry**, V. 92, p. 39– 64, 2004.

BATTIN, T. J. Dissolved organic materials and its optical properties in blackwater tributary of the Orinoco River, Venezuela. **Organic Geochemistry**, V. 28, p. 561– 569, 1998.

BRAGA, B. et al. Introdução à Engenharia Ambiental. São Paulo: Prentice Hall, 2002.

BEEBE, K.; PELL, R.; SEAHOLTS, N. B. Chemometric: A practical Guide. **Ed. John Wiley & Sons**, New York, 1998.

BENNER, R. Cycling of dissolved organic matter in the ocean. In: HESSEN, D.O., TRANVIK, L.J. (Ed.). Aquatic Humic Substances: **Ecology and Biogeochemistry**. Ecological Studies. Heidelberg, V. 133, e. 12, p. 317–331, 1998.

BERTILSSON, S.; TRANVIK, L.J. Photochemically produced carboxylic acids as substrates for freshwater bacterioplankton. *Limnology and Oceanography*, V.43, p. 885-895, 1998.

BRERETON, R.G. Chemometrics: Data Analysis for the laboratory and chemical plant. John Wiley & Sons, New York, 2002.

BUFFLE, J.; ZALI, O.; ZUMSTEIN, J. & VITRE, R. Analytical methods for the direct determination of inorganic and organic species: seasonal changes of iron, sulfur, and pedogenic and aquogenic organic constituents in the eutrophic Lake Bret, Switzerland. **Science of the Total Environment**, V. 64, p. 41-59, 1990.

BUFFLE, J.; ZALI, O.; ZUMSTEIN, J. & VITRE, R. Analytical methods for the direct determination of inorganic and organic species: seasonal changes of iron, sulfur, and pedogenic and aquogenic organic constituents in the eutrophic Lake Bret, Switzerland. **Science of the Total Environment**. V. 64, p. 41-59, 1987.

CABANISS E. S.; SHUMAN M. S. Synchronous Fluorescence Spectra of Natural Waters: Tracing Sources of Dissolved Organic Matter. **Marine Chemistry**, Amsterdam, V. 21, p. 37-50, 1987.

CAO, J.; LAM, K. C.; DAWSON, R. W.; LIU, W. X.; TAO, S. The effect of pH, ion strength and reactant content on the complexation of Cu<sup>2+</sup> by various natural organic ligands from water and soil in Hong Kong. **Chemosphere** V. 54, p. 507-514, 2004.

CARDER, K.L.; STEWARD, R.G.; HARVEY; G.R.; ORTNER, P.B. Marine humic and fulvic acids: their effects on remote sensing of ocean chlorophyll. **Limnology and Oceanography**, V. 34(1), p. 68-81, 1989.

CHAPMAN, D.; HALL Water Quality Assessments – A guide to use of biota, sediments and water in environmental monitoring, 1992.

CHEN, J. et al. Fluorescence spectroscopic studies of natural organic matter fractions. **Chemosphere**, Amsterdam, V. 50, p. 639-647, 2003.

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.

CHESTER, R. Marine Geochemistry. London: Unwin Hyman. 698 p, 1990.

CHIN, Y. P. et al. Abundance and properties of dissolved organic-matter in pore waters of a fresh-water wetland. **Limnology and Oceanography**, Waco, V. 43, e. 6, p. 1287-1296, 1998.

CLARK, C. D. A time-resolved fluorescence study of dissolved organic matter in a riverine to marine transition zone. **Marine Chemistry**, Amsterdam, V. 78, p. 121– 135, 2002.

COBLE, P. G. Characterisation of marine and terrestrial DOM in seawater using excitation-emission spectroscopy. **Marine Chemistry**, Amsterdam, V. 51, p. 325-346, 1996.

COBLE, P. G.; DEL CASTILLO, C. E.; AVRIL, B. Distribution and optical properties of CDOM in the Arabian Sea during the 1995 southwest Monsoon. **Deep-sea Res.**, V. 45, p. 2195 – 2223, 1998.

COELHO, A. L. Desenvolvimento de procedimento de derivatização fotoquímica para dois glicocorticóides sintéticos (prednisolona e triancinolona acetato) visando à análise espectrofluorimétrica de formulações farmacêuticas. **Dissertação** (mestrado em Química) da PUC-Rio. Rio de Janeiro: PUC, Departamento de Química, 2004.

CONTE, P.; SPACCINI, R.; SMEJKALOVÁ, D.; NEBBIOSO, A. & PICCOLO, A. Spectroscopic and conformational properties of size-fractions separated from a lignite humic acid. **Chemosphere**, V. 69, p. 1032-1039, 2007.

DEL CASTILLO, C. E.; GILBES, F.; COBLE, P. G.; MULLER-KARGER, F. E. On the dispersal of colored dissolved organic matter over the West Florida

Shelf. **Limnology and Oceanography**, V. 45, p. 145 – 152, 2000.

DETERMANN, S. et al. Ultraviolet Fluorescence excitation and emission spectroscopy of Ultraviolet fluorescence excitation and emission spectroscopy of marine algae and bacteria. **Marine Chemistry**, Amsterdam, V. 62, p. 137–156, 1998.

ESTEVEES, F. A. Fundamentos de Limnologia. 2. **Editora Interciência**, Rio de Janeiro, 602 f, 1998.

ERTEL, J.R.; HEDGES, J.I.; DEVOL, A.H.; RICHEY, J.E. Dissolved humic substances of the Amazon River system. **Limnology and Oceanography**, V. 31(4), p. 739-754, 1986.

FALLER, M. C. K. Aspectos da Utilização de Substância Húmica no Tratamento de água de Produção. **Dissertação** (Mestrado em Engenharia Metalúrgica), Rio de Janeiro: PUC, Departamento de Ciência dos Materiais e Metalurgia da Puc-Rio, 85F, 2006.

FARJALLA, V. F.; FARIA, B. M & ESTEVES, F. A. The relationship between DOC and planktonic in tropical coastal lagoons. **Archive fur Hydrobiologie**, V. 156, p. 97-119, 2002.

FARRINGTON, J. Overview and key recommendations-Marine Organic Geochemistry Workshop, **Marine Chemistry**, V. 39, p. 5-9, 1990.

FERRARI, G. M.; INGAZZINI, M. Synchronous fluorescence spectra of dissolved organic matter (DOM) of algal origin in marine coastal waters. **Marine Ecology progress Series**, V. 125, p. 303 – 315, 1995.

FOLEY, J., BATSTONE, D., KELLER, J. The R&D Challenges of Water Recycling – Technical and Environmental Horizons. In:Proceedings of the 3rd Australian Water Association **Water Reuse and Recycling Conference, Sydney**, Australia, p. 16–18, 2007.

FONG, S. S.; MUERTEDZA, M. Chemical characterization of humic substances occurring in the peats of Sarawak, Malaysia. **Organic Geochemistry**, doi: 10.1016/j.12.010. 2007

FRIMMEL, F. H. Characterization of natural organic matter as major constituents in aquatic systems. **Journal of Contaminant Hydrology**, V. 35, p. 201-216, 1998.

FU, P.; WU, F.; LIU, C.; WANG, F.; LI, W.; YUE, L.; GUO, Q. Fluorescence characterization of dissolved organic matter in an urban river and its complexation with Hg(II). **Applied Geochemistry**, V. 22, p. 1668–1679, 2007.

FUENTES, M.; GONZÁLEZ-GAITANO, G. & GARCA-MINA, J.M. The usefulness of UV-visible and fluorescence spectroscopies to study the chemical nature of humic substances from soils and composts. **Organic Geochemistry**, V. 37, p. 1949-1959, 2006.

GUSSO P. K. Caracterização fluorimétrica da matéria orgânica dissolvida e sua relação autóctone/alóctone na baía de Paranaguá - Curitiba, **Dissertação** (Mestrado em Ecologia e Conservação) – Universidade Federal do Paraná, 106f., 2008.

HAUTALA, K.; PEUVORI, J.; PIHLAJA, K. . Measurement of aquatic humus content by spectroscopic analyses. **Water Research**, V. 34, p. 246-258, 2000.

HENDERSON, R. K.; BAKER, A.; MURPHY, K. R.; HAMBLY, A.; STUETZ, R. M.; KHAN, S. J. Fluorescence as a potential monitoring tool for recycled water systems: A review. **Water research**, V. 43, p. 863 – 881, 2009.

HUDSON, N.; BAKER, A.; REYNOLDS, D. Fluorescence analysis of dissolved organic matter in natural, waste and polluted waters – a review. **River Research and Applications**, V. 23 (6), p. 631–649, 2007.

HUDSON, N.J; BAKER, A.; WARD, D.; REYNOLDS, D. M.; BRUNSDON, CHRIS.; CARLIELL-MARQUET, C.; BROWNING, S. Can fluorescence spectrometry be used as a surrogate for the Biochemical Oxygen Demand (BOD) test in water quality assessment? An example from South West England. *Cience of the total environment*, V. 391, p. 149 – 158, 2009.

HUDSON, N.J. Organic matter fluorescence properties of some U.K. fresh and waste waters. **Tese** (Doutorado em Filosofia).University of Birmingham.306f, 2010.

HUR, J.; HWANG, S.; SHIN, J. Using synchronous fluorescence technique as a Water. Quality Monitoring Tool for an urban river. **Water Air soil Pollut.**, V. 191, p. 231 – 243, 2008.

IBGE Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. Disponível em<<http://www.ibge.gov.br>> .Acesso em maio, 2011.

JAFFÉ, R.; BOYER, J. N.; LU, X.; MAIE, N.; YANG, C.; SCULLY, N. M.; MOCK, S. Source characterization of dissolved organic matter in a subtropical mangrove-dominated estuary by fluorescence analysis. **Marine Chemistry**, V. 84, p. 195 – 210, 2004.

JAFFE´, R. et al. Origin and transport of sedimentary organic matter in two subtropical estuaries: a comparative, biomarker-based study. **Organic Geochemistry**, Amsterdam, V. 32, p. 507–526, 2001.

JONES, R. I. The influence of humic substances on lacustrine planktonic food chains. *Hydrobiology*, V. 229, p. 73-91, 1992.

KOCHANY, J.; SMITH, W. Application of Humic Substances in Environmental Remediation. In: WM'01 CONFERENCE, 2002.

KORSHIN, G. V.; LI, C.-W.; BENJAMIN, M. M. Monitoring the properties of natural organic matter through uv spectroscopy: A consistent theory. **Water Research**, V. 31, n. 7, p.1787–1795, 1997.

KRÜGER, G. C. T. et al. Dinâmica de carbono orgânico dissolvido no estuário do rio Paraíba do Sul, R. J., sob diferentes condições de maré e descarga fluvial. In: **Atlântica**, Rio Grande, V. 25(1), p. 27-33, 2003.

LENNON, J. T.; PFAFF, L. E. Source and supply of terrestrial organic matter affects aquatic microbial metabolism. **Aquatic Microbial Ecology**, V. 39, p. 107-119, 2005.

LINDELL, M. J.; GRANOLI, W.; TRANVIK, L. J. Natural photolysis by ultraviolet irradiance of recalcitrant dissolved organic matter to simple substrates for rapid bacterial metabolism. **Limnology and Oceanography**, V. 40, p. 1369-1380, 1995.

LIMA, W.P.; ZAKIA M.J.B. Hidrologia de matas ciliares. In: RODRIGUES; R.R.; LEITÃO FILHO; H.F. (Ed.) Matas ciliares: conservação e recuperação. 2.ed. São Paulo: **Editora da Universidade de São Paulo**, p.33-43, 2001.

LIU, W. X.; LI, X. D.; SHEN, Z. G.; WANG, D. C.; WAI, O. W. H.; LI, Y. S. Multivariate statistical study of heavy metal enrichment in sediments of the Pearl River Estuary. **Environmental Pollution**, V. 121(3), p. 377-388, 2003.

LIYING, W.; FENGCHANG, W.; RUNYU, Z.; WEN, L., HAIQING, L. Characterization of dissolved organic matter fractions from Lake Hongfeng, Southwestern China Plateau. **Journal of Environmental Sciences**, V. 21, p. 581–588, 2009.

LOMBARDI, A. T. Caracterização e complexação da matéria orgânica natural. **Tese** (Doutorado em Química Ambiental) - Departamento de Química Analítica, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 133 f. 1995.

LOMBARDI, A. T., JARDIM, W. F. Fluorescence spectroscopy of high performance liquid chromatography fractionated marine and terrestrial organic materials. **Water Research**, Amsterdam, V. 33, p. 512–520, 1999.

LU, X. Q.; JAFFÉ, R. Interaction between Hg (II) and natural dissolved organic matter: a fluorescence spectroscopy based study. **Water Research** V. 35, p. 1793 – 1803, 2001.

LU, X. Q.; JAFFÉ, R.; CHILDERS, D. L. MAIE, N. Molecular characterization of dissolved organic matter in freshwater wetlands of the Florida Everglades. **Water Research**, V. 37, p. 2599 – 2606, 2006.

MANTOVANI , J. E; NOVO, E.M.L.M. Comportamento Espectral da Matéria Orgânica Dissolvida. Anais VIII Simpósio Brasileiro de Sensoriamento Remoto, Salvador, Brasil, INPE, p. 917-923, 14-19 abril 1996.

MC CALLISTER, S. L. et al. Assessing the sources and ages of organic matter supporting estuarine bacterial production: a novel multiple isotope (d13C, d15N, D14C) approach. **Limnology and Oceanography**, Waco, V. 49, p. 1687–1702, 2006.

MCDONALD, S.; BISHOP, A. G.; PRENZLER, P. D. & ROBARDS, K. Analytical chemistry of freshwater humic substances. **Analytica Chimica Acta**, V. 527, p. 105-124. Rewie, 2004.

MC KNIGHT, D. M.; BOYLE, E. W.; WESTWEHOFF, P. K.; DORAN, P. T.; KULBE, T.; ANDERSON, D. T. Spectrofluorometric characterization of dissolved organic matter for the identification of precursor organic material and aromaticity. **Limnology and Oceanography**, V. 46, p. 38 – 48, 2001.

MIANO, T. M;L, M. Synchronous excitation fluorescence spectroscopy applied to soil humic substances chemistry. **Science of the total Environment**, V. 117/118, p 41-51. 1992.

MINOR, E.C.; SIMJOUW, J. P. & MULHOLLAND, M. R. Seasonal variation in dissolved organic carbon concentrations and characteristics in shallow coastal bay. **Marine chemistry**, V. 101, p.166-179, 2006.

MOBED, J. J.; HEMMINGSEN, S. L.; AUTRY, J. L. & MCGOWN, L. B. Fluorescence spectroscopy of model humic. **Environmental Science & Technology**, V. 30, p. 3061- 3065, 1996.

MOPPER, K.; SCHULTZ, C. A. Fluorescence as a possible tool for studying the nature and water column distribution of DOC components. **Marine Chemistry**, Amsterdam, V. 41, p. 238- 299, 1993.

MOUNIER, S. et al. Three dimensional fluorescence of the dissolved organic carbon in the Amazon River. **Water Research**, Amsterdam, V. 33, p. 1523–1533, 1999.

NEWCOMBE, G Influence of characterized natural organic material on activated carbon adsorption: I. characterization of concentrated reservoir water. **Water Research**, v. 31, n. 5, p.965–972, 1997.

NIEKE, B. et al. Light absorption and fluorescence properties of chromophoric dissolved organic matter (CDOM), in the St. Lawrence Estuary (Case 2 waters). **Continental Shelf Research**, Amsterdam, V. 17, e. 3, p. 235–252, 1997.

OADES, J.M. Colour and turbidity in water. In: Symposium on the Prediction in Water Quality, Canberra, Nov. 30-2 De. *Proceedings*. Canberra, Australian Academy of Science, p. 159-180, 1982.

OES - Organization of American States; São Francisco Basin. Disponível em: [http://www.oas.org/dsd/events/english/documents/OSDE\\_4SaoFrancisco.pdf](http://www.oas.org/dsd/events/english/documents/OSDE_4SaoFrancisco.pdf), acesso em Julho, 2011.

OLIVEIRA, J. L.; BOROSKI, M.; AZEVEDO, J. C. R. & NOZAKI, J. Spectroscopic investigation of humic substances in a tropical lake during a

complete hydrological cycle. **Acta hydrochimica et hydrobiologica**, V.34, p. 608-617, 2006.

PARLANTI, E.; WÖRZ, K.; GEOFFROY, L.; LAMOTTE, M. Dissolved organic matter fluorescence spectroscopy as a tool to estimate biological activity in a coastal zone submitted to anthropogenic inputs. **Organic Geochemistry**, V 31, p.1765-1781, 2000.

PULLIN, M. J.; CABANISS, S. E. Rank analysis of the pH-dependent synchronous fluorescence spectra of six standard humic substances. **Environmental Science & Technology**, V. 29.p.1460-1467, 1995.

PEURAVUORI, J.; KOIVIKKO, R.; PHLAJA, K. Characterization, differentiation and classification of aquatic humic matter separated with different sorbents: synchronous scanning fluorescence spectroscopy. **Water Research**, Amsterdam, V. 36, p 4552-4562, 2002.

PICCOLO, A. The supramolecular structure of humic substance: a novel understanding of humic chemistry and implications in soil science. *Advance Agronomy*, V. 75, p. 57-134, 2002.

PORCAL, P.; HEJZLAR, J. & KOPÁČEK, J. Seasonal and photochemical changes of DOM in an acidified forest lake and tributaries. **Aquatic Sciences**, V. 66, p. 211-222, 2004.

REYNOLDS, D. M.; AHMAD, S. R. Rapid and direct determination of wastewater BOD values using a fluorescence technique. **Water research**, V. 31(8), p. 2012–2018, 1997.

ROCHA, J. C.; Rosa, A. H, Substâncias húmicas aquáticas: interações com espécies metálicas. São Paulo: **Editora UNESP**, 2003.

ROSA, A. H.; ROCHA, J. C.; CARDOSO, A. A. Introdução à Química Ambiental. Porto Alegre: **Editora Bookman**, 2004.

ROSA, A. H.; ROCHA, J.C. & FURLAN, M. Substâncias húmicas de turfa: estudo dos parâmetros que influenciam no processo de extração alcalina. **Química Nova**, V. 23 (4), p. 472-476, 2000.

RUIXIA, LIU.; JAMIE R. L.; ANDY. B. Fluorescence characterization of cross flow ultrafiltration derived freshwater colloidal and dissolved organic matter. **Chemosphere**. V. 68. p. 1304–1311, 2007.

RYAN D. K.; WEBER J. H. Fluorescence Quenching Titration for Determination of Complexing Capacities and Stability Constants of Fulvic Acid. **Analytical Chemistry**, Washington, V. 54, p. 986-990. 1982.

SANCHES, S.M.; CAMPOS, S.X.; VIEIRA, E.M. Caracterização das frações de substâncias húmicas de diferentes tamanhos moleculares. **Eclética Química**, v.32, n..1, p. 49-56, 2007.

SANTOS, A. C.; Caracterização de interações entre matéria orgânica natural e íons metálicos por ultrafiltração em fluxo tangencial com múltiplos estágios. **Dissertação** (Mestrado em Química) – Universidade Federal de Sergipe, São Cristóvão, 60f., 2009.

SANTOS, L. M. Dinâmica da matéria orgânica de destino de metais pesados em dois solos submetidos à adição de lodo de esgoto. **Dissertação** (Mestrado ciências - Química Analítica) - Instituto de Química de São Carlos, USP- São Paulo. 142f. 2006.

SARGENTINI, E.; ROCHA, J. C.; ROSA, A. H.; ZARA, L. F.; SANTOS, A. Substâncias húmicas aquáticas: fracionamento molecular e caracterização de rearranjos internos após complexação com íons metálicos. **Química Nova**, V. 24 (3), p. 339-344, 2001.

SENESI, N. Molecular and quantitative aspects of the chemistry of fulvic acid and its

interactions with metal ions and organic chemicals. part ii. the fluorescence spectroscopy approach. **Analytica Chimica Acta**, V. 232, p. 77-106, 1990.

SENESI, N.; D'ORAZIO, V. Fluorescence spectroscopy. Universitadi Bari, Italy, Elsevier Ltd All Rights Reserved, 2005

SCHEFFER, E. W. O. Dinâmica e Comportamento do Cobre em Ambientes Aquáticos Urbanos: Influência de Fatores Geoquímicos e de Sulfetos Solúveis. **Tese de Doutorado**. Programa de Pós- Graduação em Química, Setor de Ciências Exatas, Universidade Federal do Paraná. Orientador: Prof. Dr. Marco Tadeu Grassi. 108f. CURITIBA, 2006.

SERGIPE a. Secretaria de Estado do Planejamento e da Ciência e Tecnologia. Relatório final do programa de enquadramento dos cursos d'água do Estado de Sergipe, de acordo com a resolução Conama nº 20/86. Aracaju: SEPLANTEC, 2003.

SERGIPE b. Secretaria de Planejamento. Nova divisão dos territórios sergipanos. Aracaju: SEPLAN. Disponível em :<<http://www.seplan.se.gov.br> . Acesso em maio de 2011.

SERGIPE c. Secretaria de Estado do Meio Ambiente e dos Recursos Hídricos. Bacias Hidrográficas. Aracaju. SEMARH. Disponível em <http://www.semarh.se.gov.br>, acesso em junho, 2011

SERGIPE d. Agência Sergipe de Notícias. Aracaju. ASN. Disponível em <http://www.agencia.se.gov.br/>, acesso em julho, 2011.

SIERRA M. M. S.; M. GIOVANELA, A utilização da espectroscopia de fluorescência no estudo da matéria orgânica dissolvida nas águas naturais: Evolução e perspectivas. **Química Nova**, V. 19(3), p. 294 – 301, 1995.

SODRÉ, F. F. Especificação do cobre em águas naturais: influência de fatores associados à urbanização. Tese (Doutor em ciências). Programa de Pós-

Graduação em Química, Setor de Ciências Exatas, Universidade Federal do Paraná, 165f., 2005

SKOOG, D. A.; HOLLER, F.J.; NIEMAN, T.A. Análise Instrumental. 5 ed. Porto Alegre: **Editora Bookman**, 832f., 2002.

SODRÉ, F. F.; GRASSI, M. T. Assessment of Anthropogenic Influences on Copper Complexation by Aquatic Dissolved Organic Matter using Synchronous Fluorescence. **Journal of the Brazilian Chemical Society**., V. 18, No. 6, p. 1136-1144, 2007.

STEDMON, C. A.; MARKAGER, S.; BRO, R. Tracing dissolved organic matter in aquatic environments using a new approach to fluorescence spectroscopy. **Marine Chemistry**, Amsterdam, V. 82, p. 239–254, 2003.

STEINBERG, C. E. W. Ecology of humic substances in freshwaters: determinants from geochemistry to ecological niches. **Springer**, 440f., 2003.

THOMAS, J. D. The role of dissolved organic matter, particularly free amino acids and humic substances, in freshwater ecosystems. **Freshwater Biology**, Oxford, V. 38, p.1-36, 1997.

THURMAN, E. M. Organic geochemistry of natural waters. Dordrecht: **Martinus Nijhoff / Dr W. Junk** , 1985

TONIETTO, A. E. Especificação Química de Cobre e Zinco nas águas do Reservatório do Iraí: Efeitos da Matéria Orgânica e Interação com microalgas. **Dissertação** (mestrado em Química), Universidade Federal do Paraná, 2006.

TONELLO, K.C. Análise hidroambiental da bacia hidrográfica da cachoeira das Pombas, Guanhães, Minas Gerais. **Tese** (Doutorado em Ciências Florestal) – Universidade Federal de Viçosa, Viçosa. 69p 2005.

TONELLO, K. C.; DIAS, H. C. T; A. L; RIBEIRO, C. A. S; LEITE, F. D. Morfometria da bacia hidrográfica da cachoeira dos pombos, Guanhães, MG, Brasil. **Revista Árvore**. V. 30, n. 5, p. 849 – 857, 2006.

VENTRY L. S.; RYAN D. K.; GILBERT T. R. A Rapid Fluorescence Quenching Method for the Determination of Equilibrium Parameters for Copper(II) Complexation by Humic Materials. **FEMS Microbiology Ecology**, Amsterdam, V. 44, p. 201- 214, 1991.

VILLA, A. T. Avaliação ambiental de qualidade da água do lago do parque Barigüi: potencial de poluição orgânica. **Dissertação** (Engenharia de Recursos Hídricos e Ambiental)-, Curso de Pós- Graduação em Engenharia de Recursos Hídricos e Ambiental, Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná, 204 f. 2005.

VISCO. G.; CAMPANELLA, L.; NOBILI V. Organic carbons and TOC in waters: an overview of the international norm for its measurements. **Microchemical Journal**, V. 79, p. 185 – 191, 2005.

WEIHONG, Z.; JIANGTAO, W.; MEIMEI, C. Three-dimensional fluorescence characteristics of dissolved organic matter produced by *Prorocentrum donghaiense*. **Chinese Journal of Oceanology and Limnology**. V. 27 No. 3, p. 564-569, 2009. DOI: 10.1007/s00343-009-9141-z.

WESTERHOFF, P.; ANNING, D. Concentration and characteristics of organic carbon in surface water in Arizona: influence of urbanization. **Journal of Hydrology**, V. 236, p. 202-222, 2002.

WETZEL, R. G.; Gradient-Dominated Ecosystems – Sources and regulatory functions of dissolved organic-matter in fresh-water ecosystems. **Hydrobiologia**, V. 229, p. 181-198, 1991.

WETZEL, R. G.; Gradient-dominated ecosystems – sources and regulatory function of dissolved organic-matter in freshwater ecosystems. **Hydrobiologia**, V 229, p.181-198, 1992

WETZEL, R. G.; HATCHER, PG. & BIANCHI, T.S. Natural photolysis by ultraviolet irradiance of recalcitrant dissolved organic matter to simple substrates for rapid bacterial metabolism. **Limnology and Oceanography**, V. 40, p. 1369-1380, 1995.

WITTE, W.G.; WHITLOCK, C.H.; HARRISS, R.C.; USRY, J.W.; POOLE, L.R.; HOUGHTON, W.M.; MORRIS, W.D.; GURGANUS, E.A. Influence of dissolved organic materials on turbid water optical properties and remote sensing reflectance. **Journal of Geophysical Research**, V. 87(c1), p. 441-446, 1982.

WINTER, A. R.; FISH, T. A. E.; PLAYLE R. C.; SMITH, D. S.; CURTIS, J. P. Photodegradation of natural organic matter from diverse freshwater sources. **Aquatic Toxicology**, V. 84, p. 215–222, 2007.

WU, F. C.; KOTHAWALA, D. N.; EVANS, R. D.; DILLON, P. J.; CAI, Y. R. Relationships between DOC concentrations, molecular size and fluorescence properties of DOM in a stream. **Applied Geochemistry**, V. 22, p. 1659-1667, 2007.

ZUMSTEIN, J.; BUFFLE, J. Circulation of pedogenic and aquagenic organic matter in an eutrophic lake. **Water Research**, V. 23 (2), p. 229-239, 1989.

# Anexos

## **ANEXOS**

### **REGISTRO FOTOGRÁFICO DOS PONTOS DE AMOSTRAGEM**

I Bacia Hidrográfica do rio São Francisco;

II Bacia Hidrográfica do rio Sergipe;

III Bacia Hidrográfica do rio Japaratinga;

IV Bacia Hidrográfica do rio Vaza Barris;

V Bacia Hidrográfica do rio Piauí;

VI Bacia Hidrográfica do rio Real.

## I BACIA HIDROGRAFICA DO RIO SÃO FRANCISCO



Detalhes do instante da coleta nos pontos de amostragem nos rios Jacaré (a), Cachorro (b) e São Francisco em Canindé (c) (Fotos: M. Marques).

## I BACIA HIDROGRAFICA DO RIO SÃO FRANCISCO



Detalhes do instante da coleta nos pontos de amostragem nos rios São Francisco em Neópolis (d), Riacho Pilões (e).  
(Fotos: M. Marques).

## II BACIA HIDROGRAFICA DO RIO SERGIPE



Detalhes do instante da coleta nos pontos de amostragem nos rios Poxim (a), Cotinguiba (b) e Sergipe em N.S.Dores (a).  
(Fotos: M. Marques).

## II BACIA HIDROGRAFICA DO RIO SERGIPE



Detalhes do instante da coleta nos pontos de amostragem nos rios Sergipe Feira Nova (d) e Jacarecica (e)  
(Fotos: M. Marques).

### III BACIA HIDROGRAFICA DO RIO JAPARATUBA



Detalhes do instante da coleta nos pontos de amostragem nos rios Japaratuba em Japaratuba (a), em Carmópolis (b)  
(Fotos: M. Marques).

### III BACIA HIDROGRAFICA DO RIO JAPARATUBA



Detalhes do instante da coleta nos pontos de amostragem nos rios Japaratuba Mirim (c) e Japaratuba em Pirambu (d)  
(Fotos: M. Marques).

#### IV BACIA HIDROGRAFICA DO VAZA BARRIS



115

Detalhes do instante da coleta nos pontos de amostragem nos rios Vaza Barris em Itaporanga (a), em pedra Mole (B) e Riacho Traíras (c) (Fotos: M. Marques).

## V BACIA HIDROGRAFICA DO RIO PIAUÍ



Detalhes do instante da coleta nos pontos de amostragem nos rios Indiaroba (a) e Aritiquiba (b)  
(Fotos: M. Marques).

## V BACIA HIDROGRAFICA DO RIO PIAUÍ



Detalhes do instante da coleta nos pontos de amostragem nos rios Piautinga (c) e Piauí (d)  
(Fotos: M. Marques).

## VI BACIA HIDROGRAFICA DO RIO REAL



Detalhes do instante da coleta nos pontos de amostragem nos rios Real em Poço Verde (a) e em Tobias Barreto (b)  
(Fotos: M. Marques).