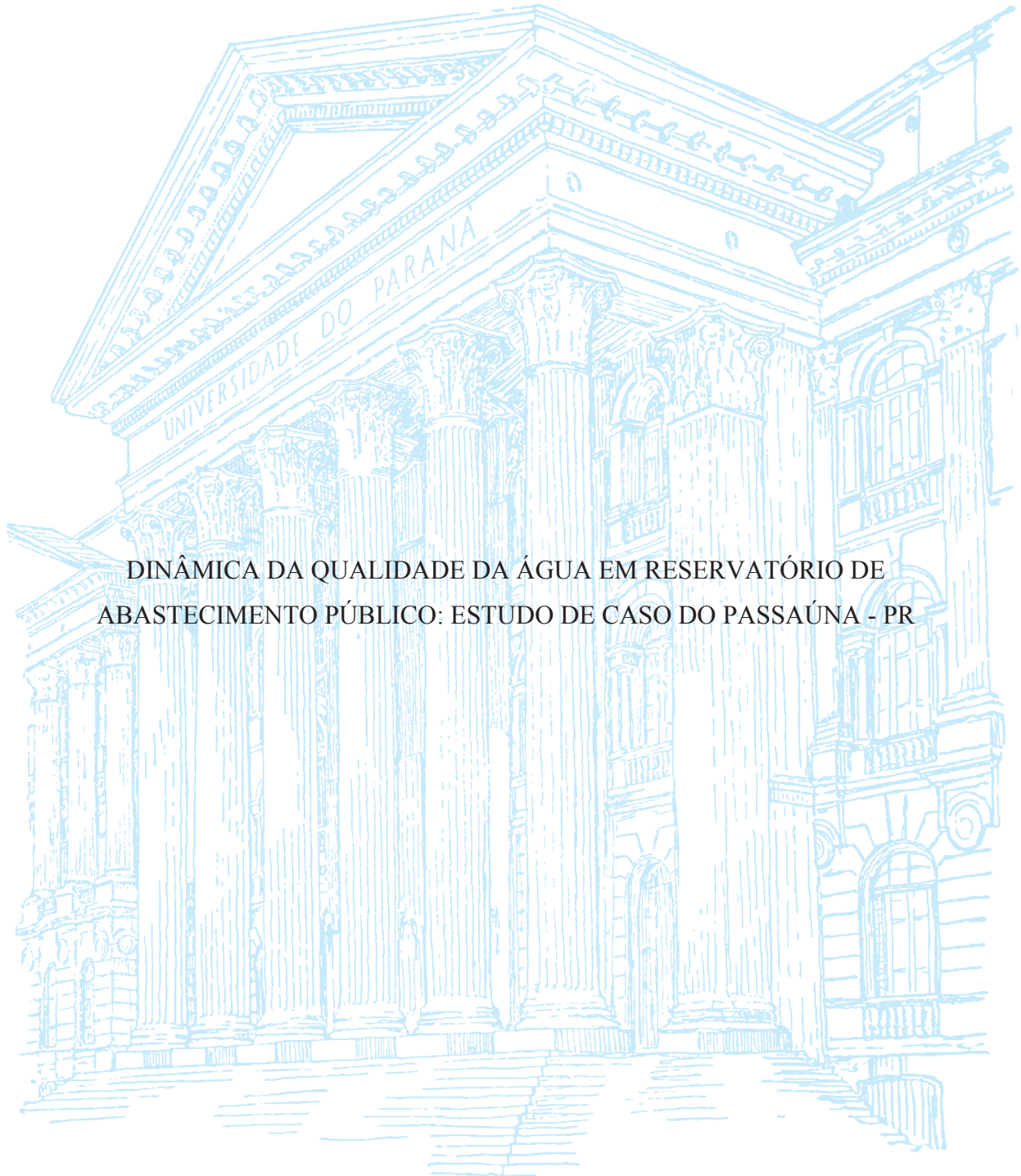


UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

RODRIGO FELIPE BEDIM GODOY



DINÂMICA DA QUALIDADE DA ÁGUA EM RESERVATÓRIO DE  
ABASTECIMENTO PÚBLICO: ESTUDO DE CASO DO PASSAÚNA - PR

CURITIBA

2017

RODRIGO FELIPE BEDIM GODOY

DINÂMICA DA QUALIDADE DA ÁGUA EM RESERVATÓRIO DE  
ABASTECIMENTO PÚBLICO: ESTUDO DE CASO DO PASSAÚNA - PR

Dissertação apresentada como requisito parcial à obtenção do grau de mestre em Engenharia de Recursos Hídricos e Ambiental no Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Recursos Hídricos e Ambiental, Setor de Tecnologia, da Universidade Federal do Paraná.

Orientadora: Profa. Dra. Heloíse Garcia Knapik  
Coorientador: Prof. Dr. Cristovão V.S. Fernandes

CURITIBA

2017

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELO SISTEMA DE BIBLIOTECAS/UFPR  
BIBLIOTECA DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA

---

G589d Godoy, Rodrigo Felipe Bedim  
Dinâmica da qualidade da água em reservatório de abastecimento público: estudo de caso do  
Passaúna - PR / Rodrigo Felipe Bedim Godoy. – Curitiba, 2017.  
181 p. : il. color. ; 30 cm.

Dissertação - Universidade Federal do Paraná, Setor de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em  
Engenharia de Recursos Hídricos e Ambiental, 2017.

Orientadora: Heloíse Garcia Knapik.  
Coorientador: Cristovão V.S. Fernandes.

1. Matéria orgânica. 2. Parâmetros de qualidade de água. 3. Espectroscopia de Ultravioleta visível.  
4. Espectroscopia de fluorescência. I. Universidade Federal do Paraná. II. Knapik, Heloíse Garcia.  
III. Fernandes, Cristovão V.S. IV. Título.

CDD: 628.132

## TERMO DE APROVAÇÃO

Os membros da Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em ENGENHARIA DE RECURSOS HÍDRICOS E AMBIENTAL da Universidade Federal do Paraná foram convocados para realizar a arguição da Dissertação de Mestrado de **RODRIGO FELIPE BEDIM GODOY**, intitulada: **DINÂMICA DA QUALIDADE DA ÁGUA EM RESERVATÓRIO DE ABASTECIMENTO PÚBLICO; ESTUDO DE CASO DO PASSAÚNA- PR**, após terem inquirido a aluna e realizado a avaliação do trabalho, são de parecer pela sua APROVAÇÃO no rito de defesa.

A outorga do título de Mestre está sujeita à homologação pelo colegiado, ao atendimento de todas as indicações e correções solicitadas pela banca e ao pleno atendimento das demandas regimentais do Programa de Pós-Graduação.

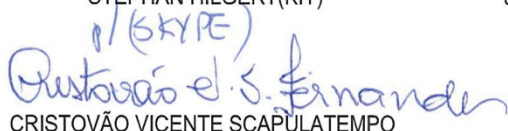
Curitiba, 15 de Março de 2018.

  
HELOISE GARCIA KNAPIK(UFPR)  
(Presidente da Banca Examinadora)

  
TOBIAS BERNWARD BLENINGER(UFPR)

  
STEPHAN HILGERT(KIT)

  
JULIO CESAR RODRIGUES DE AZEVEDO(UFPR)

  
CRISTOVÃO VICENTE SCAPULATEMPO  
FERNANDES(UFPR)

Dedico esse trabalho, primeiramente, a Deus, que me concedeu essa maravilhosa oportunidade e que nunca me desamparou. À minha esposa, meus pais e minha irmã pelo amor, compreensão, carinho e orações. Dedico aos meus orientadores por toda ajuda e ensinamentos durante a pesquisa. Dedico a todos que contribuíram de alguma forma diretamente ou indiretamente a minha pesquisa.

“Though the music changes  
And the songs we sing  
We still lift our praises to our loving God and king  
Though the music changes  
And the songs we sing  
We still lift our praises to our loving God and king

Though the seasons change  
Your love remains  
Your love remains

Lord you’ve been faithful to plant the seeds  
And you will be faithful to always send your rain  
Lord you’ve been faithful to plant the seeds  
And you will be faithful to always send your rain

Though the seasons change  
Your love remains  
Your love remains  
Though the seasons change  
Your love remains  
Your love remains

When we were far apart  
You came running with open arms  
When we were far apart  
You came running with open arms  
When we were far apart  
You came running with open arms”

**SeasonsChange – United Pursuit**

## AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus pela vida e salvação em Jesus Cristo. Agradeço também pela sua infinita bondade, misericórdia e graça que fez com que eu chegasse nessa fase tão importante em minha vida.

Agradeço à minha esposa (ThaynáLais de Souza Arten Godoy) pela compreensão amor, carinho, cuidado que teve comigo ao longo dessa jornada.

Agradeço a minha mãe (Miriam Adalgisa Bedim Godoy) que sempre foi e é uma mãe muito presente, esforçada e tem dedicado sua vida com muito carinho e amor para que eu hoje estivesse aqui.

Agradeço ao meu pai (Alcemir Silva Godoy) que sempre foi um pai carinhoso e cuidadoso. Agradeço pelas inúmeras vindas e buscas aqui da Universidade Federal do Paraná.

Agradeço a minha irmã que sempre procurou a me ajudar e ter paciência comigo, sempre foi uma boa irmã.

Agradeço a minha orientadora profa: Dr<sup>a</sup>Heloíse Garcia Knapik e meu Co-orientador Pr. Dr. Cristovão V.S. Fernandes pela paciência, pela orientação, por todo ensinamento e conhecimento passado com tanta dedicação, pelas ajudas no laboratório e nas coletas.

Agradeço aos professores Dr: Julio César Azevedo e Tobias Blenninger pela contribuição para minha pesquisa.

Agradeço a Luciane, a Patrícia, a Francine e a todos que me ajudaram nas coletas e no laboratório.

Agradeço a Lediane pela ajuda com o mapa do Passaúna.

Agradeço a todos que contribuíram diretamente ou indiretamente para minha pesquisa.

## RESUMO

Reservatórios são ambientes artificiais construídos para atender uma ou mais necessidade da população. Um dos seus usos é para o abastecimento público, onde a qualidade da água deve estar de acordo com a legislação 357 CONAMA de 2005. Um dos principais agentes de alteração da qualidade de água em ambientes lênticos é a matéria orgânica, no qual, pode ser proveniente de origem natural ou antropogênica. Ainda, a matéria orgânica natural pode ser categorizada quanto a sua fonte, sendo a fonte alóctone relacionada a material terrestre (solo, folhas, galhos, animais e plantas mortos) e a fonte autóctone a material aquogênico (bactérias, produtividade primária, macrófitas). O reservatório Passaúna está localizado nas cidades de Curitiba e Araucária, onde abastece mais de 650.000 habitantes da Capital paranaense e sua região metropolitana. Foram escolhidos 5 pontos do reservatório para verificar a variação espacial e temporal da qualidade da água e a caracterização da matéria orgânica. Os índices de Uv-vis e a espectroscopia de fluorescência mostraram uma composição mista da matéria orgânica no reservatório Passaúna, com tendências de maior concentração de material autóctone na região lacustre enquanto que o material pedogênico foi fortemente encontrado nos afluentes e na montante do reservatório. Ainda, a matriz de fluorescência indicou uma maior concentração de MOD fluorescente relacionada a substâncias húmicas. Além disso, os parâmetros de qualidade de água variaram tanto espacialmente quanto temporalmente onde para cada fotografia o reservatório apresentou um resultado, onde o fósforo total nos afluentes e na região do Buffer e Ponte Ferraria apresentou valores acima para todas as campanhas, indicando que nesses locais mesmo em diferentes condições climáticas e hidrológicos o fósforo total encontra acima do permitido pela legislação.

Palavras Chaves: Matéria Orgânica, Parâmetros de Qualidade de Água, Espectroscopia de Ultravioleta-Visível, Espectroscopia de Fluorescência.



## ABSTRACT

Reservoirs are artificial environments built to meet one or more needs of the population. One of its uses is for public water supply, where the quality of water must be in accordance with the legislation of 357 CONAMA/2005. One of the main agents of alteration of water quality in lentic environments is organic matter, in which it can be from natural or anthropogenic origin. In addition, natural organic matter can be categorized as its source, being the allochthonous source related to terrestrial material (soil, leaves, branches, animals and dead plants) and the autochthonous source to aquogenic material (bacteria, primary productivity, macrophytes). The Passaúna reservoir is located in the cities of Curitiba and Araucária, where it supplies more than 650,000 inhabitants of the capital of Paraná and its metropolitan region. Five points of the reservoirs were chosen to verify the spatial and temporal variation of the water quality and the organic matter characterization. Uv-vis indices and fluorescence spectroscopy showed a mixed composition of the organic matter in the Passaúna reservoir, with tendencies of higher concentration of autochthonous material in the lacustrine region, while the pedogenic material was strongly found in the tributaries and in the reservoir. Further, the fluorescence matrix indicated a higher concentration of fluorescence DOM related to humic substances. In addition, the water quality parameters varied both spatially and temporally where for each photograph the reservoir presented a result, where the total phosphorus in the tributaries and in the region of the Buffer and Ferraria Bridge presented values above for all the campaigns, indicating that in those places even in different climatic and hydrological conditions, total phosphorus is above that permitted by legislation.

Key-Words: Organic Matter, Water Quality Parameters, UV-vis Spectroscopy, Fluorescence Spectroscopy

## LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1. FLUXOGRAMA DO DESENVOLVIMENTO DO TRABALHO.....	24
FIGURA 2. A INTERAÇÃO E OS FATORES QUE DETERMINAM A PRODUTIVIDADE DO CORPO HÍDRICO. ADAPTADO: VOLLENWEIDER (1987).....	32
FIGURA 3. ESQUEMA DE COMPARTIMENTO LONGITUDINAL DE RESERVATÓRIOS. FONTE: ADAPTADO DE KIMMEL; GROEGER (1984); THORTON; STEEL; RAST, (1996); CUNHA (2012). ....	34
FIGURA 4: REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DOS PROCESSOS INTERNOS EM UM RESERVATÓRIO.(FONTE: VOLLENWEINDER, (1987) .....	38
FIGURA 5. VARIAÇÃO DA QUALIDADE DA MATÉRIA ORGÂNICA DE ACORDO COM SUA FONTE.....	39
FIGURA 6. REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DOS FATORES INTERVENIENTES NA QUALIDADE DA ÁGUA EM RESERVATÓRIOS. ..	40
FIGURA 7. DIAGRAMA SIMPLICADO DE VENN DAS FORMAS DA MATÉRIA ORGÂNICA: MOD E MO NÃO DISSOLVIDA .....	43
FIGURA 8. TRANSFORMAÇÃO MICROBIOLÓGICA DA MO FITOPLANCTÔNICA. ....	53
FIGURA 9. REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DOS DIFERENTES MÉTODOS PARA CARACTERIZAÇÃO DA MATÉRIA ORGÂNICA. ....	56
FIGURA 10. COMPOSIÇÃO ORGÂNICA AVALIADA PARA CADA PARÂMETRO.....	58
FIGURA 11. MÉTODOS DE AVALIAÇÃO DA MATÉRIA ORGÂNICA: DIRETA (COD E CARACTERIZAÇÃO UV) E INDIRETA (DBO E DQO). ....	66
FIGURA 12. CLASSIFICAÇÃO DO CARBONO.....	67
FIGURA 13: REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DAS FRAÇÕES DE FLUORESCÊNCIA DA MOD E SEU COMPRIMENTO DE ONDA DE EMIÇÃO E EXCITAÇÃO .....	74
FIGURA 14. MAPA DAS BACIAS HIDROGRÁFICAS DO PARANÁ.....	87
FIGURA 15. LOCALIZAÇÃO DA SUB BACIA DO PASSAÚNA. ....	89
FIGURA 16. LOCALIZAÇÃO DOS PONTOS AMOSTRAIS. ....	94
FIGURA 17. MÉTODO DO OXITOP PARA AVALIAÇÃO DA DBO .....	98

FIGURA 18. MÉTODO DO REFLUXO FECHADO PARA AVALIAÇÃO DA DQO. .....	99
FIGURA 19. MÉTODO DA COMBUSTÃO À ALTA TEMPERATURA PARA QUANTIFICAÇÃO DO COD. ....	100
FIGURA 20. SEQUÊNCIA PARA A AVALIAÇÃO DE SÓLIDOS VOLÁTEIS. ....	101
FIGURA 21. SEQUÊNCIA PARA A AVALIAÇÃO DE SÓLIDOS TOTAIS. ....	102
FIGURA 22. ESPECTROSCOPIA DE UV-VIS E FLUORESCÊNCIA. ....	103
FIGURA 23. PERFIL TÉRMICO DO PARQUE, CAPTAÇÃO E BARRAGEM PARA AS CAMPANHAS. ....	107
FIGURA 24. PERFIL QUÍMICO DE OXIGÊNIO DISSOLVIDO PARA AS CAMPANHAS. ....	108
FIGURA 25. PERFIL DE CONDUTIVIDADE PARA O PARQUE, CAPTAÇÃO E BARRAGEM PARA AS CAMPANHAS. ....	109
FIGURA 26. PERFIL DE POTENCIAL REDOX PARA O PARQUE, CAPTAÇÃO E BARRAGEM PARA AS CAMPANHAS. ....	111
FIGURA 27. PERFIL DE PH PARA O PARQUE, CAPTAÇÃO E BARRAGEM PARA AS CAMPANHAS. ....	112
FIGURA 28. RESULTADOS DAS COLETAS DE FEVEREIRO DE 2016 E FEVEREIRO DE 2017 PARA A SÉRIE DE NITROGÊNIO NA SUPERFÍCIE. .....	117
FIGURA 29. RESULTADOS DAS COLETAS DE FEVEREIRO DE 2016 E FEVEREIRO DE 2017 PARA A SÉRIE DE NITROGÊNIO NO FUNDO. ....	117
FIGURA 30. RESULTADOS DAS COLETAS DE FEVEREIRO DE 2016, FEVEREIRO DE 2017 E MAIO DE 2017 PARA A SÉRIE DE FÓSFORO NA SUPERFÍCIE. ....	120
FIGURA 31. RESULTADOS DAS COLETAS DE FEVEREIRO DE 2016, FEVEREIRO DE 2017 E MAIO PARA A SÉRIE DE FÓSFORO NO FUNDO. .....	120
FIGURA 32. GRÁFICOS DA CONCENTRAÇÃO DE SÓLIDOS NA REGIÃO DO BUFFER. ....	122
FIGURA 33. GRÁFICOS DA CONCENTRAÇÃO DE SÓLIDOS NA SUPERFÍCIE DO PONTO DA PONTE FERRARIA. ....	123
FIGURA 34. GRÁFICOS DA CONCENTRAÇÃO DE SÓLIDOS NO FUNDO DO PONTO DA PONTE FERRARIA. ....	123

FIGURA 35. GRÁFICOS DA CONCENTRAÇÃO DE SÓLIDOS NA SUPERFÍCIE DO PONTO DO PARQUE.....	124
FIGURA 36. GRÁFICOS DA CONCENTRAÇÃO DE SÓLIDOS NO FUNDO DO PONTO DO PARQUE. ....	125
FIGURA 37. GRÁFICOS DA CONCENTRAÇÃO DE SÓLIDOS NA SUPERFÍCIE DO PONTO DA CAPTAÇÃO.....	126
FIGURA 38. GRÁFICOS DA CONCENTRAÇÃO DE SÓLIDOS NO FUNDO DO PONTO DA CAPTAÇÃO.....	126
FIGURA 39. GRÁFICOS DA CONCENTRAÇÃO DE SÓLIDOS NA SUPERFÍCIE DO PONTO DA BARRAGEM.....	127
FIGURA 40. GRÁFICOS DA CONCENTRAÇÃO DE SÓLIDOS NO FUNDO DO PONTO DA BARRAGEM.....	128
FIGURA 41. VARIAÇÃO ESPACIAL E TEMPORAL DA CONCENTRAÇÃO DO CARBONO ORGÂNICO DISSOLVIDO.....	130
FIGURA 42. VARIAÇÃO ESPACIAL E TEMPORAL NA SUPERFÍCIE E FUNDO DA DQO NO RESERVATÓRIO PASSAÚNA.....	131
FIGURA 43. CONCENTRAÇÕES DE DBO PARA OS PONTOS AMOSTRAIS NA COLETA DE MAIO DE 2017 .....	132
FIGURA 44. RELAÇÃO ENTRE DQO E DBO.....	133
FIGURA 45. VARIAÇÃO ESPACIAL E TEMPORAL DO RESULTADO DA ABSORBÂNCIA ESPECÍFICA EM 254 NM. DE ACORDO COM WESTERHOOF E ANNING (2000) VALORES PRÓXIMOS DE 1,2 INDICAM A PREDOMINÂNCIA DE MOD AUTÓCTONE ENQUANTO QUE VALORES PRÓXIMOS DE 4,4 VALORES REFERENTES A MOD ALÓCTONE .....	135
FIGURA 46. VARIAÇÃO ESPACIAL E TEMPORAL DA RAZÃO DA ABSORBÂNCIA EM 285 NM PELA CONCENTRAÇÃO DO CARBONO ORGÂNICO DISSOLVIDO. SEGUNDO ROSTAN E CELLOT VALORES PRÓXIMOS DE 20 INDICAM PREDOMÍNIO DE MOD ALÓCTONE E VALORES PRÓXIMOS DE 10 INDICAM MOD AUTÓCTONE.....	136
FIGURA 47. VARIAÇÃO ESPACIAL E TEMPORAL DA RAZÃO DA ABSORBÂNCIA EM 300NM POR 400NM.....	137
FIGURA 48. RELAÇÃO ENTRE A ABSORBÂNCIA ESPECÍFICA EM 300 E 400 COM A RAZÃO E3/E4.....	138

FIGURA 49. RELAÇÃO ENTRE AS ABSORBÂNCIAS ESPECÍFICA EM 300 E 400 E E3/E4, JUNTO COM O $R^2$ PARA AS CAMPANHAS DE FEVEREIRO DE 2016 E MAIO DE 2017.....	139
FIGURA 50. CORRELAÇÃO ENTRE COD E ABSORBÂNCIA NO COMPRIMENTO DE ONDA DE 254 NM.....	140
FIGURA 51. CORRELAÇÃO ENTRE O COD E A ABSORBÂNCIA NO COMPRIMENTO DE ONDA DE 280 NM.....	141
FIGURA 52. CORRELAÇÃO ENTRE O ÍNDICE E2/E3 E A ABSORBÂNCIA EM COMPRIMENTO DE ONDA EM 280 NM.....	142
FIGURA 53. VARIAÇÃO ESPACIAL E TEMPORAL DO ÍNDICE DE FLUORESCÊNCIA DE ACORDO COM GABOR E COLABORADORES (2014). A FAIXA ENTRE 1,48 E 1,72 INDICA MOD AUTÓCTONE, ENQUANTO QUE A FAIXA ENTRE 1,2 E 1,3 A MOD ALÓCTONE.....	144
FIGURA 54. VARIAÇÃO ESPACIAL E TEMPORAL DO FR DE ACORDO COM AS FAIXAS DESCRITAS POR MCNIGHT (2001) E FELLMAN (2010). A FAIXA DESCRITA POR MCNIGHT (VERDE) INDICA QUE VALORES PRÓXIMOS DE 1,8 MOD AUTÓCTONE E VALORES PRÓXIMOS DE 1,4 MOD ALÓCTONE. SEGUNDO FELLMAN VALORES PRÓXIMOS DE 1,9 INDICA MOD AUTÓCTONE E A REGIÃO DE 1,2 INDICA MOD ALÓCTONE.....	144
FIGURA 55. PERFIL DAS BANDAS DA MATRIZ DE FLUORESCÊNCIA PARA A REGIÃO DA CAPTAÇÃO EM MAIO/2017.....	150
FIGURA 56. VARIAÇÃO DOS ÍNDICES DE UV-VIS E DOS PARÂMETROS DE QUALIDADE DE ÁGUA NA CAPTAÇÃO NA CAMPANHA DE MAIO/2017.....	150
FIGURA 57. VARIAÇÃO ESPACIAL E TEMPORAL DAS BANDAS DA MATRIZ DE EMISSÃO-EXCITAÇÃO.....	151
FIGURA 58. VARIAÇÃO ESPACIAL DAS MATRIZES EMISSÃO-EXCITAÇÃO PARA A SUPERFÍCIE DOS PONTOS PARA CAMPANHA DE FEVEREIRO DE 2016.....	152
FIGURA 59. VARIAÇÃO ESPACIAL DAS MATRIZES EMISSÃO-EXCITAÇÃO PARA O FUNDO DOS PONTOS PARA CAMPANHA DE FEVEREIRO DE 2016.....	153

FIGURA 60. VARIAÇÃO ESPACIAL DAS MATRIZES EMISSÃO-EXCITAÇÃO PARA A SUPERFÍCIE DOS PONTOS PARA CAMPANHA DE MAIO DE 2017 .....	154
FIGURA 61. VARIAÇÃO ESPACIAL DAS MATRIZES EMISSÃO-EXCITAÇÃO PARA O FUNDO DOS PONTOS PARA CAMPANHA DE MAIO DE 2017...	155
FIGURA 62. COMPARAÇÃO DAS MATRIZES DE FLUORESCÊNCIA NO PARQUE, CAPTAÇÃO E BARRAGEM EM CONDIÇÃO DE ESTRATIFICAÇÃO (FEV/2016) E EM CONDIÇÃO DE MISTURA (MAIO/2017). .....	156
FIGURA 63. VARIAÇÃO EM PERFIL DA MATRIZ DE FLUORESCÊNCIA NA CAMPANHA DE MAIO DE 2017 NA REGIÃO DA CAPTAÇÃO. ....	157

## LISTA DE TABELAS

TABELA 1. CONSIDERAÇÕES DE PROJETO DE RESERVATÓRIOS E SUAS IMPLICAÇÕES NOS ASPECTOS LIMNOLÓGICOS .....	30
TABELA 2. DIFERENTES CARACTERÍSTICAS ENTRE LAGOS, RESERVATÓRIOS E RIOS. ....	33
TABELA 3. MÉTODO DE AVALIAÇÃO DA DBO. ....	61
TABELA 4. COMPARAÇÃO ENTRE AS PRINCIPAIS ESTRATÉGIAS PARA SE AVALIAR A DBO .....	62
TABELA 5. COMPRIMENTOS DE ONDA E SUA RESPECTIVA APLICAÇÃO PARA AVALIAÇÃO DA MOD .....	71
TABELA 6. COMPRIMENTOS DE ONDA UTILIZADOS PARA CARACTERIZAÇÃO DA MATÉRIA ORGÂNICA.....	75
TABELA 7. TRABALHOS ENVOLVENDO MATÉRIA ORGÂNICA EM RESERVATÓRIOS A PARTIR DE 2014 .....	80
TABELA 8. POPULAÇÃO DOS MUNICÍPIOS LOCALIZADOS NA BACIA DO ALTO IGUAÇU. ....	88
TABELA 9. CARACTERÍSTICAS MORFOLÓGICAS E HIDROLÓGICAS DA REPRESA PASSAÚNA.....	91
TABELA 10. DESCRIÇÃO E A LOCALIZAÇÃO GEOGRÁFICA DOS PONTOS DE AMOSTRAGEM .....	93
TABELA 11. LOCAIS COLETADOS PARA CADA CAMPANHA.....	95
TABELA 12. PARÂMETROS REALIZADOS PARA CADA COLETA.....	95
TABELA 13. SUMÁRIO DE MÉTODOS E INFORMAÇÕES IMPORTANTES .....	97
TABELA 14. METODOLOGIA APLICADA PARA A AVALIAÇÃO DA SÉRIE DE NITROGÊNIO NO RESERVATÓRIO PASSAÚNA. ....	103
TABELA 15. METODOLOGIA APLICADA PARA A AVALIAÇÃO DA SÉRIE DE FÓSFORO NO RESERVATÓRIO PASSAÚNA. ....	104
TABELA 16. VALORES DOS PARÂMETROS DE QUALIDADE DE ÁGUA NA SUPERFÍCIE, MEIO E FUNDO.....	113
TABELA 17. VALORES DE NITROGÊNIO AMONÍACAL PARA AS COLETAS DE FEVEREIRO DE 2016 E FEVEREIRO DE 2017, COMPARAÇÃO COM A RESOLUÇÃO 357/2005 CONAMA.....	114

TABELA 18.RESULTADOS DO ESTADO TRÓFICO DOS PONTOS DO RESERVATÓRIO PASSAÚNA DE ACORDO COM A CLASSIFICAÇÃO DE VOLLENWEIDER & KEREKES (1982).....	119
TABELA 19.. CLASSIFICAÇÃO TRÓFICA DE ACORDO COM OS VALORES DE CARBONO ORGÂNICO DISSOLVIDO (MG/L), SEGUNDO THURMAN (1985).....	129
TABELA 20. PARÂMETROS PARA COLETA DE FEVEREIRO DE 2016.....	161
TABELA 21. PARÂMETROS PARA A COLETA DE MAIO DE 2017.....	161



## LISTA DE SIGLAS

AF: ÁCIDOS FÚLVICOS

AH: ÁCIDOS HÚMICOS

COD: CARBONO ORGÂNICO DISSOLVIDO

COP: CARBONO ORGÂNICO PARTICULADO

COT: CARBONO ORGÂNICO TOTAL

DBO: DEMANDA BIOQUÍMICA DE OXIGÊNIO

DQO: DEMANDA QUÍMICA DE OXIGÊNIO

FI: FLUORESCENCE INDEX

MO: MATÉRIA ORGÂNICA

MOC: MATÉRIA ORGÂNICA COLOIDAL

MOD: MATÉRIA ORGÂNICA DISSOLVIDA

MOP: MATÉRIA ORGÂNICA PARTICULADA

MOPE: MATÉRIA ORGÂNICA PEDOGÊNICA

MORA: MATÉRIA ORGÂNICA REFRACTÁRIA AQUOGÊNICA

MORP: MATÉRIA ORGÂNICA REFRACTÁRIA PEDOGÊNICA

MOT: MATÉRIA ORGÂNICA TOTAL

SUVA: ABSORBÂNCIA ESPECÍFICA

UV-VIS: ULTRAVIOLETA-VISÍVEL

## SUMÁRIO

<b>CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO.....</b>	<b>19</b>
1.1 Evidências de interesse .....	21
1.2 Objetivos .....	22
1.2.1 Objetivo geral.....	22
1.2.2 Objetivos específicos .....	22
1.3 Perguntas de Pesquisa .....	23
1.4 Síntese do Método .....	23
1.5 Estrutura do Documento.....	24
<b>CAPÍTULO 2 – RESERVATÓRIOS.....</b>	<b>26</b>
2.1 Reservatórios: conceitos .....	26
2.2 Mecanismos de circulação em reservatórios .....	31
2.2.1 Estratificação térmica.....	36
2.2.2 Radiação Solar .....	37
2.2.3 Vento .....	37
2.2.4 Processos internos .....	37
2.4 Análise Crítica.....	39
<b>CAPÍTULO 3 – MATÉRIA ORGÂNICA.....</b>	<b>41</b>
3.1 Conceito de Matéria Orgânica.....	42
3.2 Fontes e mecanismos de transformação da matéria orgânica no ambiente aquático .....	47
3.2.1 Mecanismos de degradação da matéria orgânica .....	50
3.3 Métodos Analíticos para a caracterização da matéria orgânica em matrizes aquáticas.....	55
3.3.1 Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO).....	59
3.3.2 Demanda Química de Oxigênio (DQO) .....	63
3.3.3 Carbono Orgânico Dissolvido (COD) .....	65
3.3.4 Espectroscopia.....	68
3.3.4.1 Absorbância no Ultravioleta-Visível .....	69
3.3.4.2 Espectroscopia de Fluorescência .....	72
3.4 Contextualização atual do estudo da matéria orgânica em reservatórios e aplicação das técnicas de espectroscopia de Uv-vis e Fluorescência.....	75

3.5	Síntese do Capítulo .....	84
<b>CAPÍTULO 4 – MATERIAIS E MÉTODOS .....</b>		<b>86</b>
4.1	Área de Estudo .....	86
4.2	Histórico da Construção do Reservatório.....	91
4.3	Pontos de Coleta.....	92
4.4	Coletas de dados.....	94
4.5	Procedimento das coletas .....	96
4.6	Procedimento Experimental .....	96
<b>CAPÍTULO 5 – RESULTADOS E DISCUSSÕES.....</b>		<b>105</b>
5.1	Estratégias de monitoramento .....	105
5.2	Perfis na coluna d'água .....	105
5.2.1	Temperatura.....	106
5.2.2	Oxigênio Dissolvido.....	107
5.2.3	Condutividade .....	108
5.2.4	Potencial Redox.....	110
5.2.5	pH .....	111
5.2.6	Análise Crítica – Perfis Longitudinais .....	112
5.3	Variação Espaço Temporal da qualidade da água .....	113
5.3.1	Série de Nitrogênio.....	113
5.3.2	Série de Fósforo.....	118
5.3.3	Série de Sólidos.....	121
5.4	Caracterização e quantificação da Matéria Orgânica.....	128
5.4.1	Carbono Orgânico Dissolvido (COD) .....	128
5.4.2	Demanda química de Oxigênio (DQO) e Demanda bioquímica de Oxigênio (DBO).....	130
5.5	Caracterização da Matéria Orgânica.....	133
5.5.1	Absorbância específica em 254 nm.....	133
5.5.2	Razão da Absorbância em 285 normalizado pelo Carbono Orgânico Dissolvido (A285/COD).....	135
5.5.3	Razão da absorbância em 300 nm pela absorbância em 400 nm (E3/E4) ..	136
5.5.4	Razão entre as intensidades de fluorescência em 450 e 500 nm (FI).....	142
5.5.5	Matriz emissão-excitação .....	145

<b>5.6 Análise Crítica.....</b>	<b>157</b>
<b>CAPÍTULO 6 – CONSIDERAÇÕES FINAIS.....</b>	<b>162</b>
<b>CAPÍTULO 7 - REFERENCIAS .....</b>	<b>166</b>
<b>ANEXO 1. Resultados índices de Fluorescência e de Absorbâncias no Ultravioleta- Visível.....</b>	<b>179</b>
<b>ANEXO 2. Resultados da série de Nitrogênio e da série de Fósforo .....</b>	<b>180</b>
<b>ANEXO 3. Resultados do Perfil da Captação – Maio 2017 .....</b>	<b>181</b>

## CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO

A água é um recurso fundamental para os seres vivos e exerce um papel multifuncional, estando presentes em todas as atividades e todos os meios. Exemplos de suas funcionalidades incluem: função de solvente para compostos orgânicos e químicos, papel regulador nos ecossistemas, geração de energia elétrica através das usinas hidrelétricas, entre outros (SEBASTIEN, 2004). Mesmo sabendo de sua importância para a sobrevivência, ações antropogênicas vêm ocasionando um aumento em sua degradação em qualidade e em sua quantidade. A disponibilidade adequada de água é essencial para assegurar a sustentabilidade da indústria, agricultura e do meio ambiente. Contudo, os recursos hídricos têm sofrido fortes impactos em função do aumento populacional, das mudanças do clima e das alterações de uso e ocupação do solo (DAVIES; SIMONOVIC, 2011; MURRAY; FOSTER; PRENTICE, 2012). Os impactos sobre os reservatórios de abastecimento de água são um exemplo. Esses ecossistemas aquáticos respondem à dinâmica de cargas orgânicas e nutrientes de uma forma diferenciada de rios, podendo chegar a processos naturais de alteração como a eutrofização, além de problemas relacionados à depleção do oxigênio dissolvido, perda da biodiversidade, entre outros (FONSECA, 2010).

Ainda, em relação às mudanças climáticas, muitas pesquisas apontam que ao longo dos anos haverá uma intensificação dos eventos hidrológicos, o que poderá levar a condições de estresses hídricos em algumas partes do planeta (ARNELL; 1999; ARNELL; 2004), afetando também a disponibilidade hídrica e ocasionando conflitos em termos de gestão de uso desse recurso.

Desta forma, atividades antropogênicas podem induzir alterações quantitativas e qualitativas com impactos desafiadores. Por exemplo, a poluição hídrica e o desperdício de água doce podem ser considerados como ameaças para se desenvolver projetos de tratamento de água para obtenção de água potável para o consumo humano (BARTRAM; HELMER, 1996).

Diferentes fatores podem alterar a saúde de um ecossistema aquático, e, como consequência, diminuir a biodiversidade de plantas e animais ali presentes. Esses fatores incluem alterações no habitat físico, na qualidade da bacia hidrográfica, na função ripária e na qualidade e quantidade da água (THE OREGAN PLAN FOR SALMONS

AND WATERSHEDS, 1999). Atualmente existem inúmeros compostos químicos e poluentes sendo lançados diariamente nos ecossistemas aquáticos, causando assim sua degradação. Essa poluição pode ser ocasionada de lançamentos pontuais, ou por fonte difusa, ou seja, através das alterações dos processos hidrológicos em função da dinâmica pluviométrica, há o transporte de compostos para os corpos hídricos. Neste contexto, a poluição orgânica, que é comumente relacionada com lançamento de esgotos domésticos nos corpos d'água e a outros fatores decorrentes da poluição difusa, pode ser amplificada com forte potencial de contaminação patogênica (BARTRAM; HELMER; 1996).

Altas concentrações de matéria orgânica impactam na depleção de oxigênio dissolvido, além de produzirem fortes odores nos processos de decomposição e degradação da paisagem. A presença de elevada concentração de matéria orgânica, fósforo e nitrogênio se deve principalmente por lançamentos de esgotos domésticos *in natura*, esgotos industriais, efluentes de estações de tratamento de esgoto, assim como das águas residuais da pecuária, bem como do próprio escoamento superficial (INAMORI; FUJIMOTO; 2010).

Um método de se obter informações relevantes sobre aspectos qualitativos e quantitativos no que diz respeito aos recursos hídricos é através do monitoramento dos sistemas ambientais. Com um efetivo monitoramento, é possível avançar no entendimento do ambiente aquático, bem como de propor medidas mitigadoras ou recuperadoras no âmbito da bacia hidrográfica, de forma a atuar mais consistentemente no planejamento e na gestão dos recursos hídricos.

Desta forma, o monitoramento da qualidade da água está relacionado com a identificação da poluição no ambiente aquático, como também suas fontes geradoras a fim de se propor estratégias adequadas para minimizar os impactos no ecossistema aquático. Ainda, tem caráter investigativo no sentido de analisar os diferentes mecanismos de degradação, transporte e assimilação, bem como da relação entre variáveis. Um exemplo é a concentração de oxigênio dissolvido e seu consumo quando do excesso de matéria orgânica, podendo ocasionar prejuízos relevantes ao corpo d'água (COX, 2003; KNAPIK *et al.*, 2014). Ainda, diferentes técnicas podem ser aplicadas para tal fim, cujas informações devem ser analisadas de forma criteriosa e complementar.

### 1.1 Evidências de interesse

A matéria orgânica está presente nos seres vivos, no solo e água. No ambiente aquático pode ser proveniente de origem natural ou de atividades antropogênicas, relacionadas à cadeia alimentar e a ciclagem de nutrientes (KNAPIK; FERNANDES; AZEVEDO, 2014). A importância de estudar sua composição e sua presença no ecossistema aquático tem sido discutida em todo mundo, e é necessário entender seu comportamento e dinâmica em ambientes lóticos e lênticos. Devido a sua alta complexidade em sua composição, ainda não é possível analisar cada componente individual em uma amostra ambiental, mas avanços tem sido realizados para melhorar o entendimento em termos quantitativos e qualitativo (KNAPIK *et al.*, 2014),.

Estudos envolvendo a determinação da matéria orgânica em ambientes aquáticos estão relacionados à depleção da concentração de oxigênio dissolvido, ao gerenciamento da bacia hidrográfica, melhorias nas operações e eficiências das estações de tratamento de esgoto, bem como de caráter investigativo sobre a poluição hídrica (HAMILTON, 2012). Ainda, o estudo da matéria orgânica em um ambiente aquático visa conhecer as características do local e qual a dinâmica desse ambiente, bem como diferenciar sua dinâmica de transporte, degradação e assimilação num ambiente lêntico (lagos, lagoas, reservatórios) e de um ambiente lótico (rios, córregos).

Reservatórios são corpos hídricos construídos e modificados por ações humanas para algum propósito específico. Os principais usos de um reservatório são: abastecimento público municipal, abastecimento industrial, geração de energia elétrica (principal uso), irrigação para agricultura, regulação de rios e controle de enchentes, navegação, comércio e recreação de pescas, etc (THORNTON; STEEL; RAST, 1996). Sua construção é devido principalmente ao crescimento populacional, a crescente demanda por recursos hídricos e energéticos favorecendo o desenvolvimento industrial e socioeconômico (PADIAL; POMPÊO; MONSCHINI-CARLOS, 2009; ESTEVES, 2011). Esses ambientes lênticos, dependendo de suas características hidráulicas, podem apresentar grande instabilidade limnológica (ESTEVES, 2011). Lagos e reservatórios diferem de um rio devido a maiores profundidades da coluna d'água e menores velocidades de escoamento (CUNHA, 2012; ROISIN, 2014).

As variabilidades espacial e temporal da qualidade de água em reservatórios podem impactar nas estratégias de planejamento, operação e gestão desse recurso. A identificação das diferentes zonas e compartimentos nos reservatórios permite auxiliar na avaliação da qualidade da água ao longo das seções, e aos diversos usos possíveis

como abastecimento público, recreação e pesca (SILVA, 2008; PADIAL; POMPÊO; MOSCHINI-CARLOS, 2009). Reservatórios são mais sensíveis de receber matéria orgânica natural proveniente de decomposição de plantas aquáticas e da ciclagem interna de nutrientes (CUNHA-SANTINO; BIANCHINI, 2008b), mas também têm sofrido com impactos em função do escoamento superficial, uso irregular do solo no seu entorno, bem como da contribuição dos rios afluentes.

Ecologicamente, os reservatórios apresentam características que os diferem dos demais sistemas hídricos. Essas características peculiares são derivadas do represamento de um ambiente lótico para a construção da barragem e essas alterações morfométricas estão relacionadas principalmente a mudança no escoamento, a modificações nos processos de sedimentação e variações na intensidade da influência dos fatores climáticos sobre o ecossistema aquático. Além disso, os fenômenos atuantes nos ciclos biogeoquímicos que acontecem no reservatório possuem singularidades e estão sujeitas a interferências ocasionadas pelos impactos antrópicos (CUNHA, 2012).

Devido à importância social, econômica e ambiental que os reservatórios possuem, o estudo da matéria orgânica em reservatórios de abastecimento público vem ajudar no conhecimento para uma possível mitigação, por exemplo, de entradas de esgoto e conseqüentemente alterações na qualidade da água. Assim, destaca-se neste estudo uma análise mais aprofundada sobre a dinâmica da matéria orgânica em um reservatório utilizado para fins de abastecimento de água, a fim de contribuir com aspectos práticos no monitoramento da qualidade da água, bem como para uma melhor gestão de seu uso.

## **1.2 Objetivos**

### **1.2.1 Objetivo geral**

Este trabalho tem como objetivo geral avaliar a dinâmica da matéria orgânica no reservatório Passaúna

### **1.2.2 Objetivos específicos**

- Avaliar os parâmetros de qualidade da água do reservatório Passaúna através do monitoramento quali-quantitativo;
- Avaliar o teor da matéria orgânica na coluna d'água e as respectivas frações lábil e refratária com uso de técnicas de espectroscopia;



- Avaliar as fontes de matéria orgânica no reservatório e possíveis alterações ao longo da profundidade;
- Entender a dinâmica espacial e temporal da matéria orgânica no reservatório.

### **1.3 Perguntas de Pesquisa**

O presente trabalho tem como principais elementos de pesquisa as seguintes questões:

Qual a importância relativa da matéria orgânica alóctone no ecossistema do reservatório e como aplicar técnicas analíticas que diferenciam tal componente?

Qual o papel da geomorfologia do reservatório, bem como da presença do pré-reservatório na dinâmica da matéria orgânica?

Qual parâmetro ou conjunto de parâmetros que representam a real condição de qualidade da água de rios e reservatórios?

Ainda, que condicionantes da circulação do reservatório são relevantes para a definição de uma estratégia de monitoramento e controle da qualidade da água?

### **1.4 Síntese do Método**

Na Figura 1 está representado como foi desenvolvida esta pesquisa, considerando o reservatório como uma peça fundamental da bacia hidrográfica, sabendo que sua localização espacial pode influenciar na qualidade da água. Além disso, as variabilidades temporais e espaciais dentro do reservatório foram estudadas como forma de entender o comportamento e a dinâmica da matéria orgânica juntamente com os mecanismos que ocorrem nesse ecossistema aquático.

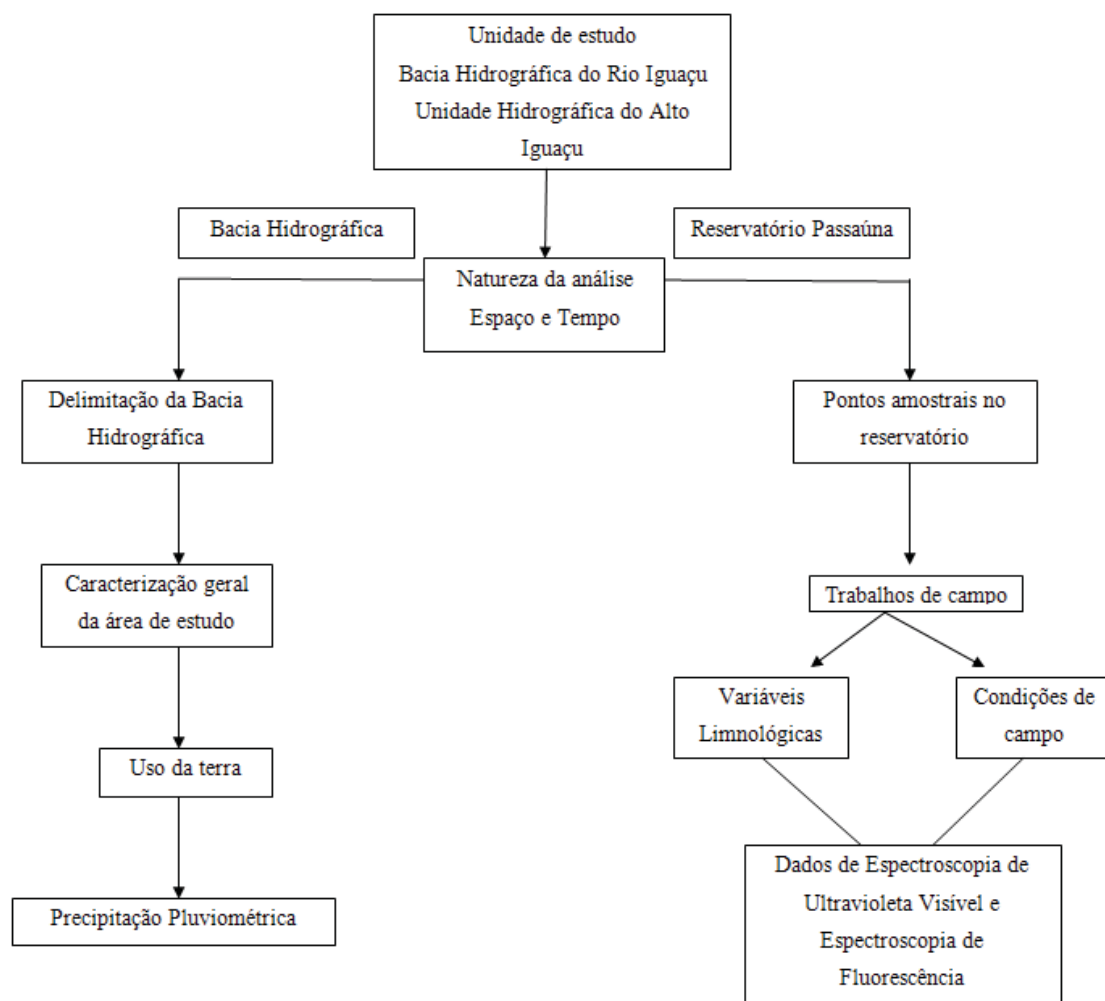


FIGURA 1. FLUXOGRAMA DO DESENVOLVIMENTO DO TRABALHO  
 FONTE: AUTOR (2017)

### 1.5 Estrutura do Documento

Conhecendo sua importância para o gerenciamento de recursos hídricos, estudos sobre a matéria orgânica vêm ajudar a entender melhor o que acontece e quais as dinâmicas que ocorrem em um corpo d'água. Assim, o presente estudo vem contextualizar no capítulo 1 um pouco da atualidade sobre os recursos hídricos, sobre a poluição e também o monitoramento da qualidade da água.

No capítulo 2 é dado destaque ao sistema aquático reservatório, no qual, apresenta singularidades que o fazem ser caracterizado como um ambiente intermediário, diferindo de rios e lagos. Nesse capítulo é tratado sobre os conceitos e os principais mecanismos de circulação dominantes.

No capítulo 3 o tema é a matéria orgânica, foco principal deste estudo. Nessa seção há a revisão bibliográfica sobre o tema, importância e técnicas utilizadas. Complementarmente, no capítulo 4 são apresentados os materiais e métodos utilizados

neste estudo para a avaliação quantitativa e qualitativa da matéria orgânica, bem como o planejamento amostral e as atividades de campo realizadas. Após isso, no capítulo 5 são apresentados os resultados, juntamente com a discussão dos valores obtidos. Finalmente, os capítulos 6 e 7 são abordados as considerações finais e as referências utilizadas.

## CAPÍTULO 2 – RESERVATÓRIOS

Diferentemente de lagos naturais, reservatórios e represas são obras de engenharia projetadas para atender alguma necessidade, no qual seu propósito está ligado ao seu uso, tais como abastecimento público e industrial, geração de energia hidrelétrica, irrigação, navegação, recreação, entre outros (KENNEDY, 1999). Esses corpos hídricos são considerados como sistemas intermediários, pois apresentam características que os diferem de lagos e rios. Assim, no primeiro tópico desse capítulo será abordada uma conceituação do que é reservatório, levando em consideração os aspectos teóricos do ambiente aquático e sobre sua construção.

Existem vários mecanismos atuantes nesses corpos d'água que influenciam a dinâmica dos nutrientes e da qualidade da água. Esses mecanismos podem atuar na estrutura vertical e horizontal de lagos e reservatórios (ANDRADE, 2013). Esses mecanismos podem ser oriundos externamente como também internamente na coluna d'água. Devido à importância desses mecanismos na qualidade da água no ambiente aquático, serão discutidos os mecanismos de circulação em reservatórios e sua relação com a dinâmica da matéria orgânica no ambiente aquático.

### 2.1 Reservatórios: conceitos

De acordo com Thomton, Steel e Rast (1992), reservatórios são aqueles corpos hídricos no qual a água é contida por aterro ou uma barragem para um propósito específico. Esses sistemas hídricos são geralmente corpos d'água modificados para suprir alguma necessidade, facilitar o desenvolvimento de atividades e atender demandas. Segundo Tundisi *et al.* (2002), o funcionamento de um reservatório está relacionado com o seu uso múltiplo ou com o uso da água para apenas uma finalidade. Seus principais usos podem ser: abastecimento público, abastecimento industrial, geração de energia elétrica, irrigação para agricultura, regulação de rios e controle de enchentes, navegação, pescaria, recreação, etc.

Os reservatórios apresentam características morfométricas e hidrológicas distintas de ambientes lênticos e lóticos, sendo considerado um ambiente intermediário. As principais características particulares desse ambiente hídrico são: a heterogeneidade espacial, que é compartimentada em área de influência de rios, área de transição e área lacustre, e no tempo de residência da água que é influenciada pelos mecanismos

operacionais do reservatório e pode implicar em alterações das características físicas, químicas e biológicas do recurso hídrico (RIBEIRO FILHO, 2006).

A construção de reservatórios economicamente produz benefícios como: obtenção de água satisfatória para práticas agrícolas e industriais de forma homogênea durante todo o ano (MARIANI, 2006). Porém, a complexidade do represamento ou barramento de um corpo hídrico não se restringe aos seus “múltiplos benefícios” e significados (VIANA, 2003), ou seja, a construção desses ambientes aquáticos artificiais tem inúmeras implicações ambientais negativas como:

- Alteração dos parâmetros físico-químico e biológicos da qualidade da água (ASSUNÇÃO; VIANA; IBRAHIM, 2016);
- Aumento da transpiração e ou evapotranspiração, podendo alterar clima local ou regional (PAIVA, 1982; ESTEVES, 2011);
- Possibilidade de deslizamentos e tremores de terra (ESTEVES, 2011);
- Deslocamento de populações estabelecidas nas localidades próximas;
- Elevação do lençol freático com possíveis efeitos na agricultura das propriedades próximas, devido ao aumento na umidade do solo e também na epidemiologia através da criação de brejos e conseqüentemente a proliferação de mosquitos e outros insetos transmissores de doenças (ESTEVES, 2011);
- Elevação da taxa de sedimentação a montante em seus afluentes e nas bacias hidráulicas (PAIVA, 1982; ESTEVES, 2011);
- Inundações de áreas florestais e agrícolas, podendo alterar fisicamente e quimicamente a qualidade da água (ex: alteração no pH e aparecimento do gás sulfídrico) (ESTEVES, 2011);
- Inundações de possíveis reservas minerais desconhecidas (ESTEVES, 2011);
- Modificações nas características física e química da água do lago, afetando as condições de reprodução das espécies aquáticas e a destruição das lagoas marginais, além de alterações substanciais nos habitats (topografia) em torno da represa afetando a fauna e a flora silvestres (PAIVA, 1982; ESTEVES, 2011);
- Aumento das comunidades aquáticas, em especial das flutuantes, como *Eichhorniacrassipes*, *Salvviniasppe Pistiastratiotes*(ESTEVES, 2011);
- Alto risco de desaparecimento de espécies vegetais e animais raros e/ou possivelmente espécies endêmicas;
- Modificações na fauna ictiológicas (ESTEVES, 2011);

- Maiores possibilidades de ocorrência de eutrofização, especialmente se áreas florestadas e/ou agrícolas forem submersas (ESTEVES, 2011);
- Aumento das atividades humanas no período de construção e término da barragem, assim acarretando em problemas sanitários e de uso do solo;
- Mudança na hidrologia, pela tendência de normalização da vazão dos rios, inclusive os respectivos afluentes (PAIVA, 1982);
- Intensificação de erosão ao longo dos rios tributários, que pendem a rebaixar os seus leitos, em virtude da normalização dos rios principais (PAIVA, 1982);

O reservatório é apenas um dos três principais componentes dos subsistemas ecológicos onde a bacia hidrográfica e seus canais e as entradas e saídas de rios são os outros dois. Esses subsistemas estão unidos e para o funcionamento do reservatório depende da interação desses componentes. Os reservatórios, como parte da bacia hidrográfica, integram detectores sensíveis do impacto global das atividades antrópicas realizadas na bacia de drenagem assim como também podem refletir o estado de conservação (TUNDISI *et al.*, 2005; MARIANI, 2006; RIBEIRO FILHO, 2006).

Portanto, a construção de uma barragem e o seu preenchimento geralmente modificam as condições naturais do curso d'água ali presente. Em relação às alterações sedimentológicas podemos citar as implicações como: redução das velocidades da corrente, acarretando no assoreamento, diminuição gradativamente da capacidade de armazenamento do reservatório, inviabilização da operação do aproveitamento, geração de problemas ambientais (CARVALHO *et al.*, 2000).

Outro aspecto negativo é que o múltiplo uso da bacia hidrográfica e dos reservatórios podem implicar em impactos na biodiversidade, qualidade da água, ciclo hidrológico e disponibilidade de água. Esses impactos são acumulativos, quando incorporados no funcionamento dos reservatórios e em sua estrutura e função (TUNDISI *et al.*, 2005).

Porém, mesmo diante das implicações negativas da construção do reservatório, ainda assim, esse ambiente é de extrema importância, principalmente quando seu uso é destinado ao abastecimento público. Durante a crise da seca no Nordeste, foram criados reservatórios para atender a demanda da população diante de uma condição desfavorável. Outro aspecto importante relacionado a esse ambiente é que ajuda no desenvolvimento de atividades agropecuária e industrial e irrigação.

O gerenciamento inadequado desses ambientes hídricos artificiais pode interferir em longo, médio ou curto prazo na qualidade de água e conseqüentemente implicarem em sua utilização (FUNCEME, 2002). Esses sistemas hídricos são complexos e para compreender o comportamento desse sistema aquático é importante considerar três básicas e fundamentais características que interferem em seu funcionamento (SERAFIM-JUNIOR, 2017):

- A barragem atua como uma unidade de funcionamento dinâmico do sistema;
- É necessário considerar a fase de enchimento do reservatório, onde representa a base biogeofísica para sua dinâmica;
- O tipo de operação do sistema, ligado aos seus inúmeros usos e ao uso da água.

As variações das características morfométricas ao redor do reservatório fornecem variabilidades espaciais nas características do corpo d'água. Nas regiões do reservatório cujo há uma maior complexidade de entorno e maiores reentrâncias, o corpo hídrico estaria menos suscetível aos efeitos dos ventos, permitindo um maior tempo de residência. Neste tipo de entorno há uma maior interação entre o ambiente terrestre e o ambiente lacustre. Com isso, esses fatores implicam em aspectos limnológicos do reservatório conseqüentemente em implicações sociais. Os fatores como: ciclagem de nutrientes, regimes de mistura, produtividade primária, etc, podem alterar a qualidade da água (ASSIREU *et al.*, 2009).

Um parâmetro usado em limnologia para definir a morfometria dos corpos hídricos é o índice D, que significa desenvolvimento das margens. Este índice significa, a razão entre o perímetro do corpo hídrico (L) em relação ao comprimento de uma circunferência de um círculo com a área na mesma proporção à do corpo receptor. Reservatórios circulares geralmente apresentam valores próximos a 1, enquanto que os alongados, ou com padrão dendrítico os valores se afastam de 1. Quanto maior o valor do índice D, maior será a probabilidade de desenvolvimento de comunidades aquáticas e de interferência da bacia de captação próxima ao corpo hídrico (ASSIREU *et al.*, 2009). Na tabela 1 estão representados as considerações do projeto juntamente com os parâmetros a ser avaliados e as implicações desse sistema hídrico.

TABELA 1. CONSIDERAÇÕES DE PROJETO DE RESERVATÓRIOS E SUAS IMPLICAÇÕES NOS ASPECTOS LIMNOLÓGICOS

<b>Uso do reservatório (propósito)</b>	<b>Considerações do projeto</b>	<b>do</b>	<b>Parâmetros relacionados ao projeto</b>	<b>Implicações Limnológicas</b>
Controle de enchentes; Energia hidrelétrica; Navegação; Abastecimento público e industrial; Irrigação; Recreação; Agricultura;	Capacidade de armazenamento; Volume de entrada; Vazões sazonais; Carga Hidráulica; Volume; Pontos de saída; Fase do período de enchimento;	de	<b><u>Localização Geográfica</u></b> Taxa de incidência da radiação solar; Precipitação/evaporação; Geologia e tipo de solo; <b><u>Localização dentro da bacia hidrográfica</u></b> Declive da bacia; Ordem de fluxo; Área de drenagem; Razão área de superfície e área de drenagem; Uso da terra; <b><u>Morfometria</u></b> Relação comprimento/largura; Desenvolvimento do litoral; Área superficial; Volume; Razão volume por área de superfície; Profundidade média e máxima; Flutuação da elevação da superfície; Profundidade da(s) saída(s)	<b><u>Carregamento do material</u></b> Entradas de nutrientes; Matéria inorgânica suspensa; <b><u>Hidrologia</u></b> Retenção hidráulica; Transporte advectivo; <b><u>Energia térmica</u></b> Temperatura da água; Grau de estratificação; <b><u>Regime de luz</u></b> Turbidez não algal; Profundidade fótica; <b><u>Regime de mistura</u></b> Correntes de densidade; Profundidade de mistura; <b><u>Retenção de material</u></b>

FONTE: ADAPTADO DE KENNEDY (1999); TUNDISI *ET AL.* (2005)

Complementarmente, um dos fatores para considerar o reservatório como um ambiente aquático complexo é a interatividade entre os organismos vivos e a condição físico-química do ambiente. Esses ambientes hídricos apresentam características que devem ser descritas, tais como: sua função e estrutura são determinadas pelos fatores hidrológicos e climáticos; são ambientes de autodesenvolvimento, ou seja, se reorganizam após o fechamento da barragem, os elementos são reciclados no corpo hídrico; homeostase, que é um resultado da dinâmica da composição das substâncias químicas com as funções biológicas; apresentam características particulares em escala temporal e espacial.

Ainda, os reservatórios apresentam um complexo canal de interação entre os componentes biológicos com o regime hidrológico e as entradas da bacia hidrográfica, e em muitos reservatórios é possível uma visualização de um alto grau de heterogeneidade em espaço e tempo. Outros fatores relevantes para compreender a complexidade desse ambiente são: a idade, morfometria, níveis de saídas, tipo de construção da barragem e tempo de residência (TUNDISI *et al.*, 2005). Detalhes sobre os mecanismos de circulação em reservatórios serão apresentados na sequência.



## 2.2 Mecanismos de circulação em reservatórios

A escala espacial, sendo na horizontal ou vertical, é um aspecto relevante nos reservatórios devido ao represamento do rio esse ambiente aquático apresenta características intermediárias entre ambientes de água corrente (lótico) e água parada (lêntico). A entrada de água proveniente de afluentes geralmente apresenta características diferentes da água represada como: temperatura, sólidos suspensos e dissolvidos, assim essa diferença está associada à diferença de densidade entre elas (MARIANI, 2006).

A qualidade da água em reservatórios é mantida principalmente pelo nível de água e pelos mecanismos de circulação e sedimentação, que favorecem a remoção de nutrientes da coluna d'água, por exemplo, o fósforo. Porém, em reservatórios com características de eutrofização, esses mecanismos de remoção são contrapostos pela reciclagem de íons e metais condicionados no sedimento, com isso pode manter ou neutralizar a eutrofização do ecossistema aquático (GODOI *et al.*, 2011).

De acordo com Vollenweider (1987), a sequência hierárquica representada na Figura 2 implica que as propriedades específicas do nível mais baixo, podem ser deduzidas a partir do conhecimento das propriedades do nível superior. No entanto, é necessário reconhecer que entre os níveis especificados existem funções de transferências, ou seja, através dos diferentes mecanismos de circulação em um reservatório, bem como de sua interação com a dinâmica da matéria orgânica na coluna d'água e no sedimento.

A produtividade de um sistema hídrico está relacionada à interação das propriedades da bacia hidrográfica (fatores climáticos e geológicos), propriedades da água (vazão, turbidez, presença de substâncias húmicas, macro íons, nutrientes e substâncias tóxicas) e as propriedades limnológicas (morfometria, tempo de residência, estratificação, mistura dos ciclos biogeoquímicos, temperatura, condições óticas e luz), sendo que fatores externos como ações antropogênicas também podem interferir na produtividade do sistema (VOLLENWEIDER, 1987).

A extensão da resposta do reservatório diante das forças climatológicas e hidrológicas e das ações antrópicas depende da magnitude dos impactos e entradas aliadas ao tamanho e volume do reservatório. Pode ser considerada que variações temporais nesses corpos d'águas como uma fonte de oscilações complexas, onde a biota dos reservatórios, suas redes alimentares e os ciclos bioquímicos respondem às flutuações com vários estados de organizações transitórios. Consequentemente, a

dinâmica funcional desses sistemas hídricos é caracterizada por ser um processo composto de entradas e saídas e diferentes níveis de respostas diante das funções climatológicas e operacionais. As funções climatológicas estão relacionadas à chuva, vento, radiação solar e as questões operacionais estão com o tempo de retenção, flutuações do nível de água e a retirada da água (TUNDISI *et al.*, 2005).

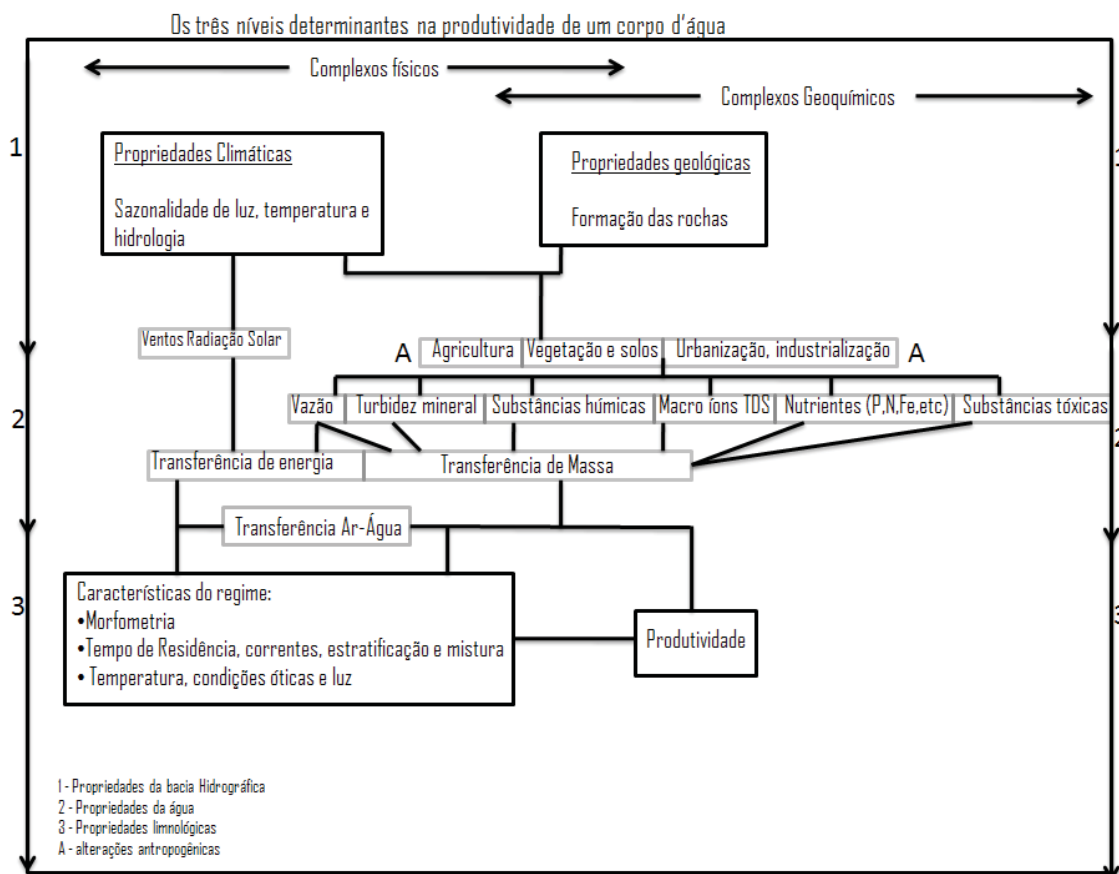


FIGURA 2. A INTERAÇÃO E OS FATORES QUE DETERMINAM A PRODUTIVIDADE DO CORPO HÍDRICO.

FONTE:: ADAPTADO DE VOLLENWEIDER (1987).

Uma das principais diferenças entre reservatórios e rios está no modo de transporte de massa. Enquanto que rios são completamente misturados, nos reservatórios há a ocorrência de estratificação térmica na coluna d'água, ou seja, o sistema é compartimentado, alterando o transporte de massa (MIHELICIC; ZIMMERMAN, 2012). Uma característica marcante encontrada tanto em reservatórios quanto em lagos é que esses ambientes apresentam uma importante capacidade de amortecimento, em outras palavras, podem resistir a certos níveis de poluição e alterações (XAVIER, 2005). Na Tabela 2 estão representadas as principais diferenças entre os diferentes tipos de sistemas hídricos.

TABELA 2. DIFERENTES CARACTERÍSTICAS ENTRE LAGOS, RESERVATÓRIOS E RIOS.

Propriedade	Lagos	Reservatórios	Rios
<b>Flutuação do nível da água</b>	Pequena, estável.	Depende das regras operacionais e de manejo.	Função das condições climáticas.
<b>Estratificação térmica</b>	Depende do regime natural.	Variável, irregular.	Depende do regime natural.
<b>Entrada de água</b>	Depende de pequenos tributários e fontes difusas superficiais ou subterrâneas.	Depende de tributários superficiais.	Depende do clima e da geomorfologia da bacia.
<b>Saída de água</b>	Relativamente estável, superficial.	Irregular, depende de regras operacionais e manejo, várias profundidades da coluna d'água.	Normalmente, fluxo contínuo.
<b>Tempo de residência</b>	Longo, de um a vários anos.	Variável, de dias a anos.	Algumas horas a poucas semanas.
<b>Padrão de Oxigênio Dissolvido</b>	Pequena variação horizontal, gradiente vertical com oxigênio máximo mais comum que mínimo a partir do metalimnio.	Grande variação, gradiente vertical com oxigênio mínimo mais comum que máximo a partir do metalimnio.	Varição horizontal é mais expressiva.
<b>Extinção de Luz</b>	Gradientes verticais predominantes, baixa extinção de luz.	Gradientes Horizontais predominantes, extinção de luz irregular.	Depende da cor da água e da quantidade de material suspenso.
<b>Carga externa de nutrientes</b>	Cargas moderadas por influência biogeoquímica de ecótonos.	Mais alta que em lagos, função dos rios tributários, e tipo de solo	Entradas laterais, e dependendo da geologia e uso do solo.
<b>Dinâmica de nutrientes</b>	Predominam gradientes verticais, baixa carga interna em lagos não eutrofizados pela ação humana	Predominam gradientes horizontais, dependem da taxa de sedimentação, tempo de residência, e regime hidráulico	Relacionada ao fluxo e a vazão
<b>Fitoplancton</b>	Limitado pela disponibilidade de luz e nutrientes inorgânicos, podem formar florações sazonais	Limitado pela disponibilidade de luz, nutrientes inorgânicos e tempo de residência, podem formar florações	Crescimento limitado pela taxa do fluxo da água
<b>Fauna Bentônica</b>	Diversidade e produtividade moderada	Baixa produtividade e produtividade limitada pela flutuação do nível da água	Desenvolve-se intimamente ligada ao substrato, alta produtividade
<b>Morfologia</b>	Circular/Ovoide	Intermediária	Alongada
<b>Fluxo</b>	Lento e não direcional	Intermediário	Rápido e direcional
<b>Influência da bacia de drenagem</b>	Menor	Intermediária	Muito grande
<b>Aporte de material em suspensão</b>	Pequeno	Intermediário	Elevado
<b>Fonte de nutrientes</b>	Reciclagem interna	Advecção e reciclagem interna	Advecção
<b>Mecanismos de perda de nutrientes</b>	Sedimentação	Advecção e sedimentação	Advecção
<b>Fonte de matéria orgânica*</b>	Predomínio autóctone	Alóctone e autóctone	Predomínio alóctone
<b>Estrutura espacial</b>	Gradientes verticais	Gradientes longitudinais e verticais	Gradientes longitudinais

FONTE: ADAPTADO DE TUNDISI (1983); MEYBECK; KIMSTACH; HELMER (1992); XAVIER (2005); THORTON; STEEL; RAST (1996); CUNHA (2012).

Outro aspecto importante é que os reservatórios apresentam uma heterogeneidade espacial característica, dividida em três compartimentos: zona de influência dos rios, zona de transição e zona lacustre (THORTON; STEEL; RAST, 1996; RIBEIRO FILHO, 2006), conforme apresentado na Figura 3.

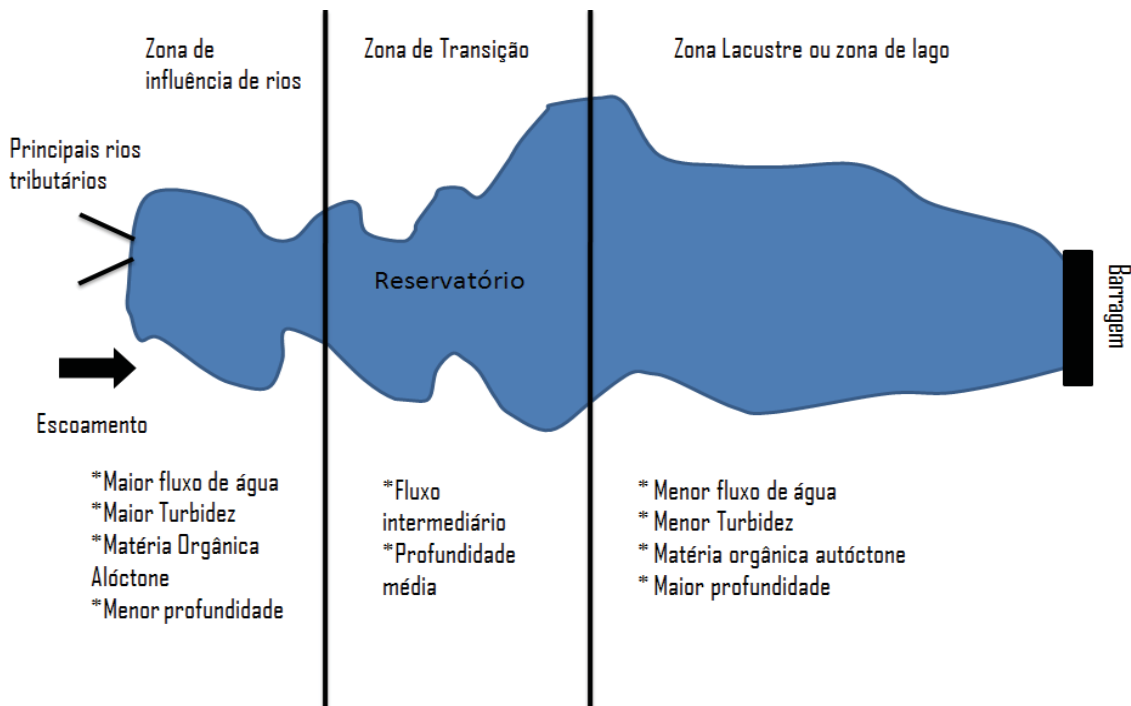


FIGURA 3. ESQUEMA DE COMPARTIMENTO LONGITUDINAL DE RESERVATÓRIOS.

FONTE: ADAPTADO DE KIMMEL; GROEGER (1984); THORTON; STEEL; RAST, (1996); CUNHA (2012).

Cada compartimento do reservatório possui características diferentes uma das outras (CUNHA, 2012), tais como:

- Zona de influência de rios: é a região localizada na cabeceira do reservatório, com a menor profundidade, com entrada de afluentes. Nesta seção há o transporte de material em suspensão devido às condições de fluxo. Nesta faixa do corpo receptor a turbidez é mais elevada e, portanto, menor penetração da radiação solar e conseqüentemente menor produção primária. A matéria orgânica é de origem alóctone.
- Zona de transição: é a região onde as condições de fluxo e profundidade são intermediárias. As características dessa região têm muita importância no processo de sedimentação, com isso, há uma maior penetração de luz e maior produção de matéria orgânica autóctone.
- Zona lacustre ou zona de lago: região com características parecidas com a de um lago. Nesta seção a luz geralmente não é mais um fator limitante à produtividade

primária, deixando para os nutrientes como fator limitante. Nessa região ocorre a interação entre as diferentes camadas de água (epilímnio, metalímnio e hipolímnio)

Nas regiões longitudinais do reservatório, os processos de acumulação, exportação e ciclagem de nutrientes em suspensão, carbono e nutrientes, por exemplo, nitrogênio e fósforo, atuam fortemente (CUNHA, 2012). Ainda, as interações decorrentes da mistura entre o fluxo do manancial, a bacia do reservatório e a coluna d'água promovem a formação de um gradiente longitudinal (localizado na região central do reservatório) das variáveis abióticas e bióticas. Consequentemente, rios tributários e canais laterais do rio represado podem favorecer a formação de um Gradiente lateral (SERAFIM JUNIOR, 2017).

Forças naturais e artificiais atuam na dinâmica de circulação em reservatórios, tais como: a circulação e as estratificações térmicas, os fluxos unidirecionais, os resultados às entradas de energia mecânica e os efeitos da energia cinética produzida pelo vento (SERAFIM-JUNIOR, 2017). Esses mecanismos estão relacionados com o ciclo hidrológico e o volume de água, os gradientes verticais e horizontais, aos processos de circulação, aquecimento e resfriamento térmico ou pelas retiradas de água em diversas profundidades da coluna d'água relacionada ao uso desse ambiente (TUNDISI, *et al.*, 2002).

Os processos de organização vertical dos reservatórios são impulsionados pelos mecanismos externos e mecanismos internos, com implicações químicas e biológicas necessárias para o funcionamento desses ecossistemas. Os mecanismos externos são: vento, pressão barométrica, transferência de calor, intrusão (natural ou artificial), fluxo a jusante (natural ou artificial), força de Coriolis, descargas na superfície, plumas e jatos na superfície. Os mecanismos internos são: estratificação, mistura vertical, retirada seletiva ou perda seletiva a jusante, correntes de densidade e formação de ondas internas (ANDRADE, 2013). Além disso, Tundisi (1982) considera que os principais processos que ocorrem em reservatórios estão relacionados com o tempo de residência, estratificação hidráulica, interação sedimento-água e eutrofização cultural. Estratificação hidráulica é descrita por Tundisi (1982) como sendo uma estratificação em vários reservatórios, principalmente com altas profundidades, devido aos efeitos do funcionamento hidráulico do sistema aquático nos perfis térmico e químico.

### 2.2.1 Estratificação térmica

O principal fenômeno responsável pela heterogeneidade vertical em reservatórios é a estratificação térmica, seguida por estratificações químicas e biológicas (TUNDISI, 1988 *apud* PADIAL; POMPÊO; MOSCHINI-CARLOS, 2009). A estratificação térmica é um dos primeiros impactos gerados na formação desses sistemas complexos, e caracteriza-se pela formação de camadas d'água com diferentes densidades e temperatura, promovendo uma barreira física, assim, não permitindo a mistura entre elas, e conseqüentemente ocasionando alterações físico químicas na qualidade da água assim prejudicando o ecossistema aquático (ESTEVES, 2011; WACHHOLZ, 2011; NEVES *et al.*, 2015). Os processos físicos de estratificação e mistura vertical são importantes para a estrutura e a organização dos processos químicos e biológicos no ambiente aquático (ANDRADE, 2013).

Diferentemente dos sistemas lóticos, que são completamente misturados, os lagos e reservatórios, principalmente em latitudes temperadas sofrem de estratificação térmica. Os períodos de estratificação variam com os períodos de mistura completa quando o transporte de massa é máximo. O resfriamento no transporte de massa durante a estratificação induz o ciclo de muitas espécies químicas como, por exemplo, ferro, oxigênio e fósforo, podendo ter graves efeitos sobre a qualidade da água. O mecanismo de estratificação térmica é controlado pela relação entre temperatura e massa específica da água (MIHEELCIC; ZIMMERMAN, 2012), pois a temperatura tem influência na densidade da água. Essas variações na densidade em função da temperatura, geralmente no verão, são encontrados em ambientes lênticos com profundidades acima de 20 metros. Ainda, há variações nos padrões de estratificação da coluna d'água mesmo com ecossistemas pertencentes na mesma região. Este fato ocorre em função de fatores climatológicos bem como de fatores intrínsecos de cada sistema hídrico, tais como a sua morfometria (ESTEVES; BARBIERI, 2011).

Uma redução na temperatura da água ocorre uma diminuição da agitação térmica das moléculas ocasionando um aumento no número de ligações de hidrogênio, resultando no aumento da densidade da água (ACEVEDO, 2015). Ainda, a temperatura é inversamente proporcional a taxa de gases dissolvidos, ou seja, quando a temperatura aumenta ocorre uma redução na concentração de oxigênio dissolvido pelo fato da estimulação das atividades biológicas pelo acréscimo de temperatura (BUSCH, 2009).

A diferença de densidades produz diferentes camadas na coluna d'água. As três camadas são denominadas de epilímnio, que é a camada mais quente menos densa e a

mais misturada, metalímnio, que é a região de transição onde a temperatura pode variar 1°C a cada metro de profundidade e onde se encontra a termoclina e hipolímnio, que é camada mais fria e bem misturada nas regiões mais profundas do corpo d'água (IBANEZ; DORIA-SERRANO; SINGH, 2006; MIHEELCIC; ZIMMERMAN, 2012). A termoclina pode ser entendida como o ponto na região intermediária em que o gradiente da temperatura em função da profundidade é mais inclinado (MIHEELCIC; ZIMMERMAN, 2012),

### **2.2.2 Radiação Solar**

A radiação solar é de suma importância para o ecossistema aquático, devida a sua utilização pelos organismos produtores na conversão da energia luminosa pelo processo de fotossíntese (WACHHOLZ, 2011). A radiação solar que atinge as águas superficiais do reservatório é absorvida, transmitida e refletida pela água. Uma importante propriedade da água é a absorção da radiação de longos comprimento de ondas, que contrasta com uma maior transparência a luz, no qual influencia a estratificação térmica e a distribuição vegetal no ambiente aquático (MARGALEF, 1974).

Em todos os ambientes aquáticos, porém, em especial em águas com menores profundidades, a disponibilidade de luz é um fator limitante para a produtividade primária no ecossistema aquático. Além disso, espécies vegetais aquáticas não têm que competir apenas entre elas pela radiação solar, mas sim também com os componentes que absorvem a luz presentes no ambiente aquoso (KIRK, 2011).

### **2.2.3 Vento**

Os fenômenos de circulação são movimentações circulares na coluna d'água, produzidas pela ação dos ventos. Em épocas de estratificação essa movimentação limita-se apenas à camada superior, em razão das moléculas dessa camada não serem capazes de se misturarem com as camadas inferiores, produzido pela resistência das diferenças de densidades. Os fenômenos de grande circulação e circulação parcial variam, tanto em frequência quanto em intensidade, dependendo também da região do globo, características morfológicas e variações climáticas (BRANCO, 1971).

### **2.2.4 Processos internos**

Os processos internos de um lago podem ser representados por uma concepção hierárquica da dinâmica da entrada de compostos orgânicos e inorgânicos, nas frações

dissolvida e particulado sendo avaliáveis ou não para a degradação biológica. A relação dos compartimentos e suas relações operacionais podem ser entendidas pela distinção entre a via autotrófica (cargas de nutrientes inorgânicos – grupo de nutrientes – produtores primários etc.) e a via heterotrófica (nutrientes – bactérias/detritos, etc) (Figura 4).

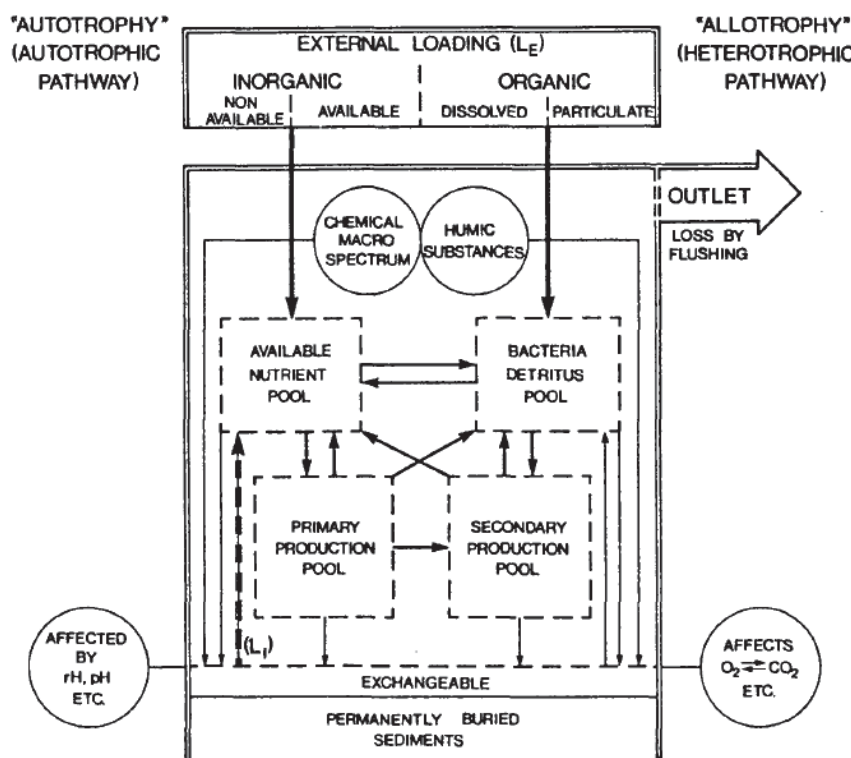


FIGURA 4: REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DOS PROCESSOS INTERNOS EM UM RESERVATÓRIO.

FONTE: ADAPTADO DE VOLLENWEINDER, (1987)

O estudo de transferência de energia em lagos e reservatórios estão relacionados na medição da produtividade primária do fitoplâncton e das variáveis ambientais que controlam essa produção (TUNDISI, 1982). De acordo com Groeger e Kimmel (1984) o tempo de retenção hidráulico exerce uma influência na eficiência com que lagos e reservatórios processam e armazenam as entradas de matéria orgânica.

A variação em quantidade e em qualidade da matéria orgânica nesses sistemas hídricos é dependente dos fatores climatológicos e hidrológicos, juntamente com o uso e da ocupação no entorno do reservatório, além da qualidade da bacia hidrográfica em que esse corpo d'água se encontra. Os fatores climatológicos e hidrológicos além de contribuir com a produtividade primária pode ajudar no processo de fotodegradação do material orgânico pela alta intensidade da radiação solar. Na figura 5 apresenta um esquema da variação da qualidade da matéria orgânica em ambiente aquático.



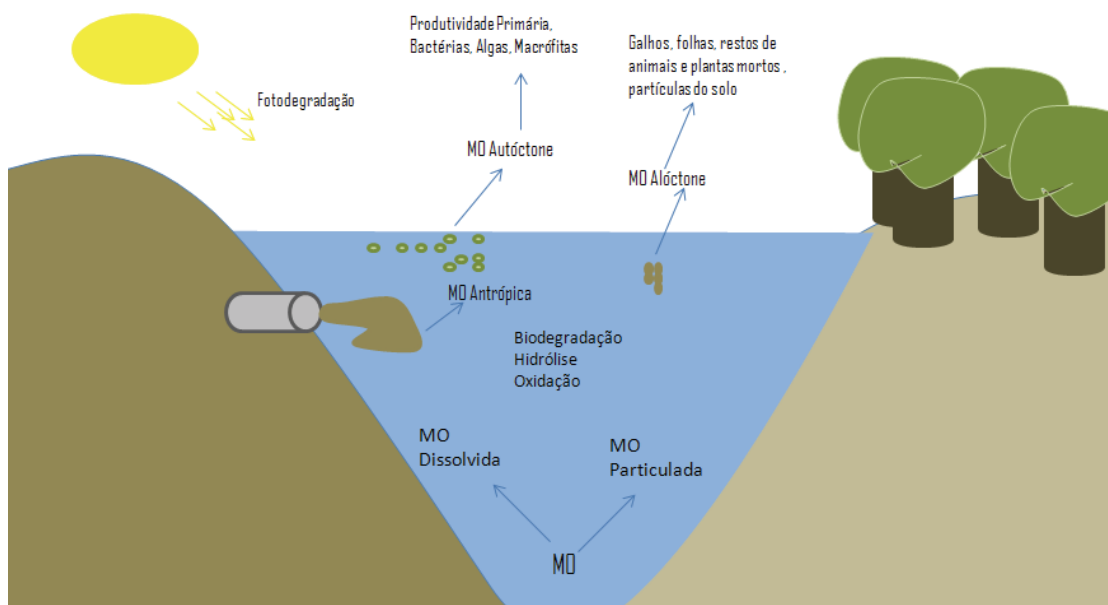


FIGURA 5. VARIAÇÃO DA QUALIDADE DA MATÉRIA ORGÂNICA DE ACORDO COM SUA FONTE.

FONTE: AUTOR (2017)

## 2.4 Análise Crítica

Os Reservatórios são ambientes aquáticos importantes tanto no aspecto social, quanto no econômico e ambiental. Em relação ao aspecto social, esse ambiente hídrico é de grande importância para a população, principalmente para regiões de grande densidade populacional, onde esses corpos d'água são utilizados como manancial de abastecimento público. Em relação ao fator econômico, os usos dos reservatórios incluem principalmente o abastecimento industrial e irrigação na agricultura, ou seja, ambos voltados para o desenvolvimento da região. Do ponto de vista ambiental, os reservatórios apresentam fauna e flora características desse local que devem ser preservados para a manutenção ecológica do ecossistema.

Muitos reservatórios de abastecimento público como a represa Billings em São Paulo, e os reservatórios do Iraí e do Rio Verde, além do reservatório da usina do Foz do Areia, localizados no Estado do Paraná, já sofreram ou sofrem com o processo de eutrofização, que é o aumento de nutrientes no corpo hídrico e conseqüentemente um crescimento acelerado de algas no reservatório. Diante desse fato, a importância dos estudos em reservatórios visa avaliar a qualidade de água que está sendo consumida pela população, relacionando com os impactos gerados pelo uso e ocupação do solo, aportes de esgoto, entrada de resíduos de fertilizantes e herbicidas da agricultura.

A presença desses microrganismos podem indicar alta concentração de fósforo e nitrogênio no corpo d'água, já que são nutrientes importantes para a floração desses

organismos, o que pode indicar contaminação na bacia do reservatório, por exemplo, por esgotos domésticos.

Além da questão da cianotoxinas produzidas pela microalgas, os reservatórios são ambientes que são movidos pelas forças hidrológicas e climatológicas, desse modo, essas forças atuam na qualidade da água do reservatório. A importância de saber além do impacto gerado pelas ações climatológicas, que estão em função das características do relevo e altitude da bacia, os aspectos morfométricos podem interferir nas condições da qualidade de água do reservatório. Na figura 6 estão representados alguns dos fatores intervenientes na qualidade de água de um reservatório.

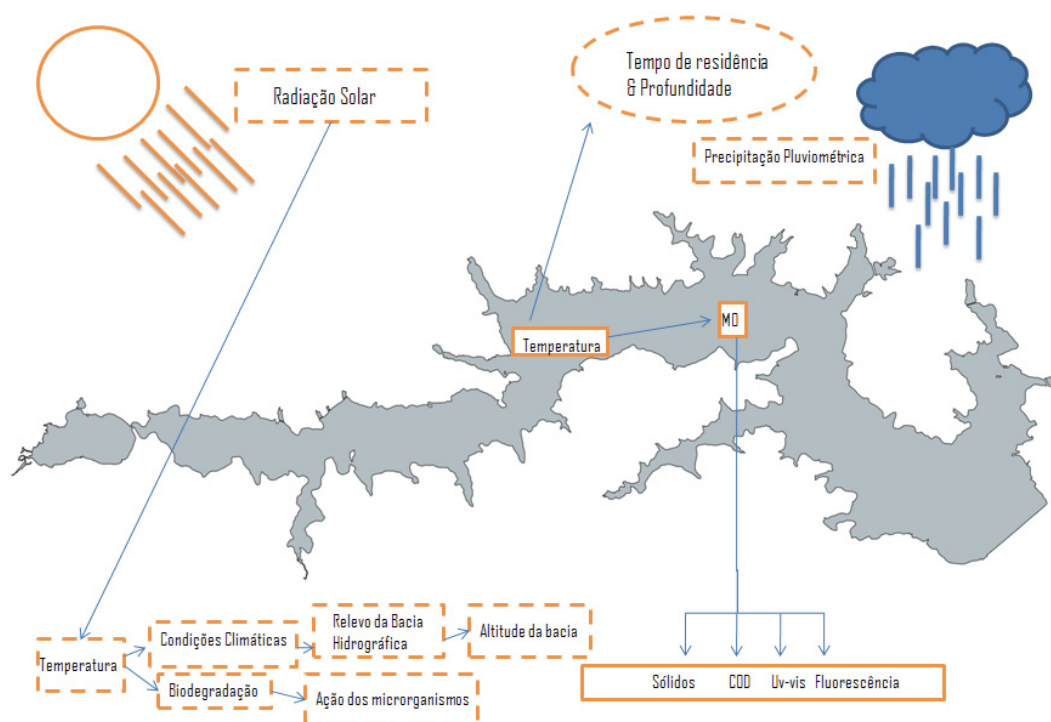


FIGURA 6. REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DOS FATORES INTERVENIENTES NA QUALIDADE DA ÁGUA EM RESERVATÓRIOS.

FONTE: AUTOR (2017)

### **CAPÍTULO 3 – MATÉRIA ORGÂNICA**

A matéria orgânica é composta por uma heterogênea mistura de compostos orgânicos presente nos seres vivos, no solo e água. No ambiente aquático pode ser proveniente de origem natural ou de atividades antropogênicas. Fontes naturais de matéria orgânica estão ligadas a cadeia alimentar e a ciclagem de nutrientes. Pode ser encontrada nas formas dissolvida e particulada, e estar presente nos sedimentos e/ou na coluna d'água (KNAPIK; FERNANDES; AZEVEDO, 2014; KNAPIK, 2014). A matéria orgânica (MO) está presente em todos os sistemas hídricos, e sua presença está relacionada com a saúde ecológica do ambiente aquático, portanto, podendo ser usada como um importante indicador de qualidade de água (CARSTEA, 2012).

Devido a sua importância ecológica e sua participação no ciclo do carbono no ecossistema aquático, entre outros aspectos importantes, como sua utilização como indicador de qualidade de água, a matéria orgânica deve ser compreendida como um material dinâmico e complexo que está suscetível de sofrer transformações por fatores abióticos e bióticos, e processos químicos, físicos e biológicos. Portanto, a primeira abordagem desse capítulo tem por finalidade um esclarecimento do que é a matéria orgânica, sua constituição e composição nas frações dissolvida, particulada, lábil e refratária. A importância de estudar sua composição e sua presença no ecossistema aquático tem sido discutida em todo mundo, e é necessário entender seu comportamento e dinâmica em ambientes lóticos e lênticos.

De fato, é importante ressaltar quais são as principais fontes do material orgânico no ecossistema aquático e as características intrínsecas das diferentes frações da matéria orgânica. Origens diferentes implicam em diferentes características, como, por exemplo, ser mais facilmente biodegradado (biodegradabilidade), mais hidrofílico (solubilidade), entre outros. A classificação da matéria orgânica segundo sua origem é: matéria orgânica natural e matéria orgânica antropogênica. A matéria orgânica natural (MON) é aquela mistura heterogênea proveniente de plantas vivas ou mortas, animais e microrganismos, e dos produtos da degradação dessas fontes (BAGHOTH, 2012). A matéria orgânica antropogênica (MOA) é aquela cuja procedência é resultado de ações humanas, sendo encontrada nos corpos d'água através do lançamento de esgotos doméstico e industrial, efluentes da agropecuária, entre outros.

Além disso o capítulo envolve os processos e mecanismos de transformação da matéria orgânica, sendo de vital importância para a saúde ecológica do meio, visto que

seu excesso está relacionado com a depleção do oxigênio dissolvido. O processo de degradação da MO envolve aspectos biológicos, físicos e químicos. O mecanismo de degradação biológica e a transformação da MO no meio aquoso são processos que influenciam a distribuição, o transporte e o destino das espécies químicas, além do balanço de massa no sistema hídrico (KNAPIK, 2014).

Aspectos importantes para descrição qualitativa e quantitativa da MO serão discutidas na sequência, considerando diferentes parâmetros para a avaliação orgânica em um ambiente aquático. São considerados os aspectos importantes para a realização da amostragem, o cuidado da amostra visto à necessidade de preservação, filtração e ou acidificação, erros analíticos, e equipamentos utilizados e sua resposta diante da amostra. Os parâmetros utilizados foram: demanda bioquímica de oxigênio (DBO), demanda química de oxigênio (DQO), carbono orgânico dissolvido (COD), espectroscopia de ultravioleta-visível e espectroscopia de fluorescência.

### **3.1 Conceito de Matéria Orgânica**

A matéria orgânica é composta por moléculas orgânicas, que são constituídas basicamente de C, N e P, ligadas a outros elementos, tais como oxigênio e hidrogênio (THURMAN, 1985). De acordo com Bolan *et al.* (2011), 67% da constituição da matéria orgânica é representada pelo carbono. A matéria orgânica pode ser dividida como matéria orgânica total (MOT), matéria orgânica dissolvida (MOD) e matéria orgânica particulada (MOP). Pelo fato da dificuldade em caracterizar a matéria orgânica, os termos MOT, MOD e MOP geralmente são associados e quantificados a partir do carbono orgânico total (COT), carbono orgânico dissolvido (COD) e carbono orgânico particulado (COP) (THURMAN, 1985).

A matéria orgânica total, seja em ambiente terrestre ou em um ambiente aquoso, é toda matéria cuja constituição é uma mistura de compostos orgânicos nas formas dissolvida e particulada (BOLAN, *et al.*, 2011; PAGANO; BIDA; KENNY, 2014). Um esquema do fracionamento da matéria orgânica total encontrada em águas naturais é apresentado na Figura 7. Dentro do conjunto da MO não dissolvida está a fração de carbono orgânico particulado, que é um integrante do carbono orgânico total (COT) junto com o carbono orgânico dissolvido (COD). O carbono orgânico aquático é uma mistura heterogênea de frações solúveis e frações parcialmente solúveis (HAYES; MACCARTHY; SWITT, 1989). Por sua vez, o carbono orgânico dissolvido é um complexo composto formado por inúmeras moléculas com uma variedade de grupos

funcionais incluindo componentes fenólicos (PAGANO; BIDA; KENNY, 2014). Ainda, fazem parte da composição do COD os ácidos húmicos (AH), ácidos fúlvicos (AF) e substâncias não húmicas (N-H).

A matéria orgânica particulada (MOP) pode ser entendida como substâncias orgânicas dissolvidas adsorvidas da solução em partículas minerais ou detritos orgânicos particulados de origem alóctone ou autóctone. O material particulado encontrado geralmente é associado a detritos vegetais, porém, também podem estar presentes na coluna d'água a partir de detritos de animais (THOMAS; MEYBECK, 1996).

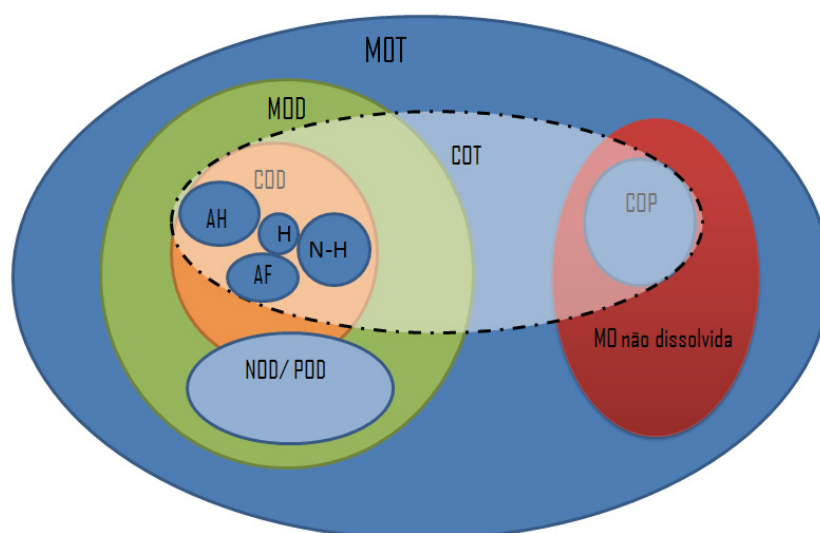


FIGURA 7. DIAGRAMA SIMPLICADO DE VENN DAS FORMAS DA MATÉRIA ORGÂNICA: MOD E MO NÃO DISSOLVIDA

FONTE: ADAPTADO: PAGANO; BIDA; KENNY (2014)

Estudos relacionados com a matéria orgânica estão principalmente focados no gerenciamento da bacia hidrográfica, melhorias nas operações e eficiências das estações de tratamento de esgoto e nos efeitos da depleção da concentração de oxigênio dissolvido (HAMILTON, 2012). De uma forma geral, o estudo da matéria orgânica em um ambiente aquático visa conhecer as características do local, sua dinâmica e as inter-relações nesse ambiente. Por exemplo, o comportamento da matéria orgânica num ambiente lântico (lagos, lagoas, reservatórios) é diferente de um ambiente lótico (rios, córregos), uma vez que diferentes processos físicos, químicos e biológicos atuam de forma complementar na dinâmica da MO (THURMAN, 1985).

Em locais com alta densidade vegetal e rica em fauna na zona circundante dos corpos d'água, como em florestas tropicais, os mecanismos de intemperismo e escoamento superficial irão favorecer o transporte da matéria orgânica e inorgânica assim como os produtos da degradação para a água. Nesse caso haverá uma forte presença da MO dissolvida e particulada. A decomposição da matéria orgânica de solo florestal e das excreções dos animais esta relacionada principalmente a: carboidratos, proteínas, aminoácidos e soluções ácidas de substâncias húmicas (IBANEZ; DORIA-SERRANO; SINGH, 2006).

### **MOPe**

A matéria orgânica pedogênica, ou seja, aquela que é proveniente dos solos apresenta uma grande proporção de substâncias húmicas (ácidos fúlvicos, ácidos húmicos e huminas) em sua composição. Essas substâncias orgânicas são macromoléculas com alto peso molecular e tipicamente refratária, ou seja, possui determinado grau de resistência a biodegradação. Em uma perspectiva coloidal, é uma complexa mistura de nanopartículas inorgânicas (argilas e minerais), além de óxidos de metais aderidos por poli ânions orgânicos polidispersos (ácido húmico, ácido fúlvico e humina) (KING; JARVIE, 2012). Geralmente, a coloração dessas moléculas é de tom amarelado para um tom mais escuro (preto/marrom). A matéria orgânica pedogênica (MOPe) é basicamente constituída de moléculas de ligninas degradadas pela ação biológica da matéria vegetal. Outros precursores são: polifenóis de folhas, proteínas, aminoácidos, lipídeos, celulose e outros polissacarídeos (IBANEZ; DORIA-SERRANO; SINGH, 2006).

### **MOC**

Matéria orgânica coloidal está relacionado com agregados de ácidos húmicos, que apresentam diâmetro entre 2 e 50 nm. Geralmente os ácidos húmicos estão associados com minerais argilosos de ferro e alumínio. Em muitas águas naturais a presença de matéria orgânica coloidal representa 10 % do carbono orgânico dissolvido. A matéria orgânica coloidal é uma fração dos ácidos húmicos das substâncias húmicas (THURMAN, 1985).

### **MODe COD**

A matéria orgânica dissolvida (MOD) é representada pela fração abaixo de 0,1-0,7µm (MOSTOFA *et al.*, 2013). É usualmente quantificada pela avaliação do carbono orgânico dissolvido (CUNHA-SANTINO; BIANCHINI JR, 2008a ; BOLAN, *et al.*, 2011; HERZSPRUNG, *et al.*, 2012) a partir da separação em membranas de porosidade

de 0,45  $\mu\text{m}$ . Geralmente a faixa da concentração de COD em águas doces variam de 1 até 50mg/L (THURMAN, 1985; HERZSPRUNG, *et al.*, 2012). Segundo Aarnos (2016) a MOD pode ser denominada como a matéria orgânica não viva ou detrito.

O carbono orgânico dissolvido, no qual é utilizado para a determinação da MOD, apresenta propriedades ecologicamente e geoquimicamente importantes para o ecossistema aquático (COSTA; *et al.*, 2011) no qual é absorvido por microrganismos como fonte de energia (CUNHA-SANTINO e BIANCHINI JR, 2008a). Além disso, o COD é considerado um parâmetro importante para avaliação da qualidade da água para consumo, principalmente porque quando presente na massa d'água e sofre cloração, ocorre a reação com o cloro formando assim os trihalometanos, no qual, são substâncias cancerígenas (BOLAN, *et al.*, 2011). Complementarmente, a MOD desempenha um papel importante no ciclo global do carbono e nutrientes (AARNOS, 2016). Apenas uma parte das moléculas dissolvidas é degradada diretamente por processos biológicos para a utilização das bactérias (AARNOS, 2016).

A MOD presente no ecossistema aquático pode ser classificada em duas categorias principais: a) ácidos orgânicos poliméricos chamados de substâncias húmicas e b) substâncias não húmicas, como: proteínas, carboidratos e lipídeos (THURMAN, 1985; JAFFÉ, *et al.*, 2004). A MOD geralmente é proveniente de três fontes principais: alóctone ou materiais terrestres sintetizadas pelas espécies vegetais na bacia hidrográfica, autóctone ou decomposição de algas e fitoplâncton (produtividade primária) e compostos orgânicos sintéticos por despejo industrial (MOSTOFA; *et al.* 2013; AARNOS, 2016). Decomposição de macrófitas contribui para o incremento de quantidades de MOD, assim como de largos agregados da MOP em ecossistemas aquáticos (CUNHA-SANTINO e BIANCHINI JR, 2008b).

### **Substâncias húmicas**

As substâncias húmicas são ácidos orgânicos e exercem um importante papel na especiação química nos sistemas hídricos (TIPPING, 1994). Em outras palavras, essas substâncias são polímeros, no qual, os monômeros são moléculas hidrofílicas, com peso molecular variável. A composição dos monômeros é principalmente por grupos funcionais fenólicos, hidroxilas, carboxílicos e em menor quantidade grupos alifáticos OH (THURMAN, 1985; MANTOVONI; NOVO, 1996). Esses grupos funcionais compreendem cerca de 50 até 75% do COD e são as maiores classes de componentes orgânicos em águas naturais (THURMAN, 1985). Buffleet al. (1992) afirmam que a

determinação da composição e a estrutura dos componentes húmicos e fúlvicos da matéria orgânica é trabalhoso e impraticável para cada amostra de água.

As substâncias húmicas podem estar presentes em águas potáveis, mas, apesar de não serem consideradas uma ameaça saúde humana diretamente, esses compostos orgânicos podem complexar e transportar produtos químicos antropogênicos e solubilizar metais pesados (HAYES; MACCARTHY; SWITT, 1989). Muitas das substâncias húmicas no ambiente aquático são resultados da degradação microbiana ou lixiviação de material vascular de plantas (lignina). Lignina é um polímero fenólico encontrado apenas em plantas vasculares. A lignina pode ser despolimerizada por processos de oxidação com CuO (ERTEL, 1990). Ertel *et al.* (1986) em seu estudo mostraram que em todas as análises de ácidos fúlvicos e húmicos claramente foi detectada a presença de componentes de lignina, indicando uma fonte predominantemente alóctone de carbono orgânico dissolvido.

A alteração da coloração da água devido às concentrações de substâncias húmicas no corpo d'água deve-se principalmente a sua forte ação absorvedora de radiação eletromagnética nos menores comprimentos de onda na faixa espectral visível. Por apresentar várias bandas de absorção se sobrepondo, esses compostos orgânicos apresentam uma curva de absorção com altos valores na região do ultravioleta, decrescendo quase exponencialmente até o verde, e valores muito baixos no vermelho (MANTOVONI; NOVO, 1996).

Ácidos húmicos são substâncias húmicas que são precipitadas em soluções aquosas quando o pH for menor que 2 (AIKEN *et al.*, 1985 *apud* HAYES; MACCARTHY; SWITT, 1989). Além disso, ácidos húmicos têm uma grande contribuição na especiação de metais em águas naturais, principalmente em valores de pH mais baixos (MANTOURA; DICKSON; RILEY, 1978). Ácido fúlvico é a fração das substâncias húmicas que é solúvel sobre todas as condições de pH. Humina é a fração dos compostos húmicos que não é solúvel na água em nenhum valor de pH. Cada uma das substâncias húmicas representam uma complexa mistura heterogênea de substâncias orgânicas e para cada uma delas existe uma condição para ser estudada, com exceção para os ácidos fúlvicos que podem ser estudados em soluções aquosas em condições ácidas ou alcalinas. Porém, ácidos húmicos para serem investigados a solução aquosa deve estar sobre condições alcalinas ou pH próximo da neutralidade. Já huminas mesmo sendo dissolvida em ácido sulfúrico concentrado, é normalmente estudada na fase sólida (HAYES; MACCARTHY; SWITT, 1989).



### **Substâncias Fúlvicas**

De acordo com McKnight *et al* (2001), ácidos fúlvicos aquático representam a maior fração da matéria orgânica dissolvida em águas naturais. Os ácidos fúlvicos são ácidos orgânicos de coloração amarelada, heterogêneos, com um moderado peso molecular. Além disso, AF funcionam como parte dos detritos da MO nos ambientes aquáticos, e podem alterar o ambiente aquático, por exemplo, afetando na absorção de luz, se comportar como ácidos fracos, complexação de espécies químicas e sorção em superfícies de minerais e óxidos. Em lagos e rios de regiões temperada, ácidos fúlvicos aquáticos são derivados, principalmente de solos e plantas ao redor da bacia hidrográfica, além de algas e bactérias na água e sedimento (McKNIGHT *et al.*, 1994). As diferentes propriedades e características nos ácidos fúlvicos em águas superficiais estão diretamente relacionadas com o precursor desse material orgânico. Em regiões desérticas, onde não há presença de árvores, a principal contribuição do COD é através da degradação dos detritos algal, onde os AF apresentam maior conteúdo de nitrogênio e baixo conteúdo aromático (McKNIGHT *et al.*, 1994).

As propriedades ópticas das águas naturais estão relacionadas com a fração opticamente ativa da MOD, cuja denominação é matéria orgânica dissolvida colorida ou cromófora (MODC). MODC absorve fortemente na região do ultravioleta do espectro, e apresenta propriedades especiais de emissão de fluorescência seguida de absorção de luz (COSTA, *et al.*, 2011). Reservatórios de MOD no ambiente hídrico afetam a penetração da luz, conseqüentemente afetando o processo de fotossíntese e produtividade primária e a dinâmica do carbono e nutrientes no ecossistema aquático (AARNOS, 2016).

### **3.2 Fontes e mecanismos de transformação da matéria orgânica no ambiente aquático**

No ambiente aquático, principalmente em lagos e reservatórios, a matéria orgânica pode ser originada de fontes externas, entradas fluviais e pluviais e fontes internas, tais como: produção de fitoplâncton, macrófitas, perífiton e bactérias (KRAUS, *et al.* 2011). Em sistemas lóticos, como rios e mananciais, a MO pode ser devido à produção primária autóctone pelas algas e macrófitas, decomposição bacteriana, diagênese e também por fonte de água subterrânea e escoamento superficial (RUTHERFORD; HYNES, 1987; MCDOWELL; LIKENS, 1988; ROSTAN, CELLOT; 1995). Em relação a sua origem, a matéria orgânica pode ser classificada como: (i)

matéria orgânica autóctone, produzida *in situ* através das atividades de microrganismos (produtividade primária) como, por exemplo, algas aderidas a substratos e as macrófitas aquáticas, e (ii) matéria orgânica alóctone, que tem sua origem fora do corpo receptor e é carregada para o corpo d'água através de lixiviação do solo, processos geológicos, degradação florestal (folhas, galhos, cascas, troncos, frutas, sementes) (CARSTEA, 2012). Ainda, a matéria orgânica alóctone pode ser proveniente de efluentes antrópicos (SHARMA; et al., 2011).

A entrada da MO alóctone ocorre principalmente pela queda direta (movimento vertical) ou através do vento pelo material depositado no solo da vegetação ripária (movimento lateral) (GIMENES; CUNHA-SANTINO; BIANCHINI, 2010). Muitos ambientes aquáticos (rios, lagos) localizados em regiões de clima temperado apresentam a dominância de matéria orgânica alóctone proveniente de entradas terrestres, ou seja, pela decomposição de detritos de plantas e da humificação da matéria orgânica do solo, assim como pelo escoamento superficial. A matéria orgânica alóctone é considerada como uma importante contribuição para a dinâmica do ciclo global do carbono (MASH, et al., 2004).

Diferentes fontes podem apresentar composição e estruturas químicas diferentes. Por exemplo, a matéria orgânica provenientes de esgoto doméstico, industrial e de estabelecimento comercial encontradas nos corpos hídricos geralmente é constituída de carboidratos, gorduras, proteínas e ácidos orgânicos (INAMORI; FUJIMOTO; 2010). Segundo Thurman (1985) cerca de 10-20 % da matéria orgânica na água é constituída de açúcares simples, ácidos graxos, aminoácidos e hidroxiácidos que vem da decomposição de matéria orgânica de plantas e solos e estão em constante estado devido as atividades químicas e biológicas.

A biodegradabilidade da matéria orgânica natural em ambiente aquático e a sua biodisponibilidade de incorporar C, N e P está relacionada principalmente a dois fatores: (i) a origem da matéria orgânica, ou seja, se é alóctone ou autóctone, e (ii) se a matéria orgânica tem sofrido algum grau de degradação ou alteração diagenética antes do contato com o meio aquoso (HENDRICKSON, et al., 2002).

De acordo com Zumstein e Buffle (1989), a matéria orgânica natural pode ser categorizada em:

- Matéria orgânica lábil ou ativa: é a fração da matéria orgânica que é facilmente assimilada e transformada pelos microrganismos. Exemplos de matéria orgânica lábil são os polissacarídeos, proteínas, peptídeos e lipídeos.

- Matéria orgânica refratária: fração da MO em que os compostos orgânicos são quimicamente estáveis por já ter sofrido o processo de transformação.

Já a matéria orgânica refratária pode ser classificada em função de sua origem (Zumstein e Buffle, 1989):

- Matéria orgânica refratária pedogênica (MORP): Proveniente dos solos e com presença de grupos funcionais aromáticos.
- Matéria orgânica refratária aquogênica (MORA): Proveniente da biota aquática, e apresentam cadeias alifáticas em sua estrutura química.

A MO no ambiente aquático pode afetar a disponibilidade da luz, além de atuar na solubilidade de metais tóxicos e aumentar a demanda biológica por oxigênio (GOLDMAN.; ROUNDS; NEEDOBA, 2012). Em outras palavras, a MO desempenha um papel importante na regulação química do sistema aquático, participando de várias reações tais como: adsorção ar-água ou sólido-água, complexação de compostos orgânicos e inorgânicos, coagulação, entre outros (BUFFLE; *et al.*, 1982). Segundo Sabesp (1997), o impacto ecológico ocasionado pelo aumento da matéria orgânica nos corpos d'água é considerado indireto ou secundário, uma vez que com o aumento da disponibilidade de alimento haverá a superpopulação do meio por microrganismos heterótrofos (bactérias, fungos, entre outros).

Porém, altas concentrações de matéria orgânica nos corpos hídricos são correlacionadas com problemas ambientais como: depleção de oxigênio dissolvido, aparecimento de fortes odores devido a ocorrência, em casos mais avançados, de degradação anaeróbica e anóxica, resultando na formação de gases como metano e sulfídrico e alteração na paisagem (INAMORI; FUJIMOTO; 2010).

Outro aspecto ambientalmente relevante sobre MO é que se estiver em elevadas concentrações podem ser um importante mecanismo de transporte de metais e outras substâncias orgânicas adsorvidas, influenciando o transporte de poluentes e a disponibilidade de micronutrientes (GOLDMAN; ROUNDS; NEEDOBA, 2012; KNAPIK, 2014). Entretanto, a solubilidade dos íons metálicos também dependem de fatores abióticos como pH e a presença de outros íons. De acordo com Wright *et al.*(2007), a concentração de ferro e alumínio são maiores em águas com valores de pH mais baixo. As reações de dissolução, hidrólise, precipitação, fotólise, adsorção/desorção, oxidação-redução, troca iônica, complexação, biodegradação,

polimerização, entre outras, podem afetar a capacidade de solubilização, mobilidade, especiação e toxicidade dos poluentes com o meio aquático (IBANEZ; DORIA-SERRANO; SINGH, 2006).

Em consideração com os mecanismos de degradação da matéria orgânica, muitos fatores ambientais podem estar contribuindo para esses processos serem mais rápidos ou mais lentos, tais como a temperatura, radiação solar, umidade, regime do escoamento, comunidades biológicas, etc (KNAPIK, 2014). Um dos fatores mais importantes é a temperatura, porque afeta as reações e os processos biológicos durante a desagregação das plantas (BOTTINO; CALIJUTI; MURPHY; 2013).

A decomposição da MO vegetal origina uma mudança no estado do detrito através da influência dos fatores bióticos associado com os fatores abióticos. A intensidade com que essa decomposição ocorre varia de espécie para espécie, além do tamanho, da morfologia da estrutura e também da composição química. Fatores como temperatura, teor de oxigênio, atividades de microrganismos e processos físicos também influenciam nas taxas de degradação (GIMENES; CUNHA-SANTINO; BIANCHINI, 2010).

A degradação da MO vegetal pode ser realizada através dos processos de lixiviação, condicionamento (catabolismo) e fragmentação (GONÇALVES JR, *et al.*, 2006a). A coloração amarela ou marrom das águas naturais é geralmente associada a decomposição da matéria orgânica ocorrendo naturalmente no sistema aquático (GOERLITZ; BROWN, 1984).

### **3.2.1 Mecanismos de degradação da matéria orgânica**

A MOD é um material dinâmico suscetível de ser transportado e transformado através de processos físicos e bioquímicos. Esses processos naturais são: degradação microbiológica, hidrólise, fotólise, sedimentação, precipitação e adsorção (MASH, *et al.*, 2004). Degradação da matéria orgânica da fração lábel considera partes biológicas, físicas e químicas. Biodegradação da matéria orgânica é o processo que implica no destino, transporte assim como as distribuições químicas e o balanço de massa no ecossistema aquático (KNAPIK, 2014). Compostos orgânicos facilmente biodegradáveis estão relacionados com a presença de aminoácidos, peptídeos, ácidos graxos, ácidos hidrocarboxílicos e carboidratos (VAN DER KOOJI; HIJNEN, 1982).

Hidrólise é considerada como um dos processos mais “suaves” relacionados a degradação de compostos húmicos. Esse processo está relacionado com a degradação

dos compostos mais lábeis. Exemplos de cadeias facilmente degradadas pelo processo de hidrólise são: ligações glicosídicas de carboidratos, ligações peptídicas de proteínas e polipeptídios (HAYES; MACCARTHY; SWITT, 1989). A hidrólise é o processo no qual, ocorre a ruptura de uma ligação a partir da molécula da água.

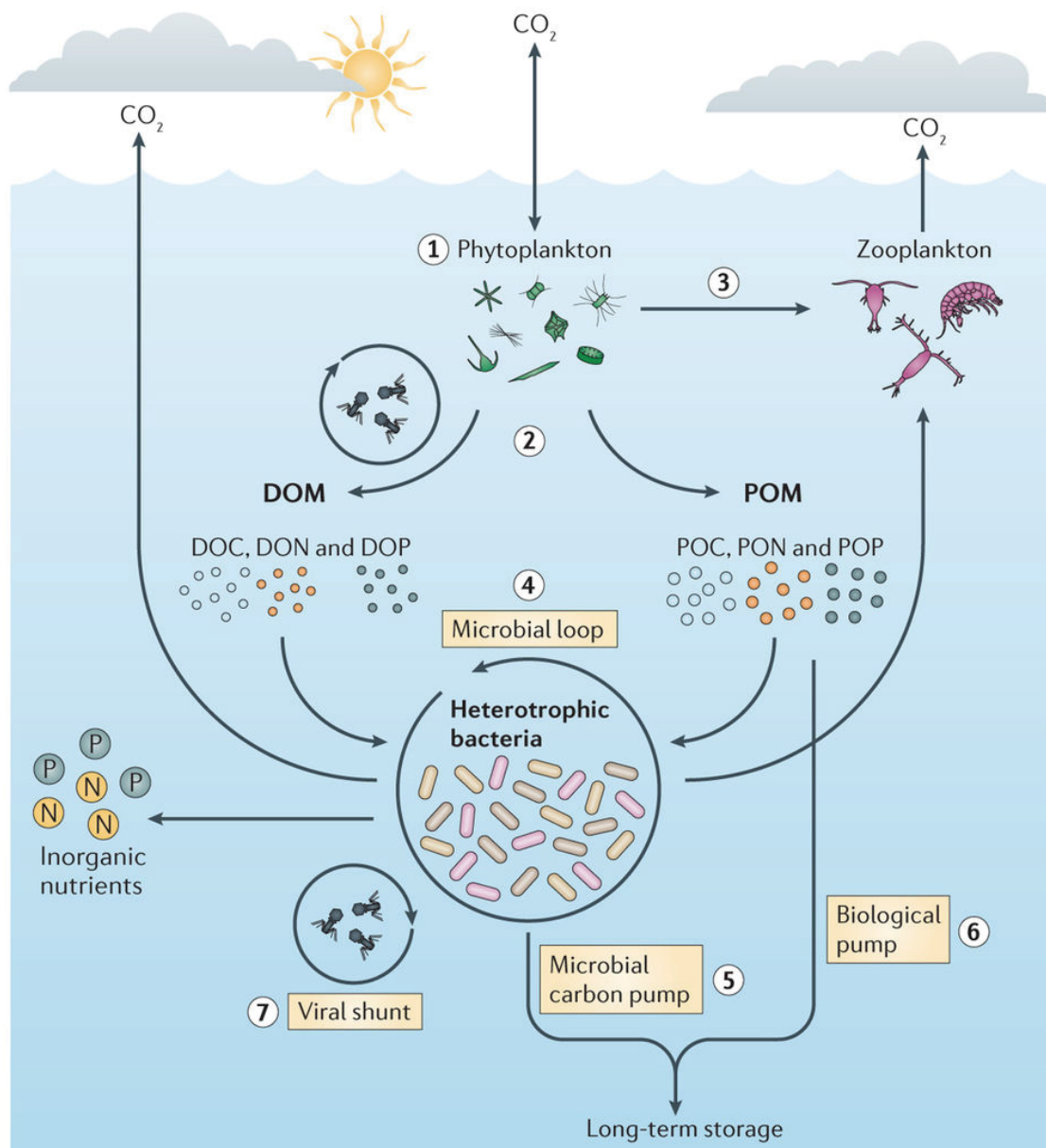
A matéria orgânica dissolvida pode ser degradada por processos bióticos, através dos microrganismos, e por processos abióticos, pela luz, pressão ou temperatura. Geralmente nas águas naturais superficiais, as variáveis pressão e temperatura são baixas para promover a decomposição da MOD, portanto os processos mais atuantes na degradação da MOD são a degradação microbiana e a fotodegradação (AARNOS, 2016).

As transformações abióticas dos componentes orgânicos através dos processos associados à oxidação, hidrólise ou reações fotolíticas, raramente converte totalmente os compostos orgânicos em substâncias inorgânicas. Por sua vez, processos biológicos podem modificar as moléculas orgânicas nos locais de descarga ou durante o transporte. As modificações na estrutura toxicológica dos poluentes geralmente esta associado como resultado de atividades de microrganismos. Para a realização e a manutenção das atividades biológicas, os microrganismos necessitam de fontes de carbono orgânico e inorgânico, nitrogênio, fósforo, enxofre, alguns minerais específicos, água e fonte de energia (IBANEZ; DORIA-SERRANO; SINGH, 2006).

Na Figura 8 é apresentada uma parte do ciclo do carbono no ambiente aquático (oceano), no qual, inclui um número de etapas, muitas das quais os agentes atuantes são os microrganismos. Uma das fontes de carbono orgânico no ambiente aquático está relacionada com a entrada do carbono inorgânico ( $\text{CO}_2$ ) proveniente da atmosfera, devido à conversão da fração inorgânica para orgânica pelo processo de fotossíntese realizada pelos seres autotróficos, por exemplo, as espécies fitoplanctônicas (1). A matéria orgânica produzida pelo fitôplankton através do processo fotossintético é classificada em fração dissolvida (MOD) e particulada (MOP). Na matéria orgânica dissolvida inclui: carbono orgânico dissolvido (COD), nitrogênio orgânico dissolvido (NOD) e fósforo orgânico dissolvido (POD), e a matéria orgânica particulada (MOP) inclui carbono orgânico particulado (COP), nitrogênio orgânico particulado (NOP) e fósforo orgânico particulado (POP) (2) (BUCHAN *et al.*, 2014). A biomassa planctônica é então consumida pelo zooplâncton (3) e através do processo de mineralização, que é o catabolismo da matéria orgânica, e reciclagem da MO pelas bactérias heterotróficas, por exemplo, flavobactérias e roseobacters (tal processo é

conhecido como loop microbiano) (4) há a liberação de CO<sub>2</sub> para a atmosfera pela respiração dos organismos.

Uma parte das bactérias heterotróficas serve de alimento para o zooplâncton, fazendo com que o carbono seja transferido na cadeia alimentar. Além disso, as bactérias heterotróficas desempenham outra importante função, a remineralização dos nutrientes orgânicos, tais como: NOD e POD para formas inorgânicas, que são formas disponíveis (nutrientes) para o fitoplâncton. A bomba de carbono microbiana (5) refere-se à transformação do carbono orgânico em composto orgânico dissolvido recalcitrante. A bomba biológica (6) entende-se a exportação da matéria orgânica particulada (derivada do fitoplâncton) da superfície para o sedimento através do afundamento das partículas. Por fim, o “shunt viral” (7) relata as contribuições de lise celular mediada por vírus para a liberação da matéria orgânica dissolvida e particulada nas piscinas fitoplanctônicas e bacterianas (BUCHAN *et al.*, 2014).



Nature Reviews | Microbiology

FIGURA 8. TRANSFORMAÇÃO MICROBIOLÓGICA DA MO FITOPLANCTÔNICA.

FONTE: BUCHAN *ET AL.*, (2014)

## Biodegradação

O processo de biodegradação pode ser entendido como uma redução catalisada por processo biológico da complexidade de uma substância. Segundo Ibanez, Doria-Serrano e Singh (2006), para que esse processo ocorra, deverão ser atendidas algumas condições:

- O organismo deve existir no local e ter as enzimas necessárias para a degradação.

- A substância em questão deverá apresentar aspectos físicos acessíveis para o organismo degradante.
- Se a enzima degradante for extracelular, as ligações da substância na molécula devem ser expostas para essa enzima.
- Se a condição for da enzima degradante for intracelular, a substância em questão deve penetrar a superfície da célula indo diretamente nos sítios de ação da enzima degradante.

A presença e a riqueza de microrganismos em ambiente aquático são determinadas pelos seguintes fatores: carbono disponível, oxigênio, nutriente disponível, temperatura, pH, salinidade, atividade aquática, entre outros.

A degradação biológica geralmente leva a conversão dos compostos orgânicos para substâncias inorgânicas, tal processo é chamado de mineralização. Esse processo refere-se à capacidade dos microrganismos heterotróficos em transformar componentes orgânicos para substâncias inorgânicas, com a utilização do carbono e energia para o crescimento celular. Os organismos mineralizam o carbono orgânico, nitrogênio, fósforo, enxofre, para a produção do dióxido de carbono ( $CO_2$ ), além das formas inorgânicas do nitrogênio, fósforo e enxofre, por exemplo,  $NH_3$ ,  $PO_4^{3-}$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $S^{2-}$ , no qual todos são lançados na coluna d'água (IBANEZ; DORIA-SERRANO; SINGH, 2006).

No processo de biodegradação, bactérias heterotróficas utilizam a MOD disponível biologicamente como fonte de carbono e nutriente (AARNOS, 2016). De acordo com Cunha-Santino e Bianchini Jr (2008) a taxa de absorção da matéria orgânica pelos microrganismos é dependente dentre outros fatores, da temperatura, quantidade e espécie da comunidade bacteriana e a natureza química do carbono orgânico dissolvido. Sobre a temperatura, que é considerada como um dos fatores ambientais mais importantes, ela determina se o processo de metabolização de materiais naturais será rápido ou não. Além disso, a mudança na temperatura poderá influenciar uma mudança na composição bacteriana da microflora ali presente (CHIN, *et al.*, 1999; CUNHA-SANTINO e BIANCHINNI JR, 2008a).



### 3.3 Métodos Analíticos para a caracterização da matéria orgânica em matrizes aquáticas

As análises para uma caracterização da MO em um ambiente aquático podem ser realizadas utilizando-se diferentes metodologias, através de medidas diretas e indiretas, testes biológicos, análises espectrofotométricas, isolamento e concentração, fracionamento e composição elementar. Na Figura 9 é apresentado um esquema de diferentes métodos usados para a caracterização da matéria orgânica em ambientes aquáticos.

A quantificação da matéria orgânica no ambiente aquático pode ser avaliada pela medição de consumo de oxigênio através dos parâmetros DBO e DQO e também por medição de COT. Os compostos mais suscetíveis a biodegradação geralmente possuem a natureza protéica, lipídica e carboidratos (MEGER, 2007). Em relação à caracterização da MO em matrizes aquáticas, técnicas ópticas vêm sendo utilizadas para a descrição orgânica, principalmente porque MO de diferentes origens possui diferenças estruturais que são vistas nas análises espectroscópicas nas regiões do ultravioleta e visível e também por emissão de fluorescência (KRAMER, 2012). A caracterização orgânica pela Absorbância e Fluorescência ajuda na diferenciação do COD de origem alóctone e do COD autóctone, pois a fração autóctone, ou seja, MO aquogênica, possui maiores quantidade de estruturas alifáticas, portanto, apresenta menor absorvância na região do UV e menor intensidade de fluorescência emitida (ZUMSTEIN; BUFFLE, 1989; AZEVEDO, *et al.*, 2008).

Medições indiretas da concentração da matéria orgânica estão relacionadas aos parâmetros de demanda biológica de oxigênio (DBO) e demanda química de oxigênio (DQO), no qual são testes estimativos para uma caracterização preliminar do ambiente aquático, e também são usados para avaliar a qualidade das águas residuais. A DBO é um teste bioquímico que avalia o quanto de oxigênio é consumido pelos microrganismos para degradar a matéria orgânica, no período de 5 dias de incubação a uma temperatura constante de 20°C (SABESP, 1997).

Já a DQO é definida como a concentração de oxigênio consumido no processo de oxidação de componentes orgânicos pela ação de um forte agente oxidante, por exemplo, dicromato e permanganato (LEE *et al.*, 1999). A grande questão desses parâmetros é não considerar algumas situações e ou fatores que ocorrem no ambiente aquático como: a turbulência das águas, insolação, aeração, e no caso da DQO o ambiente aquático não é tão energético (VALENTE; PADILHA; SILVA, 1997), assim

apresentando uma subjetividade dos métodos, no qual a variável (oxigênio consumido) depende de outros fatores (KNAPIK, 2014).

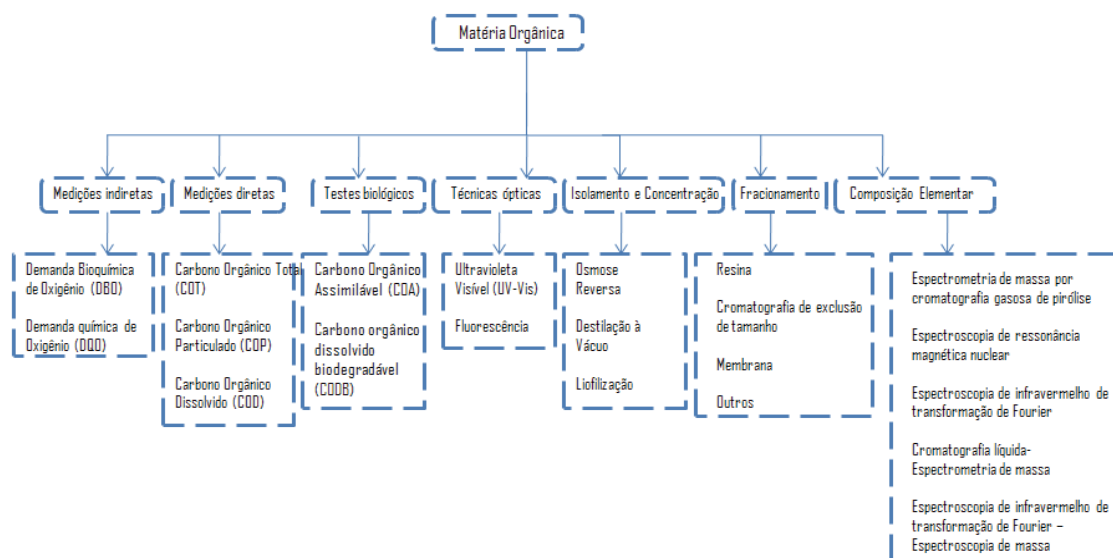


FIGURA 9. REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DOS DIFERENTES MÉTODOS PARA CARACTERIZAÇÃO DA MATÉRIA ORGÂNICA.

FONTE: ADAPTADO DE KNAPIK, (2014).

As medições diretas da quantificação da fração orgânica nos corpos d'água podem ser classificadas em: Carbono Orgânico Total (COT), Carbono Orgânico Particulado (COP) e Carbono Orgânico Dissolvido (COD). Segundo Thurman (1985), a fração dissolvida do carbono orgânico é definida por uma questão operacional, no qual são aquelas moléculas orgânicas que apresenta diâmetros menores que  $0,45\mu\text{m}$ . A quantificação do COT é umas das medições mais compreensivas para a avaliação de compostos orgânicos em corpos d'água (LEENHEER; CROUÉ, 2003; KNAPIK, 2014). De acordo com Leenheer e Croué (2003), COT é frequentemente denominado de matéria orgânica natural (MON), tal fato é explicado pela fração de contaminantes orgânicos nos sistemas hídricos que geralmente é insignificante.

A caracterização orgânica de um sistema hídrico também pode ser descrita através de testes biológicos, principalmente pela avaliação do carbono orgânico assimilável e do carbono orgânico dissolvido biodegradável. O carbono orgânico assimilável pode ser descrito como a fração orgânica usada como fonte de carbono e energia para os microrganismos heterotróficos. Em outras palavras, o carbono orgânico assimilável é a fração prontamente degradável do COT, que geralmente é composta de moléculas de baixo peso molecular (ROCHA, 2017), representando cerca de 0,1 a 9%

do COT (VAN DER KOOJI, 1990 *apud* ESCOBAR, 2001). O teste do carbono orgânico assimilável quantifica a concentração total desses componentes orgânicos assimiláveis pela comunidade bacteriana. A concentração não pode ser quantificada por métodos químicos, em razão de sua composição e de muitos compostos biodegradáveis que são difíceis de serem detectados em baixas concentrações (VAN DER KOOJI; HIJNEN, 1982). Já a análise do carbono orgânico dissolvido biodegradável é referente ao valor bruto da matéria orgânica que é biodegradada por um inoculo de bactérias durante um período de tempo. Portanto, o carbono orgânico dissolvido biodegradável pode ser entendido como a fração de COD que é mineralizado e assimilado pelos organismos heterotróficos (ESCOBAR; RANDALL, 2001).

Complementarmente, as técnicas ópticas têm sido usadas ao longo do tempo, principalmente para as análises químicas e monitoramento da qualidade da água. Essas técnicas podem ser classificadas em: medidas de absorção de luz (espectroscopia de ultravioleta visível, espectroscopia de infravermelho) e medida de fluorescência (espectrometria de emissão-excitação). As características de transmissão, absorção ou espectro de fluorescência de um composto químico é medido para a quantificação de sua concentração e avaliação de sua identidade (SCULLY, 1998; BOURGEOUIS; BURGESS; STUETZ, 2001; HUR, *et al.*, 2010). Espectroscopia de ultravioleta visível (UV-vis) e fluorescência são técnicas para facilitar a caracterização e ou discriminar diferentes componentes e suas respectivas origens (KNAPIK, 2014). Ainda, medições de fluorescência têm sido aplicadas para indicar a presença de substâncias húmicas e matéria orgânica em águas naturais (KWAK *et al.*, 2013).

Diferentes métodos de isolamento e concentração da matéria orgânica natural também são utilizados, por exemplo, osmose reversa, evaporação seguida de uma redução de pressão (destilação à vácuo) e liofilização (MATILAINEN, *et al.*, 2011). Das diversas técnicas de isolamento as mais empregadas são: osmose reversa e cromatografia de fracionamento de resina (SONG *et al.*, 2009). Segundo Song *et al.* (2009), o problema da técnica de isolamento é a alteração das propriedades físico químicas da matéria orgânica dissolvida. A idéia desse método consiste na separação e concentração das moléculas de carbono orgânico dissolvido da água para futura caracterização das moléculas encontradas (KNAPIK, 2014).

A matéria orgânica dissolvida é comumente caracterizada pela técnica de fracionamento. De acordo com Leenheer e Croué (2003), essa técnica divide a MOD em categorias com sorventes de resina. Em relação à metodologia de composição

elementar, seu principal uso está relacionado ao cálculo das razões atômicas, principalmente entre: carbono e oxigênio e hidrogênio e nitrogênio (KNAPIK, 2014). Diferentes metodologias podem ser aplicadas, tais como: Espectrometria de massa por cromatografia gasosa de pirólise, Espectroscopia de ressonância magnética nuclear, Espectroscopia de infravermelho de transformação de Fourier, Cromatografia líquida-Espectrometria de massa, Espectroscopia de infravermelho de transformação de Fourier – Espectroscopia de massa (MATILAINEN *et al*, 2011; KNAPIK, 2014).

Na Figura 10, adaptada de Thomaz e Theraulaz (2007), são apresentadas as frações orgânicas avaliadas por cada parâmetro. A matéria orgânica biodegradável é a fração orgânica que pode ser determinada pelas análises de DBO, DQO, COT e UV-vis, porém, cada parâmetro tem sua particularidade, limitação e representatividade. Outros compostos orgânicos como hidrocarbonetos alifáticos e substâncias húmicas não podem ser medidos pela análise de DBO, enquanto que minerais oxidáveis não podem ser avaliados pelo carbono orgânico total. Hidrocarboneto aromático cuja é a parte refratária do carbono orgânico dissolvido é determinado pelo COT e UV-vis.

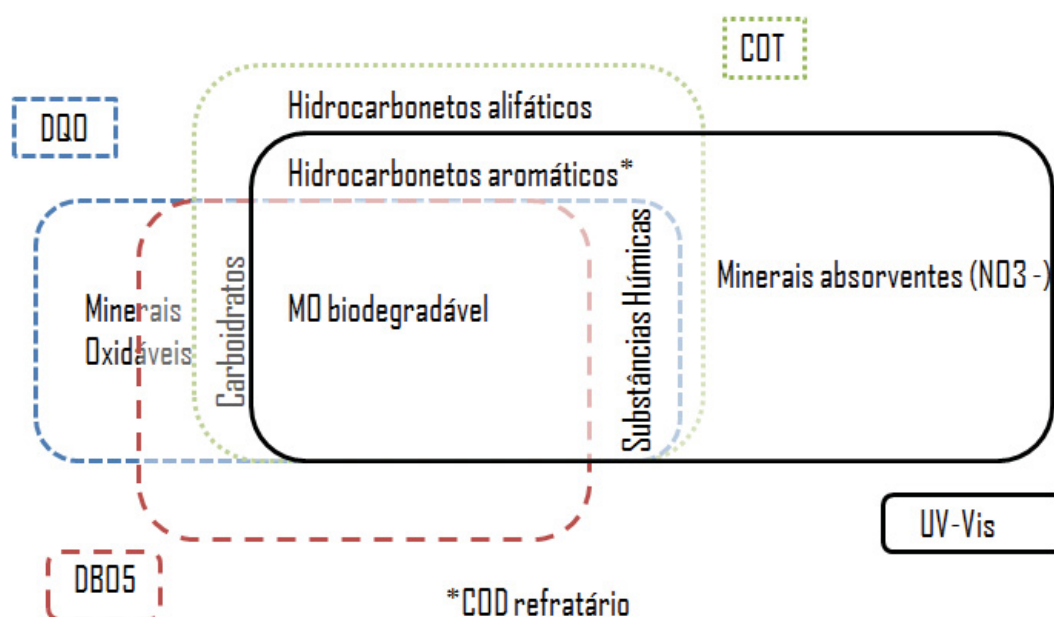


FIGURA 10. COMPOSIÇÃO ORGÂNICA AVALIADA PARA CADA PARÂMETRO.

FONTE: ADAPTADO DE THOMAZ; THERAULAZ,( 2007)

A seguir serão apresentadas as principais características com relação às análises de DBO, DQO, COD, espectroscopia de emissão-excitação de fluorescência e de absorvância no ultravioleta visível.

### 3.3.1 Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO)

A DBO é considerada e utilizada mundialmente como um dos importantes parâmetros indicadores de qualidade de água, sendo seu uso realizado desde 1908 pela U.K Royal Commission on River Pollution como um indicador de poluição hídrica por despejos orgânicos (JOUANNEAU *et al.*, 2013). Seu objetivo foi determinar a força das águas residuais lançadas nos corpos d'água, tendo como arbitrariamente decidido o valor de 5 dias e o tempo de escoamento do rio Thames entre Londres e o mar (LOGAN; KOHLER; MIN, 2000). A demanda bioquímica de oxigênio expressa o valor de oxigênio consumido pelos microrganismos enquanto os mesmos estão degradando a matéria orgânica em condições aeróbicas em uma temperatura específica (DELZER e MCKENZIE, 2003). Segundo APHA (1998), esse teste empírico avalia a taxa necessária de oxigênio das águas residuais, efluentes e águas poluídas. Sua importância está relacionada na medição de cargas em estações de tratamento de esgotos, além da eficiência de remoções nesses sistemas de tratamento. Em outras palavras, esse teste bioquímico avalia o oxigênio molecular utilizado pelos microrganismos num período específico de incubação para degradar a matéria orgânica carbonácea, e o oxigênio usado para oxidar o material inorgânico, por exemplo, sulfetos.

Jouanneau *et al.* (2013) definem DBO como a quantidade de oxigênio, dividida pelo volume da garrafa, que é absorvida através da atividade respiratória dos microrganismos que crescem nos compostos orgânicos presentes na amostra quando incubados a uma temperatura específica de 20°C para um período fixo, geralmente são 5 dias (DBO<sub>5</sub>). De acordo com Valente *et al.* (1997), a DBO é um indicador que determina indiretamente a concentração da fração biodegradável da matéria orgânica pela demanda de oxigênio utilizado pela respiração dos organismos, sendo portanto considerada um indicador estimativo visto que, não considera as seguintes condições dos corpos d'água: turbulência das águas, aeração, insolação etc.

O resultado da medição da DBO é influenciado pela quantidade de microrganismos aeróbios presentes e sua taxa de respiração. Além disso, o teste é comumente aplicado em três casos principais, além de ser um parâmetro importante para avaliação em corpos hídricos constando na legislação para classificação dos corpos hídricos. A primeira é indicar se a descarga das águas residuais está em conformidade com a legislação do padrão de qualidade de água. O segundo uso é analisar a proporção entre DBO e DQO em estações de tratamento de esgotos, assim pode se indicar uma

taxa de biodegradação do efluente. A terceira aplicação é a relação DQO/DBO, que ajuda a indicar o tamanho necessário para construir uma estação de tratamento de esgotos. Em adição a essas aplicações, a DBO é amplamente usada em monitoramento da qualidade da água e como um indicador de poluição orgânica em águas superficiais (KNAPIK, 2014).

De acordo com Kwak *et al.* (2013), a DBO apresenta um incerteza de 15~20%, devido a essa deficiência do método convencional de análise da DBO, outras metodologias para avaliação de DBO vem sendo aplicada, por exemplo, o uso de biosensores, estimação pela espectroscopia de UV-vis, medições de fluorescência e outros. Na hora da incubação da amostra, um dos fatores mais importante é a temperatura, sendo um interferente na metabolização da matéria orgânica (SABESP, 1997).

Segundo a *American Public Health Association* (1998), há três principais metodologias para avaliação da DBO (Tabela 3). A primeira denominada DBO 5 dias, consiste em avaliar qual foi a taxa de consumo de oxigênio dissolvido em uma garrafa hermética com nutrientes em uma temperatura específica (20°C) no período de 5 dias. O resultado da DBO por esse método consiste através de uma equação no qual tem como componentes principais a medição do OD inicial e o OD após 5 dias. Já o segundo método citado pela associação americana é o teste de DBO última, sendo considerado como uma extensão do teste anterior, porém nessa metodologia o oxigênio dissolvido é medido inicialmente e intermitentemente durante a realização do teste. Já o terceiro teste, é realizado pelo método respirométrico. Em um recipiente fechado com nutrientes, os microrganismos irão consumir a matéria orgânica ali presente, sob condições de temperatura e agitação constante e o resultado sairá no equipamento acoplado nas garrafas de DBO. Na hora da incubação da amostra, um dos fatores mais importante é a temperatura, sendo um interferente na metabolização da matéria orgânica (SABESP, 1997).

Segundo Jouanneau *et al.* (2013), existem vários procedimentos adotados para a avaliação da DBO (Tabela 4): método referencial, método referencial adaptado, método fotométrico, método manométrico, método do biosensor utilizando bioluminescência nas bactérias, células de combustível microbianas, mediador redox, biosensor com bactérias e bioreator.

TABELA 3. MÉTODO DE AVALIAÇÃO DA DBO.

Métodos	Descrição	Equipamentos	Limite do método	Fórmula	Observação	Referência
Teste de DBO 5 dias	O método consiste em utilizar uma garrafa hermética com amostra diluída e semeada (inóculo) numa temperatura específica durante 5 dias. É calculada a diferença do Oxigênio Dissolvido inicial e final para se obter o valor da $DBO_5$ .	Frascos de vidros de 60 mL ou garrafas de vidro de 300 mL. Incubadora.	Para a realização do cálculo da $DBO_5$ a amostra deverá apresentar o mínimo de 2,0mg/L de depleção de Oxigênio Dissolvido e pelo menos 1,0 mg/L de Oxigênio Dissolvido residual *Se o valor da depleção do OD for inferior a 2,0mg/L e a concentração da amostra é 100%, então a depleção OD pode indicar que a DBO é menor que 2,0mg/L. Limite mínimo: 2 mgO <sub>2</sub> /L Limite máximo: 7-9 mgO <sub>2</sub> /L	$DBO_5 = \frac{(D_1 - D_2) - (S)V_5}{P}$ $D_1$ = valor do OD da amostra imediatamente após a preparação, mg/L $D_2$ = valor do OD da amostra diluída após período de 5 dias de incubação, mg/L $S$ = taxa de absorção do Oxigênio dissolvido, mgO <sub>2</sub> /mL (será 0, se o OD for inferior a 2,0mg/L) $V_5$ = Volume de amostra usado nas amostras, ml $P$ = Fração decimal volumétrica da amostra utilizada	Se a análise começar em duas horas após a coleta, não há necessidade de preservação em temperatura a 4°C. É recomendado iniciar as amostras num prazo de 6 horas. Verificar a temperatura ( 20°C +-3 ) e o pH 6-8) da amostra. Ajustar o pH para 7-7,2. Evitar amostras contendo cloro residual e com amostras contendo substâncias tóxicas	APHA (1998)
Teste DBO última	O princípio segue o descrito para a anterior com modificações. A incubação é realizada por um período prolongado, dependendo da qualidade da amostra.	Frascos de incubação (para rios preferencialmente garrafas grandes de 2 L ou 6 garrafas de 300mL) de reservatório Incubadora ou banho-maria Eletrodo de membrana sensível ao oxigênio		$DBO_t = DBO_u(1 - e^{-kt})$ Onde: $DBO_t$ = medição do oxigênio dissolvido no tempo t, mg/L $K$ = taxa de absorção de nutrientes primeira ordem	Temperatura para incubar as amostras é de 20°C Algumas amostras de efluentes que excedem o nível de OD disponível em saturação do ar , é necessário diluir a amostra. Se apenas a DBO última é desejada, a adição de nutrientes se torna vantajoso fazendo com haja a aceleração na decomposição e consequentemente redução no tempo do teste	APHA (1998)
Método respirométrico (OXITOP)	É a medida direta do consumo do oxigênio pelos microrganismos, em um ambiente enriquecido com oxigênio. O método consiste em colocar a amostra em um recipiente fechado com condições de temperatura e agitação constante.	Sistema Respirométrico Incubadora ou banho-maria	Muitos respiradores comerciais detectam oxigênio na faixa de 0,1mg/L. A precisão do método está relacionado com a quantidade total de oxigênio consumido, precisão da pressão ou volume medido, e efeitos da mudança da pressão barométrica e temperatura. Limite do método: 0-2000mgO <sub>2</sub> /L	O resultado da DBO sai no leitor do sensor	É uma metodologia bastante aplicada em avaliação de biodegradabilidade de produtos químicos específicos e em tratabilidade de resíduos orgânicos industriais. Existem 4 tipos de respiradores: manométricos, volumétricos, eletrolíticos, de entrada direta	APHA (1998)

TABELA 4. COMPARAÇÃO ENTRE AS PRINCIPAIS ESTRATÉGIAS PARA SE AVALIAR A DBO

Metodologia	Marcador Da biodegradação	Transdutor	Tempo Necessário	Vantagens	Desvantagens
Método referencial	Oxigênio Dissolvido	Dosagem Iodométrica Sonda Eletroquímica	5 dias	Valor real da DBO5, muitas aplicações, versão comercializada	Longo período de análise Limite de detecção (0 a 6mg/L) Dosagem manual, Manutenção de Sondas Requer uma importante área de trabalho Variabilidade da medida (inoculo)
Método referencial modificado	Oxigênio Dissolvido	Sonda Óptica	5 dias	Valor real da DBO5, sondas não invasiva, muitas aplicações, versão comercializada	Longo período de análise Limite de detecção (0 a 6mg/L) Manutenção de Sondas Requer uma importante área de trabalho Variabilidade da medida (inoculo)
Método Fotométrico	Oxigênio Dissolvido	Espectrométrico	5 dias	Valor real da DBO5, Pequena área de trabalho requerida, Kit pronto para ser usado , Muitas aplicações, Versão comercializada	Longo período de análise Limite de detecção (0a6mg/L) Variabilidade da medida (inoculo)
Método Manométrico	Pressão	Manômetro	5 dias	Ampla faixa de medição ( 0-700mg/L) Muitas aplicações, Versão comercializada	Longo período de análise Variabilidade da medida (inoculo) Importante área de trabalho
Biosensor com a bioluminescência nas bactérias	Bioluminescência	Luminômetro	72 minutos	Curto Período de análise , Ampla faixa de medição ( 0-200mg/L) Fácil de manusear, Pequena área necessária	Medição indireta DBO5 previsto, Instabilidade da bioluminescência Poucas informações e aplicações Versão não comercializada
Células de combustíveis microbianas	Potencial elétrico	Amperômetro	3 15 minutos	Curto período de análise, Ampla faixa de medição (0-200mg/L; máxima 100000mg/L) Baixa manutenção, Configuração que permite o monitoramento online, Versão comercializada	Medidas indiretas Variabilidade da medida (inoculo) Poucas informações e aplicações
Mediador Redox	Mediador Redox	Sonda Eletroquímica ou óptica	15 minutos	Curto período de análise Ampla faixa de medição (0-300mg/L) Fácil de usar (medidor redox fluorescente) Comercializado Pequena área de trabalho	DBO5 prevista Medida indireta Baixa precisão da avaliação da DBO 5 equivalente Poucas informações e aplicações
Biosensor com bactérias	Oxigênio Dissolvido	Sonda Eletroquímica ou óptica	10 minutos	Medida direta, Curto período de análise Ampla faixa de medição (0-500mg/L), Configuração que permite o monitoramento online	Difusão (oxigênio e produtos químicos) em matriz ou membrana polimérica Crescimento de bactérias DBO5 prevista Não versão comercializada
Bioreator	Oxigênio Dissolvido	Sonda Eletroquímica ou óptica	20 minutos	Medida direta, Curto período de análise Ampla faixa de medição (0-50000mg/L) Configuração que permite o monitoramento online, Muitas informações e aplicações Versão comercializada	Exige uma importante área DBO5 prevista Variabilidade da medida (inoculo)

FONTE: ADAPTADO DE JOUANNEAU ET AL. (2013)



O método manométrico, que está representado na, é aquele que utiliza um sistema respirométrico (Oxítóp®) para avaliar a DBO. Em outras palavras esse teste avalia a DBO<sub>5</sub> através do consumo do oxigênio ou pela produção de CO<sub>2</sub> nos frascos respirométricos (SÁENZ; PAVLOVA, 2007). Esse sistema é constituído de um microprocessador sem mercúrio, permitindo assim a leitura do parâmetro de acordo com a pressão exercida no interior das garrafas.

A medição ocorre pela redução da pressão à medida que os organismos consomem a matéria orgânica. Com essa redução o sensor do equipamento identifica proporcionalmente com o valor da matéria orgânica presente (SANTOS; SALES; DUARTE, 2003; SCHULZ, *et al.*, 2014). O sistema é composto do sensor Oxítóp, de um recipiente para pérolas de NaOH, a garrafa âmbar de DBO, uma barra magnética, um agitador magnético e uma incubadora termo-regulável (20°C ± 1).

O método Winkler da avaliação da demanda bioquímica de oxigênio consiste na medição da concentração de oxigênio dissolvido, antes e após o período de 5 dias a temperatura de 20°C em que a amostra deve ficar incubada. Durante esse período, haverá a ação dos microrganismos para degradar a fração biodegradável da matéria orgânica. Para a realização desse teste, poderá haver a necessidade da utilização ou não de sementes. Para efetuar o cálculo da DBO<sub>5</sub> há duas equações básicas: um caso a amostra necessitou da semente e a outra, quando não foi necessário a utilização. Essa metodologia consiste da utilização de frascos de DBO (300 mL), incubadora termo-regulável (20°C ±1), garrafas para água de diluição, pipetas volumétricas, béckeres, erlenmeyer e bureta de 50ml.

### **3.3.2 Demanda Química de Oxigênio (DQO)**

A DQO é um parâmetro mundialmente conhecido, utilizado como um indicador da concentração da poluição orgânica em águas naturais e residuais (APHA, 1998; YAO; WANG; ZHOU, 2014). Hureta.*l*(2010) consideram que a DQO é um parâmetro representativo para determinar a qualidade da água de esgotos. Bourgeois *et a.l*(2001) define DQO como um teste para determinar a força dos resíduos domésticos e industriais.

Enquanto que a DBO avalia a demanda de oxigênio através do metabolismo biológico, a DQO usa uma solução oxidativa para a mineralização do conteúdo orgânico. De acordo com APHA (1998), a DQO é definida como uma “medida de oxigênio equivalente da matéria orgânica de uma amostra que é suscetível para

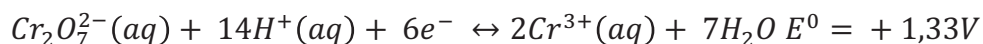
oxidação por um oxidante químico forte”. Sua importância como um parâmetro de qualidade de água é similar à DBO, cujo objetivo é indicar a qualidade de água de um rio, lago ou reservatório. Adicionalmente, é aplicada para avaliar possíveis efeitos de descargas de esgotos e também para o cálculo da eficiência da degradação da matéria orgânica nas estações de tratamento de esgoto. Se a amostra apresentar um alto nível de DQO, isso significa que nessa amostra há um alto nível de material orgânico oxidável na amostra. Assim, alta concentração de matéria orgânica significa que o oxigênio dissolvido presente irá ser usado para degradação em condições naturais. Um dos problemas relatados com a depleção do oxigênio dissolvido em águas superficiais é que o ambiente aquático pode alcançar baixos níveis de oxigênio dissolvido, no qual pode interferir nesse ecossistema (REALTEACH, 2015).

Assim como a DBO, a DQO também avalia a concentração de oxigênio consumido para oxidar a matéria orgânica, porém, esse parâmetro avalia as frações biodegradáveis ou não da matéria orgânica, em meio ácido e condições energéticas pela utilização de um agente químico oxidante forte. Além disso, também é um teste estimativo, pelo fato que as condições no ambiente aquático não são tão energéticas, e que algumas espécies inorgânicas como nitritos e compostos reduzidos de enxofre e algumas substâncias orgânicas, como é o caso dos hidrocarbonetos aromáticos, compostos alifáticos de cadeia aberta e piridinas não são oxidadas (VALENTE; PADILHA; SILVA, 1997).

A determinação de DQO é feita usando um oxidante forte em uma solução ácida. A amostra é então levada para o aquecimento para oxidar o carbono orgânico para  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$ . A medição da concentração da DQO pode ser realizada através dos métodos titulométrico ou colorimétrico. O teste de DQO não é afetado por substâncias tóxicas e os valores podem ser quantificados em 3 horas, sendo, portanto, um método indireto mais rápido para avaliar a matéria orgânica quando comparada a DBO (BOYLES, 1997; VALENTE; PADILHA; SILVA, 1997), apesar de quantificar também a presença de substâncias não-biodegradáveis, diferindo, portanto, do conceito da DBO. Outra desvantagem da análise de DQO é a limitação de não diferenciar matéria orgânica biodegradável e inerte (BOURGEOUIS; BURGESS; STUETZ, 2001).

Apesar de existir vários oxidantes utilizados para a avaliação da DQO, o mais empregado é o dicromato (VALENTE; PADILHA; SILVA, 1997; ZUCCARI *et al.*, 2005) devido alguns fatores: a) diante dos redutores que demandam oxigênio em águas, é o que apresenta maior poder oxidante, b) na forma de sal de potássio é

substância de referência, apresentando estabilidade tanto no estado sólido como em soluções, c) tem valor comercial razoavelmente baixo, d) a determinação da sua concentração em excesso esta categorizada dos métodos clássicos utilizados na química analítica (ZUCCARI *et al.*, 2005). A reação de dicromato é:



A determinação desse parâmetro pode ser realizado pelos métodos convencional, fotocatalítico, eletroquímico, uso de um biosensor termal, entre outros (YAO; WANG; ZHOU, 2014). Os métodos convencionais de avaliação de DQO por determinar a concentração de dicromato apresentam várias desvantagens inerentes como: tempo de digestão das amostras para alcançar uma oxidação completa, baixa sensibilidade de detecção, envolvem procedimentos complexos, há necessidade de uso de produtos químicos com custo elevado, dificuldade em descarte dos resíduos e a reprodutibilidade dos resultados esta diretamente relacionado com a habilidade e treinamento do responsável (LEE *et al.*, 1999; JIRKA; CARTER, 1975; DOMINI *et al.*, 2006; WANG *et al.*, 2012). Porém, em relação ao uso do permanganato ainda há desvantagens devido sua baixa reprodutibilidade e poder de oxidação (LEE *et al.*, 1999).

Segundo APHA (1998), há três métodos convencionais de avaliação da demanda química de oxigênio: método do refluxo aberto, método do refluxo fechado por titulometria e método do refluxo fechado por colorimetria. Enquanto que o método do refluxo aberto é indicado para diversos resíduos onde o tamanho da amostra é considerado, os métodos do refluxo fechado apresentam uma viabilidade econômica no uso de reagentes de sais metálicos, geram menos resíduos perigosos. O método do refluxo fechado consiste na adição de uma forte solução ácida, com um conhecido excesso de dicromato de potássio ( $K_2Cr_2O_7$ ) na amostra. Após realizado a digestão, o que não reduziu de  $K_2Cr_2O_7$  é titulado com sulfato de amônio ferroso, afim de determinar a quantidade de  $K_2Cr_2O_7$  consumida e então a matéria oxidada é calculada em termos de oxigênio equivalente.

### 3.3.3 Carbono Orgânico Dissolvido (COD)

O carbono orgânico é classificado nas frações dissolvido e particulado, sendo assim, o termo carbono orgânico total referente a soma das duas frações (MATILAINEN *et al.*, 2011). A fração dissolvida do carbono orgânico pode por uma definição operacional ser considerada aquelas moléculas de carbono orgânico menores que  $0,45 \mu m$  (THURMAN, 1985; BOLAN *et al.*, 2011; KNAPIK, 2014). A fração

particulada do carbono orgânico pode ser entendida então, como a parte do carbono orgânico total que ficou retido na membrana de porosidade de  $0,45\mu\text{m}$  (KNAPIK, 2014). Para a determinação do carbono orgânico deverá ser eliminada da amostra todo carbono inorgânico, através da acidificação da amostra, em pH igual ou menor que 2 (APHA, 1998).

Para a sua quantificação, o carbono orgânico deverá ainda ser oxidado por processos de combustão ou oxidação, e então a detecção do  $\text{CO}_2$  resultante (MATILAINEN *et al.*, 2011; KNAPIK, 2014). Segundo APHA (1998) a análise de COT representa uma resposta mais direta e conveniente do conteúdo orgânico total do que os parâmetros DBO e DQO, porém representa um tipo diferente de informação. Thurman (1985) refere-se à medição do carbono orgânico dissolvido como uma das mais simples e importantes determinações para a geoquímica orgânica.

Uma vantagem da determinação da concentração de carbono orgânico em amostras aquáticas é o tempo de sua análise. Enquanto parâmetros indiretos da caracterização da matéria orgânica em águas residuais e naturais necessitam de 5 dias (DBO) ou algumas horas (DQO), a análise do carbono orgânico pode ser feita de maneira mais rápida e menos subjetiva. (THOMAZ; THERAULAZ, 2007). Na figura 11 está indicado o que cada parâmetro representa, sendo que a avaliação do carbono orgânico e a caracterização UV são medidas diretas da matéria orgânica, enquanto que DBO e DQO são medidas indiretas, ou seja, avaliam o oxigênio consumido por microrganismos ou por ação de um forte oxidante.

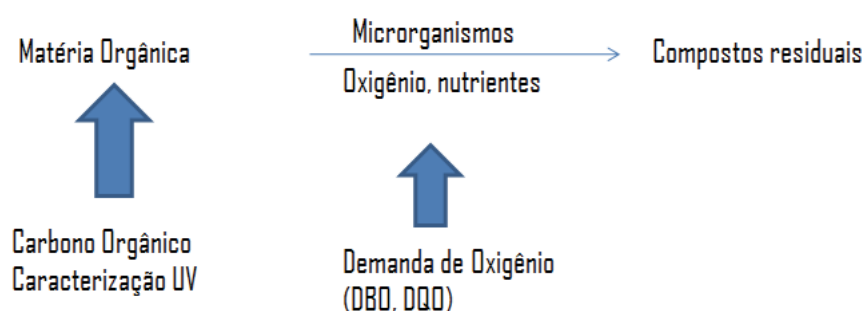


FIGURA 11. MÉTODOS DE AVALIAÇÃO DA MATÉRIA ORGÂNICA: DIRETA (COD E CARACTERIZAÇÃO UV) E INDIRETA (DBO E DQO).

FONTE: ADAPTADO DE THOMAZ E THERAULAZ, (2007).

Na Figura 12 está relacionado à representação esquemática do elemento carbono e suas principais formas no sistema aquático. O carbono total é uma medida que representa a soma das formas orgânica e inorgânica numa amostra de água (POTTER; WIMSATT, 2009). As frações inorgânicas do carbono incluem: carbonato, bicarbonato

e  $\text{CO}_2$  dissolvido. A fração purgável do carbono orgânico é relacionada aos carbonos orgânicos voláteis, em outras palavras, é a fração do COT que é removida de uma solução aquosa por arraste de um gás sobre condições específicas (APHA, 1998).

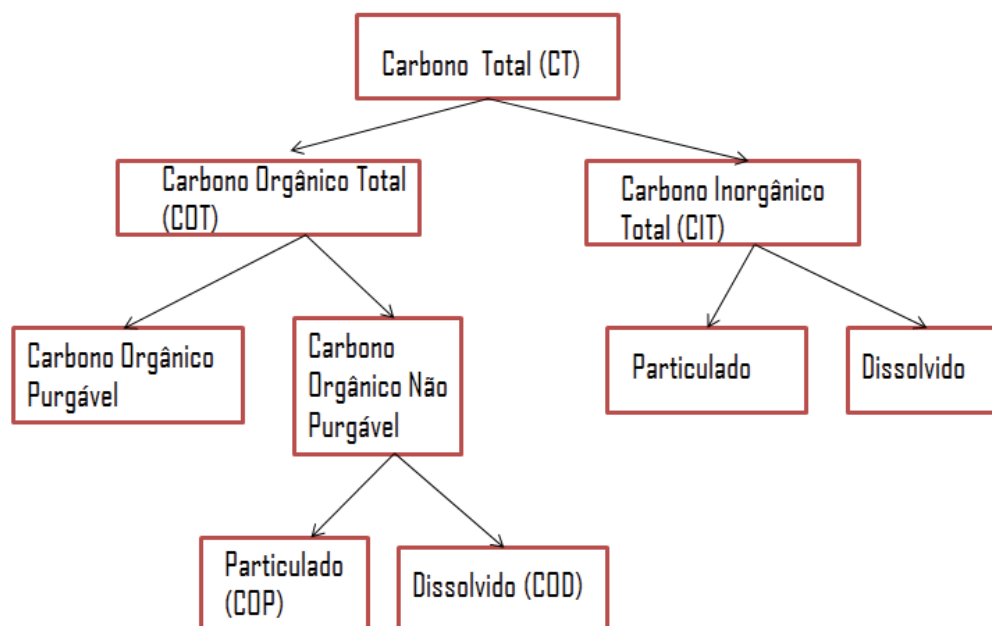


FIGURA 12. CLASSIFICAÇÃO DO CARBONO

FONTE: ADAPTADO DE KNAPIK, (2014).

Para a determinação de COT e COD, o carbono orgânico presente na amostra deve ser oxidado para produzir  $\text{CO}_2$ , no qual o sistema de detecção do equipamento irá fazer a leitura. Há principalmente duas metodologias diferentes para a transformação do CO para o gás dióxido de carbono: a) através da combustão em um gás oxidante e b) Oxidação química catalisada por calor com o uso de uma solução de persulfato. A leitura ocorrerá pela condutividade do detector ou através de um detector infravermelho não dispersivo (POTTER; WIMSATT, 2009). Se a amostra apresentar sólidos e materiais flutuantes pode ocorrer a obstrução das válvulas, tubos e a agulha de injeção do equipamento.

Exemplos de metodologias de COT incluem alta temperatura, catalisadores, oxigênio ou também em temperaturas mais baixas ( $100^\circ\text{C}$ ) com irradiação ultravioleta, oxidantes químicos ou uma combinação desses oxidantes cuja finalidade é a conversão do carbono orgânico para dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ). O  $\text{CO}_2$ , então é purgado, seco e arrastado com a ajuda de um gás para o analisador infravermelho não dispersivo ou titulador colorimétrico (APHA, 1998).

Diferentemente dos parâmetros DBO e DQO, a análise de COT não considera o estado de oxidação da matéria orgânica e não mede outros elementos organicamente ligados, por exemplo, hidrogênio e nitrogênio e inorgânicos que contribuem para a medição da demanda de oxigênio cujo é a variável medida nas análises de DBO e DQO (APHA, 1998). A avaliação do COT também é importante para a operação das estações de tratamento de água e tratamento de esgoto (APHA, 1998).

### 3.3.4 Espectroscopia

Com uma ampla gama de poluentes sendo lançados no meio ambiente, há a necessidade da utilização de instrumentos e técnicas que ajudem a monitorar essas amostras complexas (VO-DINH, 1978). Portanto, as técnicas ópticas vêm a auxiliar na identificação e caracterização dos poluentes aquáticos.

A espectroscopia é uma técnica de medida científica que avalia a luz emitida, absorvida ou dispersa por materiais. Seus usos incluem o estudo, a identificação e quantificação desses compostos (NASA, 2017). As técnicas espectroscópicas servem para identificar e quantificar analitos e totalizam mais de 80% das técnicas aplicadas para analisar amostras de inúmeras procedências (VINADÉ; VINADÉ, 2005). As técnicas ópticas vêm sendo muito utilizada para o monitoramento da qualidade da água e análises químicas (SCULLY, 1998; BOURGEOIS; BURGESS; STUETZ, 2001) através da análise de transmissão, absorção e fluorescência, que são utilizados para determinar a concentração e procedência de diferentes espécies químicas (SCULLY, 1998).

O objetivo dessas técnicas é avaliar a interação da luz com a amostra, podendo então ser classificada como medidas de absorção da luz (espectroscopia de UV-visível e de infravermelho) e medição de fluorescência (espectroscopia de emissão-excitação). Suas principais vantagens são: a rapidez e a versatilidade, além de baixos custos de operação e não necessitar de produtos químicos, tornando ótimas metodologias para monitoramento online de uma gama de parâmetros (BOURGEOIS; BURGESS; STUETZ, 2001). Um exemplo de aplicação é o estudo da caracterização da matéria orgânica dissolvida, que utilizando as técnicas de espectroscopia, como de ultravioleta visível e de fluorescência, vem complementar os resultados da análise de COD (LEENHEER; CROUÉ, 2003).

Muitos trabalhos têm utilizado as técnicas espectroscópicas para caracterizar a matéria orgânica em matrizes aquáticas (ZUMSTEIN; BUFFLE, 1989; CHIN; ALKEN;

O'LOUGHLIN, 1994; ROSTAN; CELLOT, 1995; COBLE, 1996; WESTERHOFF; ANNING, 2000; WU *et al.*, 2001; MCKNIGHT *et al.*, 2001; MASH, 2004; AZEVEDO, 2006; OLIVEIRA *et al.*, 2006; HUR *et al.*, 2007; BAKER; ELLIOT; LEAD, 2007; AZEVEDO *et al.*, 2008; LOPARDO; FERNANDES; AZEVEDO, 2008; BAGHOTH *et al.*, 2009; COSTA ET AL., 2011; DOS SANTOS, 2013; KNAPIK; FERNANDES; AZEVEDO, 2014; KNAPIK *et al.*, 2014; KNAPIK, 2014; XIE; GUAN, 2014; GAO *et al.*, 2016).

Contudo, algumas interferências podem prejudicar a correta determinação dos espectros de Uv-vis e de fluorescência, tais como pH, temperatura, e até mesmo presença de bolhas de ar nas soluções, pois afeta a absorção e dispersão da luz, ou seja, interfere no sinal óptico que resulta em erros (BOURGEOIS; BURGESS; STUETZ, 2001).

#### 3.3.4.1 Absorbância no Ultravioleta-Visível

A caracterização da matéria orgânica tanto na forma dissolvida como na particulada vêm ajudando no esclarecimento do caminho da transformação da MO nos ciclos dos elementos biológicos no corpo hídrico (YTOW; UTSUMI; SEKI, 1996). Índices a partir do espectro Uv-vis têm sido utilizados para investigar as características na estrutura química da matéria orgânica dissolvida e investigar o conteúdo orgânico a partir de uma abordagem qualitativa (HE *et al.*, 2013; KNAPIK, 2014).

A absorbância é uma medida dependente da absorção molecular dos compostos orgânicos (BUFFLE *et al.*, 1982). Consequentemente, a absorbância no ultravioleta é utilizada para análises de qualidade da água, principalmente na avaliação da composição estrutural da MOD e identificar as possíveis origens do conteúdo orgânico no ambiente aquático (ZUMSTEIN; BUFFLE, 1989; CHIN; ALKEN; O'LOUGHLIN, 1994; ROSTAN; CELLOT, 1995; WESTERHOFF; ANNING, 2000; WU *et al.*, 2001; CHEN *et al.*, 2002; MASH, 2004; OLIVEIRA *et al.*, 2006; HUR *et al.*, 2007; AZEVEDO *et al.*, 2008; KNAPIK; FERNANDES; AZEVEDO, 2014; KNAPIK *et al.*, 2014; XIE; GUAN, 2014; GAO *et al.*, 2016).

Diferentes comprimentos de onda são utilizados como referência para a identificação da presença de diferentes compostos. A absorbância no Uv-vis no comprimento de onda de 280 nm, por exemplo, apresenta a vantagem de não haver a interferência do nitrato na análise, visto que esse composto químico não absorve radiação nesse comprimento de onda (CHIN; ALKEN; O'LOUGHLIN, 1994), porém,

pode não representar a máxima absorvância para todas as estruturas aromáticas presentes nas substâncias húmicas. Desta forma, a análise complementar no comprimento de onda de 254 nm pode apresentar vantagens na investigação qualitativa dos compostos presentes (PEURAVUORI; PIHLAJA, 1996). A absorvância em 254nm e 280nm estão na faixa 250 nm-300 nm, que, segundo Gao *et al.* (2016), ocorrem devido principalmente a presença de componentes fenólicos, carboxílicos aromáticos e policíclicos aromáticos. Complementarmente, a absorvância em 254 nm também é utilizada para avaliar a eficiência do tratamento de esgoto (BARI; FAROOQ, 1984), uma vez que para determinadas matrizes ambientais, apresenta correlação com a concentração de DQO e DBO (KNAPIK *et al.*, 2014).

A razão 300 nm por 400nm, denominada E3/E4 tem sido aplicada para verificar o grau de humificação, aromaticidade e peso molecular do COD (ARTINGER, *et al.*, 2000). Na tabela 6 estão indicados os principais comprimentos de ondas e as razões com as respectivas aplicações para a caracterização da matéria orgânica.



TABELA 5. COMPRIMENTOS DE ONDA E SUA RESPECTIVA APLICAÇÃO PARA AVALIAÇÃO DA MOD

Comprimento de onda	Aplicação	Referência
254 nm	Medição de substâncias húmicas, componentes aromáticos e sistemas heterocíclicos. Medir a eficiência do tratamento de efluente e correlação com valores de DQO. Conteúdo carbônico (ligações duplas), carbono aromático, peso molecular.	Bari e Farooq (1984); Mash <i>et al.</i> (2004); Knapiket <i>al.</i> (2014); Xie e Guan (2014); Gao <i>et al.</i> , (2016); Westerhoff <i>et al.</i> , (1999); Westerhoff e Anning (2000); Wu <i>et al.</i> (2001)
280 nm	Caracterização da MO dissolvida e particulado, variação sazonal da MO. Existência de componentes aromáticos como: fenol, benzeno ou aminoácidos. Índice de compostos aromáticos (SUVA 280). Estimar a DBO <sub>5</sub> de amostras de esgoto doméstico. Conteúdo carbônico (ligações duplas), carbono aromático, peso molecular. Correlação com valores de DBO e DQO.	Ytow; Utsumi; Seki, (1996); He <i>et al.</i> ,(2013); Chin; Alken; O'Loughlin (1994); Nataraja (2006); Westerhoff <i>et al.</i> , (1999); Westerhoff e Anning (2000); Wu <i>et al.</i> (2001)
285 nm	Caracterização da MO pedogênica e aquogênica.	Zumstein and Bufflet (1989); Knapiket <i>al.</i> (2014); Bufflet <i>al.</i> (1981)
E253/E203	Substituição fraca nos anéis aromáticos ou substituição por grupos funcionais alifáticos	He <i>et al.</i> , (2013);
250 nm/ 365 nm	Proporção da estrutura molecular e aromaticidade	Peuravuori e Pihlaja (1997); Chen <i>et al</i> (2002)
300 nm/ 400 nm (E3/E4)	Grau de humificação, aromaticidade e peso molecular do COD.	Artinger <i>et al.</i> (2000)
254 nm/436 nm	Estimar a composição da MOD autóctone e MOD terrestre.	Battin (1998); Jafé <i>et al.</i> (2004); Hur; Jung; Shin, (2007);
250nm/365nm(E2/E3)	Estimar aromaticidade e tamanho molecular de solutos húmicos aquáticos.	Peuravuori e Pihlaja (1997)
465 nm/665nm (E4/E6)	Indicador de humificação. Grau de condensação dos grupos aromáticos (aromaticidade) tamanho da partícula e peso molecular.	Chen <i>et al.</i> (2002); Oliveira <i>et al.</i> , (2006); Schnitzer (1978); Senes <i>et al.</i> , (1989) Alken; O'Loughlin (1994); Pearavuori e Pihlaja (1996)

Complementarmente aos valores apresentados na Tabela 6, existem índices específicos em determinados comprimentos de ondas que auxiliam na compreensão sobre a estrutura e composição da matéria orgânica, além de fornecer informações relevantes sobre sua origem. De acordo com Westerhoff e Anning (2000), um dos índices muito utilizado é o cálculo da absorvância específica no ultravioleta, denominado SUVA<sub>254</sub>, que necessita das medições do COD e da medição da absorvância no UV-vis no comprimento de onda de 254nm. O cálculo desse índice está representado nas equações 1 e 2:

$$UVA = \frac{A}{d} \quad (1)$$

$$SUVA_{254} = \frac{UVA}{COD} \left( \frac{cm^{-1}}{mgL^{-1}} \right) * 100 \frac{cm}{m} \quad (2)$$

Em que:

$UVA$  = Absorbância calculada da amostra em unidades de absorbância ( $cm^{-1}$ );

$A$  = Absorbância da amostra no comprimento de onda de 254 nm;

$d$  = Comprimento do caminho da cubeta (cm);

$COD$  = Concentração de carbono orgânico dissolvido ( $mgL^{-1}$ )

$SUVA_{254}$  = Absorbância específica no comprimento de 254 nm ( $L/mg\ m$ )

Segundo Westerhoff e Anning (2000), os valores do índice  $SUVA_{254}$  próximos de 4,4  $L/mg.m$  indicam o predomínio de ácidos fúlvicos, enquanto que valores próximos de 1,2  $L/mg.m$  são atribuídos a MO autóctone.

Já a razão das absorptividades nos comprimentos de onda em 300 nm e 400 nm ( $A_{300}/A_{400}$ ), Artingeret al (2000) e Azevedo et al. (2008), sugerem que valores acima de 3,5 são relacionados a presença de ácidos fúlvicos e valores menores que 3,5 a ácidos húmicos.

Outro importante índice é a razão da Absorbância em 285 nm pela concentração de carbono orgânico dissolvido ( $A_{285}/COD$ ) que, de acordo com Rostan e Cellot (1995), indicam a provável proporção de matéria orgânica orgânica refratária e lábil. Valores de  $A_{285}/COD$  próximos de 20 $L/g$  indicam a presença de ácidos fúlvicos no COD, enquanto que valores menores que 10  $L/g$  indicam a presença de compostos lábeis, ou seja, compostos alifáticos.

### 3.3.4.2 Espectroscopia de Fluorescência

A espectroscopia de fluorescência é uma técnica óptica que pode ser aplicada para o estudo de diferentes matrizes ambientais, uma vez que permite inferir sobre características intrínsecas dos compostos em função de sua estrutura e origem no ecossistema aquático (COBLE, 1996; WU *et al.*, 2001; MCKNIGHT *et al.*, 2001; BAKER; ELLIOT; LEAD, 2007; LOPARDO; FERNANDES; AZEVEDO, 2008; BAGHOTH *et al.*, 2009; COSTA ET AL., 2011; KNAPIK, 2014; XIE; GUAN, 2014). A vantagem de sua utilização para estudar substâncias orgânicas é que, para diferentes origens da MO, as moléculas apresentam diferentes propriedades de fluorescência. Por

exemplo, os ácidos fúlvicos de origem biológica tem fluoróforos com pico de emissão fortemente definido ocorrendo em menores comprimentos de ondas do que fluoróforos de ácidos fúlvicos de origem terrestre (MCKNIGHT *et al.*, 2001). Desta forma, sua aplicação permite investigar qualitativamente sobre a matéria orgânica.

Em outras palavras, os métodos de espectroscopia de fluorescência ajudam na quantificação e caracterização do COD que absorvem e reemitem energia eletromagnética e, portanto, são consideradas ferramentas muito úteis e rápidas para o monitoramento ambiental em lagos e rios. Através da determinação das características de fluorescência da matéria orgânica é possível diferenciar certos componentes de origem antrópica e, desse modo, monitorar aquelas substâncias oriundas de esgotos nos corpos d'água (GOLDMAN; ROUNDS; NEEDOBA, 2012).

Na figura 13 estão representadas as frações fluorescentes da MOD e o respectivo comprimento de onda de excitação e emissão. Coble (1996) definiu uma nomenclatura em diferentes bandas para representar os picos de emissão e excitação para substâncias húmicas como sendo banda **A** =  $\lambda_{ex}=230\text{ nm}/\lambda_{em}=400-500\text{ nm}$  e banda **C** =  $\lambda_{ex}=300-500\text{ nm}/\lambda_{em}=400-500\text{ nm}$ , triptofano na banda **T1** =  $\lambda_{ex}=290\text{ nm}/\lambda_{em}=350\text{ nm}$  e **T2** =  $\lambda_{ex}=230\text{ nm}/\lambda_{em}=350\text{ nm}$ , tirosina na banda **B** =  $\lambda_{ex}=230-275\text{ nm}/\lambda_{em}=310\text{ nm}$  e ácidos húmicos marinhos na banda **M** =  $\lambda_{ex}=312\text{ nm}/\lambda_{em}=420-480\text{ nm}$ . Wu *et al.* (2001) agrupou os resultados dos fluoróforos naturais em três classes: **I** ( $\lambda_{ex}=290-390\text{ nm}/\lambda_{em}=340-490\text{ nm}$ ), **II** ( $\lambda_{ex}=220-270\text{ nm}/\lambda_{em}=400-490\text{ nm}$ ) e **III** ( $\lambda_{ex}=255-290\text{ nm}/\lambda_{em}=290-410\text{ nm}$ ). As classes I e II são relacionadas a substâncias húmicas enquanto que a classe III a proteínas dissolvidas, derivados de aminoácidos, e outros componentes heterocíclicos. Kwak *et al.* (2013) consideram que os parâmetros ópticos de fluorescência para o triptofano incluem os comprimentos de onda de excitação/emissão em: 248nm/340nm, 280nm/350nm, 220-230nm/340/370nm, 220/350nm, 280nm/350nm.

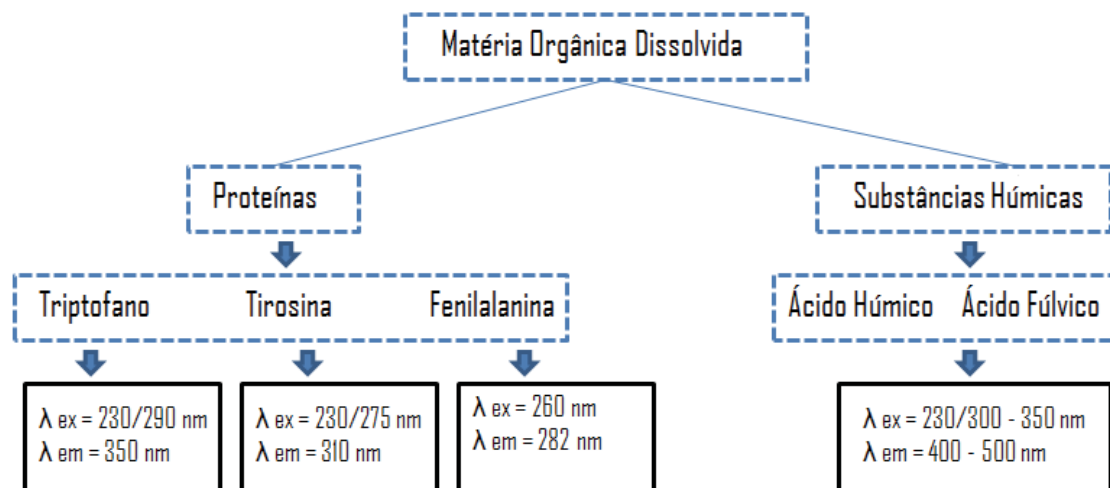


FIGURA 13: REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DAS FRAÇÕES DE FLUORESCÊNCIA DA MOD E SEU COMPRIMENTO DE ONDA DE EMISSÃO E EXCITAÇÃO

FONTE: ADAPTADO DE : CARSTEA 2012; KNAPIK, 2014.

Os picos de fluorescência são aplicados para fornecer informações a respeito das características da matéria orgânica dissolvida (KNAPIK, 2014). Além disso, existem índices que são usados para indicar essas características. Westerhoff e Anning(2000) mostraram em seu trabalho que uma relação da intensidade de emissão em um comprimento de onda de 450nm para 500nm, denominada FR, pode ser utilizada como um índice para distinguir as fontes de matéria orgânica no ambiente aquático. Valores maiores que 1,8 são indicativos de matéria orgânica de fonte autóctone, enquanto que valores menores que 1,5 são característicos de matéria orgânica alóctone (substâncias húmicas).

Exemplos de técnicas de emissão de fluorescência para diferenciar e classificar os tipos de substâncias húmicas são nos modos emissão, excitação e sincronizado (SOUZA, 2011). A Fluorescência de emissão-excitação é uma técnica que possibilita a captura de vários espectros em uma ampla faixa de comprimentos de onda de emissão-excitação, porém, é necessária uma série de varredura para que tal feito ocorra (COSTA, *et al.*, 2011). Já a técnica de fluorescência sincronizada é uma técnica instrumental que envolve a digitalização simultânea dos monocromadores de excitação e emissão, fazendo com que mantenha um comprimento de onda constante ou haja o deslocamento de energia entre os monocromadores (FERRARI; MINGAZZINI, 1995 *apud* LLOYD, 1971).Essa técnica permite uma melhor resolução individual dos componentes fluorescentes da MOD, pelo estreitamento dos espectros de emissão de uma única estrutura fluorescente. A resolução espectral é maior quando as diferenças no

comprimento de ondas entre as bandas de excitação e emissão forem menores (FERRARI; MINGAZZINI, 1995).

Na tabela 7 estão indicadas as faixas de comprimentos de ondas utilizadas para a identificação da matéria orgânica no modo de matriz de emissão-excitação. A faixa de excitação encontrada para a Tirosina foi de 225-285 nm e de emissão de 303-350 (COBLE,1996; WU et al., 2001; BAGHOTH, et al. 2009; MOPPER et al. 1996; BAKER et al.2007). McKignhtet al (2001) e Hur et al. (2007) descrevem a faixa de excitação em 370 nm para a identificação da origem da matéria orgânica dissolvida através do índice FR (450/500) no comprimento de emissão de 450nm/500nm. Além disso, Westerhoff e Anning utilizaram essa faixa para a caracterização do COD. Para substâncias húmicas foram identificadas duas faixas. A primeira faixa de excitação variou de 310-440nm enquanto que a faixa de emissão foi de 374-510 nm (COBLE 1996; BAGHOTH et al. 2009; XIEe GUAN 2014; MOPPER et al. 1996; WU et al. 2001), enquanto que a segunda faixa foi de 230-260nm para excitação e 395-454 nm de emissão (WU et al. 2001; PATEL-SORRENTINO et al. 2001; BAKER et al. 2007)

TABELA 6. COMPRIMENTOS DE ONDA UTILIZADOS PARA CARACTERIZAÇÃO DA MATÉRIA ORGÂNICA

Faixa de excitação	Faixa de emissão	Aplicação	Referência
225-285	<b>303-350</b>	Identificação de Tirosina, proteína	Coble (1996); Wu et al. (2001); Bagthoth et al. (2009); Mopper et al. (1996); Baker et al. (2007)
370	<b>450-500</b>	Identificar a fonte de MOD (alóctone e autóctone) em lagos e rios e	Westerhoff e Anning (2000); McKnight et al (2001); Hur et al., (2007)
310-440	<b>374--510</b>	Compostos fluorescentes lixiviáveis; substâncias húmicas	Coble (1996); Bagthoth et al. (2009); Xie e Guan (2014); Mopper et al. (1996); Wu et al. (2001)
230-260	<b>395-454</b>	Substância húmicas	Wu et al. (2001); Patel-Sorrentino et al. (2001); Baker et al. (2007)

### 3.4 Contextualização atual do estudo da matéria orgânica em reservatórios e aplicação das técnicas de espectroscopia de Uv-vis e Fluorescência.

A utilização das técnicas de espectroscopia de fluorescência e de absorbância no Uv-visível tem sido aplicada há muitos anos, no qual, algumas das pesquisas mais

importante e recentes a partir de 2014, se encontram na tabela 8. Os trabalhos foram obtidos juntos ao banco de Dados *Scopus* a partir da pesquisa por matéria orgânica, reservatório e espectroscopia. Foram encontrados 338 documentos no qual foram selecionados os 16 arquivos mais relevantes.

Jiang et al (2018) utilizaram a espectroscopia de fluorescência como ferramenta para identificar a fonte da matéria orgânica no reservatório Changshou, no qual foi construído para geração elétrica. Eles obtiveram uma variação na concentração do COD de 4,88 mg/L até 10,36 mg/L. Os autores encontraram essa variação para diferentes períodos do ano. Além disso, a concentração de clorofila *-a* foi encontrada em menor concentração em Janeiro (menor concentração de COD) com 2,02 mg/L e 11,34 mg/L em Julho. Porém, não encontraram correlação entre clorofila e COD, sugerindo então que o aumento do COD não seria devido à produtividade primária. Eles encontraram a maior intensidade para todas as bandas no mês de Novembro e que as fontes terrestres ainda são a principal fonte de variação da MOD fluorescente. Valores de FI estabeleceu em 1,6, da primavera ao inverno, ou seja, uma composição mista da MOD. O índice BIX variou entre 0,70 e 0,90 o que reflete MOD autóctone, porém ainda menor que 1,0 no qual está relatado para a predominância. Os autores afirmam que a atividade biológica autóctone diminuiu no inverno em relação a primavera.

Chen et al. (2017) através das técnicas de espectroscopia caracterizou a variação espacial e temporal da distribuição da MODC e MODF. Os autores encontraram as menores concentrações de COD e da absorvância em 350 nm no reservatório Fengshuba do que nos afluentes. Os autores afirmam que o reservatório provavelmente apresenta a habilidade de reduzir a concentração de MODC provenientes dos afluentes, porém, não reduz muito o peso molecular e o grau de aromaticidade da MODC. Portanto, os autores concluem que os afluentes são importantes entradas de MODC para o reservatório, no qual, o reservatório regula a quantidade e qualidade da MODC através dos processos hidrológicos numa variação sazonal.

Morling et al. (2017) estudaram através das técnicas qualitativas e quantitativas o COD dentro das regiões pré-barragens em reservatórios de abastecimento público. No reservatório Hassel, os autores encontraram um aumento no índice Freshness index ( $\beta/\alpha$ ), enquanto que diminuiu o índice HIX, indicando assim material autóctone. No geral os resultados indicaram principalmente contribuição autóctone próximo à barragem.

Nohet al. (2017) utilizaram a técnica de espectroscopia de fluorescência para verificar a influência da composição da MOD na distribuição do MMHg em 14 reservatórios. Os valores para o índice HIX demonstraram uma forte correlação com a banda C1 ( $r^2=0,66$ ) no qual, segundo o autor, refere-se a substâncias húmicas de origem microbial. Além disso, apresentou uma correlação de  $r^2=0,73$  entre a porcentagem de C3 (proteínas) e o índice HIX.

Jiang et al. (2017) investigaram através de uma abordagem com várias técnicas a composição da matéria orgânica pedogênica no reservatório Gorges terceiro (ThreeGorgesReservoir). Os autores afirmam que a alteração entre ambientes secos e úmidos implica numa forte correlação entre a MOD pedogênica e a MOD aquogênica. Valores de FI variaram de 1,56 até 1,72 indicando um predomínio da MOD alóctone juntamente com contribuições da MOD autóctone, ou seja, uma mistura na composição da MOD. Os autores também encontraram valores do índice HIX entre 4-8, no qual quanto maior o valor maior o grau de humificação maior a aromaticidade da amostra. Além disso, os autores correlacionaram o  $SUVA_{254}$ , que também indica grau de humificação e aromaticidade, com o HIX e encontraram uma correlação de  $r = 0,93$ . Outra boa correlação que os autores encontraram foi entre o índice BIX e o índice FI com  $r = 0,90$ .

Sun et al. (2017) estudaram os efeitos da topografia do reservatório Shanzai na variação dos componentes da MODC, além de verificar os fatores que controlam a distribuição e o grau de humificação da MODC. Segundo os autores, em relação aos valores de absorbância em 355 nm, para a inclinação espectral (S) e para a razão E2/E3 os valores foram maiores na montante do reservatório do que próximo a barragem, indicando assim um maior conteúdo da MODC e peso molecular para a região da montante. Os resultados para o HIX diminuíram da montante para a barragem, variando de 4,8 até 1,7, ou seja, um menor grau de humificação para a região da barragem e a predominância da MOD de origem autóctone. Para o índice BIX a variação ficou entre 0,77 até 0,94 o que indica predomínio de MOD autóctone e a média para o índice FI foi de 1,71. Portanto, os autores afirmam que a topografia e a distância da barragem influenciam na composição e no grau de humificação da MODC.

Samios et al. (2017) investigaram a estrutura da matéria orgânica natural proveniente de diversas fontes, por exemplo, os lagos Yliki e Momos e outros rios, além de verificar os níveis de trialomitanos após tratamento proveniente de diferentes

reservatórios de abastecimento. Como resultado os autores encontraram alta concentração de trihalometanos após o tratamento proveniente do lago Yliki.

Zhaiet al. (2017) estudaram a qualidade da água e a formação de produtos da desinfecção durante a cloração para amostras do reservatório Yuqiao, além de verificar a correlação desses subprodutos com as características de absorvância no Uv-Vís. As características do grau de humificação e aromaticidade verificado pelo  $SUVA_{254}$  não apresentou variação, ficando em torno de 1,8 L/mg\*m. Em relação as correlações entre o índice  $SUVA_{254}$  e a formação de trihalometanos foram de  $R^2 = 0,77$  e  $0,75$ , enquanto que para ácidos acéticos e o  $SUVA_{254}$  foram de  $R^2 = 0,67$  e  $0,71$ .

Li et al. (2017) verificaram a variação sazonal nas características da MODC em rios, reservatório e águas urbanas. Segundo os autores, fatores ambientais como qualidade da água, morfologia da bacia hidrográfica, solo, vegetação, uso do solo e precipitação, influenciaram na composição e absorção da MODC. Os resultados da absorção em 350 nm apresentou uma ordem decrescente de Maio > Agosto > Abril.

Li et al. (2016) estudaram a mudança instantânea da composição química da MOD em situações de fortes tempestade ocorrendo numa bacia florestada. As maiores mudanças na qualidade da água e dos componentes da MODF foram encontrados após o período da tempestade, portanto, indicando que fatores hidrológicos afetam a qualidade da água e da composição da MOD.

Wang et. al (2016) utilizaram amostras do reservatório Qingyuanatravés de técnica de espectroscopia para verificar o efeito das condições de coagulação e de filtração de membrana na formação de subprodutos do processo de desinfecção. Os autores concluíram que a coagulação seguida de processo de ultrafiltração melhorou a remoção de COD especialmente de poluentes orgânicos aromáticos com baixo peso molecular.

Bittar et al. (2015) caracterizaram e comparou as propriedades ópticas e moleculares da MOD do reservatório Barra Bonita e da produção primária (reproduzida em laboratório). Os autores concluíram que a MOD no reservatório é influenciado por fontes autóctones. Além disso, os autores concluem que a fotodegradação altera não apenas as propriedades ópticas e químicas da MOD do reservatório mas também do fitoplâncton cultivado em laboratório.

Koschorreck et al. (2016) verificaram se a presença de barragens construídas por castores poderia aumentar a carga de COD em uma bacia de reservatório de abastecimento público. Os autores concluíram que não houve impacto na concentração



de COD, porém, eles concluem que o principal efeito na química da água é um aumento na concentração de íons devido à evaporação.

TABELA 7. TRABALHOS ENVOLVENDO MATÉRIA ORGÂNICA EM RESERVATÓRIOS A PARTIR DE 2014

Autor (es) (Ano)	País	Objetivos	Espectroscopia		Uv-vis	Análise		Área de Estudo		Objetivo
			Fluorescência	Quantitativa		Qualitativa	Área (km <sup>2</sup> )	Prof. Max. (m)	Volume (m <sup>3</sup> )	
Jiang et al. (2018)	China	Caracterização da MOD, verificando a sua variação sazonal e identificar a origem da MO através da fluorescência	1) Matriz de emissão excitação; 2) FI (450nm/550nm); 3) Índice de humificação por fluorescência (HIX); 4) Freshness index ( $\beta/\alpha$ ) 5) Índice biológico (BIX); 6) FI $\alpha$ (355)	1) SUVA <sub>254</sub>	COD = 4,88-10,36 mg/L	FI=1,6 BIX= 0,7-0,90	65,5	40	1 bilhão	Geração Elétrica
Chen et al. (2017)	China	Caracterizar a variação temporal e distribuição espacial da MODC e MODF e examinar a qualidade e quantidade da MODC no sistema rio-reservatório e fornecer informações sobre o impacto do reservatório no ciclo biogeoquímico do MODC	1) Matriz de emissão excitação;	1) $\alpha$ (350); 2) SUVA <sub>254</sub> ; 3) Inclinação espectral (S); S(275-295) e S(350-400)	COD= 1,07-6,19 mg/L	$\alpha$ (350) = 1,16-7,52 S=0,95-4,19 SUVA <sub>254</sub> = 0,47-20,64	5161		1,25 bilhão	Abastecimento Público
Morling et al. (2017)	Alemanha	Verificar a proporção da MOD algal na composição do COD em Pré-reservatórios	1) Matriz de emissão excitação; 2) Freshness index ( $\beta/\alpha$ ); 3) HIX		DOC Rote Mulde: 5,1-21,1 mg/L Rappbode: 2,4-5,4 mg/L Hassel 4,2-6,9 mg/L	Freshness index ( $\beta/\alpha$ ) = 0,6-0,73 (Hassel) 0,58-0,67 (Rappbode) HIX 4,8-25 (Hassel) 5-13 (Rappbode)	Rote Mulde: 5,35 Rappbode: e: 39,1 Hassel 40,5			Abastecimento Público

Autor (es) (Ano)	País	Objetivos	Espectroscopia		Análise		Área de Estudo				
			Fluorescência	Uv-vis	Quantitativa	Qualitativa	Área (km <sup>2</sup> )	Prof. Max.(m)	Volume (m <sup>3</sup> )	Objetivo	
Nohet al. (2017)	Coreia do Sul	Verificação da composição da MOD em relação a presença de Hg, no qual poderia alterar as propriedades fluorescentes da MOD. No geral, como a composição da MOD é relatada para a distribuição do MMHg em reservatórios.	1)Matriz de emissão-excitação; 2)RFE (FDOM); 3)HIX; 4)FI; 5)BIX;	1)SUVA254	COD = 1-4,8 mg/L			14 reservatórios			
Jiang et al (2017)	China	Investigar a complexidade da composição da MOD pedogénica.	1)FI; 2)BIX index); 3)HIX;	1)SUVA254		SUVA254=1,07- 1,50 FI = 1,56-1,72 BIX = 0,62 -0,92 HIX = 3,66 - 7,91					
Sun et al., (2017)	China	Verificar os impactos das barragem nas características da MO cromóforo	1)Matriz de emissão-excitação; 2)FI; 3)HIX; 4)BIX	1)α(355); 2) Inclinação espectral (S); 3)E2/E3 4)Razão de inclinação (St)		α(355)=1,27m <sup>-1</sup> (montante) α(355)=0,98 m <sup>-1</sup> (meio) α(355)=1,09m <sup>-1</sup> (barragem) S=18,7μm <sup>-1</sup> (montante) S=19,19 μm <sup>-1</sup> (meio) S=21,64 μm <sup>-1</sup> (Barragem) HIX= 1,70-4,80 FI=1,41-1,86 BIX=0,77-0,94	1646		1,723x 10 <sup>8</sup>		
Samioet al., (2017)	Grécia	Revelar a composição molecular da matéria orgânica natural e identificar as diferenças individuais entre a MON das duas principais bacias de Atenas	1)Matriz de emissão-excitação;	1)UVA254	COD = 1,2 -2,6 mg/L						

Autor (es) (Ano)	País	Objetivos	Espectroscopia		Análise		Área de Estudo			Objetivo
			Fluorescência	Uv-vis	Quantitativa	Qualitativa	Área (km <sup>2</sup> )	Prof. Max. (m)	Volume (m <sup>3</sup> )	
Zhai et al., (2017)	China	Investigar a potencial formação de produtos de desinfecção durante o processo de cloração em amostras de diferentes partes do reservatório Yuqiao, in Tianjin		1)UVA254 2)SUVA254	COD= 3,03-11,88 mg/L	UVA254 =0,073-0,136 c m <sup>-1</sup> SUVA254= 0,67-3,58			15,59x10 <sup>9</sup>	Abastecimento Público
Li et al., (2017)	China	Descrever a variação sazonal das características da MODC em rios, reservatório e águas urbanas.	1)Matriz de emissão-excitação;	1) aCDOM(350); 2)E250/E365; 3)S(275-295) S(350-400) 4)SI= S(275-295)/ S(350-400)		a(350)=1,17-20,74 E250/E365=5-16 SI=0,56-2,47	1,74x10 <sup>4</sup>			Abastecimento Público
Li et al., (2016)	Coréia do Sul	Examinar a variação da composição da MOD. Caracterizar a composição da MOD pelas variações temporais e espaciais. Avaliar os papéis hidrológicos na qualidade da água e da MOD. Testar a fluorescência EEM-PARAFAC para prever as frações da MOD.	1)Matriz emissão-excitação	1)UVA254	COD = 2,23-2,32 mg/L		72,8		1,49x10 <sup>9</sup> m <sup>3</sup>	Abastecimento Público
Wang et al., (2016)	China	Contrastar o efeito da coagulação e filtração a membrana da MON. Verificar as condições de coagulação e filtração de membrana sob a formação e especiação de subprodutos da cloração.	1)Matriz emissão-excitação;	1)UVA254 2)SUVA254	COD = 1,15-2,381 mg/L	SUVA254: 1,22-1,64				Abastecimento Público

Autor (es) (Ano)	País	Objetivos	Espectroscopia		Uv-vis	Análise		Área de Estudo		Objetivo		
			Fluorescência	Espectroscopia		Quantitativa	Qualitativa	Área (km <sup>2</sup> )	Prof. Max.(m)		VOLUME (m <sup>3</sup> )	
Bittar et al. (2015)	Brazil	Caracterizar e comparar as propriedades ópticas e moleculares da MOD do reservatório Barra Bonita.	1)Matriz de emissão-excitação;		1) a254 2)SUA254	COD= 1,60 mg/L (reservatório) 0,97 mg/L (Mycrocistis-MOD)	a254 = 93 (reservatório) a254 = 17 (Mycrocistis-MOD)  SUA254 = 2,10 (reservatório) SUA254 = 0,64 (Mycrocistis-MOD)	310		2,6 x10 <sup>3</sup>	Energia elétrica	
Koschorrek, et al. (2016)	Alemanha	Esclarecer se a presença de barragens de castores pode aumentar a carga do COD em bacia de reservatórios de abastecimento público	1)Matriz de emissão-excitação; 2)FI; 3) Freshness index (β/α); 4)HIX;		1)UV254 2)SUA254	COD = 4,6±3,2 mg/L						
Xu, et al. (2015)	China	Caracterizar espacial e temporal as variações da quantidade da matéria orgânica. Identificar os componentes da MODF e verificar sua variação espacial e temporal, identificar as relações entre os componentes da MOD e os padrões do uso do solo	1)Matriz de emissão-excitação;		1)A350;	COD = 1,32-2,6 (floresta natural) A350 = 2,88-4,01 (floresta plantada) A350=1,94-3,28 (terras de cultivo) A350=3,93-4,31 (rio próximo da cidade)	A350 = 0,51-1,05 (floresta natural) A350 = 1,12-2,21 (floresta plantada) A350=1,21-2,12 (terras de cultivo) A350=2,01-2,80 (rio próximo da cidade)					
Awad, et al. (2015)	Austrália	Foi desenvolver um melhor entendimento da natureza dos compostos orgânicos em bacias de reservatório de abastecimento público com tratamento convencional.	1)Matriz de emissão-excitação; 2)FI; 3)HIX; 4)BIX;		1)UVA254 2)UVA456 3)SUA254	COD 8,7-15,4 mg/L	SUA254 2,96-4,58 FI 1,75-2,21 HIX 0,89-0,96 BIX 0,42-0,56	123		2,68 x10 <sup>7</sup>	Abastecimento público	
Huret al. (2014)	Coréia do Sul	Examinar a distribuição da MODC e dos precursores de trialomitanos dentro e fora do reservatório Gunwi	1)Matriz de emissão-excitação; 2)FI; 3)HIX;		1)SUA254;	DBO 0,4-1,7 mg/L DQO 1,9-11,2 mg/L COD 1,5-1,8 (tributários) 2,4-3,5 (reserva.)		87,5		2,7 x10 <sup>5</sup>	Múltiplo-uso	

### 3.5 Síntese do Capítulo

A matéria orgânica é um dos principais responsáveis pela poluição em corpos d'água. Desse modo, sua quantificação e caracterização é de suma importância para a gestão de recursos hídricos afim de promover soluções para a minimização e a correção desses problemas.

A presença das substâncias orgânicas nos ambientes aquáticos podem ser provenientes tanto de origem natural, que por sua vez, tem duas fontes principais a MO de origem terrestre e a MO de origem aquática, quanto de origem antrópica, ou seja, como resultado de algum processo causado pelo ser humano. Um desses exemplos é o lançamento de esgotos nos corpos d'água tanto após tratamento ineficiente quanto lançamento clandestino.

Outra forma de entrada de compostos orgânicos no ambiente aquático é através do escoamento superficial que arrasta as partículas do solo além de resíduos orgânicos da agropecuária quanto de animais e restos vegetais em decomposição no solo. Além disso, o escoamento pode favorecer o arraste de nutrientes (N e P) para matrizes aquáticas onde pode acelerar o processo de eutrofização, principalmente, em ambientes lânticos.

Desse modo, empresas, órgãos ambientais, centros de pesquisas utilizam determinada metodologia para avaliar a situação dos corpos hídricos. Para essa pesquisa foram utilizados para a quantificação do material orgânico a DBO, DQO e COD. Os dois primeiros métodos são indiretos, ou seja, a MO é quantificada através da avaliação do oxigênio dissolvido e o terceiro método avalia de forma direta. Porém para cada análise determinada fração da matéria orgânica é quantificada. O que torna o estudo relacionado a matéria orgânica um desafio para a gestão de recursos hídricos e para a pesquisa.

Porém, apenas estudar a questão da concentração de determinado parâmetro orgânico em sistemas hídricos não significa que tal ambiente esteja poluído, já que a mesma pode ser proveniente de fontes naturais. Portanto, as metodologias aplicadas nesta pesquisa para a caracterização do material orgânico são técnicas que vem se tornando cada vez mais comum, principalmente em pesquisas, devido as vantagens de sua utilização.

A espectroscopia de absorvância de UV-Vis é uma técnica que avalia quanto determinado composto orgânico absorve na região do Ultravioleta-visível.

Determinados compostos devido a presença de duplas ligações e de anéis aromáticos são capazes de absorver mais do que outros, indicando assim uma possível fonte daquela matéria orgânica. Diante desse fato, vários índices tem sido utilizados para avaliação do grau de aromaticidade e do peso molecular, por exemplo, o SUVA<sub>254</sub> que é fortemente relacionado com o grau de aromaticidade.

A espectroscopia de fluorescência é uma outra técnica aplicada para a análise qualitativa de substâncias orgânicas, avaliando, portanto o quanto determinada amostra é capaz de fluorescer. A MO é composta por frações fluorescentes no qual, através da matriz 3D ou de índices indicam qual a predominância da fonte da MO em corpos d'água, se é fonte alóctone ou se é fonte autóctone e ou antropogênica.

Diante disso, o estudo da caracterização da MO no reservatório Passaúna objetiva conhecer a composição da MO e qual a fonte que predomina nesse corpo hídrico, visto que o mesmo é um importante manancial de abastecimento de Curitiba e sua região metropolitana.

## **CAPÍTULO 4 – MATERIAIS E MÉTODOS**

Após o capítulo sobre reservatório, onde as funções climatológicas e hidrológicas atuam nesse sistema hídrico e de como os mecanismos tanto externo como interno faz com que a dinâmica desse ambiente seja diferente de rios e lagos, houve a revisão bibliográfica do ator principal dessa pesquisa que é a matéria orgânica. A matéria orgânica é um dos parâmetros avaliados para indicar a qualidade da água e sua medição e caracterização é de suma importância para um melhor gerenciamento dos recursos hídricos, cuja sua quantidade e caracterização podem indicar a presença de esgoto doméstico nos corpos d'águas.

Diante do fato que o sistema hídrico em estudo é um ambiente de abastecimento público da região metropolitana e de Curitiba, há uma contribuição da pesquisa para a verificação da qualidade da água desse manancial. Portanto esse capítulo visa descrever a área de estudo indicando juntamente a metodologia aplicada para os procedimentos de campo e experimental.

### **4.1 Área de Estudo**

A bacia Hidrográfica (BH) do Alto Iguaçu está localizada na terceira rede hidrográfica (RH) mais extensa do Brasil, a RH do Paraná. A RH tem uma área de 880 mil km<sup>2</sup> e representa aproximadamente 10% do território brasileiro, compreendendo áreas dos estados de São Paulo, Paraná, Mato Grosso do Sul, Minas Gerais, Goiás, Santa Catarina e Distrito Federal (ANA, 2012). A BH do Alto Iguaçu possui uma área de 3.621,015 km<sup>2</sup> (2% do território paranaense) com uma população de 2.940.949 habitantes (28% da população do estado do Paraná) (CURITIBA, 2011). A bacia do Alto Iguaçu é formado por 39 sub-bacias incluindo a dos rios Barigui, Belém e Passaúna (MARONI, 2011).

A região com maior concentração populacional na bacia do Alto Iguaçu está localizado nas regiões de Curitiba, Pinhais e Colombo. Nessa bacia, a coleta de esgoto possui um índice médio de 72% e cerca de 100% para tratamento de esgoto coletado para a maioria dos municípios, porém, recebe cerca de 45% de carga orgânica poluidora, devido principalmente a eficiência do tratamento ser de 75 % (CURITIBA, 2011 ; ANA, 2012). Segundo Kramer (2012) o lançamentos de esgoto doméstico é a principal fonte de poluição orgânica na região metropolitana de Curitiba.



Boa parte do território da bacia do Alto Iguaçu considerada como área de interesse para abastecimento público, porém sofre com a falta de ordenamento no crescimento populacional e da ocupação urbana, que muitas vezes irregular, provocaram significativas mudanças no equilíbrio ambiental. Outros aspectos relevantes para essa alteração no equilíbrio ambiental são: desmatamento, impermeabilização do solo e descaso com os mananciais que afetam a disponibilidade hídrica e a poluição ocasionada pelo lançamento de esgotos domésticos e industriais, poluição por agrotóxicos, transporte de sedimentos devido a erosão contribuem para a degradação da qualidade da água da bacia (CURITIBA, 2011). Na figura 14 estão indicadas as bacias hidrográficas do estado do Paraná, no qual a do Alto Iguaçu/Ribeira faz suas limitações geográficas com as bacias do médio Iguaçu, Alto Tibagi e Litorânea.



FIGURA 14. MAPA DAS BACIAS HIDROGRÁFICAS DO PARANÁ.

FONTE: SEMA ( 2010).

Na tabela 8 estão indicados os municípios, a população total e a de cada um dos 18 municípios localizados na bacia do Alto Iguaçu. Importante ressaltar que algumas cidades possuem toda a população localizada na bacia do Alto Iguaçu, por exemplo, Curitiba, Araucária, Balsa Nova, Fazenda Rio Grande, Piraquara e Pinhais. O município

onde obteve o menor índice da população localizada no Alto Iguaçu foi Palmeira com apenas 1,3% da população total.

TABELA 8. POPULAÇÃO DOS MUNICÍPIOS LOCALIZADOS NA BACIA DO ALTO IGUAÇU.

Municípios	População total (IBGE 2010)	População total 2010 Alto Iguaçu (estimada)	% população em relação à população total Alto Iguaçu
Almirante Tamandaré	103.204	101.143	98%
Araucária	119.123	119.123	100%
Balsa Nova	11.300	11.300	100%
Campina Grande do Sul	38.769	22.826	58,9%
Campo Largo	112.377	98.219	87,4%
Campo Magro	24.843	21.403	86,2%
Colombo	212.967	202.224	95%
Contenda	15.891	13.318	83,8%
Curitiba	1.751.907	1.751.907	100%
Fazendo Rio Grande	81.675	81.675	100%
Lapa	44.932	26.014	57,9%
Mandirituba	22.220	9.492	42,7%
Palmeira	32.123	408	1,3%
Pinhais	117.008	117.008	100%
Piraquara	93.207	93.207	100%
Porto Amazonas	4.514	767	17%
Quatro Barras	19.851	14.619	73,6%
São José dos Pinhais	264.210	256.146	96,9%
<b>TOTAL</b>	<b>3.070.121</b>	<b>2.940.949</b>	<b>95,8%</b>

Fonte: CURITIBA, 2011

A represa Passaúna é considerada um dos principais reservatórios de abastecimento público de Curitiba e da região metropolitana abastecendo cerca de 650.000 habitantes (ACEVEDO; RAUEN; DZIEDDZIC, 2014; CARNEIRO; KELDERMAN; IRVINE, 2016). O fornecimento de água da represa representa cerca de 22% do abastecimento público da região metropolitana (IAP, 2009). Segundo os dados do IBGE (2010) a cidade de Curitiba tem uma população aproximadamente de 1.751.907 habitantes e sua região metropolitana, que é formada por 26 municípios, cerca de 3.414.115 habitantes. Para atender todos esses residentes, a Companhia de Saneamento do Estado do Paraná (SANEPAR), possui 4 sistemas integrado e também sistemas isolados (mananciais superficiais e poços). Os sistemas integrados são: Sistema Iraí (Barragem do rio Iraí), Sistema Iguaçu (Canal de água limpa), Sistema Passaúna (reservatório Passaúna) e Sistema Miringuava (rio Miringuava) (ANA, 2010).

O objeto em estudo está inserido entre os paralelos 25°15' - 25° 35' Sul e os meridianos 49° 25' - 49° 20' Oeste de Greenwich. Localiza-se nas cidades de Curitiba e Araucária no primeiro planalto paranaense com altitude média de 850 a 950 metros (DIAS, 1997; SMAHA; GOBBI, 2003; SAUNITI; FERNANDES; BITTENCOURT, 2004; MEGER, 2007). O clima local é classificado como Cfb, ou seja, mesotérmico

úmido. Por pertencer a esse clima temperado, as chuvas são uniformemente distribuídas com verões mais amenos, sendo a média do mês mais quente não ultrapassando 22°C.

O reservatório Passaúna está localizado na bacia hidrográfica do Rio Iguaçu, unidade hidrográfica do Alto Iguaçu, sub-bacia do rio Passaúna (VEIGA, 2001), delimitado com as sub-bacias dos rios Verde e Barigui (MEGER, 2007) . Além disso, a represa se encontra numa área de proteção ambiental (APA). Com uma área total de 16.000 ha essa APA, é parte integrante do Plano de Recursos Hídricos da Bacia Hidrográfica do Alto Iguaçu e também do Sistema Integrado de Proteção dos Mananciais da RMC (Lei Estadual nº 12.248/98) (SMAHA; GOBBI, 2003). A ocupação na bacia começou por volta do ano de 1876 (ACEVEDO, 2015). Aproximadamente 67.000 habitantes vivem no entorno do reservatório (CARNEIRO; KELDERMAN; IRVINE, 2016). Na figura 15 está a localização da área de estudo, na bacia hidrográfica do Alto Iguaçu. Segundo os dados do Censo de 2010 do IBGE os municípios da BH do Passaúna possuem mais de 2000 milhões de habitantes (tabela 19).



FIGURA 15. LOCALIZAÇÃO DA SUB BACIA DO PASSAÚNA.

FONTE: SUDERSHA, 2002; MEGER, 2007

O reservatório Passaúna tem sido objeto de estudo para pesquisas de diversas áreas do conhecimento desde as análises de qualidade de água e no sedimento (BOCALON, 2007; MEGER, 2007; BUSCH, 2008; CARNEIRO; KELDERMAN, IRVINE, 2016) como modelagem (SMAHA; GOBBI, 2003; VEIGA; DZIEDZIC, 2010), uso, ocupação do solo e assoreamento (SAUNITI; FERNANDES; BITTENCOURT, 2004; BUSCH, 2008) e avaliação ecológica (COQUEMALA, 2005).

Além desses trabalhos, um dos mais recentes programas que foi realizado (12/2015-07/2017) no reservatório Passaúna é o Novas Parcerias (NOPA), que é a cooperação Brasil-Alemanha por intermédio de Instituições Brasileiras com Instituições Alemãs para o fomento de pesquisas visando o desenvolvimento sustentável tanto na política quanto na prática. ONOPA é executado juntamente pela Deutsche Gesellschaft für Internationale Zusammenarbeit (GIZ), Deutscher Akademischer Austauschdienst (DAAD) e Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES). O projeto do NOPA no Passaúna tem como tema “Abordagens inovadoras para a futura gestão de sedimentos e da água no Brasil”, além de ter sido financiado pela Bundesministerium für wirtschaftliche Zusammenarbeit (BMZ) e CAPES. As instituições envolvidas foram: Universidade Federal do Paraná (UFPR), Karlsruhe Institute of Technology (KIT), Universidade Positivo (UP), Instituto Lactec (LACTEC), Companhia de Saneamento do Paraná (SANEPAR), Companhia Paranaense de Energia (COPEL), IMNOMAR Tecnologias, SENECT aquatic technology.

Dos mais recentes e atuais trabalhos no reservatório Passaúna incluem sobre sedimento (ZAREBSKA, 2016), ebulição (MARCON, 2017), temperatura e estratificação (POLI, 2018), sólidos em suspensão (WOSIACKI, 2017). Além disso, atualmente o reservatório é ambiente de estudo do Multidisciplinary Data Acquisition as Key for a Globally Applicable Water Resource Management (MUDAK-WRM) uma cooperação Brasil-Alemanha.

Diversos autores discordam sobre a área da bacia, da área de drenagem e a área do reservatório Passaúna, além dos valores de profundidade média, máxima, tempo de detenção e volume portanto, na tabela 9, portanto, estão a faixa dos valores encontrados para a caracterização morfológica e hidrológica da represa Passaúna.

TABELA 9. CARACTERÍSTICAS MORFOLÓGICAS E HIDROLÓGICAS DA REPRESA PASSAÚNA.

Propriedade	Informação
<b>Análise morfométrica</b>	
• Área total da Bacia (km <sup>2</sup> )	152.6-188
• Área de Drenagem (Km <sup>2</sup> )	143.6-157
• Área da superfície reservatório (Km <sup>2</sup> )	9-11
• Altura máxima da água (m)	889.5
• Dimensões da barragem (m)	1200 comprimento X 10 largura X 22 altura
• Fundação da barragem	Argila verde e solo modificado
• Sistema de drenagem da represa	Interno (Vertical e Horizontal – tipo detapete) e externo
<b>Análise Hidrológica</b>	
• Volume máximo armazenado (m <sup>3</sup> )	48.000.000-96.000.000
• Altura máxima (m)	15-20
• Profundidade média (m)	6.5- 9.4
• Tempo de residência em média (dias)	292-730
• Vazão captada	1,6-2 m <sup>3</sup> /s
• Vazão média	1,48-2,1 m <sup>3</sup> /s
<b>Clima</b>	
• Zona climática	Temperado úmido
• Temperatura média anual (°C)	17.3
• Temperatura mínima média (°C)	14.5
• Temperatura máxima média (°C)	20.5
• Umidade relativa média anual (%)	64

FONTE: ADAPTADO DE MEGER (2007); CARNEIRO; KELDERMAN; IRVINE (2016)

## 4.2 Histórico da Construção do Reservatório

A construção da barragem iniciou-se em 1985 e foi devidamente construída no ano de 1989 (MEGER, 2007), e o enchimento da bacia ocorreu em 09/1990. Porém, a construção da represa teve um grande impacto nas áreas agrícolas localizadas próximas ao reservatório. Na cota de inundação de 888,80 metros os agricultores tiveram uma parte ou toda a propriedade desapropriada. Outro impacto gerado foi à falta de recomposição das áreas de empréstimo pela construtora da empresa (DIAS,1997; SILVA, 2010). Outro dado histórico do reservatório, é que até o ano de 1996 havia garimpo de ouro a montante do reservatório. E o aterro sanitário de Lamenha Pequena funcionou na área próxima ao corpo hídrico até o final dos anos 80 (COQUEMALA, 2005).

As Áreas de Proteção Ambiental (APA) são áreas relevantes para o controle e uso do solo juntamente com a proteção da qualidade da água dos mananciais (MEGER,

2007). A APA Passaúna foi estabelecida através do decreto estadual número 458, de 05 de junho de 1991, de acordo com a resolução CONAMA 10/88 (MEGER, 2007; COQUEMALA, 2005; ACEVEDO, 2015) e possui a delimitação da área modificada pela Lei nº 13.027 de 22 de dezembro de 2000 (MEGER, 2007). Essa área de proteção ambiental abrange desde as nascentes do rio Passaúna até a barragem do reservatório (XAVIER, 2005; BUSCH, 2008; IAP, 2009), ou seja, engloba os municípios de Almirante Tamandaré, Curitiba, Campo Largo, Campo Magro e Araucária (FERRARESI, 2015). No mesmo ano da criação da APA Passaúna, a Prefeitura de Curitiba criou o Parque Municipal do Passaúna através do decreto Municipal de Curitiba número 80, de 06 de março de 1991 (COQUEMALA, 2005). Na APA Passaúna estão inseridos dois mananciais de abastecimento: o reservatório Passaúna e o aquífero Karst (FERRARESI, 2015).

Campanhas do Instituto Ambiental do Paraná (IAP), entre 1998 e 2008 avaliaram a qualidade da água do reservatório Passaúna como moderadamente degradada, enquanto que os resultados de DIAS (1997) no período de julho/93 até junho/94 indicou que a qualidade da água estava comprometida, principalmente com cargas autóctones, devida a vegetação inundada no período da construção do reservatório. De acordo com Xavier (2005), através do Índice de Estado Trófico (IET) o manancial foi classificado como meso-eutrófico.

### **4.3 Pontos de Coleta**

Cinco pontos foram selecionados ao longo da represa Passaúna para a coleta de amostras e para as análises da qualidade da água na superfície e fundo. A escolha dos pontos procurou atender as diferentes seções que um reservatório possui zona com influência de rios, zona de transição e zona lacustre. Na tabela 10 estão as descrições e as coordenadas geográficas de cada ponto amostral, e na figura 16 a localização aproximada dos pontos.

TABELA 10. DESCRIÇÃO E A LOCALIZAÇÃO GEOGRÁFICA DOS PONTOS DE AMOSTRAGEM

Local de Amostragem	Descrição	Coordenada Geográfica	
		Latitude (S)	Longitude (W)
Buffer	Local com presença de macrófitas, pouca profundidade, há o uso e ocupação do solo no entorno dessa região, turbidez mais alta.	25,4527	49,383381
Ponte Ferraria	Baixa profundidade, presença de macrófitas na margem do reservatório, há tráfego de carros nessa região (ponte), influência de outros rios, presença de ocupação urbana	25,45704	49,38238
Parque	Profundidade intermediária, baixa turbidez, presença de um parque, movimentação ao redor dessa região, presença de propriedades rurais e condomínios nessa região	25,48236	49,38277
Captação	Local onde há retirada de água para o abastecimento, alta profundidade, presença de propriedades ao redor dessa região, Baixa turbidez	25,50997	49,37167
Barragem	Local com maior profundidade, perto da saída do reservatório, uso e ocupação do solo ao redor	25,52723	49,38797

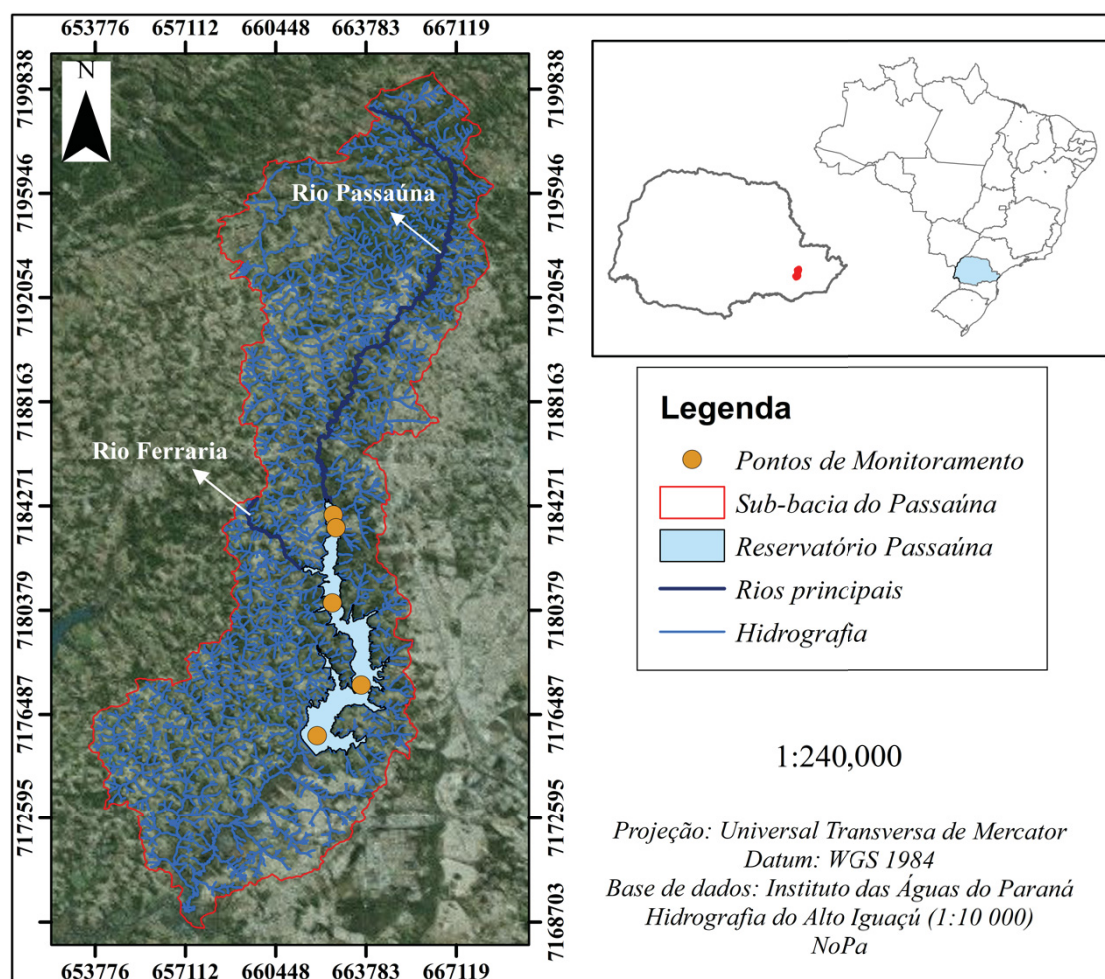


FIGURA 16. LOCALIZAÇÃO DOS PONTOS AMOSTRAIS.

FONTE: AUTOR (2017)

#### 4.4 Coletas de dados

Foram realizadas quatro campanhas para coletar amostras e realizar análises *in situ* no reservatório Passaúna. Além dos pontos fixos do reservatório, em cada coleta houve a coleta de rios afluentes da bacia do rio Passaúna (tabela 11). As coletas foram realizadas em 28 de fevereiro de 2016, 22 de Outubro de 2016, 14 de Fevereiro de 2017 e 07 de Maio de 2017. Na tabela 11 estão indicados os pontos que foram coletados para cada coleta.



TABELA 11. LOCAIS COLETADOS PARA CADA CAMPANHA

Ponto	Fev/2016	Out/2016	Fev/2017	Mai/2017
Rio PassaúnaBr-277	X		X	X
Rio Cachoeira	X		X	
Rio Ferrara	X			X
Rio Passaúna ponte da Madeira			X	
Afluente margem direita 01			X	
Afluente margem Direita 04 ( Lobo)			X	
Afluente margem Esquerda 01			X	
Afluente margem Esquerda 02 (Antunes)			X	
Buffer entrada			X	
Buffer saída			X	
Buffer Superfície		X	X	
Buffer (meio)	X			X
Buffer Fundo		X		
Ponte da Ferrara Superfície	X	X	X	X
Ponte da Ferrara Fundo	X	X	X	X
Parque Superfície	X	X	X	X
Parque Fundo	X	X	X	X
Captação Superfície	X	X	X	X
Captação Fundo	X	X	X	X
Barragem Superfície	X	X	X	X
Barragem Fundo	X	X	X	X
Jusante Barragem	X			

A série de nitrogênio e a série de fósforo não foram realizadas em todas as campanhas. O monitoramento espacial-temporal para o Nitrogênio ocorreu apenas nas campanhas de Fevereiro/2016 e Fevereiro/2017, enquanto que para a série de Fósforo ainda inclui a campanha de Maio/2017. Os parâmetros realizados para o monitoramento para cada coleta estão representados na tabela 12.

TABELA 12. PARÂMETROS REALIZADOS PARA CADA COLETA.

Parâmetro	Fev/2016	Out/2016	Fev/2017	Mai/2017
DQO			X	X
DBO				X
COD	X	X	X	X
Série de Sólidos	X	X	X	X
NH <sub>4</sub>	X		X	
Nitrogênio Total	X		X	
Nitrito	X		X	
Nitrato	X		X	
Nitrogênio Orgânico	X		X	
Ortofosfato	X		X	X
Fósforo Total	X		X	X
Fósforo Total	X		X	X
Dissolvido				
Temperatura	X	X	X	X
OD	X	X	X	X
Saturação de OD %	X	X	X	X
pH	X	X	X	X
Potencial (redox)	X	X	X	X
Turbidez	X	X	X	X
Condutividade	X	X	X	X

#### 4.5 Procedimento das coletas

As amostras de água foram coletadas em garrafas de polietileno para as análises de sólidos e em garrafas âmbar para as análises de DBO, DQO, COD, UV-vis, Fluorescência, série de nitrogênio e fósforo (Fevereiro 2016 e fevereiro 2017). Anteriormente a coleta das amostras as garrafas de âmbar e de polietileno foram lavadas com detergente, deixadas na caixa de ácido e finalmente foram para estufa para a secagem. Além disso, as garrafas de âmbar foram colocadas na mufla a 550°C para eliminar qualquer contaminação orgânica possivelmente presente no recipiente.

Para a coleta na superfície foi mergulhado as garrafas até o seu enchimento, enquanto que para a coleta no fundo, foi utilizada uma garrafa de *Van Dorn* para a retirada da água da profundidade do reservatório. No campo os parâmetros temperatura, oxigênio dissolvido, pH, condutividade, potencial redox e turbidez foram medidos através da sonda da marca Horiba. A mesma sonda foi utilizada para a obtenção de dados em profundidade do reservatório.

#### 4.6 Procedimento Experimental

Foram realizados dois grupos de análises nessa pesquisa. O primeiro grupo de análises são aquelas que foram realizadas *in situ*, como: pH, temperatura, turbidez, condutividade, e oxigênio dissolvido. O segundo grupo, as amostras que devem ser coletadas, preservadas, refrigeradas e então analisadas em laboratório. Na tabela 13 é apresentado a metodologia e os requerimentos para cada análise.

TABELA 13. SUMÁRIO DE MÉTODOS E INFORMAÇÕES IMPORTANTES

Parâmetro	Preservação?	Tempo pós coleta	Método aplicado	Tipo de Recipiente	Máximo período para analisar	Volume amostra	da
Turbidez	Não	-	Sonda/ nephelométrica	-	-	-	
pH	Não	-	Sonda	-	-	-	
Temperatura	Não	-	Sonda	-	-	-	
Condutividade	Não	-	-	-	-	-	
Oxigênio Dissolvido	Não	-	Sonda	-	-	-	
Potencial Redox	Não	-	Sonda	-	-	-	
DBO	4°C	24 horas	Oxitop	PEAD, PP ou garrafa âmbar	24 horas		
DQO	Ácido Sulfúrico (1ml/litro da amostra)	Uma semana	Refluxo fechado	PEAD, PP ou garrafa âmbar	Uma semana preservada em 4°C e acidificada com 1 ml por litro da amostra	10 ml para digestão fechada 50 ml para digestão aberta;	
Carbono orgânico Dissolvido			Combustão a alta temperatura	Garrafa de vidro	24 horas para filtração preservada em 4°C e acidificada com 0,5% de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> do volume	50ml	
Espectroscopia Uv-Visível	Filtrada dentro de 24 horas	O quanto antes		PEAD, PP garrafa âmbar	ou 24 horas para filtração filtradas em 4°C	25ml	
Espectroscopia de Fluorescência				PEAD, PP garrafa âmbar	ou 24 horas para filtração filtradas em 4°C	25ml	

As análises das amostras de água foram realizadas em dois laboratórios: Laboratório Francisco Borsari Netto – LABEAM, pertencente ao departamento de Hidráulica e Saneamento da UFPR e no Laboratório de Espectroscopia da UTFPR. As amostras para as análises de fluorescência, ultravioleta visível e carbono orgânico dissolvido foram filtradas em membranas de acetato de celulose com porosidade de 0,45µm e posteriormente congeladas até o período da análise. As amostras de COD ainda foram acidificados com 0,1 mL de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. No LABEAM foram realizadas as medições de DQO através do método refluxo fechado, DBO pelo método OXITOP, COD através do equipamento *TOC<sub>chp</sub>* da marca Shimadzu e a série de sólidos, de nitrogênio e fósforo de acordo com *Standard methods*. No laboratório da UTFPR foram realizadas as medições de espectroscopia de fluorescência e de UV-

visível. Para as análises de espectroscopia foi utilizado uma cubeta de quartzo com caminho ótico de 1 cm e água ultrapura como branco.

A análise de DBO seguiu os procedimentos estabelecidos pelo manual LABEAM e *Standard methods* e seguiu o método respirométrico (OXITOP) (figura 17). Esse método utiliza da adição de um volume de nutrientes na amostra no qual é definido de acordo com a DBO esperada e então a amostra é colocada em temperatura controlada ( $20^{\circ}\text{C} \pm 1$ ) e em agitação para que após o quinto dia seja avaliada a  $DBO_5$ .

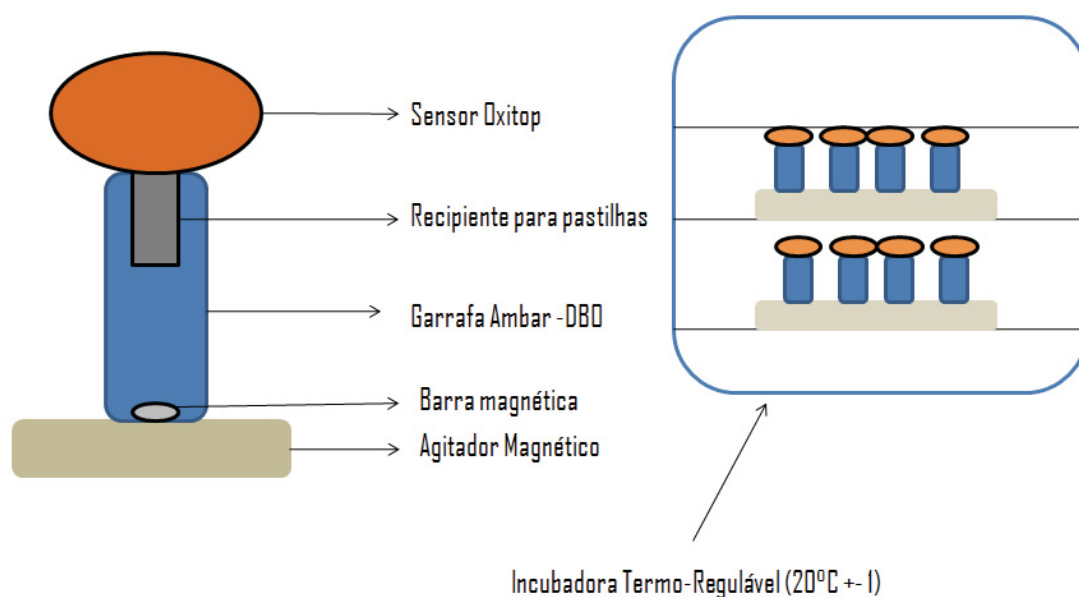


FIGURA 17. MÉTODO DO OXITOP PARA AVALIAÇÃO DA DBO

FONTE: AUTOR (2017)

Para a realização da DQO foi utilizado o método do Refluxo Fechado, no qual, é um método colorimétrico (Figura 18). O método consiste da adição de uma solução digestora e catalítica na amostra, no qual, é digerida por 2 horas numa temperatura de  $150^{\circ}\text{C}$  e depois a leitura é feita no espectrofotômetro no comprimento de onda de 420 nm.

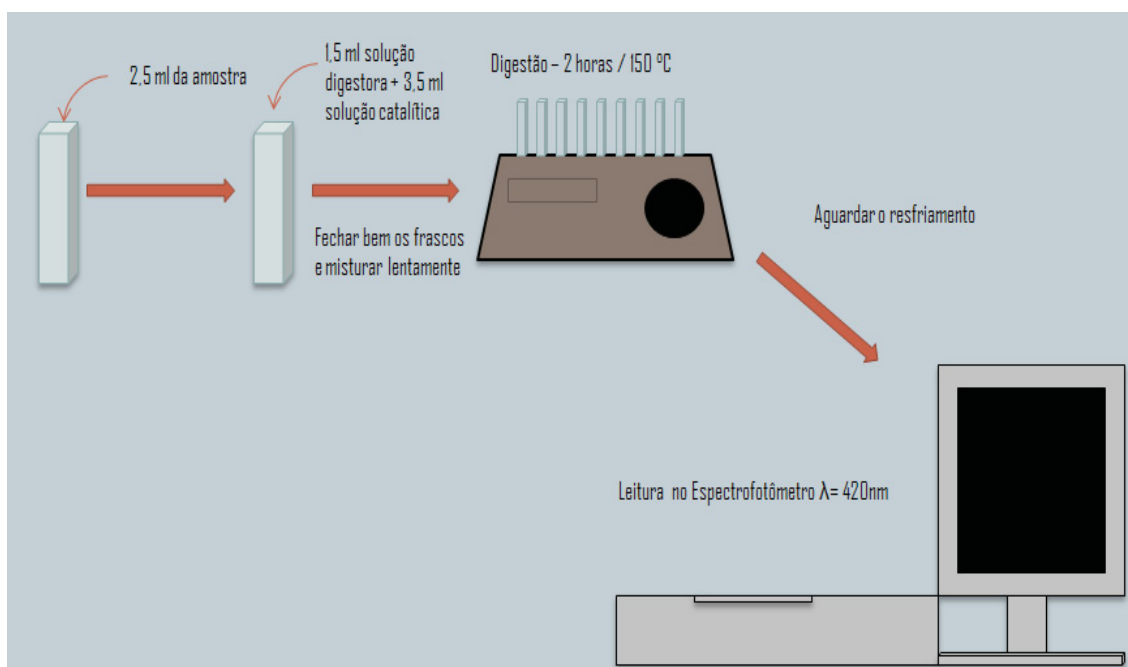


FIGURA 18. MÉTODO DO REFLUXO FECHADO PARA AVALIAÇÃO DA DQO.

FONTE: AUTOR (2017)

O carbono orgânico dissolvido foi avaliado através do método da combustão à alta temperatura e a leitura é realizada pela detecção infravermelha não dispersiva (NDIR) num analisador de carbono orgânico (TOC V-CPH) (Figura 19). Primeiramente a amostra foi filtrada e acidificada para então ser analisada no equipamento. Porém, antes o equipamento foi calibrado através de soluções padrões e de amostra de água. Além disso, a amostra foi purgada através do gás de Nitrogênio para a retirada do  $CO_2$  na amostra d'água.

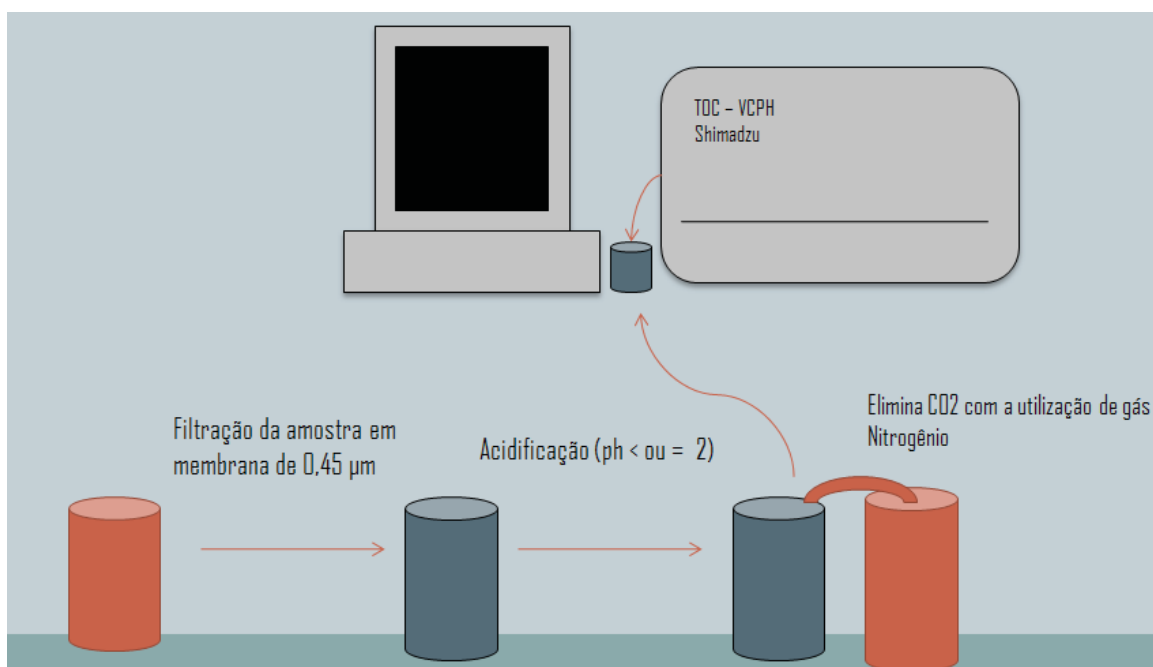


FIGURA 19. MÉTODO DA COMBUSTÃO À ALTA TEMPERATURA PARA QUANTIFICAÇÃO DO COD.

FONTE: AUTOR (2017)

A série de sólidos também foi realizada de acordo com o manual LABEAM e do *Standard methods*. O método utilizado foi através do método gravimétrico, no qual foi realizado através de uma série de procedimentos para a determinação de Sólidos Totais, Sólidos Totais Fixos e Totais Voláteis, e também de Sólidos Suspensos Totais, Sólidos Suspensos Fixos e Sólidos Suspensos Voláteis. A representação esquemática na figura 20 mostra a sequência para encontrar os resultados para sólidos suspensos. O P0 foi obtido a partir do peso do cadinho com a membrana após ir a mufla (sem membrana) e estufa e dessecador. Após isso, foi filtrado determinada quantidade da amostra através do kit kitassato para filtração onde posteriormente a amostra foi para a estufa e dessecador e novamente pesada para obter o P1. Para concluir a análise a amostra foi para a mufla, estufa e dessecador e então é encontrado a massa P2.

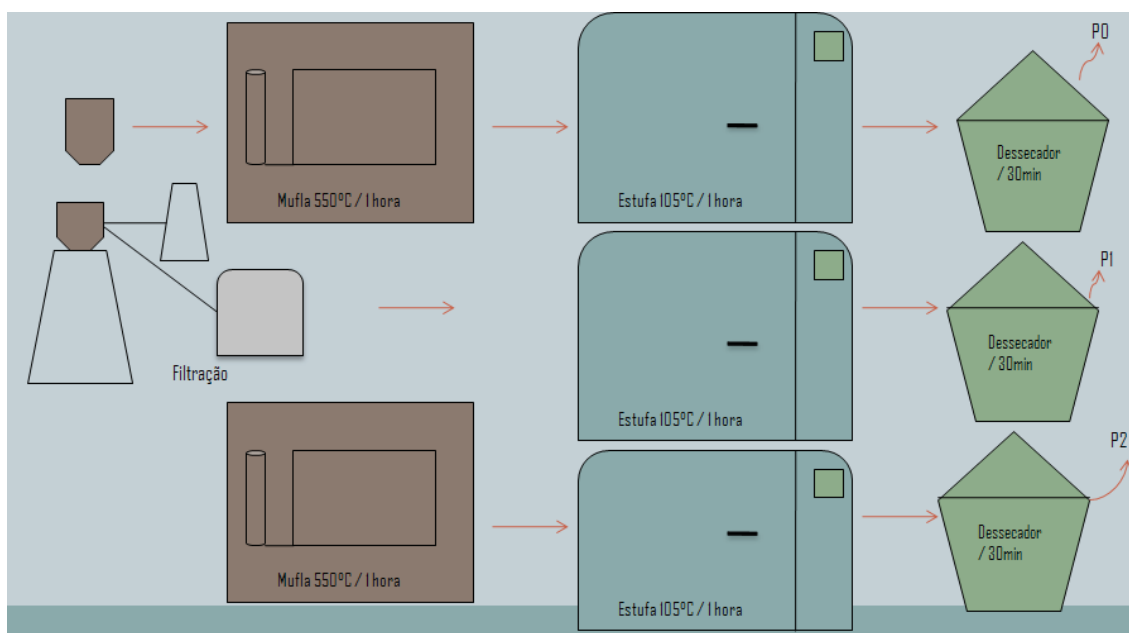


FIGURA 20. SEQUÊNCIA PARA A AVALIAÇÃO DE SÓLIDOS VOLÁTEIS.

FONTE: AUTOR (2017)

Para encontrar os valores da série de sólidos suspensos foram utilizadas as seguintes fórmulas:

$$SST \left( \frac{mg}{L} \right) = \frac{(P1 - P0) * 1.000.000}{Vamostra (mL)}$$

$$SSF \left( \frac{mg}{L} \right) = \frac{(P2 - P0) * 1.000.000}{Vamostra (mL)}$$

$$SSV \left( \frac{mg}{L} \right) = SST - SSF$$

Para sólidos totais foi pesada a cápsula após um período na mufla, estufa e dessecador para obter o P0. Após isso, foi colocado entre 50 ml e 100ml da amostra e então a mesma foi para o banho maria até a completa evaporação da massa líquida, sequencialmente a cápsula foi para a estufa e dessecador e então obtido o P1. Após a obtenção do mesmo a cápsula foi para a mufla estufa e dessecador e então obtido P2. A representação esquemática na figura 21 mostra o procedimento adotado para cada etapa para sólidos totais.

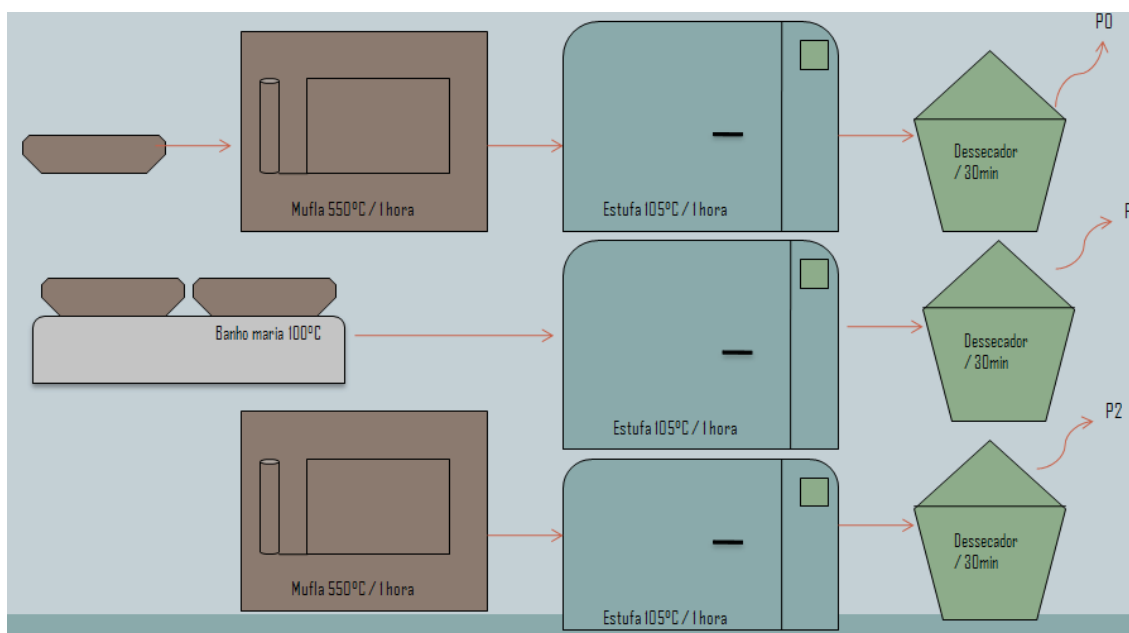


FIGURA 21. SEQUÊNCIA PARA A AVALIAÇÃO DE SÓLIDOS TOTAIS.

FONTE: AUTOR (2017)

Para encontrar os valores da série de sólidos totais foram utilizadas as seguintes fórmulas:

$$ST \left( \frac{mg}{L} \right) = \frac{(P1 - P0) * 1.000.000}{Vamostra (mL)}$$

$$STF \left( \frac{mg}{L} \right) = \frac{(P2 - P0) * 1.000.000}{Vamostra (mL)}$$

$$STV \left( \frac{mg}{L} \right) = ST - STF$$

A espectroscopia de absorvância no Uv-vis foi realizada utilizando uma cubeta de quartzo de 1 cm no espectrofotômetro (Figura 22). O procedimento da leitura ocorreu entre 800 e 200 nm com intervalo de 0,2 nm e taxa de escaneamento de 960 nm / min, onde água ultrapura foi utilizada tanto como referência quanto branco. Para a espectroscopia de fluorescência os espectros de emissão ficou entre 200 e 600 nm, sendo intervalos a cada 5 nm e fenda de excitação e emissão também de 5 nm. A velocidade do escaneamento foi de 600 nm/min com espectro de excitação em 314 e 370 nm. A varredura para a matriz de fluorescência em 3D foi estabelecida nos comprimentos de onda de 200 a 600 nm para espectro de emissão com intervalos de 5 nm e de 200 a 600 nm com intervalos de 10 nm para o espectro de excitação. A água ultrapura também foi utilizado como referência e branco. Também foi utilizado uma cubeta de quartzo com caminho ótico de 1 cm para a análise no equipamento.



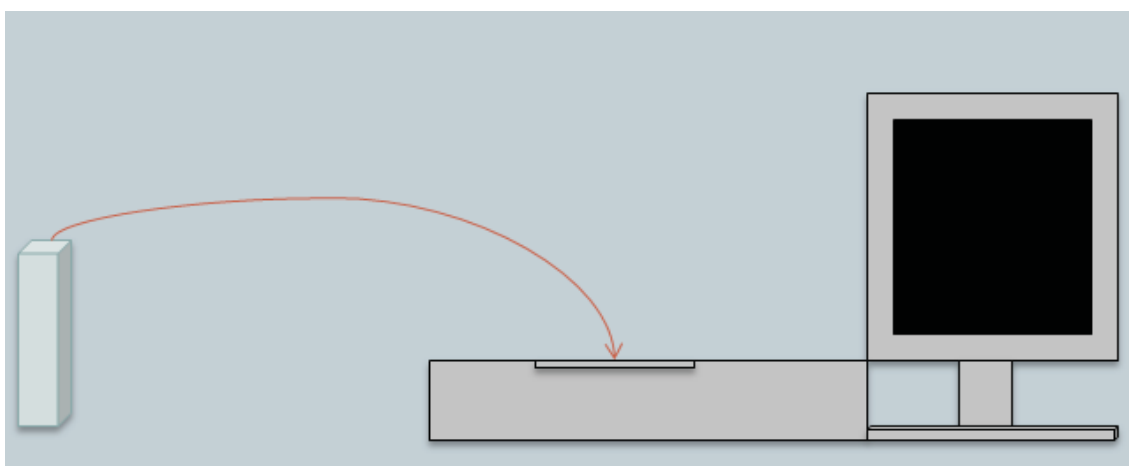


FIGURA 22. ESPECTROSCOPIA DE UV-VIS E FLUORESCÊNCIA.

FONTE: AUTOR (2017)

As séries de Nitrogênio e Fósforo seguiu as metodologias do LABEM e *Standard Methods*. Nas tabelas 15 e 16 estão representados os métodos e as faixas de detecção para cada fração do Nitrogênio e do Fósforo

TABELA 14. METODOLOGIA APLICADA PARA A AVALIAÇÃO DA SÉRIE DE NITROGÊNIO NO RESERVATÓRIO PASSAÚNA.

Parâmetro	Método	Faixa de detecção
Nitrogênio total	4500-N C. Método do Persulfato de Potássio	< 2,9 mg N/L
Nitrogênio amoniacal	4500-NH <sub>3</sub> F. Método de Fenato	10 – 2000 µg NH <sub>3</sub> /L
Nitrito	4500-NO <sub>2</sub> - B. Método sulfanilamida/n-1-naftil	5 – 1000 µg NO <sub>2</sub> /L
Nitrato	4500-NO <sub>3</sub> - E. Método da redução de Cádmio	0,01 - 1,0 mg NO <sub>3</sub> /L

$$\text{Nitrogênio orgânico total } N_{\text{orgt}} = N_{\text{T}} - \sum N_{\text{INORG}} = N_{\text{T}} - \{ [N\text{-NH}_3] + [N\text{-NO}_2^-] + [N\text{-NO}_3^-] \}$$

TABELA 15. METODOLOGIA APLICADA PARA A AVALIAÇÃO DA SÉRIE DE FÓSFORO NO RESERVATÓRIO PASSAÚNA.

<b>Parâmetro</b>	<b>Método</b>	<b>Faixa de detecção</b>
<b>Fósforo total</b>	Persulfate Digestion Method / 4500-P E. Método do ácido Ascórbico	5 – 1500 µg/L
<b>Fósforo total dissolvido</b>	Persulfate Digestion Method / 4500-P E. Método do ácido Ascórbico	5 – 1500 µg/L
<b>Ortofossato</b>	4500-P E. Método do ácido ascórbico	5 – 1500 µgPO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> /L

## **CAPÍTULO 5 – RESULTADOS E DISCUSSÕES**

### **5.1 Estratégias de monitoramento**

A estratégia do monitoramento da presente pesquisa consistiu na aplicação de diferentes técnicas para a caracterização da qualidade da água no Reservatório do Passaúna, PR, bem como na sua análise conjunta com foco na gestão de recursos hídricos. Isto posto, buscou-se identificar as fontes da matéria orgânica no reservatório utilizando as técnicas de espectroscopia de absorção no Ultravioleta-Visível e espectroscopia de emissão-excitação de Fluorescência.

Uma das estratégias é a identificação dos potenciais fatores, avaliação da influência das ações antrópicas em reservatório, neste caso de abastecimento público, juntamente com a ocupação urbana que pode influenciar nos aspectos quantitativo e qualitativo do conteúdo orgânico. Adicionalmente procurou-se verificar a heterogeneidade espacial e também a influência temporal nos parâmetros de qualidade de água juntamente com as características e concentração da matéria orgânica.

Desta maneira, a apresentação e discussão dos resultados foram segmentadas para explorar os seguintes aspectos: (i) perfis longitudinais nos pontos mais profundos do reservatório; (ii) variação espaço-temporal da qualidade da água no reservatório, região do buffer e nos afluentes; e (iii) caracterização da matéria orgânica; Nos próximos itens são apresentados e discutidos os resultados de quatro campanhas realizadas durante os anos de 2016 e 2017 no reservatório do Passaúna e seus principais afluentes.

### **5.2 Perfis na coluna d'água**

Para a avaliação dos perfis longitudinais na coluna d'água, foram realizadas as medições aproximadamente a cada 1 metro de profundidade com sonda Multiparamétrica (Horiba) para os seguintes parâmetros: Temperatura, Oxigênio Dissolvido, Condutividade, Potencial Redox e pH. A região do Buffer (pré-reservatório), com profundidade variando de 0,5 até 2 metros e na ponte Ferraria com cerca de 3,5- 4 metros, não foram medidos em todas as coletas para verificar a variação temporal devido principalmente à baixa profundidade. A profundidade média encontrada na região do Parque foi de 8 metros, enquanto que na região da Captação e Barragem foram de 12 e 15 metros, respectivamente. Os perfis foram determinados para as coletas de Fevereiro e Outubro/2016 e Fevereiro e Maio/2017.

### 5.2.1 Temperatura

A estratificação térmica foi verificada nas campanhas de Fevereiro de 2016, de Outubro de 2016 e Fevereiro de 2017. A estratificação é um fenômeno que está associado à qualidade da água em lagos e reservatórios, no qual, não permite a circulação e/ou a troca de substâncias entre as camadas da coluna d'água. Esse fenômeno ocorre quando o aquecimento solar é mais intenso que a ação do vento e escoamento, que são exemplos de processos que levam a mistura do sistema (MARTIN; MCCUTCHEON; SCHOTTMAN, 1999).

Na figura 23 são apresentados os perfis de estratificação térmica na região do Parque, Captação e Barragem. Para o ponto amostral do Parque a região do metalímnio ficou entre 4 e 6 metros e a termoclina na faixa dos 5 metros para a coleta de Outubro de 2016. Nas coletas de Fevereiro de 2016 e 2017 a estratificação não foi tão acentuada, e a região do metalímnio ficou entre 4 e 7 metros e a da termoclina na faixa dos 6 metros. Já na coleta de Maio/2017 foi observada mistura completa na região do Parque, ou seja, sem perfil de estratificação na coluna d'água.

Para a Captação, na coleta de Outubro de 2016 a região do metalímnio variou de 4 metros a 10 metros e a termoclina na profundidade de 8 metros. Nas coletas de Fevereiro de 2016 e 2017 a região do metalímnio ficou entre 6 e 11 metros e a termoclina na região dos 9 metros. Para a coleta de Maio de 2017 foi observada mistura completa na coluna d'água.

Complementarmente, no ponto da Barragem, o metalímnio ficou entre a profundidade de 6 e 10 metros e a termoclina se localizou aproximadamente na profundidade de 8 metros. Nas outras duas coletas, o ponto da Barragem apresentou uma estratificação mais acentuada, podendo ser por causa de sua maior profundidade, que segundo Jones et al. (2011) a morfometria (tamanho e profundidade) pode influenciar na estratificação térmica em lagos e reservatórios. Para a coleta de Maio de 2017 a região de análise de perfil ficou próxima a barragem devido à influência de ventos durante a coleta, fazendo com que a medição fosse até a profundidade de 6 metros, não sendo representativa da mesma região das demais coletas.

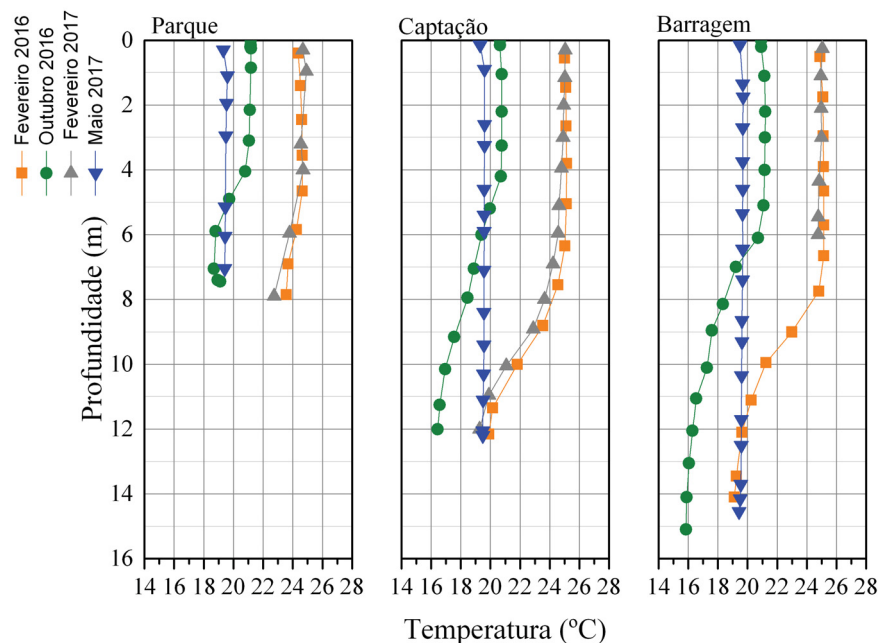


FIGURA 23. PERFIL TÉRMICO DO PARQUE, CAPTAÇÃO E BARRAGEM PARA AS CAMPANHAS.

FONTE: AUTOR (2017)

### 5.2.2 Oxigênio Dissolvido

Durante o monitoramento de campo foi observada estratificação da concentração de oxigênio dissolvido em três das quatro coletas realizadas (Fevereiro e Outubro/2016 e Fevereiro/2017) para os pontos Parque, Captação e Barragem, conforme apresentado na Figura 24. Na coleta de Maio de 2017, as variações em profundidade da concentração de oxigênio dissolvido mostram um processo de desestratificação química, ou seja, uma estrutura “desorganizada” do perfil de oxigênio dissolvido resultante de um processo de mistura na coluna d’água da mesma maneira como foi observado para o perfil de temperatura.

De acordo com os resultados, as maiores concentrações de oxigênio dissolvido na superfície foram observadas durante o outono, com valores superiores a 8 mg/L nos três pontos do reservatório. As concentrações no fundo do reservatório ficaram inferiores a 1 mg/L na região da Captação (12 metros) e próximas a 7 mg/L na região do Parque a uma profundidade de 7 metros durante um período de mistura na coluna d’água (Maio/2017). Ainda, a maior amplitude foi observada no período de verão na Captação (variação de 6,6 mg/L entre a superfície e fundo), sendo a menor amplitude observada na região menos profunda do Parque durante o outono (variação de 1,4 mg/L para uma profundidade de 7 metros em Maio/2017).

O aporte de oxigênio dissolvido para a coluna d'água ocorre tanto pela difusão do oxigênio da atmosfera na interface atmosfera-água, como pelo processo de fotossíntese realizado pelos seres fotossintetizantes, como as microalgas (ESTEVES; FURTADO, 2010). Para que ocorra a fotossíntese os microrganismos precisam de energia luminosa para realizar esse processo, portanto a zona fótica é a região com que esses seres autótrofos realizam a fotossíntese e conseqüentemente produzindo oxigênio para a coluna d'água. Com o aumento da profundidade pode ser notado o decréscimo do oxigênio dissolvido. Além disso, a oxidação da matéria orgânica e o consumo pelos seres aeróbios para degradar a matéria orgânica levam a depleção do oxigênio dissolvido. A estratificação térmica, resultante das diferenças de densidade da coluna d'água também contribui para que não haja a interação química de uma camada com outra. De acordo com a Buffle e Stumm (1994) em lagos estratificados a oxidação da matéria orgânica ocorre na região abaixo da termoclina, contribuindo assim também para uma possível zona anóxica nas regiões próximas do sedimento em lagos.

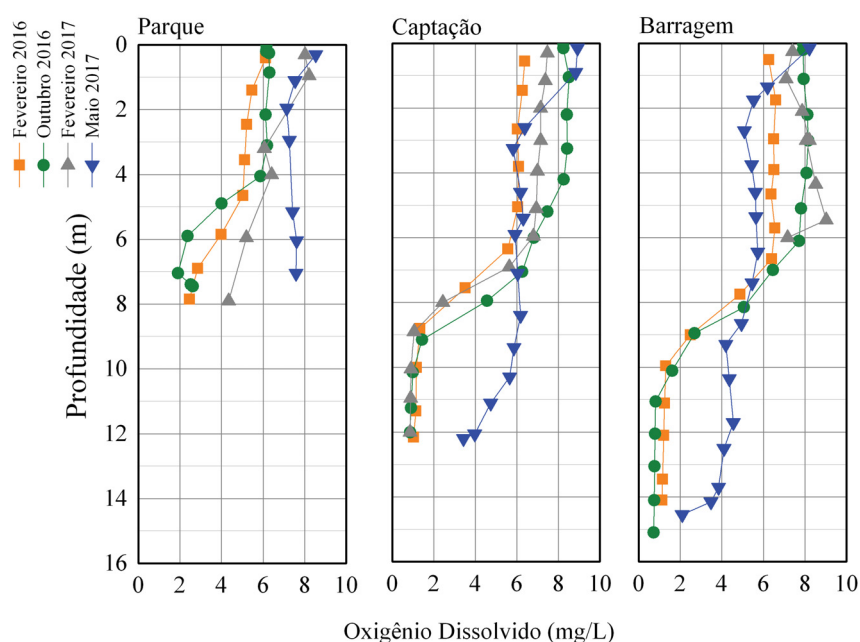


FIGURA 24. PERFIL QUÍMICO DE OXIGÊNIO DISSOLVIDO PARA AS CAMPANHAS.

FONTE: AUTOR (2017)

### 5.2.3 Condutividade

Os resultados em profundidade da condutividade se mostraram interessante, visto que em alguns casos na região do hipolímnio houve o aumento da condutividade, que pode ser explicado pela decomposição ocorrendo naquela região, como complemento dessas informações as concentrações de OD no fundo do reservatório

foram baixas, por exemplo, 0,86 mg/L para Captação, para o Parque a menor concentração de OD foi de 2,45 mg/L e 0,72 mg/L na Barragem. Na figura 25 estão representado os perfis de condutividade, que para o Parque nas coletas de Fevereiro de 2016 e Outubro de 2016 a condutividade aumentou nas regiões mais profundas, enquanto que na coleta de Fevereiro de 2017 houve uma diminuição dos valores. No mês de maio verificaram-se valores idênticos da superfície até a região mais profunda do reservatório devido a mistura na coluna d'água do reservatório.

Os perfis de condutividade para a Captação e Barragem mostraram um aumento da condutividade para as regiões mais profundas de todas as coletas (na coleta de Fevereiro de 2017 os perfis para a Barragem ficaram até 6 metros). Esse aumento da condutividade nas regiões do fundo ocorreu simultaneamente quando houve o decréscimo da concentração de oxigênio dissolvido. A maior amplitude de condutividade foi vista no verão de 2016 com 76  $\mu\text{S}/\text{cm}$  de variação entre superfície e fundo para a região da captação. No outono houve praticamente uma mistura nos três pontos, porém, na Barragem houve um ligeiro aumento da condutividade na superfície para o fundo, de 95 para 110  $\mu\text{S}/\text{cm}$ .

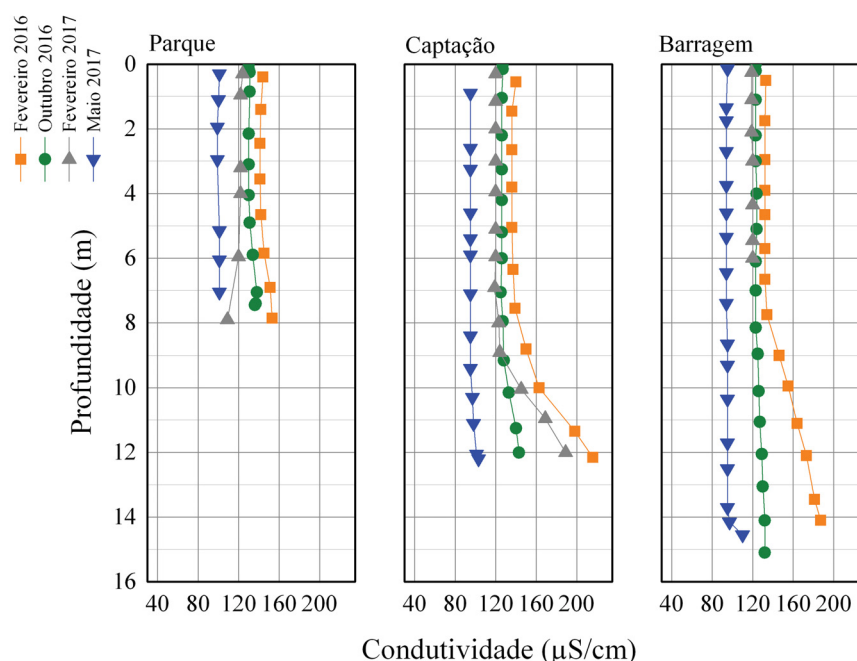


FIGURA 25. PERFIL DE CONDUTIVIDADE PARA O PARQUE, CAPTAÇÃO E BARRAGEM PARA AS CAMPANHAS.

FONTE: AUTOR (2017)

#### 5.2.4 Potencial Redox

A concentração de OD no ecossistema aquático tem consequências diretas sobre fatores físicos e químicos do meio aquoso. O potencial de oxirredução (ORP) é um desses parâmetros, que consequentemente implica em outros fatores ambientais (ESTEVES; CAMARGO, 2011). Além disso, o potencial Redox juntamente com o potencial hidrogeniônico (pH) atuam nos processos de especiação química. Com isso, esse parâmetro tem sido aplicado para fazer previsões e diagnósticos em matrizes aquáticas em relação à disponibilidade ou deficiência de elétrons (JARDIM, 2014). De acordo com Valle Junior et al. (2013), o potencial de Oxirredução pode ajudar na avaliação do processo de oxidação da matéria orgânica em corpos d'água.

Para a região do Parque, os dados de perfil de ORP tiveram um comportamento peculiar em cada coleta (Figura 26). Na coleta de Fevereiro de 2016 houve um aumento crescente dos valores de potencial redox desde a superfície até os 7 metros, quando então na região dos 8 metros (fundo) o valor de ORP foi de aproximadamente -53 mV. Para a coleta de Outubro de 2016 os valores de ORP oscilaram praticamente a cada 1 metro, porém nessa coleta o valor de ORP para o fundo foi de 5 mV. As coletas de Fevereiro de 2017 e Maio de 2017 apresentaram pouca variação e que os valores no fundo foram de 107 e 121 mV respectivamente.

Os dados de perfil de ORP para a região da Captação apresentou um comportamento parecido, apesar dos valores diferentes, nas coletas de Fevereiro de 2016 e Outubro de 2016, com ORP no fundo de -89 mV e -105 mV respectivamente. Já na coleta de Fevereiro de 2017, a variação de ORP na profundidade de 9 metros para 10 metros foi de 198 mV para -111 mV, com ORP no fundo de -180 mV. Já a coleta do mês de Maio de 2017 o potencial redox no fundo foi de -22 mV.

Para a barragem os perfis de ORP não apresentaram comportamento parecido entre coletas. Na coleta de Fevereiro de 2016 o potencial redox foi aumentando até a faixa de 8 metros, após isso o ORP foi decrescendo até para aproximadamente -102 mV. Para a coleta de Outubro de 2016, houve pouca variação do valor de ORP da superfície até 6 metros, após isso houve um aumento até 10 metros, e então, um decréscimo até 3 mV no fundo. Na coleta de Fevereiro de 2016 os dados de ORP estavam oscilando até a região de 6 metros, porém, essa coleta foi feita até essa profundidade. Na coleta de mês de Maio de 2017, o perfil de ORP apresentou pouca variação de desde a superfície até próximo do fundo, no qual apresentou um potencial redox de 12 mV.



O ORP é um parâmetro que está relacionado com a concentração de oxigênio dissolvido na coluna d'água, ou seja, valores baixos de ORP estão associados a baixas concentrações de OD onde pode indicar processo de oxidação e degradação da matéria orgânica. A maior amplitude entre superfície e fundo foi na região da Captação com 319 mV de diferença. Nessa mesma região, percebe-se o decréscimo do valor do ORP após 9 metros, no qual, é a região da termoclina. Para a Barragem o ORP diminui após a termoclina durante o verão de 2016, e para as outras coletas após 10 metros e 14 metros.

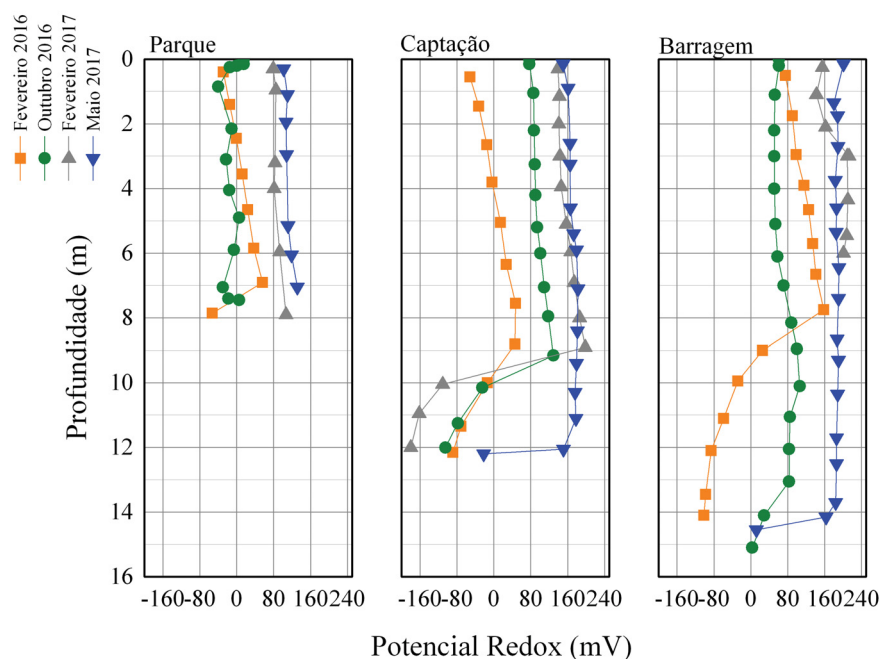


FIGURA 26. PERFIL DE POTENCIAL REDOX PARA O PARQUE, CAPTAÇÃO E BARRAGEM PARA AS CAMPANHAS..

FONTE: AUTOR (2017)

### 5.2.5 pH

O pH é um importante parâmetro químico que avalia a acidez ou a alcalinidade da água. O pH no ecossistema aquático pode ser influenciado pela fotossíntese, que favorece o aumento do pH, ou pelo excesso de matéria orgânica no sistema aquático, fazendo com que o pH diminua (MORATTA; SANTOS; ENRICH-PRAST, 2008; BUZELLI; CUNHA-SANTINO, 2013).

Na figura 27 estão representados os perfis de pH para o Parque, no qual os valores em profundidade para todas as coletas foram mais baixos do que na superfície, uma possibilidade de explicação é pela decomposição da MO e consequentemente da liberação de gás carbônico que origina o ácido carbônico nessa região. Em relação à região da Captação, o pH apresentou menores valores em regiões mais profundas com o

menor valor no fundo da coleta de Fevereiro de 2017 com valor de 5,78. Em relação à Barragem, o pH decresceu da superfície e fundo nas coletas de Fevereiro de 2016 e Outubro de 2016, enquanto que na coleta de Maio de 2017 o pH foi maior no fundo do que na superfície, com valores de 6,99 e 6,2 respectivamente. Na coleta de Maio de 2017, a medição do perfil foi até a profundidade de 6 metros, porém houve uma amostra de oscilação nas regiões mais rasas do reservatório nessa coleta.

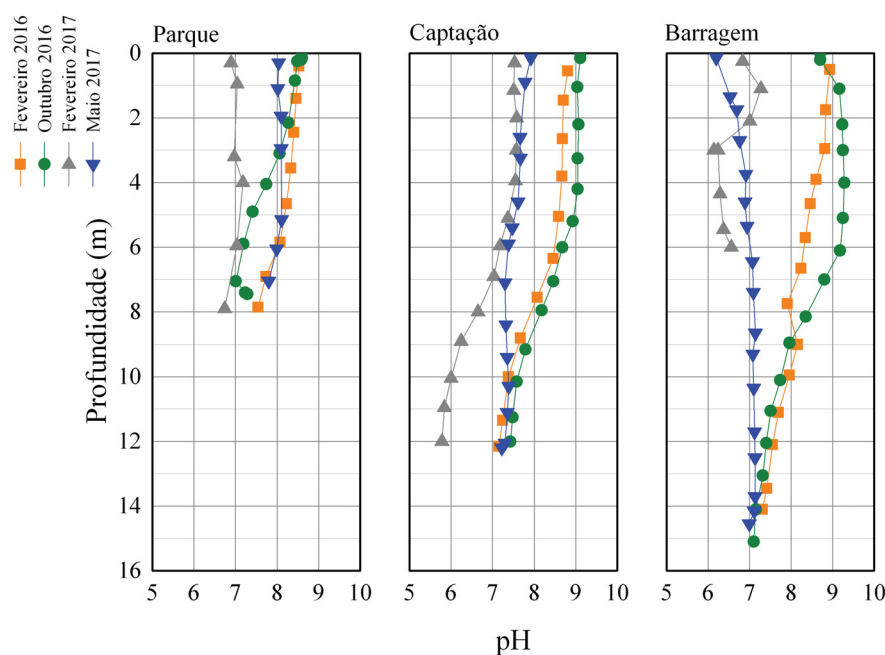


FIGURA 27. PERFIL DE PH PARA O PARQUE, CAPTAÇÃO E BARRAGEM PARA AS CAMPANHAS.

FONTE: AUTOR (2017)

### 5.2.6 Análise Crítica – Perfis Longitudinais

Os parâmetros de qualidade de água podem muitas vezes ser explicados em conjunto como uma resultante de uma série de fatores, processos e reações que ocorrem internamente na coluna d'água, além de responder a entradas de poluição orgânica. Por exemplo, a condutividade elétrica está diretamente relacionada a processos no ecossistema aquático. Baixos valores de condutividade estão relacionados à produtividade primária e altos valores a decomposição. Com o aumento da profundidade podemos perceber que a concentração do oxigênio dissolvido vai diminuindo, uma possível explicação é pela oxidação da matéria orgânica e o consumo de OD pelos microrganismos aeróbios, e também há menor produção e entrada de oxigênio ao longo do aumento da profundidade. Os valores para os parâmetros mencionados anteriormente estão indicados na Tabela 16 para a superfície, meio e fundo para o Parque, Captação e Barragem.

TABELA 16. VALORES DOS PARÂMETROS DE QUALIDADE DE ÁGUA NA SUPERFÍCIE, MEIO E FUNDO.

Profundidade	Parâmetro	Fevereiro 2016			Outubro 2016			Fevereiro 2017			Maio 2017		
		Par	Cap	Bar	Par	Cap	Bar	Par	Cap	Bar	Par	Cap	Bar
Superfície	OD (mg/L)	6,12	6,37	6,26	6,17	8,24	7,92	8,02	7,47	7,41	8,54	8,92	8,22
	Condutividade (µS/cm)	144	140	133	130	127	123	124	120	119	101	34	95
	Temperatura (°C)	24,36	25,01	24,89	21,17	20,64	20,92	24,67	25,05	25,05	19,32	19,30	19,49
	Potencial Redox (mV)	-29	-52	75	15	77	61	79	139	155	102	150	201
Meio(4,6,7 m)	pH	8,53	8,81	8,93	8,6	9,11	8,7	6,89	7,53	6,83	8,04	7,92	6,2
	OD (mg/L)	5,11	5,56	4,88	5,88	6,81	6,46	6,41	6,8	-	7,42	5,91	5,46
	Condutividade (µS/cm)	141	137	134	130	126	123	122	120	-	101	95	94
	Temperatura (°C)	24,63	25,02	25,13	20,79	19,4	19,21	24,69	24,57	-	19,45	19,58	19,66
Fundo (8,12,15m)	Potencial Redox (mV)	12	27	141	-16	101	71	81	167	-	111	179	190
	pH	8,33	8,46	8,24	7,74	8,68	8,8	7,18	7,18	-	8,11	7,38	7,09
	OD (mg/L)	2,45	1,03	1,12	2,62	0,86	0,72	4,34	0,86	-	7,59	3,43	2,09
	Condutividade (µS/cm)	153	216	187	136	143	132	109	189	-	101	103	110
Fundo (8,12,15m)	Temperatura (°C)	23,57	19,89	19,11	19,11	16,45	15,85	22,75	19,27	-	19,41	19,49	14,55
	Potencial Redox (mV)	-53	-89	-102	5	-105	3	107	-180	-	131	-22	12
	pH	7,54	7,15	7,31	7,29	7,43	7,1	6,74	5,78	-	7,8	7,22	6,99

Par= Parque, Cap = Captação, Bar= Barragem

### 5.3 Variação Espaço Temporal da qualidade da água

As análises dos parâmetros limnológicos e de qualidade de água foram realizados para verificar a heterogeneidade do reservatório, uma possível contribuição antrópica e também o impacto dos fatores climáticos para os valores das variáveis limnológicas. Para esse tópico serão avaliados as séries de Nitrogênio, Fósforo e também de sólidos.

#### 5.3.1 Série de Nitrogênio

Para a pesquisa foram coletados dados de Nitrogênio em Fevereiro de 2016 e Fevereiro de 2017 para as seguintes formas: Nitrogênio Total (NT), Nitrogênio Amoniacal, Nitrito, Nitrato e Nitrogênio Orgânico.

A concentração do Nitrogênio Total (NT), segundo a legislação 357/2005 do CONAMA, para corpos hídricos pertencentes às classes 1 e 2 não deve ser maior que 1,27 mg/L para ambientes lênticos e 2,18 mg/L para corpos d'água lóticos. Na coletade Fevereiro de 2016 na superfície apenas no Buffer foi identificado valor acima da legislação, assumindo que essa região seja considerada um ambiente lêntico. Para a Coleta de Fevereiro de 2017 na superfície as concentrações de NT para o Rio Passaúna, Buffer e Ponte Ferraria foram acima do valor permitido pela legislação para corpos d'água de classe 1 e 2. Nesta coleta houve maior precipitação acumulada 10 dias antes da coleta. Vale ressaltar que a classe 1 para abastecimento público é com tratamento

simplificado, e classe 2, para abastecimento público após tratamento convencional. Já em relação aos valores de Nitrogênio Total no fundo, para a campanha de Fevereiro de 2016, as concentrações foram maiores que na superfície, sendo que apenas a Ferraria está abaixo do limite máximo. Na coleta de Fevereiro de 2017 apenas no Parque e na Barragem concentrações foram abaixo do permitido pela legislação.

A concentração do Nitrogênio Amoniacal Total permitida pela legislação 357/2005 do CONAMA é dependente do pH da água. Para as classes 1 e 2, se o pH for menor ou igual a 7,5 a concentração máxima deverá ser de 3,7 mg/L, enquanto que valores de pH entre 7,6 e 8,0 a concentração máxima deverá ser de 2,0mg/L, valores de pH entre 8,1 e 8,5 a concentração máxima deverá ser 1,0 mg/L e pH acima de 8,5 a concentração de nitrogênio amoniacal será 0,5 mg/L. Na tabela 18 estão indicados os valores de pH e de Nitrogênio Amoniacal referentes aos afluentes e ao reservatório Passaúna, e também o Valor Máximo Permitido (VMP) para corpos d'água de classes 1 e 2. Na coleta de Fevereiro de 2016, as concentrações de Nitrogênio Amoniacal para: Rio Passaúna Br 277, Rio Cachoeira, Buffer (superfície), Ferraria (superfície), Parque (superfície) e Captação (superfície) foram acima do permitido pela legislação, enquanto que na coleta de Fevereiro de 2017 nenhum valor ficou acima do permitido pela resolução 357/2005 do CONAMA.

TABELA 17. VALORES DE NITROGÊNIO AMONIAICAL PARA AS COLETAS DE FEVEREIRO DE 2016 E FEVEREIRO DE 2017, COMPARAÇÃO COM A RESOLUÇÃO 357/2005 CONAMA

Ponto	fev/16		VMP	fev/17		VMP
	pH	Nitrogênio Amoniacal (mg/L)	Classe 1 e 2 - Nitrogênio Amoniacal (mg/L)	pH	Nitrogênio Amoniacal (mg/L)	Classe 1 e 2 - Nitrogênio Amoniacal (mg/L)
Rio Passaúna Br 277	8,41	1,67	1,0	-	2,29	-
Rio Cachoeira	8,14	1,17	1,0	-	1,59	-
Rio Ferraria	7,89	1,53	2,0	-	-	-
Buffer Superfície	8,6	1,62	0,5	6,39	1,43	3,7
Buffer Fundo				-	1,56	-
Ponte Ferraria Superfície	8,69	0,85	0,5	6,43	1,35	3,7
Ponte Ferraria Fundo	8,21	0,75	1,0	-	1,32	-
Parque Superfície	8,53	0,74	0,5	6,89	0,66	3,7
Parque Fundo	7,54	1,05	2,0	6,74	1,27	3,7
Captação Superfície	8,81	0,57	0,5	7,53	0,55	2,0
Captação Fundo	7,15	1,84	3,7	5,78	2,69	3,7
Barragem Superfície	8,93	0,42	0,5	6,83	0,66	3,7
Barragem Fundo	7,31	1,5	3,7	6,56	0,65	3,7
Jusante Barragem	8,12	0,63	1,0	-	-	-

Valores em vermelho representam valores acima do permitido pela legislação CONAMA 357/2005

Assim como o Nitrogênio Amoniacal, o Nitrito e Nitrato na massa d'água e no sedimento estão relacionados aos processos de produção e decomposição. Um fator que afeta a distribuição vertical desses compostos é a estratificação e desestratificação

térmica, além da dinâmica dos gases, por exemplo, o oxigênio (ESTEVEES; AMADO, 2011). Segundo Esteves e Amado (2011), em períodos com estratificação térmica e de oxigênio dissolvido, a distribuição das formas do nitrogênio segue um padrão diferente do período sem estratificação. Na região do epilimnio a concentração do Nitrogênio Amoniacal é baixa devido ao processo de nitrificação. Tanto nas coletas de Fevereiro de 2016 e de Fevereiro de 2017 que apresentaram estratificação térmica e de oxigênio dissolvido, apresentaram valores superiores de Nitrato em relação ao Nitrogênio Amoniacal no epilimnio. Ao mesmo tempo, essa condição é invertida no fundo devido à baixa ou ausência de oxigênio, portanto, as concentrações de nitrogênio amoniacal são elevadas, visto que a nitrificação não ocorre por ser em condição de anaerobiose. Essa condição também é verificada nas coletas de Fevereiro de 2016 e 2017, principalmente para as regiões mais profundas onde a concentração de oxigênio dissolvido foram menores, 1,03 mg/L (Captação) e 1,12 mg/L (Barragem) para 2016 e 0,86 mg/L (Captação) para 2017. As concentrações de Nitrogênio Amoniacal na região da Captação foi de 1,75 mg/L contra 0,178 mg/L do Nitrato para 2016 e 2,64 mg/L de Nitrogênio Amoniacal e 0,11 mg/L de Nitrato para Fevereiro de 2017. Para a Barragem os valores de Nitrogênio Amoniacal e Nitrato foram 1,56 mg/L e 0,153 mg/L para Fevereiro de 2016 e 0,196 mg/L e 0,190 mg/L em Fevereiro de 2017. A decomposição da biomassa vegetal do fundo, além de ser um processo lento, contribui para a dinâmica das formas nitrogenadas no ecossistema aquático.

Em relação ao Nitrito, a concentração máxima permitida pela legislação 357/2005 CONAMA é de 1,0 mg/L. Para todos os pontos nas duas coletas os valores de Nitrito foram bem abaixo do máximo permitido pela legislação para manancial de abastecimento de classe 1 e 2. Para Fevereiro de 2016 as maiores concentrações de Nitrito na superfície foram para Rio Passaúna Br 277 e Rio Cachoeira, enquanto que na mesma coleta no fundo foram para o Parque e para a Ponte Ferraria. Em relação à coleta de Fevereiro de 2017, as maiores concentrações na superfície foram no Rio Cachoeira, no Rio Passaúna Br 277, além do Buffer, enquanto que no fundo as maiores concentrações foram no Buffer e na região da Ponte Ferraria.

A concentração máxima de Nitrato permitida para corpos d'água classe 1 e 2 pela legislação 357/2005 CONAMA é de 10 mg/L. Nas duas coletas, tanto para superfície quanto no fundo os valores de Nitrato ficou bem abaixo do máximo permitido. Na coleta de Fevereiro de 2016 as maiores concentrações de Nitrato na superfície foram no Rio Passaúna Br 277 e no Buffer, enquanto que no fundo as maiores

concentrações foram na Ponte Ferraria e no Parque. Na coleta de Fevereiro de 2017 as maiores concentrações na superfície foram no Rio Passaúna Br 277, no Rio Cachoeira, no Buffer e na Ponte Ferraria. Em relação ao fundo as maiores concentrações de Nitrato foram na Ponte Ferraria e no Parque para a coleta de Fevereiro de 2016, e para a campanha de Fevereiro de 2017 foram no Buffer, L na Ponte Ferraria e no Parque.

O Nitrogênio Orgânico não tem um valor definido na legislação 357/2005 CONAMA, mas pode estar associado a lançamento de efluentes domésticos. As maiores concentrações de nitrogênio orgânico na superfície para a coleta de Fevereiro de 2016 foram no Rio Ferraria, no Rio Cachoeira e no Parque. Em relação à coleta no fundo para esta coleta apenas no Parque não apresentou erro na análise. Para a coleta de Fevereiro de 2017 na superfície os maiores valores foram no Buffer, na Ponte Ferraria e na Barragem. Nas figuras 28 e 29 estão representadas graficamente a variação espacial e temporal da série de nitrogênio nos pontos estudados, onde na coleta de fevereiro de 2017 não houve coleta para o Rio Ferraria. Através dessas figuras podemos perceber uma tendência de maior concentração de Nitrogênio Total nos afluentes quando comparado aos pontos do reservatório e que os valores no fundo o maior valor para as duas coletas foi encontrado na captação. Em relação ao Nitrogênio Amoniacal as maiores concentrações foram no fundo possivelmente explicado pela baixa concentração de oxigênio dissolvido.

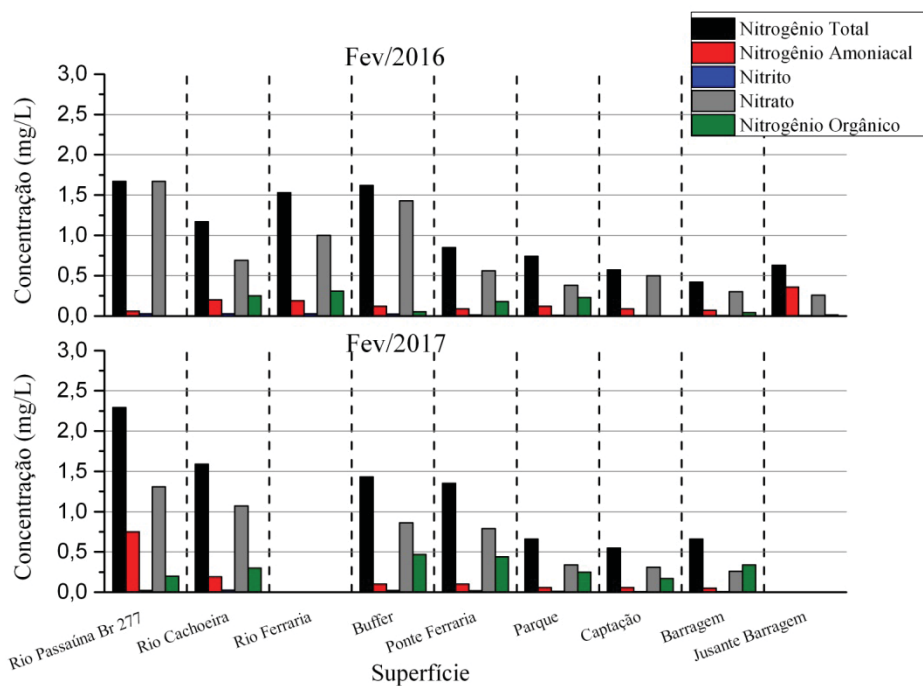


FIGURA 28. RESULTADOS DAS COLETAS DE FEVEREIRO DE 2016 E FEVEREIRO DE 2017 PARA A SÉRIE DE NITRÓGENO NA SUPERFÍCIE.

FONTE: AUTOR (2017)

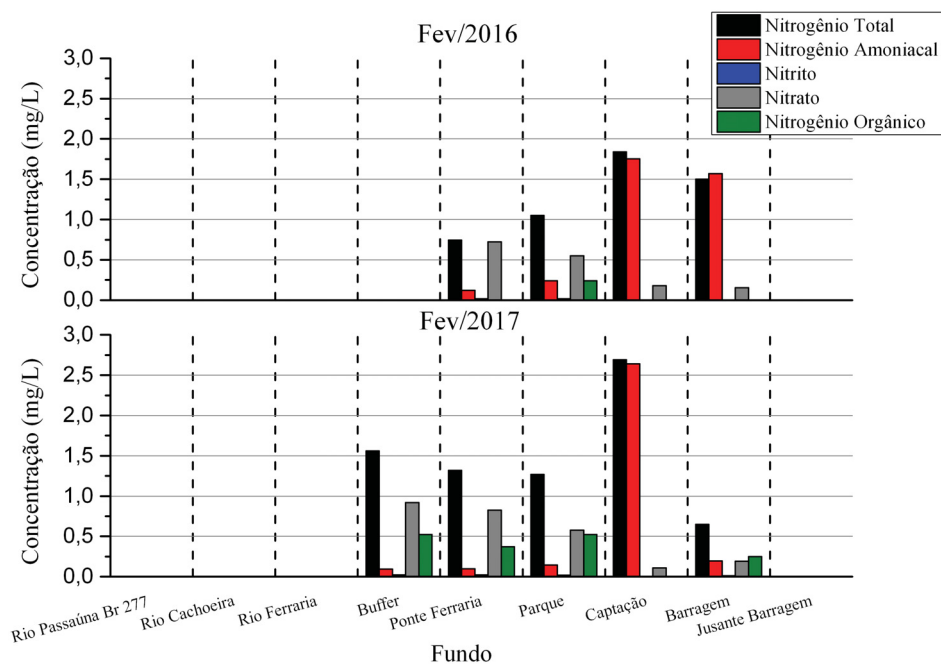


FIGURA 29. RESULTADOS DAS COLETAS DE FEVEREIRO DE 2016 E FEVEREIRO DE 2017 PARA A SÉRIE DE NITRÓGENO NO FUNDO

FONTE: AUTOR (2017)

### 5.3.2 Série de Fósforo

Foram determinadas as seguintes formas de fósforo: Fósforo Total, Fósforo total Dissolvido e Ortofosfato, nos meses de Fevereiro de 2016, Fevereiro de 2017 e Maio de 2017.

A concentração do Fósforo Total (PT), segundo a legislação 357/2005 do CONAMA, para corpos hídricos pertencentes à classe 1 é de 0,025 mg/L para ambiente intermediário, com o tempo de residência variando de 2 a 40 dias, além de tributários diretos de ambientes lênticos. Para a mesma classe, porém para ambiente lótico e tributário de ambientes intermediários a concentração máxima deverá ser de 0,1 mg/L. Em relação a classe 2, cujo refere-se a manancial de abastecimento público com tratamento convencional a concentração máxima de fósforo total deverá ser de 0,030 mg/L para ambientes lênticos e até 0,050 mg/L em ambientes intermediários com tempo de residência variando de 2 a 40 dias e tributários diretos de ambientes lênticos. Na campanha de Fevereiro de 2016 as maiores concentrações de Fósforo Total na superfície foram no Rio Cachoeira, no Buffer e no Rio Ferraria. As concentrações encontradas nesses pontos estão acima da legislação para tributários de ambientes lênticos. Em relação aos pontos de monitoramento dentro do reservatório: as maiores concentrações foram no Buffer, a jusante da Barragem na Ponte Ferraria. Os três pontos estão acima do máximo permitido segundo a legislação. Na mesma coleta para o fundo as maiores concentrações foram: no Parque, na Barragem, e na Ponte Ferraria. Todos acima do máximo permitido de acordo com a legislação. Na campanha de Fevereiro de 2017 as maiores concentrações de Fósforo Total foram: no Rio Passaúna Br 277, na Ponte Ferraria e no Rio Cachoeira, todos acima do permitido para corpos d'água classe 2. As concentrações de Fósforo Total na superfície acima do limite máximo para o reservatório foram: no Buffer e na Ponte Ferraria. Em relação às concentrações do Fósforo Total no fundo, as maiores concentrações foram: no Buffer, na Ponte Ferraria, e no Parque. Nesta coleta apenas no fundo da Barragem apresentou a concentração de PT inferior a 0,03 mg/L. Na coleta de Maio de 2017, as maiores concentrações de Fósforo Total na superfície foram: na Barragem, no Rio Passaúna Br 277 e no Buffer. Nessa coleta apenas os valores encontrados na região do Parque e na Captação estão dentro da legislação. Em relação à concentração no fundo, as maiores concentrações de PT foram na Ponte Ferraria e no Parque que foram maiores que 0,03 mg/L.

Além de estar relacionado com a classificação de um corpo d'água o Fósforo Total é um parâmetro utilizado para verificar o estado trófico de ambientes lênticos.



Está representado na tabela 18 a classificação do estado trófico dos pontos amostrais para cada coleta de acordo com Vollenweider & Kerekes (1982). Para Outubro de 2016, foram utilizados os valores de Clorofila-a, pois não foram realizadas as medições de fósforo total para esta coleta. As maiores concentrações de P-Total na região com influência de rios foram encontradas na coleta com a maior quantidade de precipitação. Em relação à região de transição e zona lacustre a campanha com o menor índice pluviométrico apresentou dados iguais e maiores que no período mais chuvoso, porém na região da captação a maior concentração foi no período mais chuvoso.

TABELA 18. RESULTADOS DO ESTADO TRÓFICO DOS PONTOS DO RESERVATÓRIO PASSAÚNA DE ACORDO COM A CLASSIFICAÇÃO DE VOLLENWEIDER & KEREKES (1982).

		P-Total Fev/2016 (ug/L)	CVK	P-Total Fev/2017 (ug/L)	CVK	Clorofila Out/2016 (ug/L)	CVK	P-Total Maio/2017 (ug/L)	CVK
Buffer		110	H	170	H	2	O	71	E
Ponte	Sup.	33	M	200	H	2,34	O	44	E
Ferraria	Fundo	37	E	180	H	-	-	49	E
Parque	Sup.	23	M	30	M	17,94	E	30	M
	Fundo	63	E	440	E	-	-	57	E
Captação	Sup.	20	M	30	M	17,25	E	19	M
	Fundo	25	M	80	E	52,42**		29	M
Barragem	Sup.	12	M	20	M	13,67	E	97	E
	Fundo	35	M	20	M	-		22	H

Obs: O-Oligotrófico, H-Hipereutrófico, M-Mesotrófico, E-Eutrófico, CVK- Classificação Vollenweider & Kerekes (1982); \*\* O fundo pode ter sido revirado.

As maiores concentrações de fósforo total dissolvido na superfície foram encontradas nos rios Ferraria, Passaúna e Cachoeira, enquanto que no reservatório, destacou-se uma campanha na Barragem e em outra campanha para a Ponte Ferraria e Buffer. A menor concentração de fósforo total dissolvido foi de 0,004 mg/L no Parque enquanto que a maior concentração foi de 0,081 mg/L no Rio Ferraria. Em relação ao fundo a menor concentração foi de 0,0105 mg/L na Captação, enquanto que a maior concentração foi de 0,145 mg/L no Parque.

Em relação ao Ortofosfato as maiores concentrações na superfície foram encontradas no Buffer e nos Rios Ferraria e Cachoeira. A amplitude variou de 0,002 mg/L na Ponte Ferraria até 0,046 mg/L no Buffer. Para o fundo a menor concentração foi de 0,002 mg/L e a maior concentração foi de 0,082 mg/L ambos para a Barragem, porém, a maior concentração foi no período mais seco enquanto que o menor valor foi no mais chuvoso das coletas que mediram a série de fósforo.

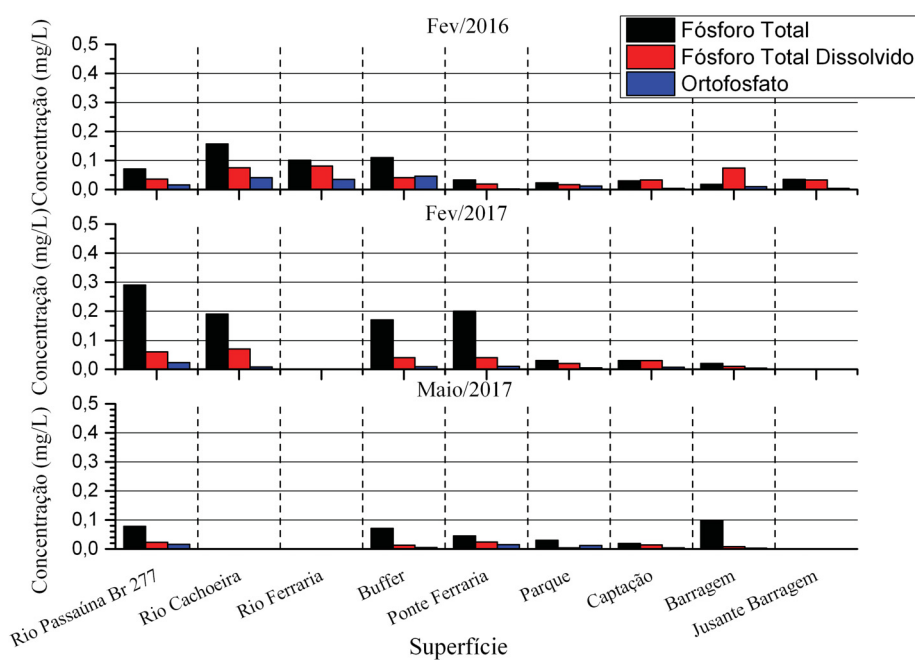


FIGURA 30. RESULTADOS DAS COLETAS DE FEVEREIRO DE 2016, FEVEREIRO DE 2017 E MAIO DE 2017 PARA A SÉRIE DE FÓSFORO NA SUPERFÍCIE.

FONTE: AUTOR (2017)

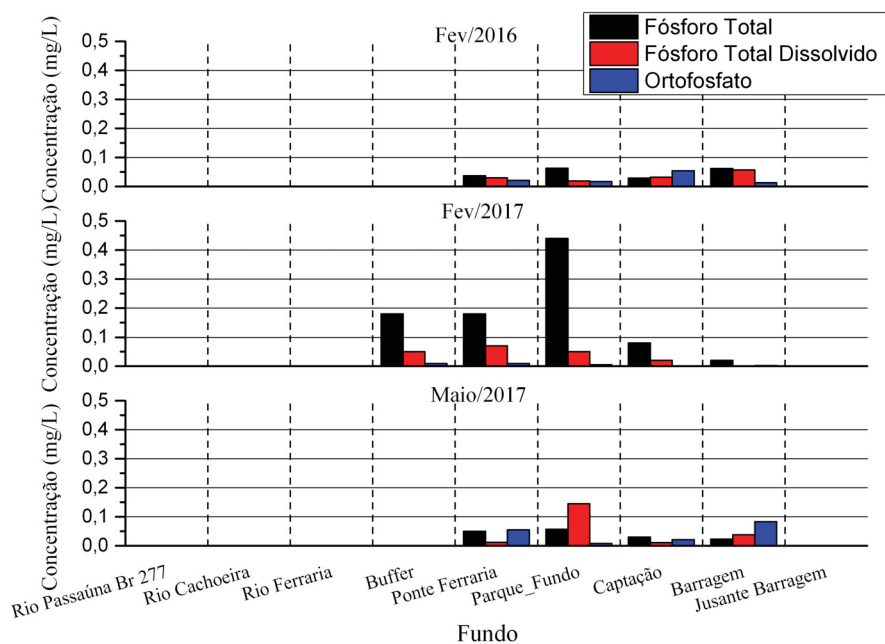


FIGURA 31. RESULTADOS DAS COLETAS DE FEVEREIRO DE 2016, FEVEREIRO DE 2017 E MAIO PARA A SÉRIE DE FÓSFORO NO FUNDO.

FONTE: AUTOR (2017)

### 5.3.3 Série de Sólidos

Buffer é a região do reservatório onde é influenciada por rios tributários, que segundo Kimmel e Groeger (1984) descrevem esse local como a área do reservatório que possui uma alta concentração de sólidos suspensos, conseqüentemente uma alta turbidez, assim limitando a passagem da luz. Além disso, os autores afirmam que a fonte da matéria orgânica nessa região é predominantemente alóctone. As variações entre sólidos fixos e voláteis podem indicar se os sólidos presentes são de origem orgânica ou inorgânica. Na região do Buffer os sólidos fixos, composição inorgânica, foram predominantes nas coletas mais chuvosas, enquanto que sólidos voláteis, composição orgânica, apresentaram maior concentração no período seco. A variação para sólidos dissolvidos fixos ficou entre  $47,8(\pm 10\text{mg/L})$  até  $63 \text{ mg/L} (\pm 20\text{mg/L})$ , sendo a maior concentração no período mais chuvoso e a menor concentração no período seco. Para sólidos dissolvidos voláteis a variação ocorreu entre  $30 \text{ mg/L}$  até  $63,8 \text{ mg/L} (\pm 7,9 \text{ mg/L})$ . Porém, a menor concentração ocorreu em um período chuvoso e a maior concentração ocorreu no período com pouca precipitação. A concentração de sólidos suspensos fixos variou de  $2,2 \text{ mg/L} (\pm 0,28 \text{ mg/L})$  até  $50,71 \text{ mg/L} (\pm 9,09 \text{ mg/L})$ , enquanto que a concentração de sólidos suspensos voláteis variou de  $6,2 \text{ mg/L} (\pm 0,84 \text{ mg/L})$  até  $10 \text{ mg/L}$ . A turbidez para as coletas foram de 177 NTU em Fevereiro de 2016, 121 NTU em Fevereiro de 2017 e 13,3 NTU para Maio de 2017, enquanto que a precipitação acumulada de 10 dias foram de 91,8mm, 118,7 mm e 10,6 mm respectivamente. Na figura 32 estão os gráficos referentes à concentração de sólidos para as coletas no Buffer.

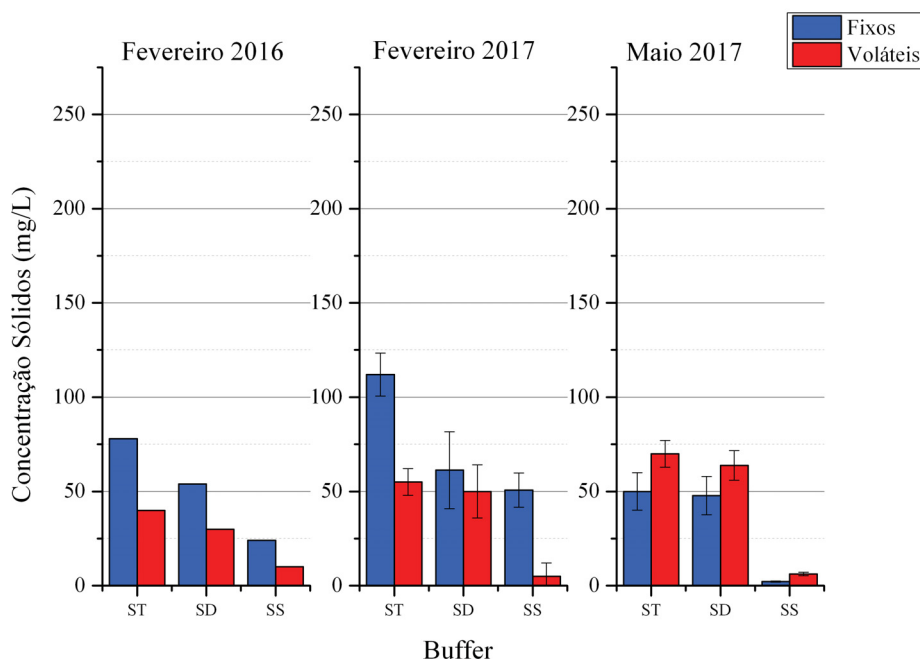


FIGURA 32. GRÁFICOS DA CONCENTRAÇÃO DE SÓLIDOS NA REGIÃO DO BUFFER.

FONTE: AUTOR (2017)

O segundo ponto amostral é a Ponte Ferraria que também está localizada na região de influência de rios. A concentração de sólidos dissolvidos fixos ficou entre 32 mg/L e 96,82 mg/L ( $\pm 38,43$  mg/L) na superfície e variou de 47,4 mg/L ( $\pm 13,8$ ) até 122,71 mg/L ( $\pm 18,8$  mg/L) no fundo, ou seja, a maior concentração de material inorgânico dissolvido foi no fundo (Figura 33 e 34). Em relação aos sólidos dissolvidos voláteis a concentração variou de 5 mg/L ( $\pm 5,1$  mg/L) até 51,5 mg/L ( $\pm 5,65$  mg/L) na superfície e de 47,14 mg/L ( $\pm 6,9$  mg/L) até 106 mg/L no fundo. A maior amplitude da concentração de sólidos orgânicos dissolvidos também foi encontrada no fundo. Em relação aos sólidos suspensos fixos a concentração variou de 1,07 mg/L até 41,17 mg/L (1,66 mg/L) na superfície e de 2,58 mg/L ( $\pm 2,51$  mg/L) até 34,28 mg/L ( $\pm 6,06$  mg/L) no fundo. Na superfície foi encontrada a maior amplitude da concentração de material inorgânico suspenso. A concentração de sólidos suspensos voláteis ficou entre 0,5 mg/L até 10 mg/L ( $\pm 0,83$  mg/L) na superfície e entre 4,04 mg/L ( $\pm 2,52$  mg/L) e 12,85 mg/L ( $\pm 4,04$  mg/L) no fundo. A maior concentração de material orgânico suspenso foi encontrada no fundo, sendo na superfície a maior amplitude. As medições de turbidez na superfície foram 2,63 NTU, 98,1 NTU e 3,64 NTU, enquanto que no fundo foram de 115 NTU, 110 NTU e 11,6 NTU para Fev/2016, Fev/2017 e Maio/2017 respectivamente. Os resultados mostraram que no fundo onde a turbidez foi maior a concentração de sólidos também foi maior. As maiores concentrações de sólidos

suspensos e sólidos dissolvidos foram em períodos mais chuvosos, provavelmente devido ao transporte de material pedogênico pelo escoamento superficial.

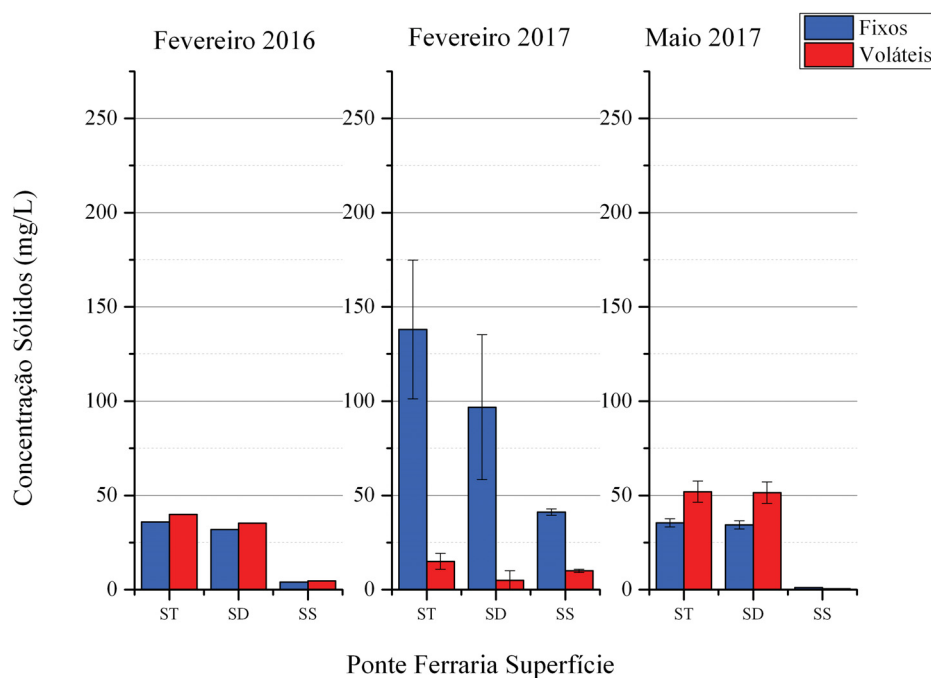


FIGURA 33. GRÁFICOS DA CONCENTRAÇÃO DE SÓLIDOS NA SUPERFÍCIE DO PONTO DA PONTE FERRARIA.

FONTE: AUTOR (2017)

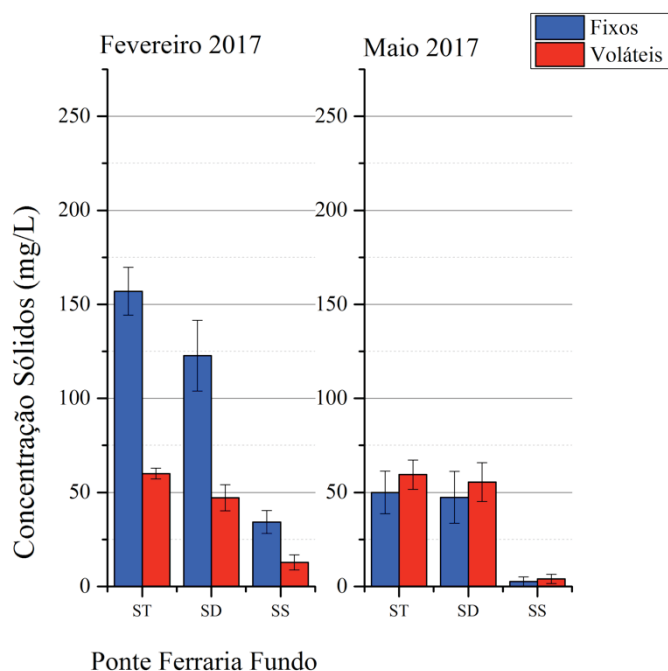


FIGURA 34. GRÁFICOS DA CONCENTRAÇÃO DE SÓLIDOS NO FUNDO DO PONTO DA PONTE FERRARIA.

FONTE: AUTOR (2017)

O terceiro ponto é a região do Parque, uma região mais afastada da influência de rios, portanto, podendo ser considerada como uma região de transição entre ambiente lótico e lêntico. Neste ponto a concentração de sólidos dissolvidos fixos variou de 44,2 mg/L ( $\pm 0,7$  mg/L) até 77,83 mg/L ( $\pm 14,37$  mg/L) na superfície e 46,33 mg/L ( $\pm 24,7$  mg/L) até 91 mg/L ( $\pm 12,7$  mg/L) no fundo. Portanto, tanto na superfície quanto no fundo as maiores concentrações de sólidos inorgânicos dissolvidos foram no período mais chuvoso e as menores concentrações no período mais seco. A concentração de sólidos dissolvidos voláteis variou entre 29,7 mg/L ( $\pm 2,1$  mg/L) até 50 mg/L ( $\pm 14,14$  mg/L) na superfície e 32 mg/L (14,14 mg/L) até 39,38 mg/L ( $\pm 12,8$  mg/L) no fundo. A maior concentração de sólidos orgânicos dissolvidos foi encontrada na superfície, e foi no período mais chuvoso, além disso, a maior parte dos sólidos dissolvidos refere-se à fração inorgânica. Em relação aos sólidos suspensos fixos a concentração variou de 0,16 mg/L ( $\pm 0,23$  mg/L) até 0,25 mg/L na superfície e de 3,67 mg/L ( $\pm 3,92$  mg/L) até 161 mg/L ( $\pm 7,07$  mg/L). A concentração novamente no fundo foi superior que na superfície, e no período mais chuvoso. Já os sólidos suspensos voláteis apresentaram uma variação entre 1,8 mg/L e 4 mg/L na superfície e de 4,61 mg/L ( $\pm 1,27$  mg/L) e 39 mg/L ( $\pm 4,24$  mg/L). Os resultados de turbidez na superfície foram de 1,34 NTU, 3,04 NTU e 2,89 NTU, enquanto que para o fundo foram 150 NTU, 81,1 NTU e 13 NTU. Nas figuras 35 e 36 estão representados os gráficos das concentrações de sólido para superfície e fundo respectivamente.

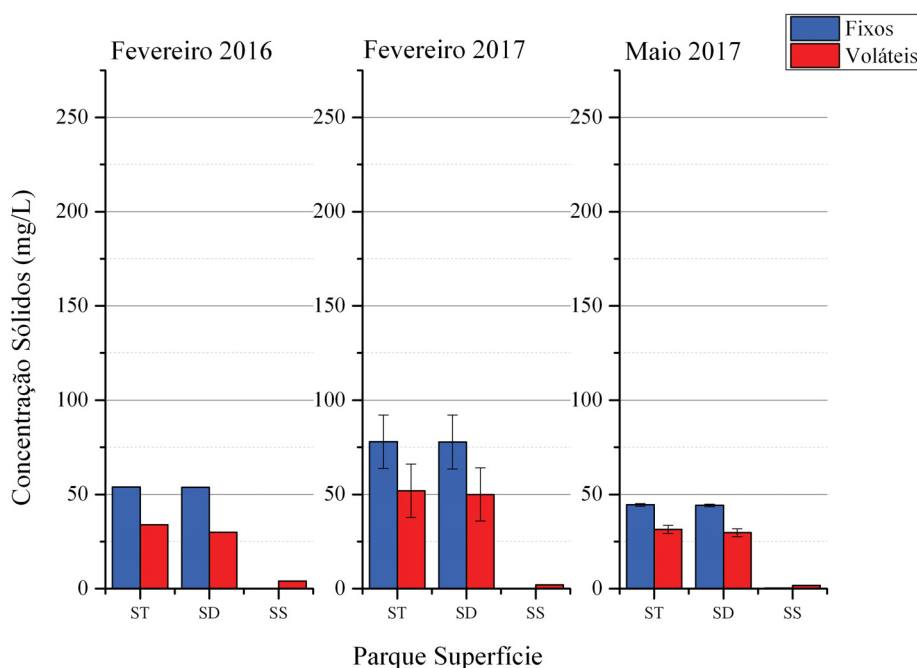


FIGURA 35. GRÁFICOS DA CONCENTRAÇÃO DE SÓLIDOS NA SUPERFÍCIE DO PONTO DO PARQUE.  
FONTE: AUTOR (2017)

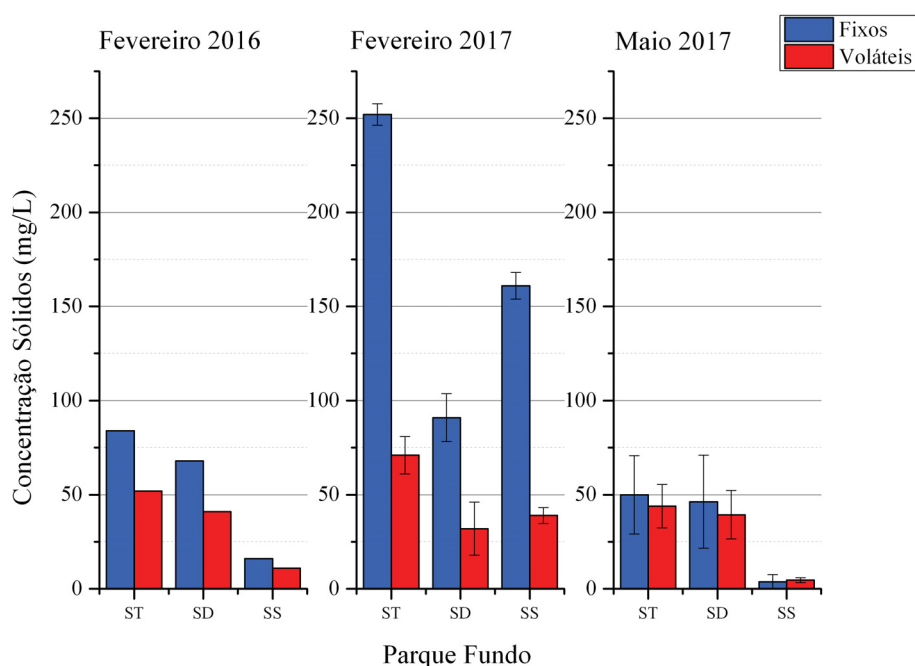


FIGURA 36. GRÁFICOS DA CONCENTRAÇÃO DE SÓLIDOS NO FUNDO DO PONTO DO PARQUE.

FONTE: AUTOR (2017)

A região da captação é uma região entre o final da zona de transição e o começo da área lacustre, apresentando uma boa profundidade e baixa turbidez. Na região da captação há a retirada da água para abastecimento público, onde próximo a estação da captação há a presença de macrófitas. A concentração de sólidos dissolvidos fixos variou de 14,55 mg/L ( $\pm 6,08$  mg/L) até 53,3 mg/L na superfície e de 41,3 mg/L ( $\pm 27,3$  mg/L) até 76 mg/L no fundo. Tanto na superfície quanto no fundo as maiores concentrações foram vistas na campanha de Fevereiro de 2016. Já a concentração de sólidos dissolvidos voláteis variou de 31 mg/L ( $\pm 1,4$  mg/L) até 73,89 mg/L ( $\pm 0,55$  mg/L) na superfície e de 29,71 mg/L ( $\pm 10$  mg/L) até 57,67 mg/L ( $\pm 4,24$  mg/L) no fundo. A fração orgânica dos sólidos dissolvidos foi maior que a fração mineral apenas no período mais chuvoso, tanto na superfície quanto no fundo. Em relação aos sólidos suspensos fixos a concentração variou de 0,44 mg/L até 1,44 mg/L ( $\pm 0,42$  mg/L) na superfície e de 0 mg/L (Fevereiro 2016) até 16,67 mg/L ( $\pm 4,71$  mg/L) no fundo. Os sólidos suspensos voláteis variou de 0,10 mg/L ( $\pm 0,55$  mg/L) até 2 mg/L na superfície e de 1,8 mg/L ( $\pm 1,6$  mg/L) até 7 mg/L no fundo. Os valores da turbidez para a superfície foram de próximo a 0 NTU em Fevereiro de 2016, 3,39 NTU para Fev/2017 e 2,98 NTU para Maio/2017 e para o fundo foram 110 NTU, 12 NTU e 4,26 NTU para Fev/2016, Fev/2017 e Maio/2017 respectivamente. Nas figuras 37 e 38 estão

representados os gráficos das concentrações de sólido para superfície e fundo respectivamente.

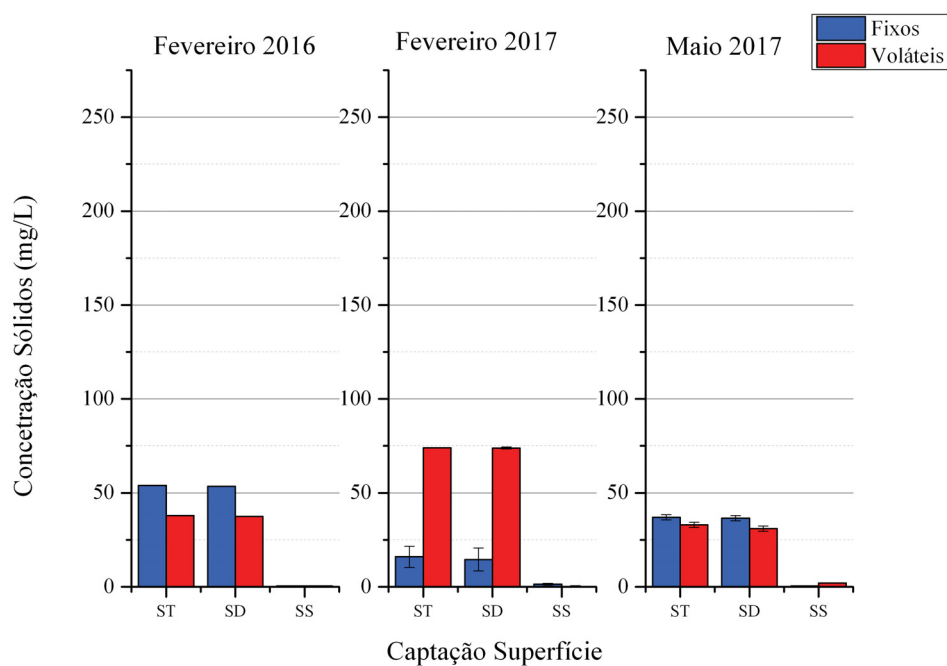


FIGURA 37. GRÁFICOS DA CONCENTRAÇÃO DE SÓLIDOS NA SUPERFÍCIE DO PONTO DA CAPTAÇÃO.

FONTE: AUTOR (2017)

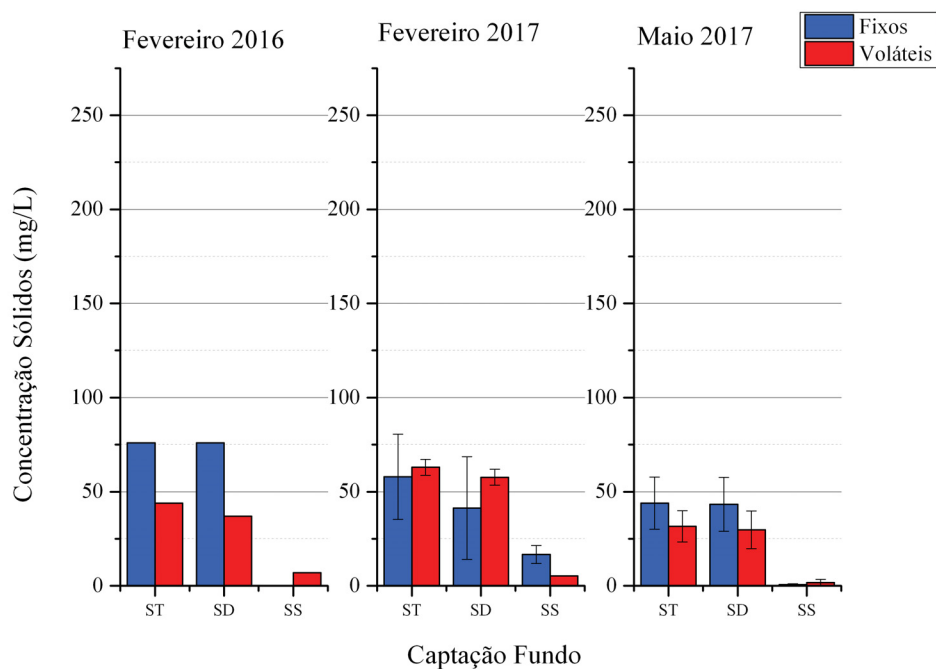


FIGURA 38. GRÁFICOS DA CONCENTRAÇÃO DE SÓLIDOS NO FUNDO DO PONTO DA CAPTAÇÃO.

FONTE: AUTOR (2017)



O último ponto amostral do reservatório faz parte da região lacustre, e está próxima a barragem. Essa região apresenta a maior profundidade do reservatório, com aproximadamente 16 metros. A concentração de sólidos dissolvidos fixos variou de 10,8 mg/L ( $\pm 2,82$  mg/L) até 40,75 mg/L na superfície e de 38,5 mg/L ( $\pm 21,6$  mg/L) até 57 mg/L no fundo (Figura 39 e 40). Em relação aos sólidos dissolvidos voláteis a concentração variou de 32 mg/L até 60,7 mg/L ( $\pm 3,53$  mg/L) na superfície e de 29 mg/L até 58,6 mg/L ( $\pm 2$  mg/L) no fundo. Vale destacar que na coleta com pouca precipitação foi encontrada a maior concentração de sólidos dissolvidos voláteis. Em relação aos sólidos suspensos fixos a concentração variou de 0,2 mg/L até 3,17 mg/L ( $\pm 0,23$  mg/L) na superfície e de 0,1 mg/L ( $\pm 0,14$  mg/L) até 3 mg/L no fundo. Já a concentração de sólidos suspensos voláteis a concentração variou de 0,83 mg/L ( $\pm 0,23$  mg/L) até 4 mg/L na superfície e de 2,2 mg/L até 7 mg/L no fundo. As medições de turbidez para as coletas foram próxima a 0 NTU para Fev/2016, 3,39 NTU para Fev/2017 e 2,18 NTU para Maio/2017 referente a superfície, e para o fundo foram 103 NTU, 3,38 NTU e 3,48 NTU respectivamente.

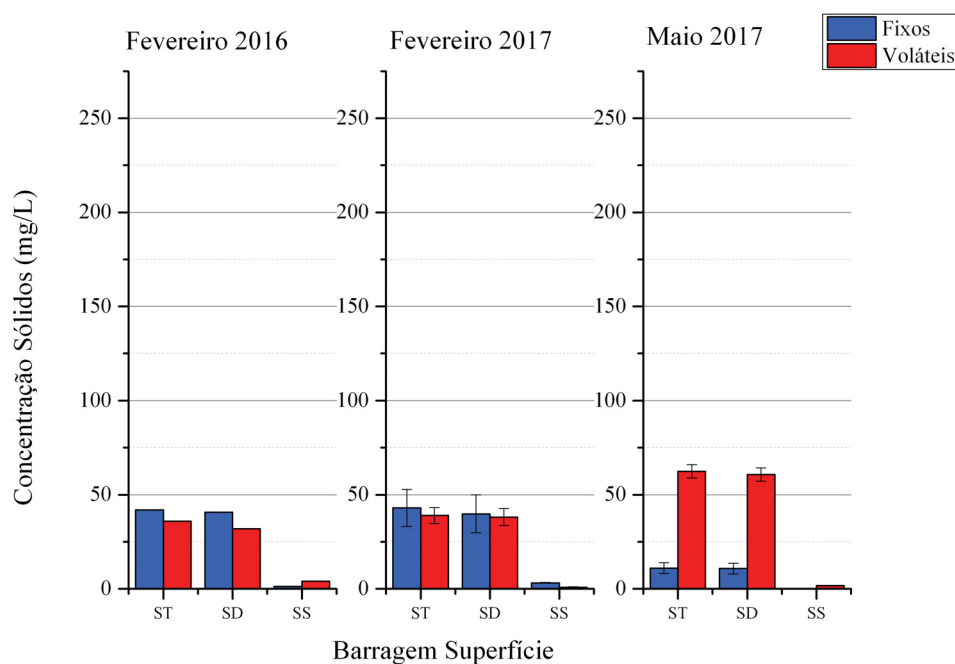


FIGURA 39. GRÁFICOS DA CONCENTRAÇÃO DE SÓLIDOS NA SUPERFÍCIE DO PONTO DA BARRAGEM.

FONTE: AUTOR (2017)

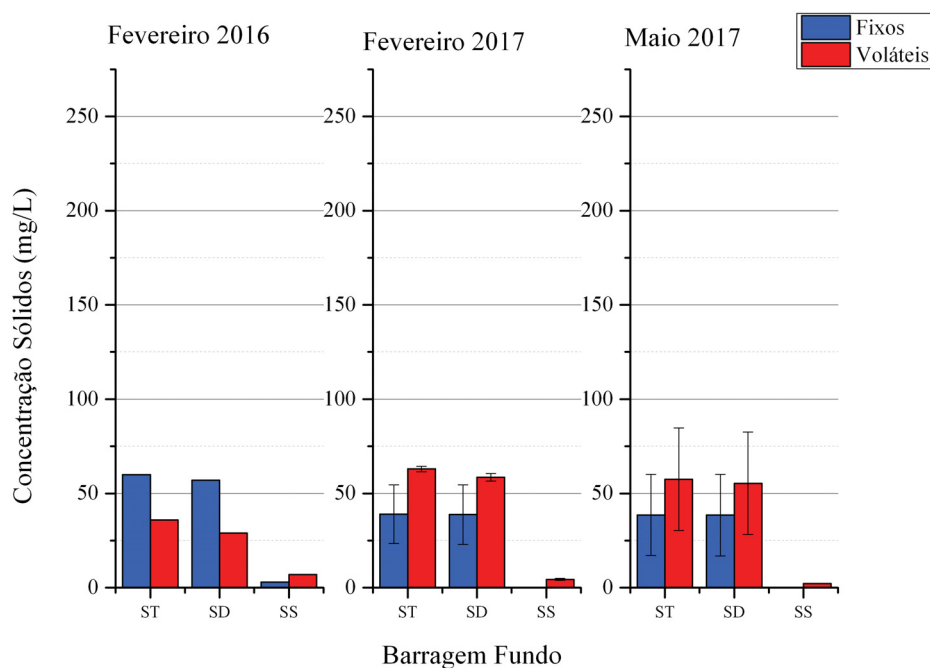


FIGURA 40. GRÁFICOS DA CONCENTRAÇÃO DE SÓLIDOS NO FUNDO DO PONTO DA BARRAGEM.

FONTE: AUTOR (2017)

#### 5.4 Caracterização e quantificação da Matéria Orgânica

A quantificação da matéria orgânica foi realizada pelas técnicas de demanda bioquímica de oxigênio (DBO), demanda química de oxigênio (DQO) e carbono orgânico dissolvido (COD). A caracterização da matéria orgânica no reservatório Passaúna foi realizada pelos índices, através das análises de espectroscopia de Ultravioleta-Visível e de Fluorescência.

##### 5.4.1 Carbono Orgânico Dissolvido (COD)

Na tabela 19 estão às concentrações de COD encontrada no reservatório Passaúna para as quatro coletas com a respectiva classificação trófica de acordo com Thurman (1985). Para a coleta de Fevereiro de 2016 a maioria das concentrações estabeleceu-se próximo a média para ambiente mesotrófico, enquanto que em Outubro de 2016 houve um predomínio próximo a média de ambiente Oligotrófico. Na coleta de Fevereiro de 2017 houve um predomínio na média para ambiente mesotrófico e por fim na coleta de Maio todas as concentrações medidas foram próximas a média de ambiente oligotrófico.

TABELA 19.. CLASSIFICAÇÃO TRÓFICA DE ACORDO COM OS VALORES DE CARBONO ORGÂNICO DISSOLVIDO (MG/L), SEGUNDO THURMAN (1985)

Ponto		fev/16	Classificação	out/16	Classificação	fev/17	Classificação	mai/17	Classificação
Buffer		2,10	Oligotrófico	2,21	Oligotrófico	4,12	Mesotrófico	1,87	Oligotrófico
Ponte Ferraria	Sup	2,89	Mesotrófico	1,86	Oligotrófico	3,72	Mesotrófico	2,25	Oligotrófico
	Fundo	3,04	Mesotrófico	2,6	Mesotrófico	4,14	Mesotrófico	2,12	Oligotrófico
Parque	Sup	2,18	Oligotrófico	2,14	Oligotrófico	2,44	Oligotrófico	2,52	Oligotrófico
	Fundo	3,27	Mesotrófico	2,31	Oligotrófico	3,33	Mesotrófico	2,14	Oligotrófico
Captação	Sup	2,83	Mesotrófico	1,50	Oligotrófico	3,05	Mesotrófico	2,34	Oligotrófico
	Fundo	2,81	Mesotrófico	1,51	Oligotrófico	2,94	Mesotrófico	2,06	Oligotrófico
Barragem	Sup	3,26	Mesotrófico	1,41	Oligotrófico	2,58	Mesotrófico	2,13	Oligotrófico
	Fundo	2,50	Mesotrófico	2,21	Oligotrófico	2,42	Oligotrófico	1,95	Oligotrófico

Na figura 41 estão representados a variação espacial e temporal das concentrações do COD, na superfície para os tributários e os pontos amostrais do reservatório Passaúna, além das concentrações no fundo para os pontos dentro do reservatório. Na coleta de 2016, foi a única coleta que apresenta a concentração de COD no Rio Ferraria, no qual apresentou a maior concentração de COD, para aquela coleta, com 3,72 mg/L. No Rio Passaúna foram coletado em três oportunidades, com destaque para a coleta de Fevereiro de 2017 que apresentou um valor de 5,86 mg/L. Em relação ao Rio Cachoeira foram retiradas duas amostradas, sendo a maior concentração com 2,80 mg/L. No Buffer, primeiro ponto do reservatório Passaúna, podemos perceber um aumento nas três primeiras coletas onde em Fevereiro de 2017 houve a maior concentração, e então a menor concentração foi verificada no período mais seco. Indicado que a precipitação pode influenciar na quantidade de material orgânico nessa região. A maior concentração no Buffer foi de 4,12 mg/L e a menor foi 1,87 mg/L. O segundo ponto do reservatório foi próximo a Ponte Ferraria, no qual, a menor concentração de COD de 1,86 mg/L e a maior concentração foi 3,72 mg/L. No ponto próximo ao Parque, foi encontrada nas coletas concentrações muito próximas, não apresentando muita variação, sendo a menor concentração com 2,14 mg/L e a maior concentração com 2,52 mg/L. Na região da Captação foi encontrado a menor concentração na superfície para todas as coletas com 1,50 mg/L, e a maior concentração foi em com 3,05 mg/L. O ponto próximo da barragem obteve a maior concentração de COD com 3,26 mg/L e a menor com 1,41 mg/L.

Em relação à concentração de COD no fundo, a região do Buffer foi coletado em apenas duas campanhas, em Outubro de 2016 com concentração de 1,82 mg/L e 4,19 mg/L em Fevereiro de 2017. Na ponte Ferraria a maior concentração de COD foi de 4,14 mg/L e a menor concentração foi com 2,12 mg/L. No Parque a concentração de

COD variou de 2,14 mg/L até 3,33 mg/L. Na Captação a concentração de COD variou de 1,51 mg/L até 2,94 mg/L. Em relação a barragem a concentração de COD variou de 1,95 mg/L até 2,50 mg/L.

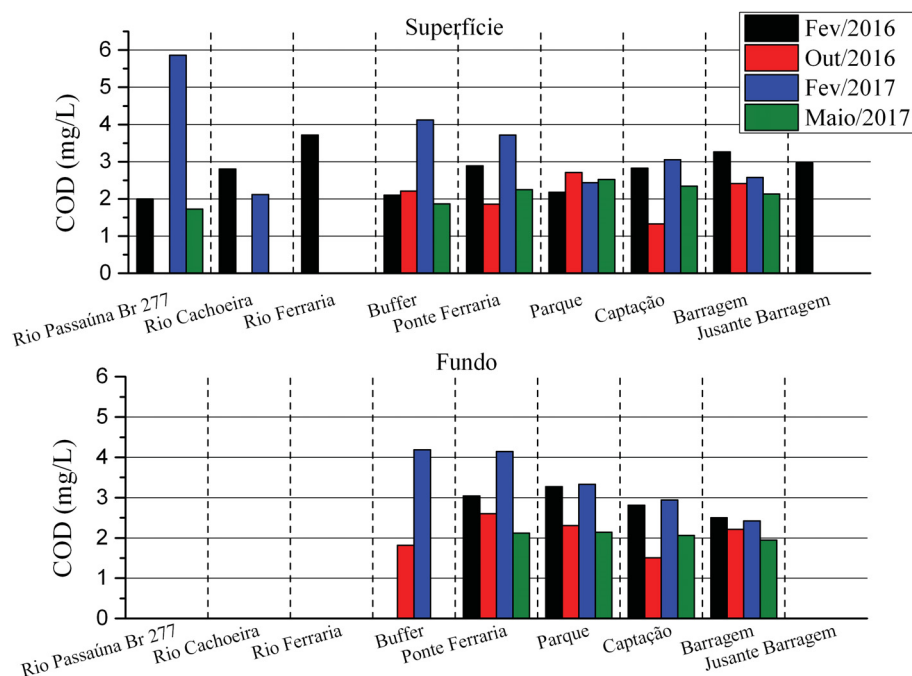


FIGURA 41. VARIAÇÃO ESPACIAL E TEMPORAL DA CONCENTRAÇÃO DO CARBONO ORGÂNICO DISSOLVIDO

FONTE: AUTOR (2017)

#### 5.4.2 Demanda química de Oxigênio (DQO) e Demanda bioquímica de Oxigênio (DBO)

Dos dados encontrados para a DQO, vale destacar que a maior concentração de DQO na superfície foi na coleta de Fevereiro de 2017 para a Captação com 13,9 mg/L e a menor 7,9 mg/L no Rio Cachoeira. Já na campanha de Maio de 2017 a maior concentração de DQO foi na Ponte Ferraria com 11,1 mg/L e a menor concentração foi no rio Passaúna com 4,3 mg/L. Na figura 42 mostra a variação espacial e temporal da DQO para coletas de amostra na superfície e fundo. Diante dos valores encontrados na presente pesquisa, comparando com outros pesquisadores, que também utilizaram esse parâmetro, os valores se enquadram na mesma faixa para DQO para o reservatório Passaúna (BUSCH, 2009; SILVA FILHO, 2010; IAP, 2017).

Em relação ao fundo, na coleta de Fevereiro de 2017 a maior concentração foi na região do Parque com 13,3 mg/L enquanto que a menor concentração foi vista na Ponte Ferraria com 3,7 mg/L. Já na campanha de Maio de 2017 a maior concentração de DQO

foi encontrada no Parque com 10,4 mg/L e a menor concentração foi na Barragem com 2,5 mg/L. As concentrações de DQO no mês de Maio foram inferiores as encontradas no mês de Fevereiro de 2017, podendo provavelmente devido a quantidade de precipitação ocorrida no período que antecedeu as coletas, enquanto que na campanha de Fevereiro de 2017 houve uma precipitação acumulada de 10 dias de 118,7 mm, na campanha de Maio de 2017 nos 10 dias anteriores a coleta precipitou apenas 10,6 mm.

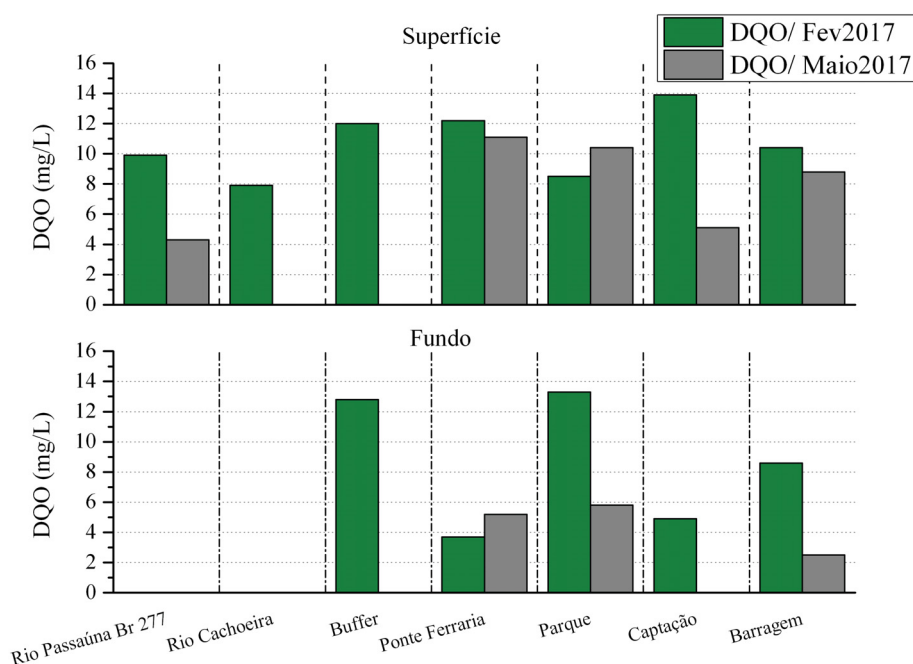


FIGURA 42. VARIAÇÃO ESPACIAL E TEMPORAL NA SUPERFÍCIE E FUNDO DA DQO NO RESERVATÓRIO PASSAÚNA.

FONTE: AUTOR (2017)

Em relação a DBO, não foi possível a medição para coleta de Fevereiro de 2017 por problemas com equipamento. Entretanto, na coleta de Maio de 2017 foi medida a concentração de DBO (figura 43). A maior concentração de DBO foi encontrada no Rio Passaúna na Br 277 com 4 mg/L. No reservatório os maiores valores foram visto no Buffer e na superfície da Captação, ambos com 2 mg/L. Para as amostras na ponte Ferraria, na superfície do Parque e na Barragem a concentração da DBO foi de 1 mg/L. As amostras do fundo do Parque e Captação foram abaixo do limite de detecção. Como em outros trabalhos (XAVIER, 2005; BUSCH, 2009; SILVA FILHO, 2010) já realizados no reservatório Passaúna a concentração de DBO é muito baixa, uma possível explicação é porque o corpo hídrico é caracterizado como um manancial de

abastecimento público com tratamento convencional, portanto, classificado na Classe 2. Nesta classificação a concentração de DBO tem que ser menor ou igual a 5 mg/L

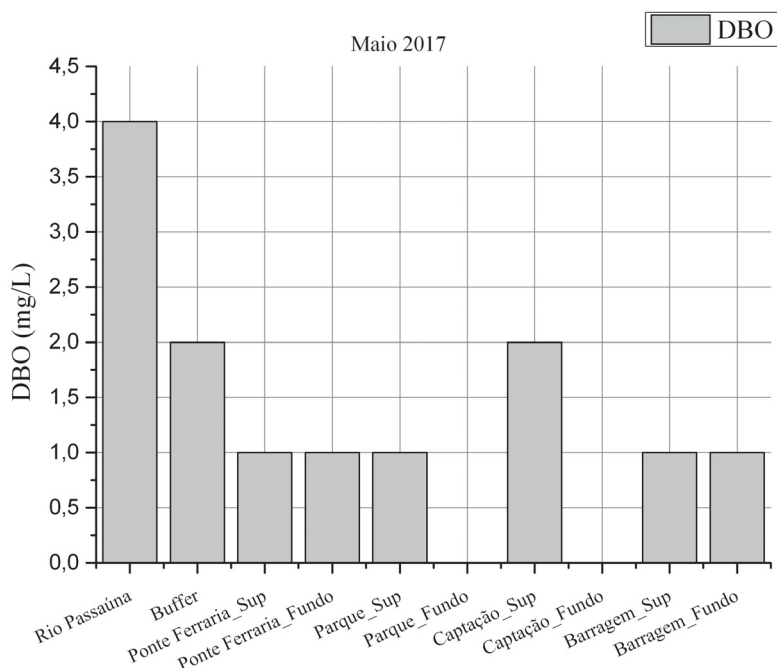


FIGURA 43. CONCENTRAÇÕES DE DBO PARA OS PONTOS AMOSTRAIS NA COLETA DE MAIO DE 2017

FONTE: AUTOR (2017)

A relação entre os parâmetros DQO e DBO para alguns resultados obtidos na coleta de Maio de 2017 é apresentada na figura 44. Essa relação corresponde ao fator de biodegradabilidade da matéria orgânica presente na amostra. Quanto menor o valor da relação DQO/DBO mais biodegradável é a matéria orgânica. O menor valor foi 1,08 para o Rio Passaúna, e o maior valor foi de 11,08 na superfície da Ponte Ferraria. A relação DQO/DBO na Captação superfície e a Barragem Fundo foram próximas, 2,57 e 2,5 respectivamente. No Parque superfície a relação de DQO/DBO foi de 10,43 e na Barragem superfície foi de 8,78. No fundo da Ponte Ferraria o fator de biodegradabilidade foi de 5,22.

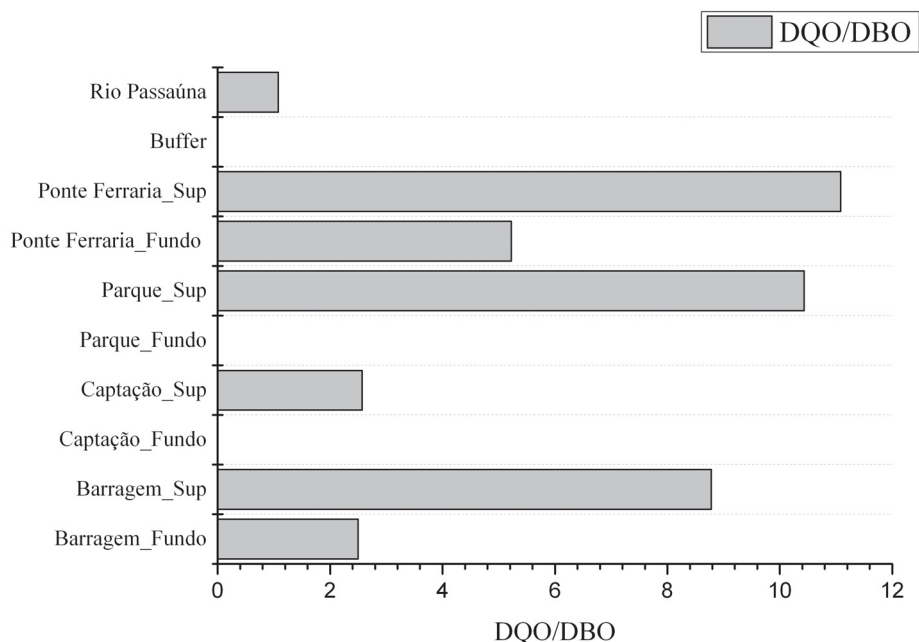


FIGURA 44. RELAÇÃO ENTRE DQO E DBO.

FONTE: AUTOR (2017)

## 5.5 Caracterização da Matéria Orgânica

Foram utilizados índices de absorvância no Uv-vis e de Fluorescência para estudar a composição e a qualidade da matéria orgânica.

### 5.5.1 Absorbância específica em 254 nm

O resultado do  $SUVA_{254}$  apresentou em sua maior parte valores próximos da região intermediária (Figura 45), podendo indicar assim, no geral, uma mistura da composição da matéria orgânica. Porém, para algumas regiões e em diferentes condições climáticas, houve o predomínio de determinada origem do material orgânico. Os resultados indicaram a predominância de material pedogênico nos afluentes e na região de influência de rios (apenas para a coleta mais chuvosa) e um predomínio de compostos orgânicos de origem autóctone na região lacustre do reservatório (para as três campanhas).

No geral não houve muita variação do índice nos períodos chuvosos para o período seco. As principais observações ficaram para o maior valor do índice com  $4,4 \text{ m}^{-1}(\text{mg/L})^{-1}$  para o Rio Passaúna na coleta mais chuvosa e para o menor valor encontrado no fundo da Captação com valor de  $0,33 \text{ m}^{-1}(\text{mg/L})^{-1}$  também para a mesma campanha. Essa influência do fenômeno hidrológico foi verificada até a região

da Ponte Ferrara, podendo ser explicada devido ao tempo de residência de aproximadamente de 277 dias do reservatório. Além disso, grande parte do solo ao redor do reservatório possui vegetação, no qual dificulta que o escoamento superficial desagreguem partículas do solo e as carreguem para determinadas regiões do corpo hídrico, por exemplo, nas áreas mais profundas (zona lacustre) onde há uma maior área superficial.

Em relação a diferença da composição da matéria orgânica coletada na superfície e no fundo, geralmente os valores se apresentaram menores na superfície, principalmente devido a produtividade primária ocorrer na zona fótica, conseqüentemente, esses menores valores do SUVA representaram uma menor influência de material orgânico de origem terrestre (MASH, et al., 2004). Porém, isto não significa que não possua matéria orgânica refratária aquogênica em regiões mais profundas. Alguns estudos vem encontrando concentrações de espécies de fitoplâncton no fundo e no sedimento de ambientes lênticos (PETTERSON, 1998; COTTINGHAM, 2015).

Essa redução dos valores da região do Buffer até para a Barragem mostra uma diminuição da aromaticidade da amostra, que segundo Weishaar et al. (2003) a absorvância específica em 254 nm com o grau de aromaticidade apresentaram uma boa correlação ( $R^2$  de 0,97), ou seja, quanto maior o valor desse índice, maior será o grau de aromaticidade da amostra.

Em relação ao resultado do fundo da captação para a coleta de Fevereiro de 2017, Pifer et al. (2011) também encontrou um valor baixo ( $0,4 m^{-1}(mg/L)^{-1}$ ) em uma profundidade de 18 metros para um reservatório de abastecimento público próximo a retirada d'água.



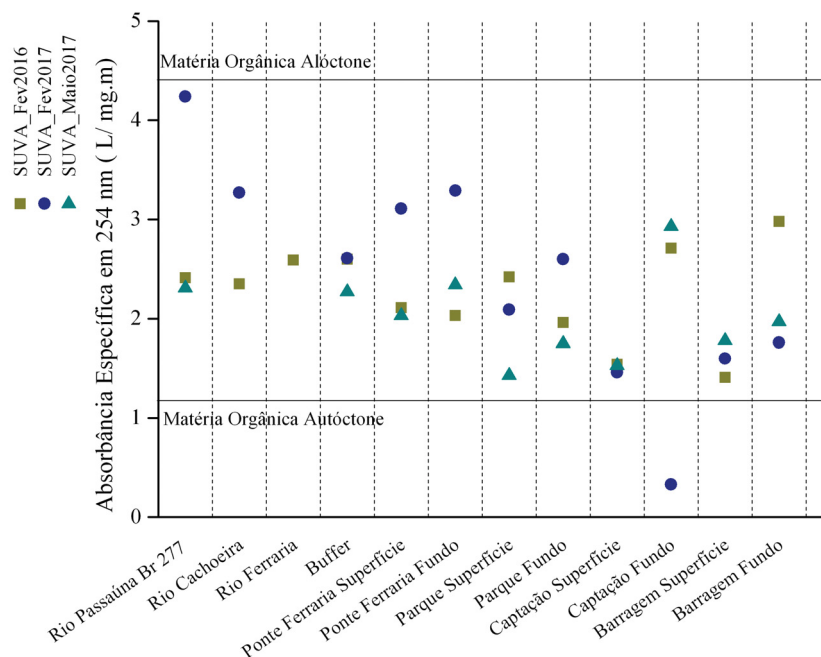


FIGURA 45. VARIAÇÃO ESPACIAL E TEMPORAL DO RESULTADO DA ABSORBÂNCIA ESPECÍFICA EM 254 NM. DE ACORDO COM WESTERHOOF E ANNING (2000) VALORES PRÓXIMOS DE 1,2 INDICAM A PREDOMINÂNCIA DE MOD AUTÓCTONE ENQUANTO QUE VALORES PRÓXIMOS DE 4,4 VALORES REFERENTES A MOD ALÓCTONE

FONTE: AUTOR (2017)

### 5.5.2 Razão da Absorbância em 285 normalizado pelo Carbono Orgânico Dissolvido (A285/COD)

Assim como  $SUVA_{254}$ , o índice A285/COD mostrou, na maior parte dos dados, uma mistura na composição da matéria orgânica (Figura 46). O maior valor foi encontrado para o fundo da ponte Ferraria com  $24,49 (m.g/L)^{-1}$  e o menor valor foi de  $3,08 (m.g/L)^{-1}$  para o fundo da captação, ambos para a Coleta no período mais chuvoso. O índice também mostrou valores altos para coleta no período com maior índice pluviométrico, demonstrando assim a influência hidrológica na composição da MOD.

Além disso, a razão da absorbância em 285 nm normalizada pelo carbono orgânico dissolvido também indicou a predominância de matéria orgânica alóctone nos afluentes e na região da influência de rios, no qual, segundo Kimmel e Groeger (1984) o predomínio nessa região tende a ser de material alóctone, e também indicou a predominância da matéria orgânica autóctone para a região lacustre do reservatório.

Valores próximos de  $10 (m.g/L)^{-1}$  está relacionado com uma estrutura alifática encontrada em material refratário aquogênico e valores próximos de  $20 (m.g/L)^{-1}$

material orgânico com grupos funcionais aromáticos, ou seja, material orgânico pedogênico ou detritos de macrófitas (ROSTAN; CELLOT, 1995).

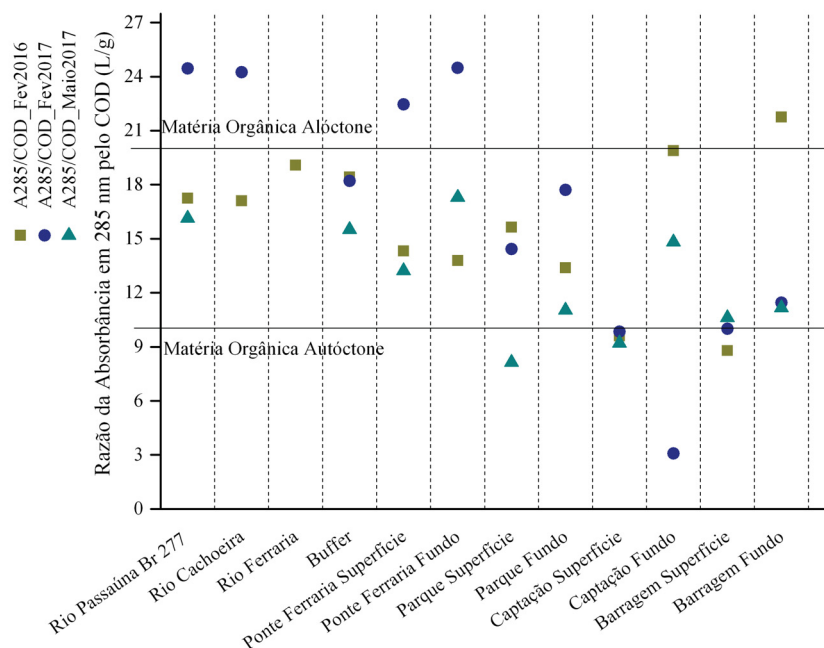


FIGURA 46. VARIAÇÃO ESPACIAL E TEMPORAL DA RAZÃO DA ABSORBÂNCIA EM 285 NM PELA CONCENTRAÇÃO DO CARBONO ORGÂNICO DISSOLVIDO. SEGUNDO ROSTAN E CELLOT VALORES PRÓXIMOS DE 20 INDICAM PREDOMÍNIO DE MOD ALÓCTONE E VALORES PRÓXIMOS DE 10 INDICAM MOD AUTÓCTONE.

FONTE: AUTOR (2017)

### 5.5.3 Razão da absorbância em 300 nm pela absorbância em 400 nm (E3/E4)

A razão da absorvidade no comprimento de onda em 300nm por 400 nm mostrou o predomínio de ácidos fúlvicos em relação aos ácidos húmicos na composição da matéria orgânica (Figura 47). Além disso, é possível verificar que na coleta mais chuvosa os valores foram menores praticamente em todos os pontos, ou seja, um maior grau de aromaticidade da matéria orgânica.

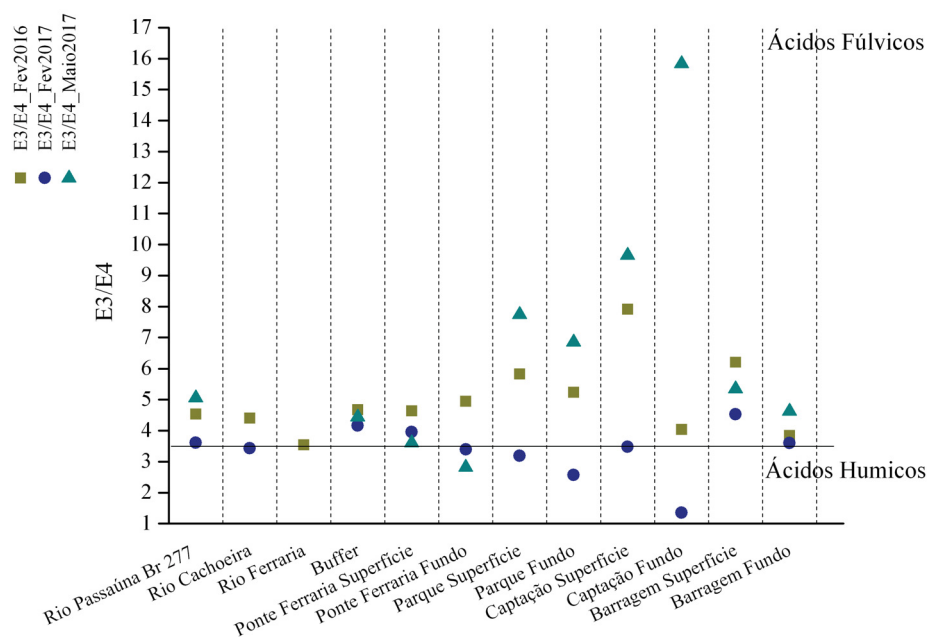


FIGURA 47. VARIAÇÃO ESPACIAL E TEMPORAL DA RAZÃO DA ABSORBÂNCIA EM 300NM POR 400NM.

FONTE: AUTOR (2017)

De acordo com Peuravouri e Pihlaja (1997) e Oliveira et al (2006) menores valores do índice E3/E4 indicaram o aumento da aromaticidade na amostra. Os menores valores geralmente foram encontrados no fundo quando comparado com os da superfície e dentre os valores da superfície quanto mais próximo da área de influência de rios menores os valores do índice E3/E4, indicando assim uma matéria orgânica mais aromática nessa região quando comparada a região de transição e lacustre do reservatório.

O menor valor foi de 1,35 encontrado no fundo da captação no período mais chuvoso e o maior valor foi de 15,84 também no fundo da captação no inverno. Esse fato pode ser explicado que, de acordo com Petterson (1998) e Cottingham et al. (2015) no inverno muitas espécies de fitoplâncton se encontram próximos e no próprio sedimento devido a fases celulares dormentes, explicando, portanto uma menor aromaticidade em Maio no fundo da captação.

Segundo Artinger et al. (2000) há uma tendência entre as absorptividades específicas e a razão das absorbâncias em 300 nm e 400 nm. Segundo os autores, o aumento da absorbância específica e o decréscimo da razão E3/E4 mostram um aumento no grau de humificação, aromaticidade e peso molecular das substâncias. Foi

encontrada uma tendência, como descrito por Artinger e colaboradores (2000), na faixa entre dois e dez (Figura 48).

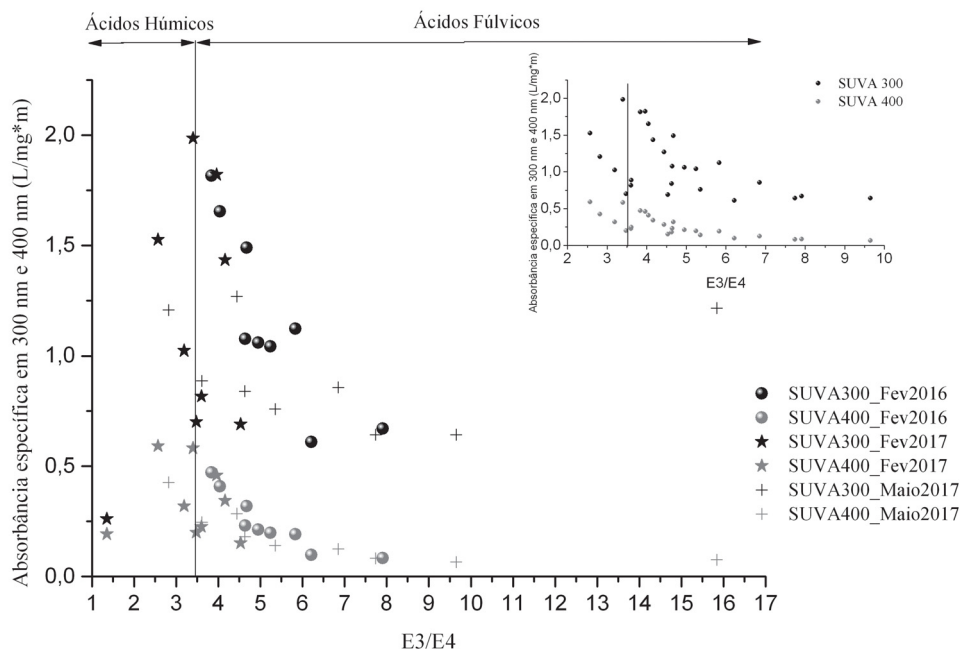


FIGURA 48. RELAÇÃO ENTRE A ABSORBÂNCIA ESPECÍFICA EM 300 E 400 COM A RAZÃO E3/E4.

FONTE: AUTOR (2017)

Porém, quando comparado as absorvâncias específicas em 300 nm e 400 nm pela razão das absorvâncias entre as campanhas, verificaram-se resultados satisfatórios para duas campanhas e ruim em outra. Na coleta de Fevereiro de 2016 foi encontrado um  $R^2$  de 0,8053 para o  $SUVA_{300}$  e um  $R^2$  de 0,9280 para o  $SUVA_{400}$ . Enquanto que para Fevereiro de 2017, os valores não apresentaram um  $R^2$  considerável para ambas absorvâncias específicas. Já na campanha de Maio de 2017, o resultado para a absorvância específica em 300 nm apresentou um resultado ruim, com  $R^2$  igual a -0,03851 enquanto que para a absorvância específica em 400 nm o resultado foi de  $R^2$  de 0,8968 (Figura 49).

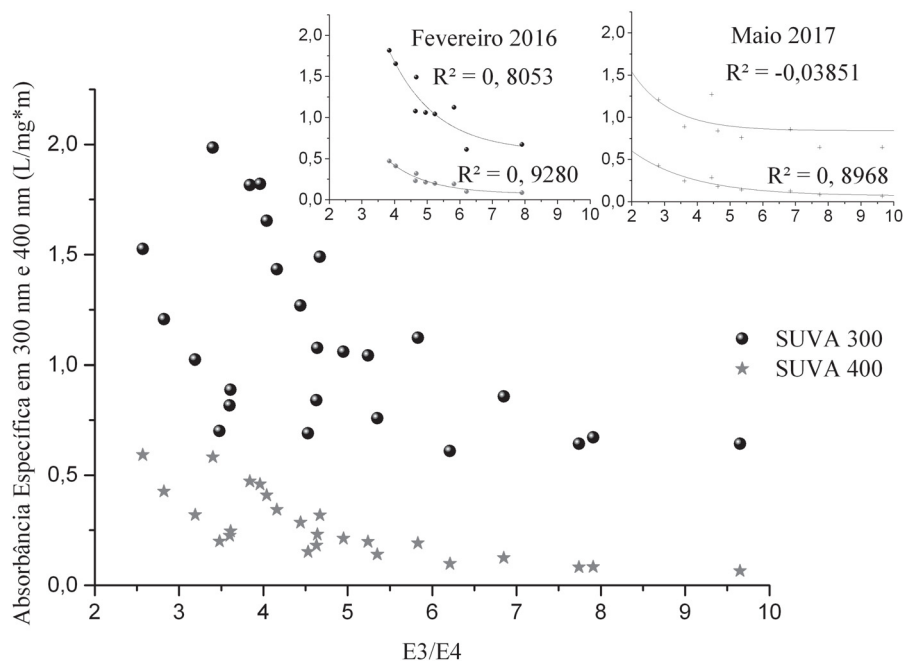


FIGURA 49. RELAÇÃO ENTRE AS ABSORBÂNCIAS ESPECÍFICA EM 300 E 400 E E3/E4, JUNTO COM O  $R^2$  PARA AS CAMPANHAS DE FEVEREIRO DE 2016 E MAIO DE 2017.

FONTE: AUTOR (2017)

### Correlações de dados de UV-vis com COD

A correlação entre a concentração de COD e a absorbância no comprimento de onda de 254 nm, representado na Figura 50, revela um aumento na absorbância para quatro pontos na coleta de Fevereiro de 2017, que por sinal, foi o período que houve maior quantidade de precipitação acumulada 10 dias antes da campanha. A precipitação está relacionada com o escoamento superficial, no qual, pode carrear material pedogênico para o corpo hídrico. Matéria orgânica pedogênica apresentam em sua composição anéis aromáticos, ou seja, apresentam maior grau de aromaticidade quando comparado a substâncias mais simples. Os pontos que apresentaram maior absorbância foram Ferraria Fundo (0,136), Ferraria Superfície (0,115), Buffer (0,107) e Parque (0,086). Os três primeiros estão localizados na região com influência de rios. A aromaticidade dos compostos orgânicos presentes na água está relacionada com a sua intensidade de absorbância. Oliveira et al. (2006) observaram que um aumento da aromaticidade promoveu um aumento da absorbância no comprimento de 254 nm, principalmente pela influência de fatores climatológicos, como ventos e precipitação pluviométrica.

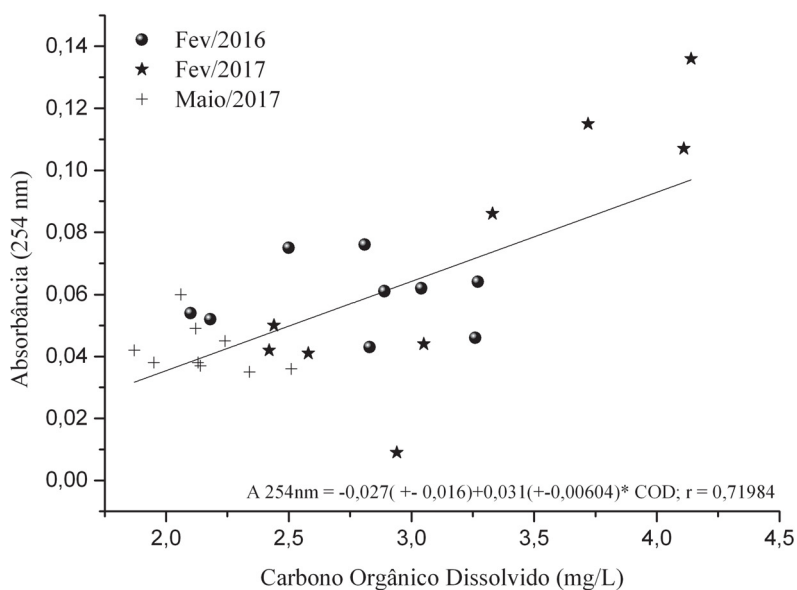


FIGURA 50. CORRELAÇÃO ENTRE COD E ABSORBÂNCIA NO COMPRIMENTO DE ONDA DE 254 NM.

FONTE: AUTOR (2017)

Peuravouri e Pihlaja (1997) verificaram duas fortes correlações entre a absorvidade molar no comprimento de onda de 280 nm e a aromaticidade da amostra e também com o peso molecular, ambos os casos foram demonstrados para frações húmicas isolados. Portanto, quanto maior a absorvidade no comprimento de onda de 280 nm maior foi o peso molecular e a aromaticidade da amostra. Assim como na absorbância no comprimento de onda de 254 nm, os maiores valores de absorbância em 280 nm foram encontrados na campanha de Fevereiro de 2017 e para os mesmos pontos. As maiores absorbâncias foram 0,108 no fundo da ponte Ferraria, 0,088 na superfície da Ponte Ferraria, 0,08 no Buffer e 0,065 no fundo do Parque. Na figura 51 está a correlação entre a absorbância em 280 nm e a concentração do COD.

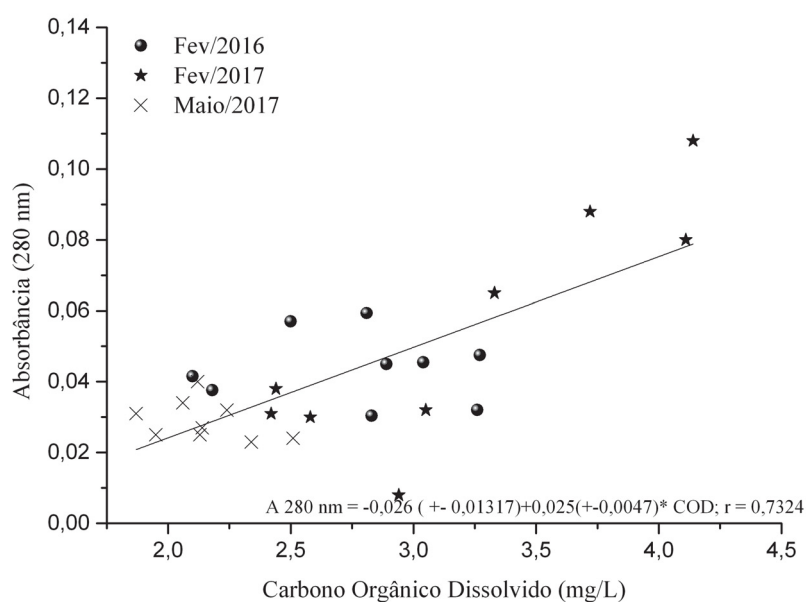


FIGURA 51. CORRELAÇÃO ENTRE O COD E A ABSORBÂNCIA NO COMPRIMENTO DE ONDA DE 280 NM.

FONTE: AUTOR (2017)

Além disso, Peuravouri e Pihlaja (1997) também verificaram uma forte correlação entre a razão das absorvâncias em 250 nm e 365 nm (E2/E3) com a absorvância em 280 nm. Com isso, foi verificado essa relação que através dos resultados da relação entre o índice E2/E3 e a absorvância que apresentaram uma forte correlação ( $r = -0,9267$ ) para a coleta de Fevereiro de 2016, ou seja, quanto maior o valor do Carbono Orgânico Dissolvido maior foi a absorvância em 280 nm o que poderia indicar numa maior concentração de COD um aumento da composição de substâncias aromáticas que absorvem no comprimento de onda de 280 nm. Entretanto, para a coleta de Fevereiro de 2017 ( $r = -0,6981$ ) e Maio de 2017 ( $r = -0,2278$ ) apresentaram uma moderada e fraca correlação respectivamente. No geral a correlação entre o E2/E3 e a absorvância em 280 nm foi de  $-0,3285$ , ou seja, uma fraca correlação (Figura 52). Contudo, podemos perceber uma tendência nessa relação, ou seja, quanto maior o valor de E2/E3 menor a absorvância no 280 nm.

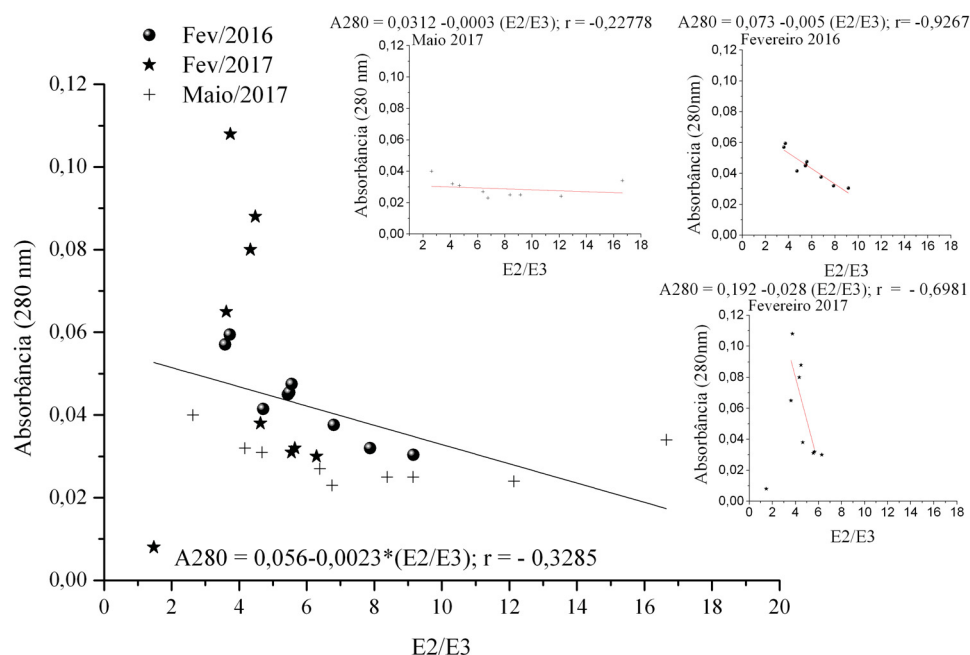


FIGURA 52. CORRELAÇÃO ENTRE O ÍNDICE E2/E3 E A ABSORBÂNCIA EM COMPRIMENTO DE ONDA EM 280 NM.

FONTE: AUTOR (2017)

## Fluorescência

Os dados de fluorescência para a caracterização da MO foram obtidos a partir da razão entre as intensidades de fluorescência em 450 e 500 nm (FR) e das bandas nas matrizes de emissão e excitação em duas oportunidades, com características diferentes. Em Fevereiro de 2016 foi uma campanha com alto índice pluviométrico e período de estratificação e em Maio de 2017, no qual foi em período seco e com mistura.

### 5.5.4 Razão entre as intensidades de fluorescência em 450 e 500 nm (FI)

Os resultados de FR ficaram entre 1,28 e 1,84, o primeiro foi encontrado no fundo da captação e o segundo no fundo da barragem. O maior valor foi visto na campanha de Maio de 2017, no qual indica uma forte presença de material autóctone, assim como encontrado para os índices de Uv-vis para esse ponto. Uma possível explicação para tal fato é que segundo Petterson (1998) e Cottingham (2015) algumas espécies de fitoplâncton podem ir para o fundo e no sedimento de ambientes lânticos durante o inverno.

Porém, esse índice apresentou uma dificuldade em sua interpretação, já que vários autores definem um valor aproximado para cada fonte da MO. Por exemplo, McKnight et al. (2001) definiram que valores próximos de 1,9 estariam associados a



MOD autóctone, enquanto que valores próximos de 1,4 a MOD alóctone, porém em sua participação com colaboradores em outro trabalho consideraram uma faixa de FR de aproximadamente 1,48 até 1,72 como matéria orgânica dissolvida devido aos microrganismos e entre 1,2 e 1,3 como faixa de matéria orgânica dissolvida devido a plantas e solo (GABOR, et al., 2014). Fellman (2010) descreveu a resposta do índice como valores próximos de 1,8 provenientes de bactéria e algas e valores próximo de 1,2 como plantas terrestres e solo, no qual valores no meio dessa faixa indica uma mistura da composição da matéria orgânica.

Portanto, a maioria dos resultados encontrados do índice de fluorescência segundo Gabor et al.(2014) ficaram na faixa descrita como matéria orgânica proveniente de microrganismos (Figura 53). Ainda, vale ressaltar que no período com menor índice pluviométrico (azul), o índice de fluorescência foi maior que na coleta com maior índice pluviométrico que representa um menor grau de humificação e de aromaticidade para a coleta de Maio de 2017. Porém, alguns dados para essa coleta chamam a atenção, principalmente na superfície da Captação.

Em relação à resposta dos dados de acordo com McKnight (2001) e Fellman (2010), a resposta (Figura 54) é parecido como os outros indicadores, no qual, o FR indica no geral uma mistura na composição da matéria orgânica, com valores maiores na região lacustre e valores menores no fundo, nos afluentes e em Fevereiro de 2017 um valor baixo na região da captação.

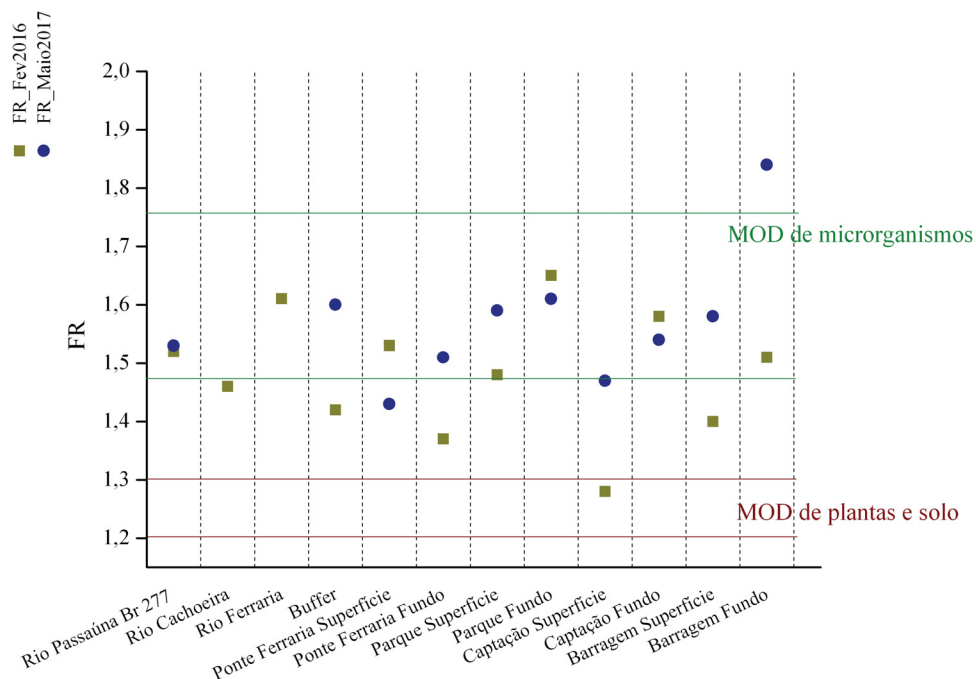


FIGURA 53. VARIÇÃO ESPACIAL E TEMPORAL DO ÍNDICE DE FLUORESCÊNCIA DE ACORDO COM GABOR E COLABORADORES (2014). A FAIXA ENTRE 1,48 E 1,72 INDICA MOD AUTÓCTONE, ENQUANTO QUE A FAIXA ENTRE 1,2 E 1,3 A MOD ALÓCTONE.

FONTE: AUTOR (2017)

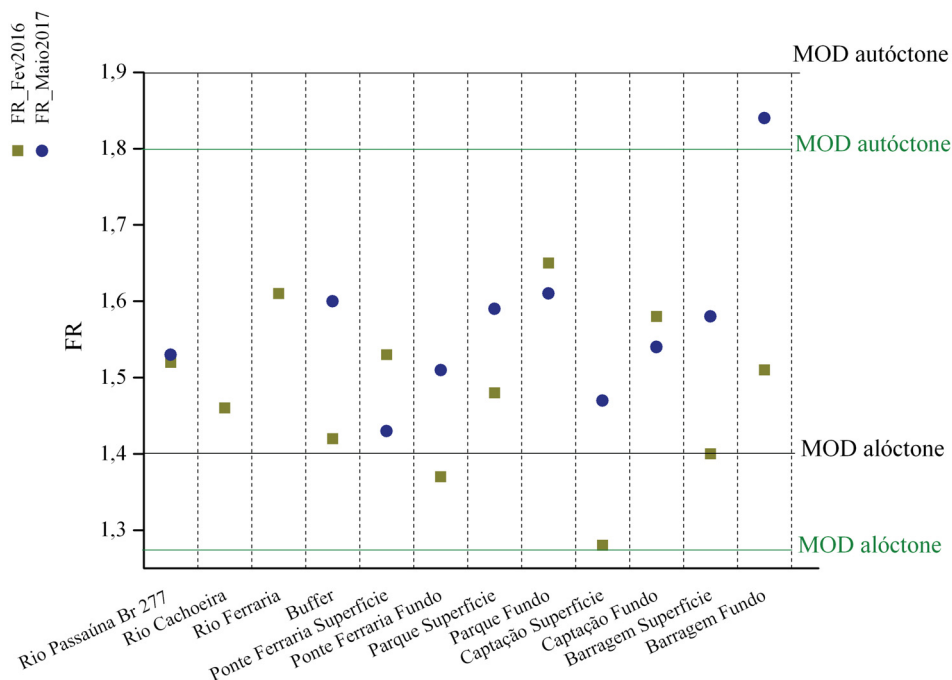


FIGURA 54. VARIÇÃO ESPACIAL E TEMPORAL DO FR DE ACORDO COM AS FAIXAS DESCRITAS POR MCNIGHT (2001) E FELLMAN (2010). A FAIXA DESCRITA POR MCNIGHT (VERDE) INDICA QUE VALORES PRÓXIMOS DE 1,8 MOD AUTÓCTONE E VALORES PRÓXIMOS DE 1,4 MOD ALÓCTONE. SEGUNDO FELLMAN VALORES PRÓXIMOS DE 1,9 INDICA MOD AUTÓCTONE E A REGIÃO DE 1,2 INDICA MOD ALÓCTONE.

FONTE: AUTOR (2017)

### 5.5.5 Matriz emissão-excitação

O estudo das matrizes de emissão-excitação foi dividido em três importantes tópicos: a influência do fenômeno hidrológico no sistema rio-reservatório, coleta com estratificação e outra com mistura (superfície e fundo) e análise de perfil a cada 3 metros para a captação para campanha de Maio de 2017. As cinco principais bandas das matrizes (A, C, B, T1 e T2) de MEE definidas por Coble (1996) e Carstea (2009, 2012) foram utilizadas para verificar o comportamento da MO ao longo do reservatório Passaúna, assim como, de seus afluentes.

#### **Matriz emissão-excitação: rio x reservatório (influência dos fatores hidrológicos)**

No período chuvoso foi onde ocorreram as maiores intensidades de fluorescência para as bandas da matriz de emissão-excitação (Figura 57). Portanto, ficou evidente que o evento hidrológico influenciou tanto no transporte de substâncias pedogênicas quanto possíveis contribuições de nutrientes (N e P) para o reservatório que juntamente com fatores abióticos podem ter contribuído para a produtividade primária, no qual, foi encontrada em maior intensidade dos picos relacionados a substâncias de origem autóctone na campanha com alto índice pluviométrico. A temperatura pode ter influenciado na produtividade primária, visto que na coleta de Fevereiro a variação ficou de 19,11°C na profundidade até 25,01 °C na superfície, enquanto que em Maio a temperatura ficou entre 18,08 °C e 19,49°C. Segundo Cassidy (2011), a temperatura é um fator extremamente importante para o crescimento de algas, além da luz solar. Através de seu estudo experimental, encontrou uma maior taxa de crescimento desses microrganismos em temperatura mais próxima de 30°C do que em condições mais frias. Jiang et al. (2018) afirmam que em condições mais frias as atividades microbial e algal deveriam ser inibidas, portanto, os picos referentes a proteínas e a material autóctone apresentariam menor intensidade.

Outro fator limitante para a produtividade primária é o fósforo, porém, para a maioria dos pontos o fósforo total foi maior em Maio/2017, porém a concentração de Ortofosfato foi na maioria dos dados maior na coleta de Fev/2016. Fosfatos são componentes necessários para o crescimento de plantas.

As maiores intensidade de fluorescência foram encontradas para as bandas A e C (Figura 57), o que pode revelar uma maior contribuição da MO pedogênica para o corpo hídrico. Além disso, as maiores intensidade dessas bandas para a superfície foram

encontradas nos afluentes e na Barragem. Carstea (2009) afirma que as intensidades nessas bandas são mais intensas quando um corpo d'água é impactado por lançamento de esgoto ou também por escoamento superficial e por fontes de MO alóctone. Com isso, percebe-se que na superfície da Barragem altas intensidades para substâncias húmicas para coleta chuvosa, ou seja, uma possibilidade é que o escoamento superficial afetou a composição da matéria orgânica, principalmente na Barragem, já que as outras bandas nesse ponto também apresentaram alta intensidade quando comparada aos outros pontos do reservatório.

Em relação à superfície (Figura 58), as coletas com as maiores intensidades das Bandas T1 e T2 foram os afluentes, no Parque e Barragem, ambos os pontos do reservatório apresentaram maior concentração de Ortofosfato em relação aos outros pontos. Porém, a Banda B, na ponte Ferrara foi maior que no Parque, podendo ser de alguma contribuição nesse período chuvoso, entretanto, a intensidade foi menor do que a encontrada na Barragem.

Os valores do pico T1 para a superfície foram encontrados na maior intensidade na região da Barragem (0,62), no Parque (0,44) e afluentes, sendo o Rio Ferrara (0,46) com a maior intensidade, enquanto que os maiores valores de T1 para Maio/2017 foram 0,13 e 0,11 no Rio Passaúna e Buffer respectivamente. Essa diferença de intensidade é devida pela produtividade primária ou também pela presença de contribuição orgânica proveniente do escoamento superficial de áreas rurais no entorno do reservatório ou até mesmo contribuição de esgoto doméstico, que de acordo com Hudson et al. (2008) e Carstea (2012) o aumento dos valores do pico T1 em águas naturais estão relacionado com influência antropogênica (característico de amostras de esgoto), e que também aumenta com a poluição vindo de fontes difusa.

Os maiores valores do pico T2 na superfície foram na Barragem (1,26), Rio Ferrara (1,01) e Rio Cachoeira (0,84) para Fevereiro/2016 enquanto que em Maio foram de 0,33 no Buffer, 0,31 no rio Passaúna e 0,20 na ponte Ferrara. Esses valores podem indicar alta produtividade primária ou uma possível poluição de região urbanizada ou rural, que segundo Carstea (2009) o pico T2 pode estar associado ao escoamento superficial, além disso, a pesquisadora encontrou para águas de escoamento superficial uma alta intensidade de T2 e concluiu que poderia ser devido ao tempo entre a chuva e a coleta, onde a comunidade microbológica se desenvolveu. Porém esse valor diminuiu consideravelmente para a coleta de Maio de 2017, ou seja, sugerindo, portanto, uma possível contribuição do escoamento superficial para esse aumento na intensidade

de T1 na coleta de Fevereiro de 2016, ou sugerindo também devido aos fatores abióticos como temperatura e intensidade da radiação solar.

A variação espacial dos picos da matriz de fluorescência referente à campanha chuvosa para a superfície, representada na figura 58, revela que na região do Buffer (pré-reservatório) foi à região onde apresentou as menores intensidade dos picos desta campanha, e inclusive as intensidades para as bandas A, C e T2 foram menores que as encontradas na coleta de Maio/2017. Após isso, é visível que as intensidades dos picos para os pontos dentro do reservatório são menores que as intensidades dos afluentes e também da Barragem. Em relação à jusante do reservatório as intensidades foram menores que a entrada, indicando assim uma mudança na composição da matéria orgânica. Os resultados mostraram que o escoamento superficial afetou a composição da matéria orgânica tanto em relação à composição devido às substâncias húmicas quanto a substâncias relacionados à presença de Triptofano e Tirosina, onde na Barragem foi o local no reservatório com a maior intensidade dos picos.

As matrizes para a coleta de Maio/2017, apresentando outras condições climatológicas e hidrológicas, mostraram intensidades bem menores às vistas para Fevereiro/2016, no qual as intensidades vão decrescendo seguidamente desde o rio Passaúna até a Barragem (Figura 60). Nessa campanha as intensidades de todas as bandas foram menores que 0,5. Possível explicação é que devido ao menor índice pluviométrico não houve com tanta intensidade o aporte das substâncias húmicas que geralmente estão associada a MOD alóctone. Em relação à composição da MOD relacionada com proteínas provenientes da produtividade primária as condições da temperatura pode ser um dos fatores principais para a menor intensidade, já que nessa campanha a concentração do COD foi menor que a observada em Fevereiro/2016.

### **5 Matriz emissão-excitação: Condição de estratificação e mistura**

Outra interpretação para os resultados das matrizes de fluorescência é através da condição de estratificação e de mistura do sistema (Figura 62). Devido ao fato que em condições estratificadas não há a circulação de nutrientes na camada d'água e que a decomposição e oxidação da MOD ocorre após a termoclina, principalmente pela baixa circulação entre a camada superficial e a do fundo, torna-se interessante verificar essa dinâmica (BUFFLE; STUMM, 1994).

Os resultados para a coleta de Fevereiro de 2016 mostraram diferentes situações para os pontos do reservatório. Para a região do Parque e para a Captação as intensidades de fluorescência para as bandas A, C, B foram maiores nos fundos,

enquanto que para a banda T1 para os dois pontos a intensidade foi maior na superfície. Em relação ao T2 para o Parque a maior intensidade foi na superfície e para a captação no fundo. Em relação à Barragem todos os picos foram maiores na superfície. Portanto os resultados sugerem que a entrada de substâncias húmicas no Parque e Captação tem sido menores que o resultado da transformação da MON no fundo, que de acordo com Borisover et al. (2009) essas altas intensidades das bandas referente às substâncias húmicas no fundo, possivelmente podem ser explicados pela transformação da MON no hipolimnio e também sendo liberados do sedimento. Desse modo, os resultados indicariam uma maior transformação da MON na região do Parque e da Captação.

Os resultados da campanha de Maio/2017 no qual foi em período de mistura e com pouca precipitação não houve grande variação da intensidade dos picos da substâncias húmicas como sugerido por Borisover (2009) que em períodos de mistura completa em lagos a estratificação vertical das substâncias húmicas desaparece. A maior variação superfície-fundo dos picos A e C para Fevereiro/2016 foi de 3,02 para o pico A na Captação e de 1,09 para o pico na Barragem, enquanto que na campanha de Maio/2017 a maior variação superfície-fundo dos picos A e C foram 0,02 (pico A) para a Captação e Barragem e de 0,03 (pico C) para o Parque.

Em relação aos picos envolvendo compostos relacionados à proteína (B, T1 e T2) houve uma variação das bandas e para os três pontos. Para o pico B no Parque e Captação as intensidades foram maiores no fundo, enquanto que para a Barragem foi maior na superfície. A maior intensidade desse pico foi de 3,06 no fundo da Captação seguida de 1,39 na superfície da Barragem. O pico T1 apresentou para os três pontos valores maiores na superfície o que poderia ser resultado da produção primária. Em relação ao T2 para o Parque e para a Barragem o valor foi maior na superfície, enquanto que para a Captação o T2 foi maior no fundo. Em relação à banda T, Fu e colaboradores (2009) também encontraram valores maiores na região do epilimnio durante a estratificação no verão para dois reservatórios, porém não foi visto em Julho e Setembro, indicando assim que mesmo em reservatório eutrofizado os picos podem variar sazonalmente.

A matriz de emissão-excitação para Fevereiro/2016 apresentou resultado semelhante ao um dos resultados encontrado por Harrold (2013) em ambiente estratificado. Os pontos foram o Parque e a Captação, onde apresentaram menores intensidades para substâncias húmicas na superfície.

### **Matriz emissão-excitação: Perfil na captação**

O estudo do perfil da matéria orgânica na coluna d'água ajuda a compreender o que está acontecendo com a dinâmica da MO na coluna d'água (Figura). O resultado para a campanha em período de mistura não mostrou muita variação no perfil a cada 3 metros. O pico A variou de 0,33-0,36, o pico C de 0,18-0,22, o pico B de 0,15-0,18, o pico T1 de 0,06-0,1 e o pico T2 de 0,16-0,23. O resultado interessante é que os maiores valores para as todas as bandas foi encontrado na profundidade de 6 metros, sugerindo portanto maior concentração de MOD com fluoróforos nessa profundidade. Os índices  $SUVA_{254}$  e  $A_{285}/COD$  indicam MOD autóctone para toda a coluna d'água, com exceção no fundo, onde indica uma mistura da composição da MOD. O índice E3/E4 mostra que na região dos 6 metros a aromaticidade da MOD é maior, onde a intensidade das bandas foram maiores.

Em relação aos parâmetros de qualidade da água, a condutividade cujo é um parâmetro associado à atividade biológica não variou até a profundidade de 9 metros, após isso teve um leve aumento no fundo, possivelmente indicando que decomposição ocorreu após 9 metros. A temperatura permaneceu entre 19,3°C e 19,6 °C, sendo a menor temperatura na superfície e a maior na profundidade de 3 metros. O potencial redox aumentou da superfície até a profundidade de 9 metros e então decresceu até chegar a -22 mV no fundo, uma possibilidade é que a diminuição ocorreu devido ao processo de oxidação e decomposição da MOD no fundo. A variação do Oxigênio Dissolvido ficou entre 8,92 mg/L na superfície até 3,43 mg/L no fundo. O pH decresceu da superfície até o fundo, de 7,92 até 7,22, o que poderia indicar o excesso e a decomposição da MOD nas regiões mais profundas, que segundo Marotta et al. (2008) o excesso de MO de esgotos (características com as bandas B, T1 e T2) podem fazer que o pH diminua. A intensidade das bandas B, T1 e T2 no fundo foram igual ou maior que as encontrada na superfície da captação, sugerindo uma maior presença de compostos protéicos no fundo. Porém, o pico T2 na profundidade de 9 metros foi maior que a encontrada no fundo.

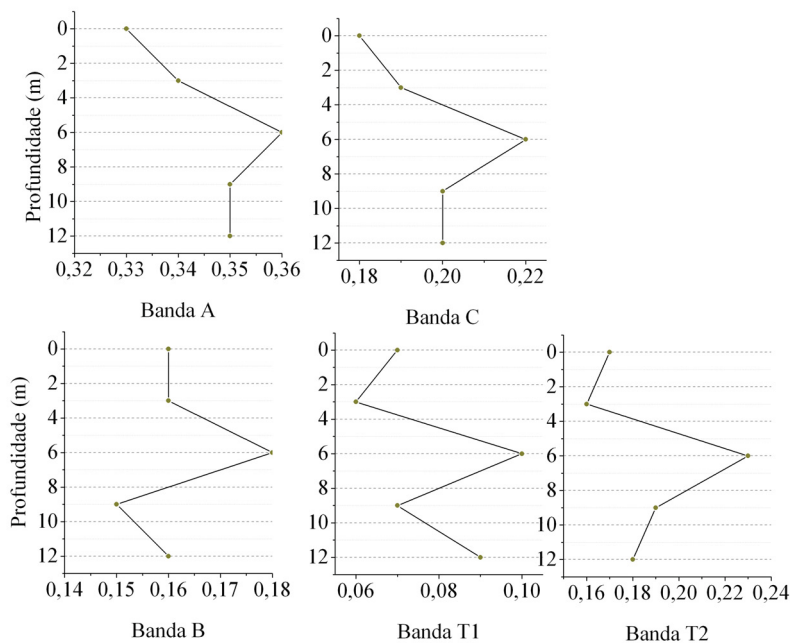


FIGURA 55. PERFIL DAS BANDAS DA MATRIZ DE FLUORESCÊNCIA PARA A REGIÃO DA CAPTAÇÃO EM MAIO/2017.

FONTE: AUTOR (2017)

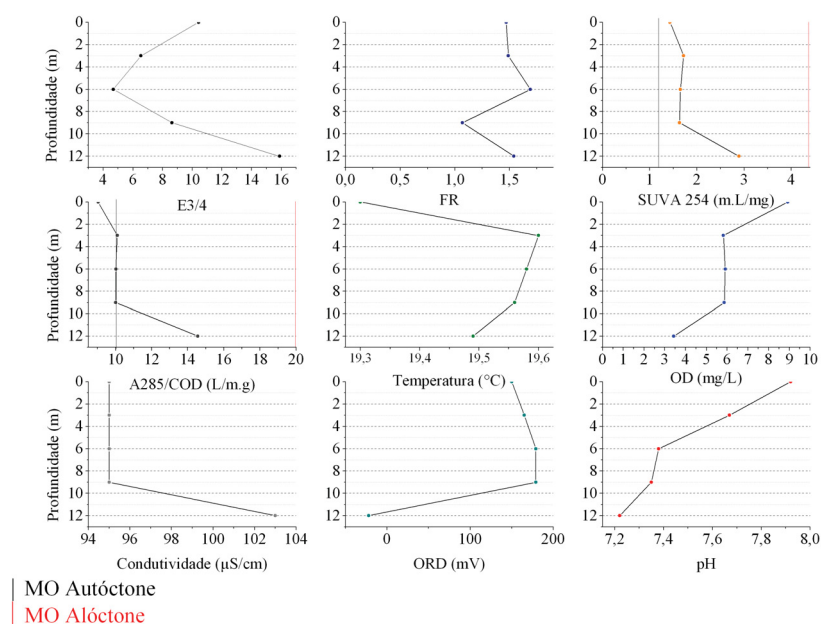


FIGURA 56. VARIAÇÃO DOS ÍNDICES DE UV-VIS E DOS PARÂMETROS DE QUALIDADE DE ÁGUA NA CAPTAÇÃO NA CAMPANHA DE MAIO/2017.

FONTE: AUTOR (2017)





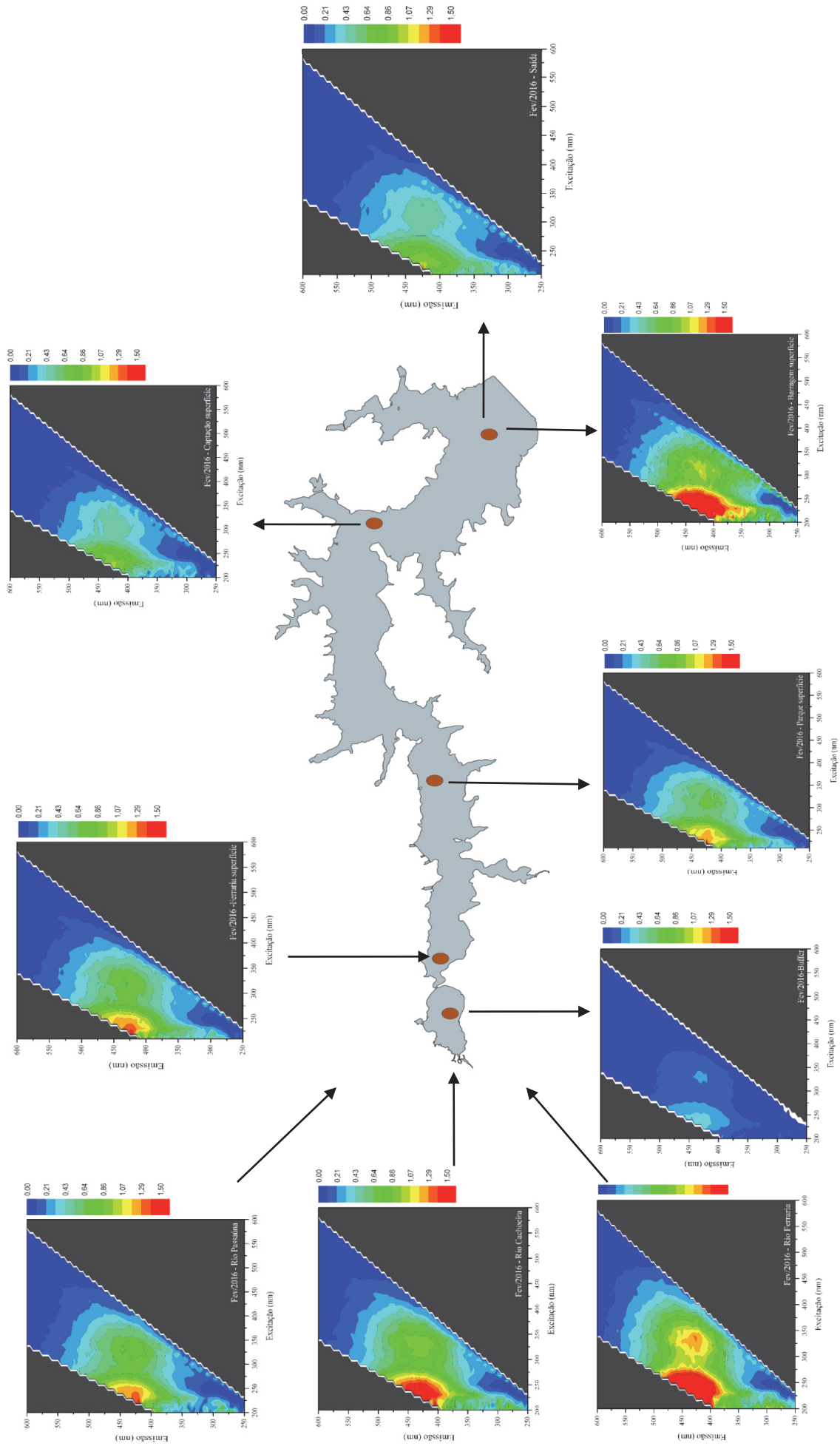


FIGURA 58. VARIAÇÃO ESPACIAL DAS MATRIZES EMISSÃO-EXCITAÇÃO PARA A SUPERFÍCIE DOS PONTOS PARA CAMPANHA DE FEVEREIRO DE 2016. FONTE: AUTOR (2017)

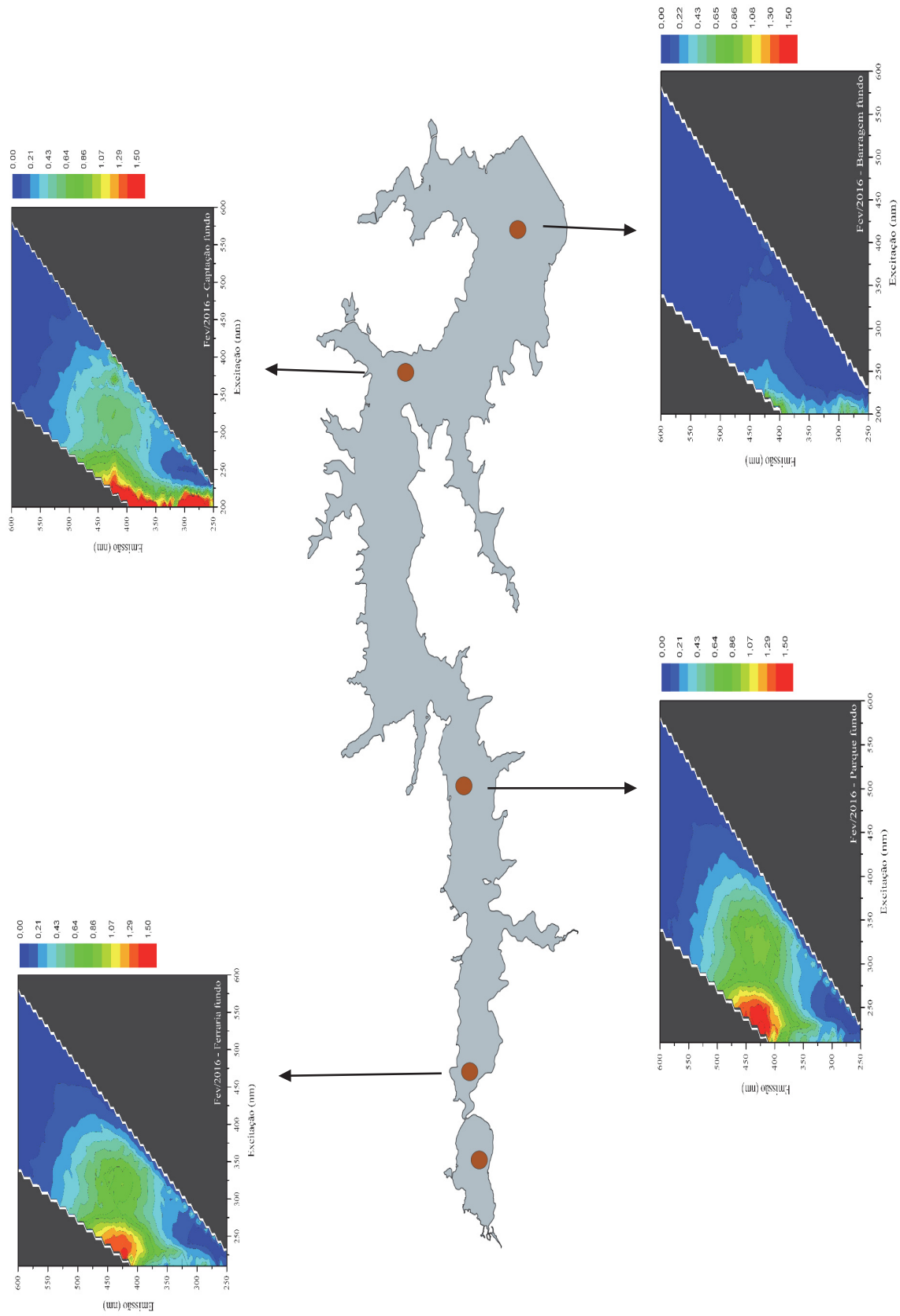


FIGURA 59. VARIAÇÃO ESPACIAL DAS MATRIZES EMISSÃO-EXCITAÇÃO PARA O FUNDO DOS PONTOS PARA CAMPANHA DE FEVEREIRO DE 2016. FONTE: AUTOR (2017)

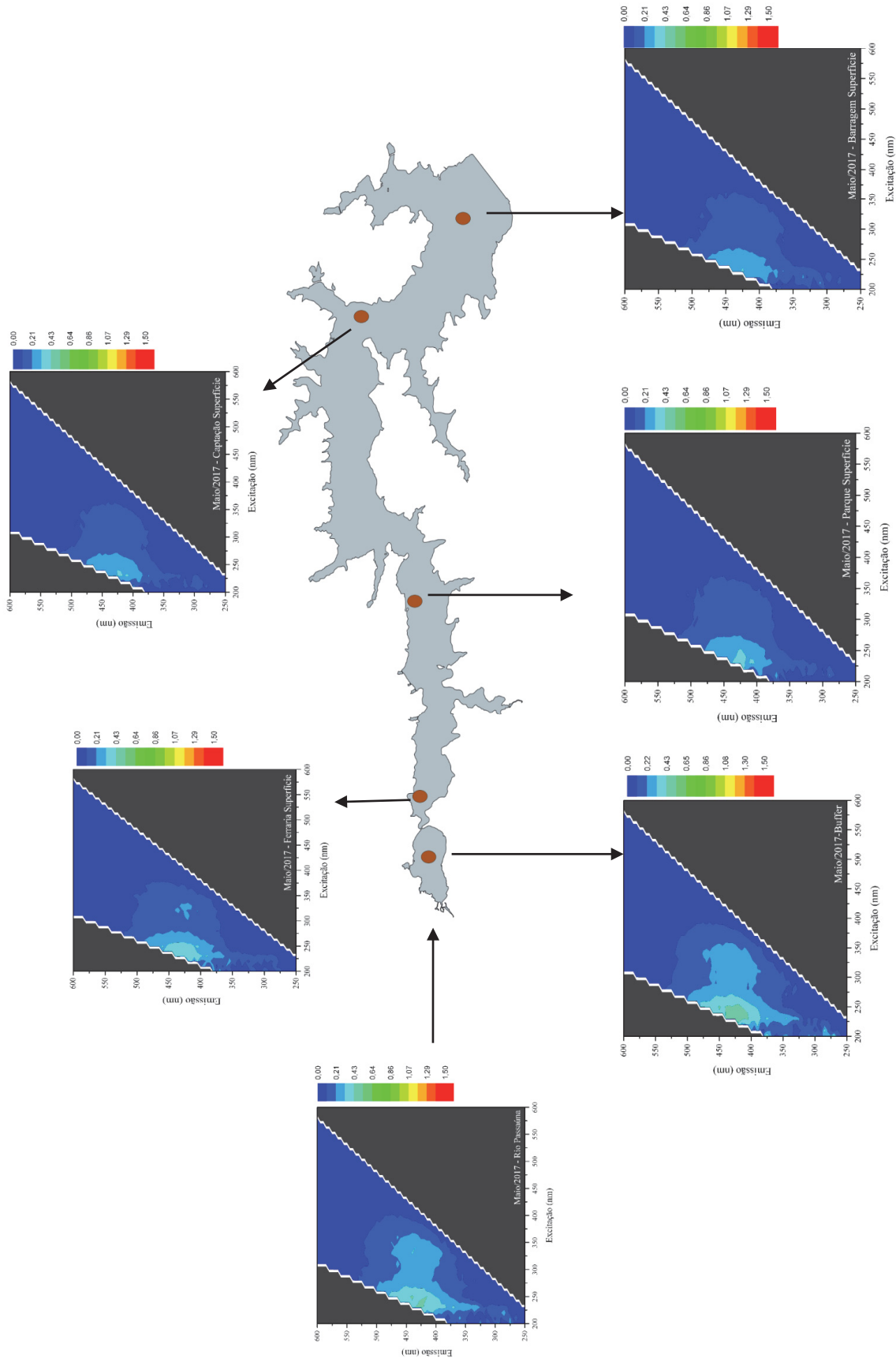


FIGURA 60. VARIÇÃO ESPACIAL DAS MATRIZES EMISSÃO-EXCITAÇÃO PARA A SUPERFÍCIE DOS PONTOS PARA CAMPANHA DE MAIO DE 2017. FONTE: AUTOR (2017)

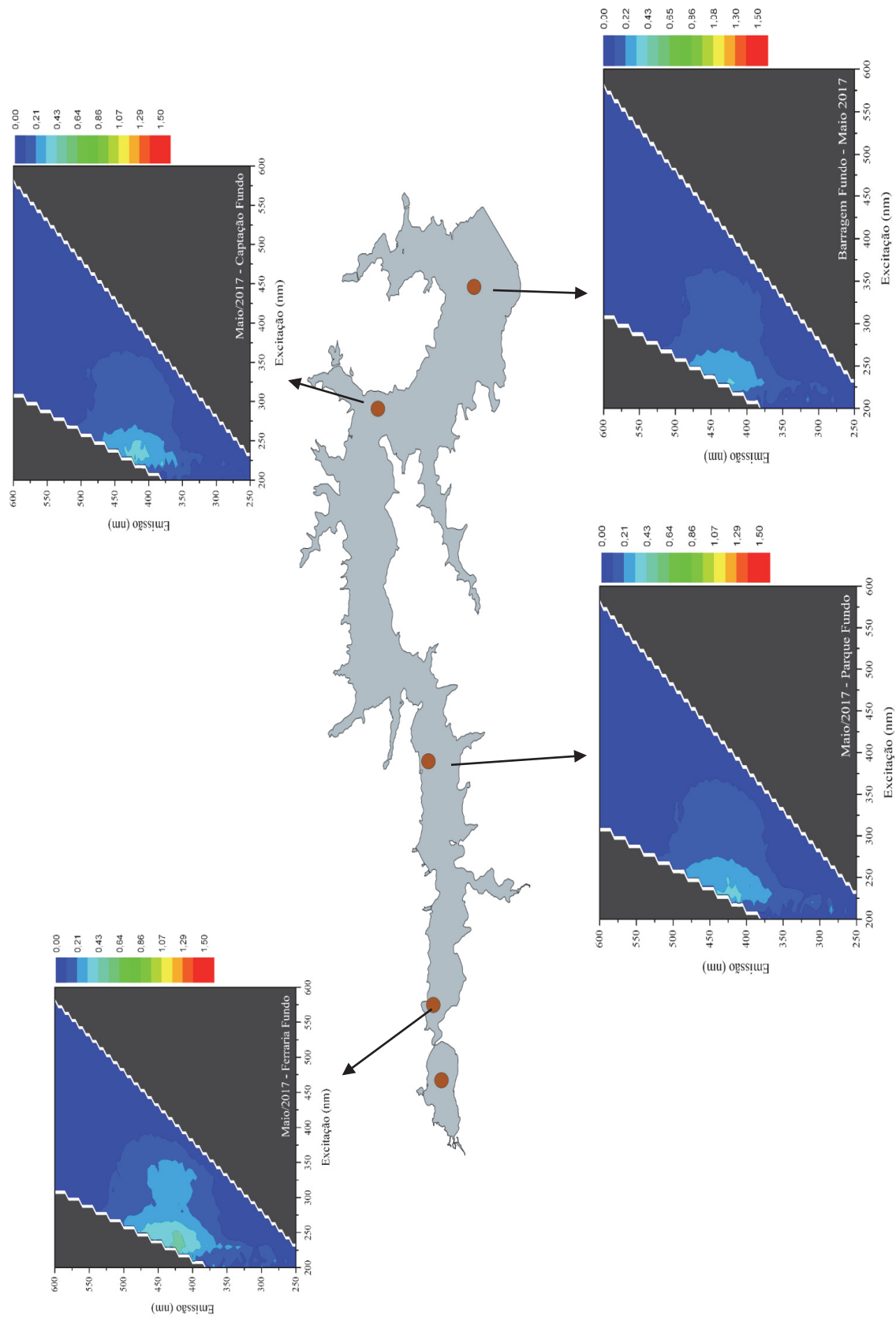
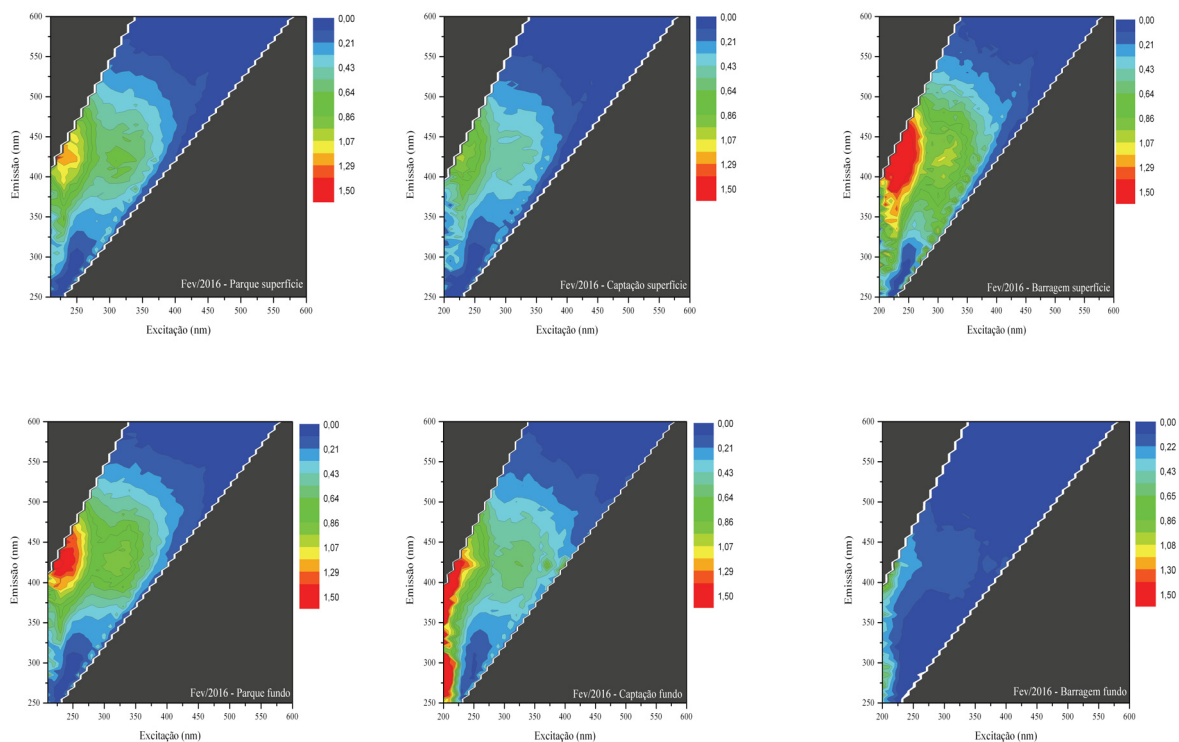


FIGURA 61. VARIÇÃO ESPACIAL DAS MATRIZES EMISSÃO-EXCITAÇÃO PARA O FUNDO DOS PONTOS PARA CAMPANHA DE MAIO DE 2017. FONTE: AUTOR (2017)

## Estratificado – Fevereiro 2016



## Não Estratificado – Maio 2017

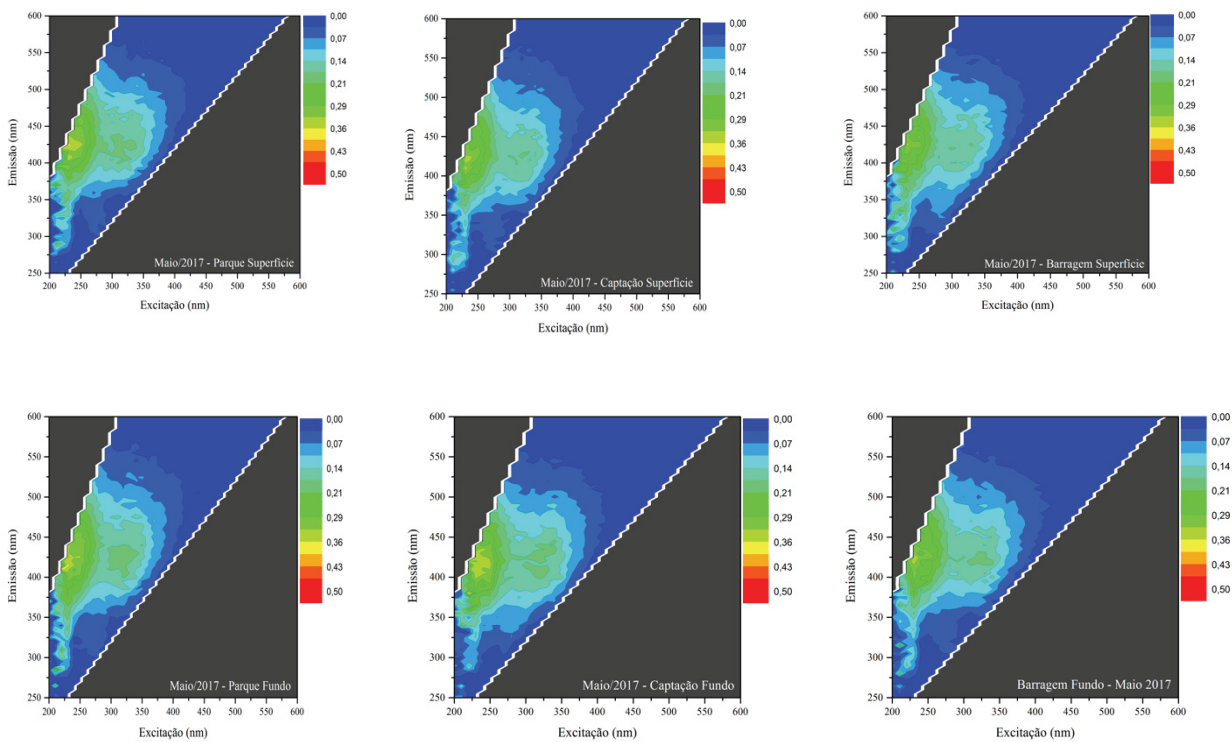


FIGURA 62. COMPARAÇÃO DAS MATRIZES DE FLUORESCÊNCIA NO PARQUE, CAPTAÇÃO E BARRAGEM EM CONDIÇÃO DE ESTRATIFICAÇÃO (FEV/2016) E EM CONDIÇÃO DE MISTURA (MAIO/2017). FONTE: AUTOR (2017)

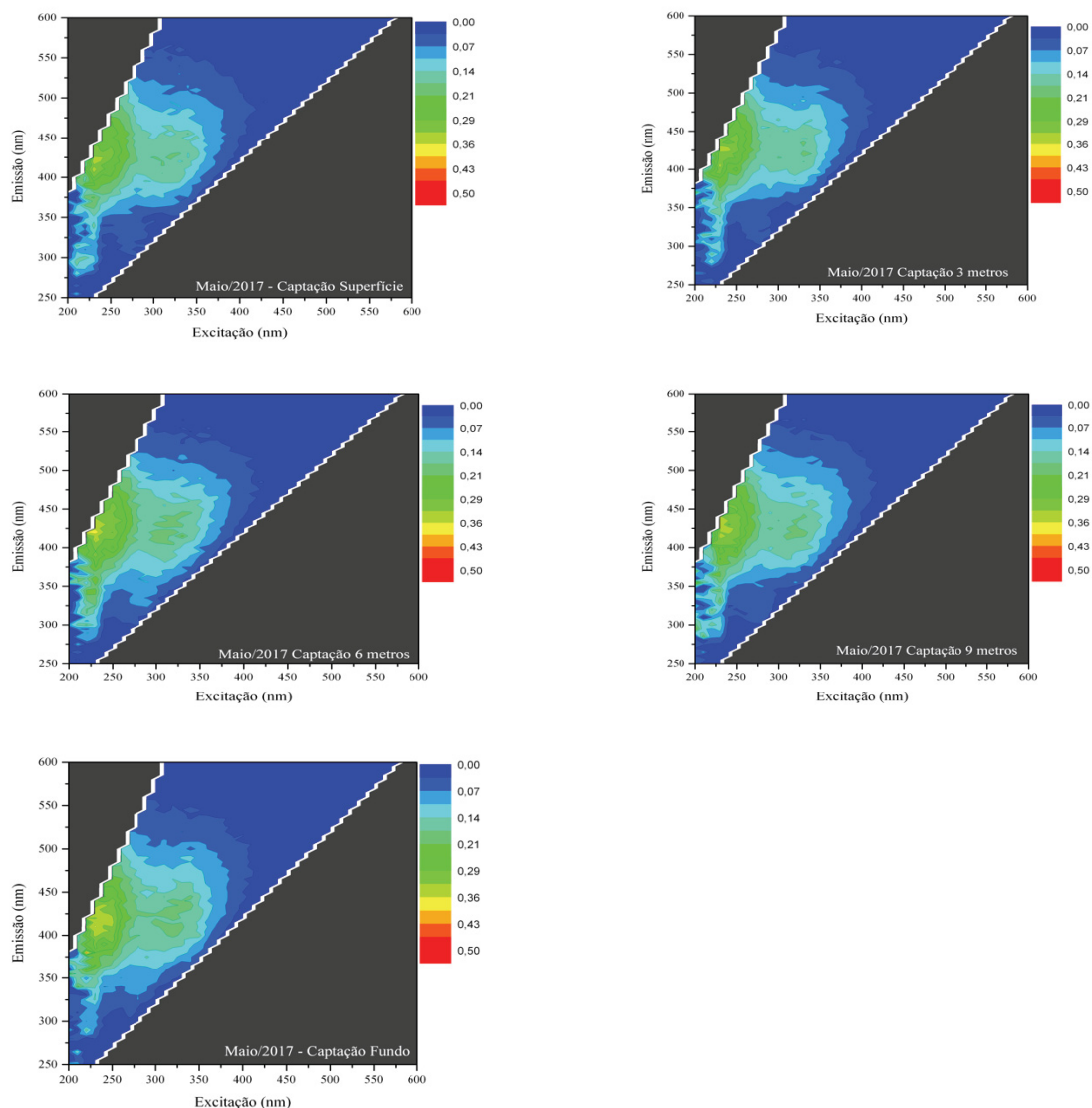


FIGURA 63. VARIAÇÃO EM PERFIL DA MATRIZ DE FLUORESCÊNCIA NA CAMPANHA DE MAIO DE 2017 NA REGIÃO DA CAPTAÇÃO.

FONTE: AUTOR (2017)

## 5.6 Análise Crítica

O reservatório Passaúna por ser um reservatório de abastecimento público classificado na classe 2 (tratamento convencional) deve apresentar baixa DBO ( $< 5$  mg/L). Porém, vem a primeira questão da estratégia de monitoramento da matéria orgânica nesse ambiente, a DBO apresentou alguns valores abaixo do limite de detecção, o que portanto, é a primeira consideração e crítica, a utilização da DBO para quantificar a matéria orgânica no reservatório Passaúna, ou talvez não tenha sido interessante utilizar o método Oxitop. Entretanto, os resultados da DBO apresentados por essa pesquisa foram similares aos encontrados em outros trabalhos.

Ainda em relação a estudo quantitativo da MO no reservatório Passaúna, os resultados apresentado pela DQO também estão na faixa encontrada por outras pesquisas feita no Passaúna. Já em relação ao COD, valores estão dentro da faixa encontrada para outros reservatórios de abastecimento público, e para alguns ainda bem abaixo. Esses parâmetros são importantes para o estudo da MO em reservatórios, onde o primeiro é utilizado pelo órgão ambiental do Paraná, o IAP, para avaliação da qualidade da água em reservatórios e o segundo é necessário para estudos qualitativos da MO em matrizes aquática. Além disso, o COD apresentou forte correlação com resultados da absorvância no UV-vis em 254 nm (0,71) e 280 nm (0,73), ou seja, quanto maior a concentração de COD maior foi a absorvância em 254 nm e 280nm.

As principais técnicas qualitativas utilizadas nesta pesquisa apresentaram bons resultados, onde precisam ser complementadas com parâmetros de qualidade da água para uma melhor informação e entendimento dos processos e das transformações que estão ocorrendo na coluna d'água. Dentre os parâmetros não utilizados em todas as campanhas ou que não foram utilizados que poderia ser encaixado na pesquisa de MO devido aos resultados obtidos seriam clorofila-a e Coliformes Termotolerantes e *E.Coli.*. Ambos parâmetros seriam importantes para ajudar na compreensão dos resultados das intensidades dos picos B, T1 e T2, que estão relacionado com material protéico. A composição da MO, a princípio, por se tratar de um ambiente para abastecimento público o material com essas características deveria ser da produtividade primária, porém, o resultado da campanha de Fevereiro/2016 para a Barragem, sugere possivelmente uma outra forma de contribuição orgânica. Devido a alta intensidade de todos os picos, o resultado nesse ponto poderia ser devido a lançamento de esgoto ou devido ao escoamento superficial que é mais provável que a entrada orgânica nesse ponto.

Os resultados dos índices de espectroscopia de absorvância no ultravioleta-visível foram interessantes, onde revela uma mistura da composição da matéria orgânica com tendências de determinada fonte para algumas regiões do reservatório. Além disso, ficou clara a influência hidrológica na composição da matéria orgânica, quanto maior o índice pluviométrico anteriormente a coleta maiores foram os resultados dos índices e as intensidades das bandas, possivelmente indicando uma MOD mais recente. Outra questão interessante que se observou no reservatório foi à diferença vista no período estratificado e no período misturado, por exemplo, o SUVA<sub>254</sub> no período de estratificação apresentou valores menores do índice na superfície da Barragem, e valores iguais ao de Maio/2017 para a superfície da Captação, indicando assim produtividade primária ou atividade biológica, porém o índice foi maior na superfície para o Parque e Ponte Ferraria (valores próximos) no qual poderia sugerir maior contribuição alóctone para essa região do que da região lacustre do reservatório. Os resultados desse índice em



condição de estratificação foram similares aos obtido por Harrold (2013) em condição de estratificação.

Outro índice de UV-Vis utilizado é a absorbância em 285 nm normalizado pelo COD, que no geral, também apresentou uma mistura da composição da matéria orgânica. Os maiores valores desse índice foram encontrados na campanha de Fevereiro/2017, que por sinal, não possui os dados de fluorescência, sendo considerado como uma limitação para explicar a composição da matéria orgânica em Fevereiro/2017, apesar dos índices de UV-Vis já indicar uma possível fonte.

Em relação aos índices de fluorescência, o FI foi maior na superfície do que no fundo, considerando, portanto uma maior aromaticidade para amostras do fundo. Porém, esse índice apresenta uma dificuldade em sua interpretação, onde diversos autores apresentam determinada faixa para considerar fonte de material alóctone e autóctone. Considerando a faixa segundo McKnight et al. (2001) e Fellman (2010) os resultados também apresentaram uma mistura da composição da MOD.

Para os picos das matrizes de emissão-excitação as intensidades das bandas foram maiores na campanha de Fevereiro de 2016, onde foi uma campanha chuvosa e com estratificação. Nessa campanha a pluviometria pode ter contribuído para as intensidades das bandas referentes às substâncias húmicas serem mais intensas, enquanto que a radiação solar, a temperatura e o escoamento superficial favoreceram a produtividade primária e a entrada de possível esgoto de área rural. Uma questão interessante para o monitoramento seria coletar dados em período estratificado sem estar num período chuvoso para verificar a influência da produtividade primária na composição da MOD. Para a campanha de Maio/2017, no qual, foi num período seco, misturado e com temperaturas mais baixas as intensidades dos picos foram bem menores que na coleta anterior.

Um parâmetro de qualidade da água que está associado com a MOD é a condutividade, visto que valores menores apresentam produtividade primária e valores maiores representam um aumento na decomposição. Os menores valores de condutividade, realmente foram encontrados na superfície e na campanha de Fevereiro/2016, onde possivelmente a temperatura influenciou numa maior produtividade primária que no mês de Maio/2017 quando a temperatura foi menor. Em relação no fundo os valores foram menores e também para a coleta de Maio/2017. Além disso, ficou claro que valores vão reduzindo do Buffer até a Barragem (Fev/2016: 181>144>144>140>133) (Maio/2017: 150>109>101>101>95>95), ou seja, quanto mais perto da barragem maior a resposta da produtividade primária.

Os sólidos totais dissolvidos onde representa a concentração da matéria orgânica (volátil) mais a matéria inorgânica (fixa) não variou muito na região da Barragem da coleta chuvosa para a seca, no entanto houve uma considerável variação no Buffer até a captação. Além disso, para todos os pontos e nas duas campanhas a concentração de STD foram maiores no fundo que na superfície do reservatório.

Portanto, estão representados na tabela 20 os dados qualitativos da matéria orgânica através da absorvância no Uv-vis e também os índices de fluorescência, além dos dados de precipitação, temperatura, condutividade e dos sólidos totais dissolvidos para as duas campanhas. Os resultados mostram que o reservatório é um ambiente que sofre impacto pela dinâmica climatológica e hidrológica, onde ventos, radiação e a vazão interferem na estratificação do reservatório, que está associado à qualidade da água desse ecossistema hídrico. Além disso, a composição da MOD varia sazonalmente, ou seja, fatores como precipitação e temperatura também estão relacionados tanto a intensidade das bandas da matriz de emissão-excitação quanto para os valores dos índices de absorvância e o índice de fluorescência. Um fato importante é que a matriz de Emissão-Excitação indicou que a fração da matéria orgânica predominante no reservatório é de substâncias húmicas, porém, os outros índices apresentaram uma mistura de material autóctone e alóctone na composição. Portanto, esse indicativo possivelmente apresenta a composição mista da MOD onde os sinais da MOD fluorescente de substâncias húmicas apresentaram ser mais fortes que a MOD fluorescente de material protéico proveniente tanto da produtividade primária quanto de lise celular de bactérias ou aporte orgânico de esgoto (doméstico ou rural).

TABELA 20. PARÂMETROS PARA COLETA DE FEVEREIRO DE 2016.

Fev/16	COD (mg/L)	IF	SUVA254	A285/COD	Pico A	Pico C	Pico B	Pico T1	Pico T2	Precipitação (mm)	Temperatura (°C)	Condutividade (µm/cm)	Sólidos Totais Dissolvidos (mg/L)
Rio Passaúna	2,00	1,52	2,41	17,25	1,53	0,84	0,98	0,43	0,69	91,8			110
Rio Cachoeira	2,80	1,46	2,35	17,1	1,79	0,97	1,08	0,44	0,84	91,8			66
Rio Ferraria	3,72	1,61	2,59	19,08	2,48	1,29	1,32	0,46	1,01	91,8			102
Buffer	2,10	1,42	2,6	18,42	0,35	0,24	0,15	0,11	0,16	91,8	21,83	181	72,75
Ponte	2,89	1,53	2,11	14,32	1,64	0,88	0,71	0,35	0,66	91,8	24,25	144	67
Ferraria	3,04	1,37	2,03	13,78	1,52	0,88	0,68	0,27	0,65	91,8	23,59	159	106
Parque	2,18	1,48	2,42	15,64	1,57	0,75	0,53	0,44	0,78	91,8	24,36	144	84
	3,27	1,65	1,96	13,39	1,83	0,92	0,68	0,28	0,72	91,8	23,57	153	109
Captação	2,83	1,28	1,54	9,61	1,07	0,64	0,47	0,4	0,66	91,8	25,01	140	91
F	2,81	1,58	2,71	19,89	4,09	0,75	3,06	0,31	1,96	91,8	19,89	216	113
Barragem	3,26	1,4	1,41	8,8	2,27	1,28	1,39	0,62	1,23	91,8	24,89	133	73
F	2,50	1,51	2,98	21,76	0,94	0,19	0,77	0,064	0,45	91,8	19,11	187	86

TABELA 21. PARÂMETROS PARA A COLETA DE MAIO DE 2017.

maio/17	COD (mg/L)	IF	SUVA254	A285/COD	Pico A	Pico C	Pico B	Pico T1	Pico T2	Precipitação (mm)	Temperatura (°C)	Condutividade (µm/cm)	Sólidos Totais Dissolvidos (mg/L)
Rio Passaúna		1,53	2,31	16,14	0,49	0,32	0,27	0,11	0,31	10,6			142,1
Rio Cachoeira		-								10,6			
Rio Ferraria		-								10,6			
Buffer	1,87	1,6	2,27	15,51	0,48	0,30	0,17	0,13	0,33	10,6	18,08	150	111,6
Ponte	2,25	1,43	2,03	13,23	0,40	0,24	0,17	0,07	0,2	10,6	19,22	109	86,4
Ferraria	2,12	1,51	2,34	17,3	0,49	0,30	0,2	0,09	0,24	10,6	18,18	145	102,9
Parque	2,52	1,59	1,43	8,15	0,36	0,21	0,17	0,07	0,18	10,6	19,32	101	73,7
F	2,14	1,61	1,75	11,03	0,37	0,21	0,17	0,08	0,2	10,6	19,41	101	85,7
Captação	2,34	1,47	1,53	9,21	0,33	0,18	0,16	0,07	0,16	10,6	19,3	95	68
F	2,06	1,54	2,93	14,82	0,35	0,21	0,16	0,09	0,17	10,6	19,49	103	73,3
Barragem	2,13	1,58	1,78	10,62	0,33	0,19	0,15	0,09	0,19	10,6	19,49	95	71,5
F	1,95	1,84	1,97	11,16	0,35	0,19	0,15	0,06	0,17	10,6	19,43	110	93,9

## CAPÍTULO 6 – CONSIDERAÇÕES FINAIS

Essa pesquisa fundamentou-se em avaliar os parâmetros de qualidade de água e as características da matéria orgânica em diferentes situações hidrológicas e climatológicas, para um reservatório de abastecimento público, mais especificamente, o Reservatório do Passaúna – PR, na Região Metropolitana de Curitiba, notadamente de forte ação antrópica.

No que concerna à matéria orgânica alóctone, a aplicação das técnicas espectroscópicas contribuíram para a indicação dos pontos com a maior presença do material orgânico vindo de fora do sistema hídrico, onde, destaque para 3 pontos peculiares (Buffer, Ponte Ferraria e Parque), sugerindo que são pontos mais impactados pelo escoamento superficial dentro do reservatório.

Além disso, a importância da MO, dentre outras variáveis relevantes, é relacionada com a eutrofização devida à presença de nutrientes, especiação de metais e de aportes externos ao corpo do reservatório. No entanto, ainda é um desafio a interpretação dos problemas relacionados apenas a matéria orgânica alóctone em ambientes aquáticos, já que em reservatórios, as condições de baixa vazão e o tempo de residência ajudam na produtividade primária, que de forma geral, contribui para uma mistura da composição da matéria orgânica. Definitivamente, esse questionamento relacionado à importância relativa da MO alóctone é um incentivo e motivação para futuros estudos relacionados a esse tema.

Outro importante aspecto considerado na avaliação dos parâmetros de qualidade de água e as características da matéria orgânica é o papel geomorfológico do reservatório e a presença do pré-reservatório (Buffer), não necessariamente presentes em reservatório de abastecimento público. As diferentes profundidades de cada ponto foram relacionadas com as diferentes intensidades da estratificação da coluna d'água, onde o ponto na Barragem apresentou maior acentuação na estratificação térmica e química (oxigênio dissolvido) quando comparado ao Parque e a captação com menores profundidades. Este ponto em específico é fruto da evolução natural do sistema ambiental montante do reservatório, tornando-o bastante peculiar.

Outro ponto importante está relacionado ao comportamento do fósforo total, cuja presença no ambiente aquático é devido principalmente a fragmentação de rochas ou a presença de esgotos, apontando para uma diminuição de sua concentração espacialmente desde a região do Buffer (pré reservatório) onde têm influência de corpos lóticos até a Barragem que está localizada na região lacustre do ambiente aquático. Com isso sugere uma possível contaminação dos tributários que aportam ao reservatório, considerando que os valores encontrados estão acima do permitido segundo a legislação 357 /2005 CONAMA, na região do Buffer e também na

ponte Ferrara para as três coletas estudadas, indicando assim que mesmo em diferentes condições climáticas e hidrológicas o fósforo nessa região continua acima da legislação.

Adicionalmente, o ecossistema aquático por ser um ambiente influenciado por diversos fatores bióticos e abióticos e responder aos impactos das ações antrópicas apresenta uma série de parâmetros que podem ajudar numa melhor interpretação da real condição do ambiente aquático. Para este estudo, os parâmetros de qualidade de água: pH, condutividade, temperatura, oxigênio dissolvido e potencial redox juntamente com a série de nutrientes envolvendo Nitrogênio e Fósforo. Dentre esses parâmetros o pH, o oxigênio dissolvido, juntamente com o Fósforo Total, Nitrogênio Total, Nitrato, Nitrito e Nitrogênio Amoniacal estão na legislação referentes a classificação dos corpos d'água.

Portanto, no que concerne à classificação do reservatório, foi considerado que alguns parâmetros de qualidade de água estão acima do limite da legislação vigente para classificação de corpos d'água de classe 2, e que esses parâmetros variam ao longo da seção longitudinal do reservatório principalmente devido ao entorno de cada região e as características morfométricas do local. Uma questão pertinente da estratégia de monitoramento foi a limitação encontrada para o parâmetro DBO, no qual, foi realizada apenas na coleta de Maio/2017 onde apresentaram baixos valores, porém os valores estão dentro da legislação, ainda é um desafio analítico no contexto aqui analisado.

Em relação ao oxigênio dissolvido na superfície para apenas uma coleta e na região da ponte Ferrara apresentou um valor menor que o permitido pela legislação para ambientes classe 2. Porém, nessa mesma campanha na região da captação a concentração de oxigênio permaneceu alta. Os resultados, portanto, indicaram valores dentro dos limites estipulados pela legislação na região da Captação e que o menor valor encontrado possivelmente pode ser ocasionado por algum evento ocasionado nesse local.

Complementarmente, os resultados de nitrogênio total mostraram que na região de influência de rios foram encontrados os maiores valores na superfície, inclusive alguns maiores que permitido pela legislação. Em relação à concentração de nitrogênio amoniacal na coleta de Fevereiro/2016 com exceção da barragem, os valores dos outros pontos do reservatório na superfície estiveram acima do máximo permitido pela legislação, indicando assim que no período chuvoso a concentração de nitrogênio amoniacal ficou fora da legislação de acordo com os resultados do pH encontrados.

Em relação a DQO os valores na superfície e fundo foram similares aos valores estabelecidos pelo Instituto Ambiental do Paraná, porém o órgão estadual avalia apenas o ponto da Barragem. No entanto, em relação a outros pontos deste estudo outras pesquisas também

demonstraram valores próximos ao encontrados por esta, o que sugere que a concentração da matéria orgânica avaliada pela técnica da DQO tende a ser no máximo 16 mg/L neste ambiente. Porém, esse valor pode aumentar caso haja entrada de matéria orgânica e muita precipitação.

Ainda, a na questão da análise da variabilidade da matéria orgânica no reservatório, as matrizes de fluorescência mostraram que a composição da MO no Reservatório do Passaúna é composta tanto de compostos lábeis quanto refratários com predominância dos refratários pela MOD fluorescente autóctone, pois as bandas relacionadas a substâncias húmicas possivelmente apresentaram intensidades mais fortes que as bandas relacionadas a compostos relacionados com proteína.

Porém, a hipótese que MOD Autóctone seria predominante não está totalmente refutada, porque a composição da MOD no reservatório é dependente de fatores abióticos, no qual nas duas campanhas (chuvoso quente e frio seco) os fatores climatológicos e hidrológicos favoreceram ao predomínio da MOD pedogênica no corpo d'água.

Além disso, os resultados dos índices de absorvância no UV-Vis e de fluorescência mostraram que na região lacustre a MOD tende a ser de origem autóctone ou de uma possível contribuição orgânica do escoamento superficial ou até de esgoto doméstico ou rural.

Contudo, os resultados mostraram, por exemplo, na superfície da Barragem para coleta com maior índice pluviométrico, uma composição mista da matéria orgânica no reservatório que está suscetível a ação do escoamento superficial para o transporte de material pedogênico e possivelmente resíduos agrícolas como também a temperatura é um fator importantíssimo para a produtividade primária, além dos nutrientes que podem ser fatores limitantes para os microrganismos. Com isso, os resultados mostraram além de uma maior intensidade de fluorescência na campanha chuvosa como também maiores diferenças na composição da matéria orgânica.

Portanto, o trabalho conclui que através das técnicas espectroscópicas empregadas para avaliação de qualidade de água foi possível verificar um indicativo da caracterização e a composição da matéria orgânica do reservatório Passaúna. Esse ambiente aquático apresentou uma composição mista da matéria orgânica. Além disso, as análises dos perfis dos parâmetros de qualidade de água mostraram estratificação térmica e química para 3 campanhas e uma mistura no inverno como já esperado de acordo com a literatura.

No período de estratificação as intensidades das bandas da matriz de fluorescência foram mais intensas que no período de mistura. Além disso, verificou-se que durante a estratificação térmica os valores de condutividade aumentaram com o aumento da profundidade, enquanto que

o potencial Redox, pH, Oxigênio Dissolvido decresceram principalmente após a região da termoclina, por ser a região de degradação e oxidação da matéria orgânica.

As técnicas aplicadas representam estratégias adequadas para estudar a qualidade de água nesse reservatório, portanto, pode ser replicado em outros reservatórios. As análises de perfis ajudam a explicar o que está acontecendo nas diferentes camadas ao longo da profundidade, enquanto que ao mesmo tempo os parâmetros de qualidade de água são utilizados por órgãos ambientais para avaliar a qualidade desse recurso hídrico e comparar com a legislação. Em relação as técnicas ópticas, embora caras, são rápidas e consistentes e que potencializam entender o estudo mais aprofundado da matéria orgânica, para estabelecimento da sua fonte e composição. Entende-se, neste contexto que, a estratégia de métodos utilizadas representa importante passo para de forma objetiva estabelecer estratégia e procedimentos para a gestão de recursos hídricos, em especial, a gestão de reservatórios.

## CAPÍTULO 7 - REFERENCIAS

AARNOS, H. (2016). Photochemical transformation of dissolved Organic matter in aquatic environment – from a Boreal Lake and Baltic Sea to Global Coastal Ocean. Dissertação de mestrado. Faculty of Biological and Environmental Sciences. University of Helsinki. Helsinki, Finlândia.

ACEVEDO, L.E.D. (2015). RIVER RECOVERY: diagnostic tool and proposal of rehabilitation programs. Dissertação de mestrado. Programa de pós graduação em Gestão ambiental. Universidade Positivo. p.124. Curitiba-Pr.

ACEVEDO, L.; RAUEN, W. B.; DZIEDZIC, M. A systematic approach to river restoration. 13th IWA Specialized Conference on Watershed and River Basin Management, San Francisco, 2014.

AGÊNCIA NACIONAL DAS ÁGUAS (ANA). (2012) Panorama da qualidade das águas superficiais do Brasil. Agência Nacional das Águas. Brasília –DF. P.265

AGÊNCIA NACIONAL DAS ÁGUAS (ANA). (2016) Diretrizes para a construção de barragens. -- In: Manual do Empreendedor sobre Segurança de Barragens. Brasília-DF p.67

AIKEN, G.R., MCKNIGHT, D.M., WERSHAW, R.L., MACCARTHY, P. (1985). An introduction to humic substances in soil, sediment, and water. In Humic substances in soil, sediment, and water. AIKEN, G.R., MCKNIGHT, D.M., WERSHAW, R.L., MACCARTHY, P (editors). Wiley – Interscience. New York. P.1-9

ANDRADE, A.B.P. (2013). Modelo inteligente de avaliação da qualidade da água e da qualidade ambiental para um reservatório tropical oligo-mesotrófico. Dissertação de mestrado. Programa de pós graduação em Engenharia Elétrica. PUC-Rio. Rio de Janeiro-RJ.

APHA. (1998) Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 20. ed.

ARNELL, N.W. (1999) Climate change and global water resources. In: Pergamon. Global Environment Change. V.9. S31-S49.

ARNELL, N.W. (2004) Climate change and global water resources: SRES emissions and socio-economic scenarios. In: Elsevier. *Global Environment Change*. V.14 31-52.

ARTINGER, R.; BUCKAU, G.; GEYER, S.; FRITZ, P.; WOLF, M.; KIM, J.F. (2000) Characterization of groundwater humic substances: influence of sedimentary organic carbon. *Applied Geochemistry*. v. 15 n. 1 p. 97-116.

ASSIREU, A.T; FREITAS, R.M; NOVO, E.M.L.M; PACHECO, F.S; SILVA, F.R; STECH, J.L. (2009). Índice de criticalidade da qualidade da água em lagos e reservatórios: Uma proposta de metodologia baseada em variáveis estáticas e dinâmicas. Anais XIV Simpósio Brasileiro de Sensoriamento Remoto. 4639-4646.

AZEVEDO, J. C. R.; TEIXEIRA, M. C.; NOZAKI, J. (2006) Estudo espectroscópico de substâncias húmicas extraídas da água, solos e sedimentos da Lagoa dos Patos – MS, Brasil. *Revista Saúde e Biologia*, v. 1, n. 2, p. 59-71.

AZEVEDO, J. C. R.; TEIXEIRA, M. C.; SANTOS, A. M.; LEANDRINI, J. A.; PAGIORO, T. A. (2008). Caracterização espectroscópica da matéria orgânica dissolvida da planície de inundação do Alto Rio Paraná. *Oecologia Brasiliensis*, v. 12, n. 1, p. 66- 77.

AWAD, J.; VAN LEEUWEN, J.; ABATE, D.; PICHLER, M.; BESTLAND, E.; CHITTLEBOROUGH, D. J.; FLEMING, N.; COHEN, J.; LIFFNER, J.; DRIKAS, M. (2015). The effect of vegetation and soil texture on the nature of organics in runoff from a catchment supplying water for domestic consumption. *Science of The Total Environment*, 529, 72-81.

BAGHOTH, S.A. (2012) Characterizing natural organic matter in drinking water treatment processes and trains. Dissertação de mestrado. Mestrado em engenharia sanitaria.University of Technology and of the Academic Board of the UNESCO-IHE.Delf, Holanda.



BAKER, A. (2001) Fluorescence excitation-emission matrix characterization of some sewage-impacted rivers. *Environmental Science & Technology*, v. 35, n. 5, p. 948–953

BAKER, A., ELLIOT, S., LEAD, J.R. (2007). Effects of filtration and pH perturbation on organic matter fluorescence. *Chemosphere*. V.67 N.10, pp. 2035-2043.

BARI, A., FAROOQ, S. (1985). Measurement of wastewater treatment efficiency by fluorescence and UV absorbance. *Environmental monitoring and assessment*. V.5 p.423-434.

BARTRAM, J., HELMER, R. (1996). Introduction. In: Water Quality Monitoring - A Practical Guide to the Design and Implementation of Freshwater Quality Studies and Monitoring Programmes. Chapter 1. UNEP. 1996

BITTAR, T. B.; STUBBINS, A.; VIEIRA, A. A.; MOPPER, K. (2015). Characterization and photodegradation of dissolved organic matter (DOM) from a tropical lake and its dominant primary producer, the cyanobacteria *Microcystis aeruginosa*. *Marine Chemistry*, 177, 205-217.

BOCALON, T.S. (2007). Estudos de sedimentos do rio Passaúna, com ênfase na determinação de metais pesados. Dissertação de mestrado. Programa de pós graduação em Gestão Ambiental. Centro Universitário Positivo (UnicenP). Curitiba-PR

BOLAN, N.S., ADRIANO, D.C., KUNHIKRISHNAN, A., JAMES, T., MCDOWELL, R., SENESI, N. (2011). Dissolved organic matter: Biogeochemistry, dynamics, and environmental in soils. *Advances in Agronomy*. Vol.110 P.1-75

BOTTINO, F., CALIJURI, M.C., MURPHY, K.J. (2013). Organic matter cycling in a neotropical reservoir: effects of temperature and experimental conditions. *Acta Limnologica Brasiliensia*. V.25. n.2. p.192-201

BOURGEOIS, W., BURGESS, J., STUETZ, R.M. (2001). On-line monitoring of wastewater quality: a review. *Chemical technology and Biotechnology*. V.76 n.4.p.337-348

BOYLES, W. (1997). The Science of Chemical Oxygen Demand. Technical Information Series.No.9

BRANCO, S. M. (1971) Hidrobiologia aplicada à engenharia sanitária. 1. Ed. CETESB. São Paulo-SP

BUCHAN, A., LECLEIR, G.R., GULVIK, C.A., GONZÁLEZ, J.M. (2014) Master recyclers : features and functions of bacteria associated with phytoplankton blooms. Nature.Macmillan publishers.V.12. p. 686-698.

BUFFLE, J., DELADOEY, P., ZUMSTEIN, J., HAERDI, W. (1982). Analysis and characterization of natural organic matters in freshwaters. I. Study of analytical techniques. *Schweiz.Z.Hydrol*.V.44 (2)

BUSCH, O.M. (2009). Qualidade da água e saúde humana: riscos potenciais face ao processo de ocupação urbana no entorno da represa do Passaúna – Curitiba – PR. Tese de doutorado. Programa de pós graduação em Meio Ambiente e Desenvolvimento. Universidade Federal do Paraná. Curitiba-PR.

BUZELLI, G.M., CUNHA-SANTINO, M.B. (2013) Análise e diagnóstico da qualidade da água e estado trófico do reservatório de Barra Bonita, SP. *Ambi-Agua*. Taubaté, v.8, n.1, p.186-205.

CARNEIRO, C; KELDERMAN, P; IRVINE, K. (2016). Assessment of phosphorous sediment-water exchange through water and mass budget in Passaúna Reservoir (Paraná State, Brazil). *Environ. Earth Science*. V.75

CARSTEA, E.M. (2009) Assessment of the anthropogenic impact on water systems by fluorescence spectroscopy. *Environmental Engineering and Management Journal*, v.8, n.6, p.1321-1326

CARSTEA, E. M. (2012) Fluorescence spectroscopy as a potential tool for in-situ monitoring of dissolved organic matter in surface water systems. In: Balkis, N. (Editor). *Water Pollution*, p. 47-68.

CARVALHO, N.O., FILIZOLA JÚNIOR, N.P., SANTOS, P.M.C., LIMA, J.E.F.W. (2000). Guia de avaliação de assoreamentos de reservatórios. Agência Nacional de Energia Elétrica (ANEEL). Brasília, DF.

CASSIDY, K.O. (2011). Evaluating Algal Growth at different temperatures. Dissertação de mestrado. Programa de pós graduação em Engenharia agrícola e de biosistemas. University of Kentucky. Lexington, Kentucky.

CHEN, Y.; Yu, K.; ZHOU, Y.; REN, L.; KIRUMBA, G.; ZHANZ, B; HE, Y. (2017). Characterizing spatiotemporal variations of chromophoric dissolved organic matter in headwater catchment of a key drinking water source in China. *Environmental Science and Pollution Research*, 24(36), 27799-27812.

CHEN, M., HE, W., CHOI, J., HUR, J. (2016). Tracking the monthly changes of dissolved organic matter composition in a newly constructed reservoir and its tributaries during the initial impounding period. *Environmental Science and Pollution Research*. V.23(2).p.1274-1283.

CHEN, W., WESTERHOFF, P., LEENHEER, J.A., BOOKSH, K. (2003). Fluorescence Excitation-Emission Matrix regional integration to quantify spectra for dissolved organic matter. *Environmental Science & Technology*. V.37 n.24 pp. 5701-5710. Doi: 10.1021/es034354c

CHIN, K.J., LUKOW, T., STUBNER, S., CONRAD, R. (1999). Structure and function of the methanogenic archaeal community in stable cellulose-degrading enrichment cultures at two different temperatures (15 and 30°C). *FEMS Microbiology Ecology*. V.30. P.313-326

CHIN, Y.P., AIKEN, G., O'LOUGHLIN. (1994). Molecular weight, polydispersity, and Spectroscopy properties of aquatic humic substances. *Environmental Science & Technology*. V.28 n.11. p.1853-1858.

COBLE, P.G. (1996). Characterization of marine and terrestrial DOM in seawater using excitation-emission matrix spectroscopy. *Marine Chemistry*. V.51 (4). p.325-346.

COMPANHIA DE SANEAMENTO DO PARANÁ (SANEPAR). (2013). Plano Diretor SAIC: Sistema de abastecimento de água integrado de Curitiba e região metropolitana. 142p. Curitiba.

COMPANHIA DE SANEAMENTO DO PARANÁ (SANEPAR). (2012). Plano de Segurança da água. Sistema Passaúna. Curitiba.

COQUEMALA, V. (2005). Variação Anual do Fitoplâncton no reservatório Passaúna, Paraná. Dissertação de mestrado. Programa de pós graduação em Botânica. Universidade Federal do Paraná. Curitiba-PR

COSTA, A. S., PASSOS, E.A., GARCIA, C.A.B., ALVES, J.P.H. (2011). Characterization of dissolved organic matter in the Piauí river estuary, northeast Brasil. *J. Braz. Chem.* Vol.22. p.2139-2147.

COTTINGHAM, K.L.; EWING, H.A., GREER, M.L., CAREY., C.C., WEATHERS, K.C. (2015). Cyanobacteria as biological drivers of lake nitrogen and phosphorous cycling. *Ecosphere* 6 (1):1

COX, B.A. (2003) A review of currently available in-stream water quality models and their applicability for simulating dissolved oxygen in lowland rivers. In: Elsevier. *The Science of Total Environment*. p 335-377

CUNHA, D.G.F. (2012). Heterogeneidade especial e variabilidade temporal do reservatório de Itupararanga: uma contribuição ao manejo sustentável dos recursos hídricos da bacia do rio Sorocaba (SP). Tese de doutorado. Programa de pós graduação em Engenharia Hidráulica e Saneamento. Escola de Engenharia de São Carlos da Unversidade de São Paulo. p.235. São Paulo

CUNHA-SANTINO, M.B., BIANCHINI JR., I. (2008) a. Humic substances in a tropical oxbow lagoon (São Paulo, Brazil). *Organic Geochemistry*. V.39 (2). P.157-166

CUNHA-SANTINO , M.B., BIANCHINI JR, I. (2008) b. Carbon cycling potential from *Utricularia breviscapa* decomposition in a tropical oxbow lake (São Paulo, Brazil). *Ecological Modelling*. P.375-382

CURITIBA. (2011). Prefeitura Municipal. Projeto águas do amanhã: um olhar crítico sobre a bacia hidrográfica do Alto Iguaçu: volume 1: relatório. Curitiba: [s.n.],

DAVIES, E. G. R., SIMONOVIC, S.P. (2011) Global water resources modeling with an integrated model of the social-economic-environmental system. *Advances in Water Resources* 34(6): 684-700.

DELZER, G.C., MCKENZIE, S.W., Five-day Biochemical Oxygen Demand (ver. 7.0): U.S. Geological Survey Techniques of Water-Resources Investigations, book 9, chap. A7, sec. 7.0, Novembro 2003, acessado em: 05 de Julho de 2017, Disponível em: < <http://pubs.water.usgs.gov/twri9A7/>>

DIAS, L.N (1997) Estudo integrado da bacia hidrográfica do reservatório Passaúna (Araucária – Paraná – Brasil), considerando a interrelação da ocupação dos solos com a qualidade das águas. Dissertação de mestrado. Programa de pós-graduação em Hidráulica e Saneamento. USP. São Carlos.

DOMINI, C.E.; HIDALGO, M.; MARKEN, F.; CANALS, A. (2006) Comparison of three optimized digestion methods for rapid determination of chemical oxygen demand: Closed microwaves, open microwaves and ultrasound irradiation. *Anal.Chim.Acta* V.561 P. 210–217.

DOS SANTOS, M.M., KOSTIANOVICZ, T., MANNICH, M., FERNANDES, C.V.S. (2014). Qualidade da água e caracterização espectroscópica da matéria orgânica em dois reservatórios do estado do Paraná. XX Congresso Brasileiro de Recursos Hídricos. Bento Gonçalves-RS.

ERTEL, J.R., HEDGES, J.I., DEVOL, A.H., RICHEY, J.E. (1986) Dissolved humic substances of the Amazon River system. *Limnol.Oceanogr.*31(4).P.739-754.

ERTEL. J.R. (1990) Photochemistry of dissolved organic matter: An organic geochemical perspective. In: *Effects of Solar Radiation on Biogeochemical Dynamics in Aquatic Environments*. Woods Hole Oceanogr. Tech. Rep. WHOI-90-90

ESCOBAR, I. C.; RANDALL, A. A. (2001). Assimilable Organic Carbon (AOC) and Biodegradable Dissolved Organic Carbon (BDOC): Complementary Measurements. *Water Research*.V.35 n.18 p.4444-4454.

ESTEVEES, F.A. (2011). Gêneros dos Ecossistemas Lacustres. In: *Fundamentos de Limnologia*. 3ª Ed. 826p. Rio de Janeiro. Editora Interciência.

ESTEVEES, F.A. BARBIERI, R. (2011). A radiação solar e seus efeitos em ecossistemas aquáticos continentais. In: *Fundamentos de limnologia*.3ª Ed. 826p. Editora Interciência. Rio de Janeiro-RJ

ESTEVEES, F.A.; FURTADO, A.L.S.; (2011).Oxigênio Dissolvido. In: *Fundamentos de limnologia*.3ª Ed. 826p. Editora Interciência. Rio de Janeiro-RJ

ESTEVEES, F.A.; CAMARGO, A.F.M.; (2011).Sedimentos Límnicos. In: *Fundamentos de limnologia*.3ª Ed. 826p. Editora Interciência. Rio de Janeiro-RJ

FERRARESI, A.C.S (2015) Macroinvertebrados como indicadores de qualidade de água no reservatório do Passaúna, PR, Brasil. Dissertação de mestrado. Programa de pós graduação em Gestão ambiental. Universidade Positivo. Curitiba

FERRARI, G.M. MINGAZZINI, M. (1995) Synchronous fluorescence spectra of dissolved organic matter (DOM) of algal origin in marine coastal waters. *Marine ecology progress series*.V.125. p.305-315

FONSECA, G.A.B. (2010). Contribuição antrópica na poluição de reservatórios hidrelétricos: O caso da Usina Hidrelétrica de São Simão-GO/MG. Dissertação de mestrado. Programa de pós graduação em Planejamento Energético. Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, RJ.

FUNDAÇÃO CEARENSE DE METEOROLOGIA E RECURSOS HÍDRICOS (FUNCEME). (2002). Projeto estudo da qualidade das águas em reservatórios superficiais da bacia metropolitana. Relatório Final: Volume 1. p. 580. Fortaleza-CE

GABOR, R., BAKER, A., MCKNIGHT, D.M., MILLER, M.P. (2014). Fluorescence Indices and Their Interpretation. In: COBLE, P.G., LEAD, J., BAKER, A., REYNOLDS, D.M., SPENCER, R.G.M. Aquatic Organic Matter Fluorescence. Cambridge University Press.

GAO, S.J., ZHAO, C., SHI, Z.H., ZHONG, J., LIU, J.G., LI, J.Q. (2016). Spectroscopic characteristics of dissolved organic matter in Afforestation forest soil of Miyun District, Bejin. *Journal of Analytical Methods in Chemistry*.

GIMENES, KZ., CUNHA-SANTINO, MB, BIANCHINI JUNIOR. (2010) Decomposição de Matéria Orgânica Alóctone e Autóctone em Ecossistemas Aquáticos. *Oecologia Australis*, vol. 14, no. 4, p. 1036-1073.

GODOI, R.H.M., BITTENCOURT, A.V.L., HIRATA, P.Y., JAFELICCI JUNIOR, M., REIS NETO, J.M., SARKIS, J.E.S., ZARA, L.F., VAN GRIEKEN, R. (2011). Caracterização dos sistemas iônicos e particulado no reservatório. In: CUNHA, CL.N., CARNEIRO, C., GOBBI, E.F., ANDREOLI, C.V. Eutrofização em reservatórios: Gestão preventiva. Estudo Interdisciplinar na Bacia do Rio Verde, Pr. Editora:UFPR, Curitiba, PR, 169-188

GOERLITZ, D.F., BROWN, E. (1984) Methods for analysis of organic substances in water. Techniques of water resources investigations of the United States Geological Survey. Book 5. Disponível em: <<https://pubs.usgs.gov/twri/05a03/report.pdf>>

GOLDMAN, J.H., ROUNDS, S.A., NEEDOBA, J.A. (2012) Applications of fluorescence spectroscopy for predicting percent wastewater in an urban stream. *Environmental Science & Technology*. V. 46 n.8 P.4374-4381

GONÇALVES JR., J.F.; FRANÇA, J.S.; MEDEIROS, A.O.; ROSA, C.A. & CALLISTO, M. 2006a. Leaf breakdown in a tropical stream. *International Review of Hydrobiology*. V.91 n.2 p.164-177

GROEGER, A.W., KIMMEL, B.L. (1984). Organic matter supply and processing in lakes and reservoirs. *Lake and Reservoir Management*. P.282-285

GUIMARÃES, V.; VIEIRA, M.R. (2011). Parâmetros de qualidade de água. Disponível em: <[http://capacitacao.ana.gov.br/Lists/Cursos\\_Anexos/Attachments/32/Par%C3%A2metros.pdf](http://capacitacao.ana.gov.br/Lists/Cursos_Anexos/Attachments/32/Par%C3%A2metros.pdf)> Acessado: 07/02/2017

HAMILTON, D. (2012). Organic matter content of wastewater and manure. Oklahoma cooperative extension service. <[http://pods.dasnr.okstate.edu/docushare/dsweb/Get/v\\_Document-8265/BAE-1760web.pdf](http://pods.dasnr.okstate.edu/docushare/dsweb/Get/v_Document-8265/BAE-1760web.pdf)> Accessed: 17 May 2016

HAYES, M.H.B., MACCARTHY, P., MALCOM, R.L., SWIFT, R.S. (1989). The search for structure: Setting the Scene. In: *Humic Substances II : In search of Structure*. HAYES, M.H.B., MACCARTHY, P., MALCOM, R.L., SWIFT, R.S. (editors). John Wiley-Interscience p.3-31

HERZSPRUNG, P., TUMPLING, W.V., HERTKORN, N., HARIR, M., BUTTNER, O., BRAVIDOR, J., FRIESE, K., SCHMITT-KOPPLIN. (2012). Variations of DOM Quality in inflows of a drinking water reservoir: linking of van Krevelen Diagrams with EEMF Spectra by Rank Correlation. *Environmental Science and Technology*. V. 46(10).P.5511-5518.

HUR, J.; LEE, B. M., LEE, S., & SHIN, J. K. (2014). Characterization of chromophoric dissolved organic matter and trihalomethane formation potential in a recently constructed reservoir and the surrounding areas—impoundment effects. *Journal of hydrology*, 515, 71-80.

HUR, J., LEE, B.M., LEE, T.H., PARK, D.H. (2010) Estimation of Biological Oxygen Demand and Chemical Oxygen Demand for Combined Sewer Systems Using Synchronous Fluorescence Spectra. *Sensor*. V.10 n.4 P.2460-2471.

HUR, J., JUNG, N.C., SHIN, J.K. (2007). Spectroscopic distribution of dissolved organic matter in a dam reservoir impacted by turbid storm runoff. *Environmental Monitoring Assessment*. V.133.(1-3).p.53-67.

IBANEZ, J.G., DORIA-SERRANO, M.H.R.C., SINGH, A.F.I.M.M. (2006). Environmental Chemistry: Fundamentals. Springer

INAMORI, Y., FUJIMOTO, N. (2010) Pollution source. In: Water quality and standards. Vol II. p.7

INSTITUTO AMBIENTAL DO PARANÁ (IAP) (2009) Monitoramento da qualidade das águas dos reservatórios do estado do Paraná, no período de 2005 a 2008 Curitiba, Brasil.

INSTITUTO MINEIRO DE GESTÃO DE ÁGUAS (IGAM) (2008). Glossário de termos relacionados à gestão de recursos hídricos. 85p. Disponível em: <[http://www.em.ufop.br/ceamb/petamb/cariboost\\_files/glossario\\_20recursos\\_20hidricos.pdf](http://www.em.ufop.br/ceamb/petamb/cariboost_files/glossario_20recursos_20hidricos.pdf)> Acessado em: 22 de Junho de 2017

JAFFÉ, R., BOYER, J.N., LU, X., MAIE, N., YANG, C., SCULLY, N.M., MOCK, S. (2004) Source characterization of dissolved organic matter in a subtropical mangrove-dominated estuary by fluorescence analysis. *Marine Chemistry*. Elsevier. V.84.(3-4)P.195-210.

JARDIM, W.F. (2014) Medição e interpretação de valores do potencial redox (Eh) em matrizes ambientais. *Quim.Nova*. v.37 n.7 p. 1233-1235

JIANG T.; CHEN, X.; WANG, D.; LIANG, J.; BAI, W.; ZHANG, C.; WANG, Q.; WEI, S. (2018). Dynamics of dissolved organic matter (DOM) in a typical inland lake of the Three Gorges Reservoir area: Fluorescent properties and their implications for dissolved mercury species. *Journal of environmental management*, 206, 418-429.

JIANG, T.; KAAL, J.; LIANG, J.; ZHANG, Y.; WEI, S.; WANG, D.; GREEN, N. W. (2017). Composition of dissolved organic matter (DOM) from periodically submerged soils in the Three Gorges Reservoir areas as determined by elemental and optical analysis, infrared spectroscopy, pyrolysis-GC-MS and thermally assisted hydrolysis and methylation. *Science of The Total Environment*, 603, 461-471.

JIRKA, A.M.; CARTER, M.J. (1975). Micro semiautomated analysis of surface and waste waters for chemical oxygen demand. *Anal. Chem*. V.47 P.1397-1402.

JOUANNEAU, S.; RECOULES, L.; DURAND, M.J.; BOUKABACHE, A.; PICOT, V.; PRIMAULT, Y.; LAKEL, A.; SENGELIN, M.; BARILLON, B.; THOUAND, G. (2014). Methods for assessing biochemical oxygen demand (BOD): A review. *Water research*. Vol.49. p.62-82

KENNEDY, R. H. (1999). Reservoir design and operation: limnological implications and management opportunities. In: Tundisi, J.G. & Straskraba, M. (eds). *Theoretical Reservoir Ecology and its application*. Backhuys Publishers, the Netherlands. p.1-28.

KIMMEL, B.L., GROEGER, A.W. (1984). Factors controlling primary production in lakes and reservoirs: A perspective. *Lake and Reservoir Management*. V.1 n.1 p.277-281

KING, S.M. JARVIE, H.P. (2012) Exploring How Organic Matter Controls Structural Transformations in Natural Aquatic Nanocolloidal Dispersions. *Environmental Science e technology*. v.46(13) P. 6959-6967.

KIRK, J.T.O. (2011). *Light and photosynthesis in aquatic ecosystems*. Third edition. Cambridge University Press.

KNAPIK, H.G. (2014) Organic matter characterization and modeling in polluted rivers for water quality planing and management. Tese de Doutorado. Programa de pós graduação em recursos hídricos e ambiental. Universidade Federal do Paraná. Curitiba-PR

KNAPIK, H.G., FERNANDES, C.V.S., AZEVEDO, J.C.R., PORTO, M.F.A. (2014). Applicability of Fluorescence and Absorbance Spectroscopy to estimate organic pollution in Rivers. *Environmental engineering Science*. V.31.n.12.p.653-663

KNAPIK, H.G.; FERNANDES, C.V.S.; AZEVEDO, J.C.R. (2014) Aplicabilidade de técnicas de espectroscopia e da concentração de carbono orgânico dissolvido na caracterização da matéria orgânica em rios urbanos. *Revista Brasileira de Recursos Hídricos*. Vol.19 n.4

KNAPIK, H.G.; FERNANDES, C.V.S.; AZEVEDO, J.C.R.; PORTO, M.F.A. (2014) Applicability of Fluorescence and Absorbance Spectroscopy to Estimate Organic Pollution in Rivers. In: *Environment engineering science*. V.31, N.12.

KOSCHORRECK, M.; HERZSPRUNG, P.; BRANDS, E.; KIRCH, P. M.; DALBECK, L. (2016). Minor effect of beaver dams on stream dissolved organic carbon in the catchment of a German drinking water reservoir. *Limnologica-Ecology and Management of Inland Waters*, 61, 36-43.

KRAMER, R.D. (2012). Bacia Hidrográfica do Alto Iguaçu: Caracterização física, química e determinação de Diclofenaco, Ibuprofeno e Paracetamol. Dissertação de mestrado. Programa de pós graduação em Ciência e tecnologia Ambiental. Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Curitiba-PR.

KRAUS, T.E.C., BERGAMASCHI, B.A., HERNES, P.J., DCTOR, D., KENDALL, C., DOWNING, B.D., LOSEE, R.F. (2011). How reservoirs alter drinking water quality: Organic matter sources, sinks, and transformations. *Lake and Reservoir Management*. V.27 n.3.p. 13-56.

KWAK J., KHANG,B, KIM, E, KIM, H. (2013). Estimation of Biochemical Oxygen Demand Based on Dissolved Organic Carbon, UV Absorption, and Fluorescence Measurements. *Journal of Chemistry*.

LI, P., LEE, S.H., LEE, S.H., LEE, J.B., LEE, Y.K., SHIN, H.S., HUR, J. (2016) Seasonal and storm-driven changes in chemical composition of dissolved organic matter: a case study of a reservoir and its forested tributaries. *Environ. Sci. Pollut Res*. V.23 p.24834-24845.

LI, S.; CHEN, Y. N.; ZHANG, J.; SONG, K.; MU, G.; SUN, C.; JU, H.; JI, M. (2017). The relationship of chromophoric dissolved organic matter parallel factor analysis fluorescence and polycyclic aromatic hydrocarbons in natural surface waters. *Environmental Science and Pollution Research*, 25(2), 1428-1438.

LEE, K.H., ISHIKAWA, T., SASAKI, S., ARIKAWA, Y., KARUBE, I. (1999). Chemical Oxygen Demand (COD) Sensor using a stopped-flow thin layer Electrochemical cell. *Electroanalysis*. No.16.p.1172-1179.

LEENHEER, J. A.; CROUÉ, J. P. (2003) Characterizing dissolved aquatic organic matter. *Environmental Science and Technology*, v. 37 (1), p. 18-26.

LLOYD, JBF (1971) Synchronized excitation of fluorescence emissionspectra. *Nature physSci*. V.231 p.64-65

LOGAN, B. E.; KOHLER, D.; MIN, B. (2000). A new rapid method to assess oxygen demand based on the HBOD probe. *Proceedings of the Water Environment Federation*, 2000(8), 446-456.

LOPARDO, A.T.V., FERNANDES, C.V.S., AZEVEDO, J.C.R. (2008). Caracterização do carbono orgânico para avaliação ambiental da qualidade da água- Estudo de caso do lago do parque Barigui. *Revista Brasileira de Recursos hídricos*. V.13 n.3 p.23-34.

MANTOURA R. F. C.; DICKSON, A.; RILEY, J. P. (1978) The complexation of metals with humic materials in natural waters. *Estuarine Coastal Mar. Sci*. V.6 N.4,P. 387-408

MANTOVONI, J.E., NOVO, E.M.L.M. (1996). Comportamento espectral da matéria orgânica dissolvida. VIII Simpósio de sensoriamento remoto, p.917-923. Salvador, Brasil.

MARCON, L. (2017). Continuous measurement of ebullition in a subtropical reservoir and investigation of its temporal variability. Dissertação de mestrado (qualificação). Programa de pós graduação em Engenharia de Recursos Hídricos e Ambiental. Universidade Federal do Paraná. Curitiba, PR.

MARGALEF, R. (1974) *Ecologia*. Ediciones Omega. p. 951 Barcelona

MARIANI, C.F. (2006). Reservatório Rio Grande: Caracterização limnológica da água e biodisponibilidade de metais-traço no sedimento. Dissertação de mestrado. Programa em Ciências na área de Ecologia e Ecossistemas terrestres e aquáticos. Universidade de São Paulo. São Paulo-SP

MARONI, J.R. Águas do amanhã: Retrato do Alto Iguaçu. Gazeta do Povo. Disponível em: <[http://arquivos.ana.gov.br/premioana/doc/20130923\\_20110605%20Retrato%20do%20Alto%20Igua%C3%A7u.pdf](http://arquivos.ana.gov.br/premioana/doc/20130923_20110605%20Retrato%20do%20Alto%20Igua%C3%A7u.pdf)> Acessado em: 24 de Agosto de 2017

MAROTTA, H.; SANTOS, R. O.; ENRICH-PRAST, A. Monitoramento limnológico: um instrumento para a conservação dos recursos hídricos no planejamento e na gestão urbano-ambientais. *Ambiente & Sociedade*, Campinas, v. 11, n. 1, p. 67-79, 2008.

MARTIN, J.L.; MCCUTCHEON; S.C.; SCHOTTMAN, R.B. (1999). Hydrodynamics and transport for water quality modeling. Lewis Publishers.

MASH, H., WESTERHOFF, P.K., BAKER, L.A., NIEMAN, R.A., NGUYEN, M.L (2004). Dissolved organic matter in Arizona reservoirs: assessment of carbonaceous sources. *Organic Geochemistry*. V.35. p.831-843

MATILAINEN, A.; GJESSING, E. T.; LAHTINEN, T.; HED, L.; BHATNAGAR, A.;SILLANPAA, M. (2011) An overview of the methods used in the characterization of natural organic matter in relation to drinking water treatment. *Chemosphere*, v. 83, p.1431-1442.

MCDOWELL, W.H., LIKENS, G.E. (1988) Origin, Composition, and Flux of Dissolved Organic Carbon in the Hubbard Brook Valley. *Ecological society of America*. Wiley. V.58 n.3 p.177-195

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

MCKNIGHT, D.M., E. D. ANDREWS, S. A. SPAULDING, AND G. R. AIKEN. (1994) .Aquatic fulvic acids in algal-rich Antarctic ponds. *Limnol.Oceanogr*.V.39N.8.1972–1979.

MEGER, D.G. (2007). Material particulado suspenso e macroconstituintes iônicos em reservatório de abastecimento: O caso do rio Passaúna, Curitiba, Paraná, Brasil. Dissertação de mestrado. Programa de pós graduação em Gestão Ambiental. Centro Universitário Positivo (Unicenp). Curitiba, PR.

MEYBECK, M.; KIMSTACH, V.; HELMER, R. Strategies for Water Quality Assessment. In CHAPMAN, D. (ed.). **Water Quality assessment: a guide to the use of biota, sediments and water in environmental monitoring**. Cambridge: UNESCO/WHO/UNEP, 1992. 585 p.

MIHELICIC, J.R., ZIMMERMAN, J.B. (2012).Engenharia ambiental: Fundamentos, sustentabilidade e projeto.Ed.LTC. p.617

MOPPER, K.,SCHULTZ, C.A., 1993. Fluorescence as a possible tool for studying the nature and water column distribution ofDOC components. *Mar. Chem.*, v.41: p.229-238.

MORLING, K.; HERZSPRUNG, P.; KAMJUNKE, N (2017). Discharge determines production of, decomposition of and quality changes in dissolved organic carbon in pre-dams of drinking water reservoirs. *Science of The Total Environment*,577, 329-339.

MURRAY, S. J.; FORSTER, P.N. PRENTICE, I. C. (2012)Future global water resources with respect to climate change and water withdrawals as estimated by a dynamic global vegetation model.In: *Journal of Hydrology*, Vol. 448, p. 14-29.

NASA. (2010). What is spectroscopy ?. Disponível em:<<https://solarsystem.nasa.gov/deepimpact/science/spectroscopy.cfm>> Acessado em: 20 de Junho de 2017

NATARAJA, M.; QIN, Y.; SEAGREN, E. A. (2006). Ultraviolet spectrophotometry as an index parameter for estimating the biochemical oxygen demand of domestic

NEVES, M.A., MACEDO, L.C.B., FONSECA, L.C., ALVES, J.P.H. (2015). Qualidade da água do reservatório Jaime Umbelino – Barragem do Poxim/Sergipe. 2º Congresso Internacional: RESAG, Gestão da água e monitoramento ambiental.

NOH, S.; KIM, J.; HUR, J.; HONG, Y.; HAN, S. (2017). Potential contributions of dissolved organic matter to monomethylmercury distributions in temperate reservoirs as revealed by fluorescence spectroscopy. *Environmental Science and Pollution Research*, 1-13.

OLIVEIRA, J.L., BOROSKI, M., AZEVEDO, J.C.R., NOZAKI, J. (2006). Spectroscopic investigation of humic substances in a tropical lake during a complete hydrological cycle. *Acta hydrochim.hydrobiol.* V.34 p.608-617.

PADIAL, P.R., POMPÊO, M., MOSCHINI-CARLOS, V. (2009). Heterogeneidade espacial e temporal da qualidade da água no reservatório Rio das Pedras (Complexo Billings, São Paulo). *Ambi-Água*. V.4 n.3. p.35-53

PAGANO, T., BIDA, M., KENNY, J. (2014) Trends in Levels of Allochthonous Dissolved Organic Carbon in Natural Water: A Review of Potential Mechanisms Under a Changing Climate. *Water*. V.6(10). P-2862-2897.

PAIVA, M.P (1982). *Grandes represas do Brasil*. Brasília: Ed.Terra.

PARANÁ (Estado). Superintendência de Desenvolvimento de Recursos Hídricos e Saneamento Ambiental. Plano diretor de drenagem para a Bacia do Rio Iguaçu na Região Metropolitana de Curitiba: Relatório Final. v. 4. Curitiba, 2002.

PATEL-SORRENTINO, N., MOUNIER, S., BENAÏM, J.Y. (2001). Excitation-emission fluorescence matrix to study pH influence on organic matter fluorescence in the Amazon basin rivers. *Water research*. V.36 p.2571-2581

PETTERSON, K. (1998). Mechanisms for internal loading of phosphorous in lakes. *Hydrobiologia*. P.21-25

PEURAVUORI, J.; PIHLAJA, K. (1997) Molecular size distribution and spectroscopic properties of aquatic humic substances. *Analytica Chimica Acta*. V.337 P.133-149

POTTER, B. B. AND J. WIMSATT (2009). Method 415.3, Rev. 1.2: Determination of Total Organic Carbon and Specific UV Absorbance at 254 nm in Source Water and Drinking Water. U.S. Environmental Protection Agency, Washington, DC.

REALTEACH Company. Chemical Oxygen Demand. 2015. <<http://realtechwater.com/chemical-oxygen-demand/>> Accessed: 16 May 2016

RIBEIRO FILHO, R.A. (2006). Relações tróficas e limnológicas no reservatório de Itaipu: Uma análise do impacto da biomassa pesqueira nas comunidades planctônicas. Tese de Doutorado. Programa em Ciências da Engenharia Ambiental. Universidade de São Paulo. São Paulo-SP

ROCHA, V.S. Determination of assimilable organic carbon in drinking water. Comparative Study of ATP Bioluminescence Method with Conventional plate Count. Instituto Superior Técnico and Empresa Portuguesa das Águas Livres. Disponível em: <[https://fenix.tecnico.ulisboa.pt/downloadFile/395137453451/Article\\_Determination%20of%20Assimilable%20Organic%20Carbon%20in%20Drinking%20Water.pdf](https://fenix.tecnico.ulisboa.pt/downloadFile/395137453451/Article_Determination%20of%20Assimilable%20Organic%20Carbon%20in%20Drinking%20Water.pdf)> Acessado em: 11 de Julho de 2017

ROSTAN, J. C. CELLOT, B. (1995). On the use of UV spectrophotometry to assess dissolved organic carbon origin variations in the upper Rhône River. *Aquatic Sciences*. V.57/1 p.71-80

RUTHERFORD, J.E., HYNES, H.B.N. (1987). Dissolved Organic Carbon in streams and groundwater. *Hydrobiologia*. V.154 P.33-48

SABESP. (1997) DBO- Demanda Bioquímica de Oxigênio. In: Norma técnica interna SABESP NTS 003. São Paulo-SP

SÁENZ, F.C., PAVLOVA, M. Determinacion de La demanda bioquímica de oxígeno DBO5 metodospirometrico Disponível em: <[http://www.drcalederonlabs.com/Metodos/Analisis\\_De\\_Aguas/Determinacion\\_DBO5\\_Metodo\\_Respirometrico.htm](http://www.drcalederonlabs.com/Metodos/Analisis_De_Aguas/Determinacion_DBO5_Metodo_Respirometrico.htm)> Acessado em 10 de Julho de 2017



SAMIOS, S.A., GOLFINOPOULOS, S.K., ANDRZEJEWSKI, P., SWIETLIK, J. (2017). Natural organic matter characterization by HPSEC and its contribution to trihalometane formation in Athens water supply network. *Journal of Environmental Science and Health*. P.1-7

SANTOS, E. O.; SALES, R. S.; DUARTE, M. M. M. B. (2003) Estudo comparativo entre as técnicas de diluição e manométrica na quantificação da Demanda Bioquímica de Oxigênio. XXII Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental. Anais... Joinville.

SAUNITI, R.M; FERNANDES, L.A; BITTENCOURT, A.V.L. (2004) Estudo do Assoreamento da barragem do Rio Passaúna – Curitiba – PR. Boletim Paranense de Geociências. N.54. p.65-82. Editora UFPR

SCHNITZER, M. (1978). Humic substances: chemistry and reactions, in: *Soil Organic Matter, Development in Soil Science*. M. Schnitzer and S.U. Khan (Eds.), 8, Elsevier, Amsterdam. pp. 1-64.

SCHULZ, F., MOLZ, C.H., MIRANDA, L.A.S., PIRES, A.C.P. (2014) Avaliação metodológica na determinação de DBO5 por respirometria e luminescência. IX Simpósio Internacional de Qualidade Ambiental. Porto Alegre-RS.

SCULLY, P.J. (1998). Optical Techniques for water monitoring. in *Monitoring of Water Quality : The Contribution of Advanced Technologies*. Elsevier Inc., pp. 15-36.

SEBASTIEN, N.Y.(2004). Fenômenos Climatológicos e Hidrológicos e sua repercussão sobre a limnologia dos reservatórios de Barra Bonita – SP, Carlos Botelho (Lobo-Broa)-SP e Tucuruí – PA – Brasil. Tese de doutorado. Programa de pós graduação em Ciências da Engenharia Ambiental. Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo. p.156. São Carlos.

SEMA. Bacias Hidrográficas do Paraná. Disponível em: [http://www.meioambiente.pr.gov.br/arquivos/File/corh/Revista\\_Bacias\\_Hidrograficas\\_do\\_Parana.pdf](http://www.meioambiente.pr.gov.br/arquivos/File/corh/Revista_Bacias_Hidrograficas_do_Parana.pdf) . 2010. Acesso: 24 Agosto de 2017.

SENESI, N., MIANO, T. M., PROVENZANO, M. R., BRUNETTI, G. (1989) Spectroscopy and compositional comparative characterization of I.H.S.S. reference and standard fulvic and humicacids of various origin. *Science of the Total Environment*. V.81/82 p.143–156

SERAFIM JUNIOR, M. Qualidade de água em reservatórios. Disponível em: [https://capacitacao.ead.unesp.br/dspace/bitstream/ana/74/4/Unidade\\_2.pdf](https://capacitacao.ead.unesp.br/dspace/bitstream/ana/74/4/Unidade_2.pdf) Acesso em 22 de Junho de 2017

SHARMA, S. K.; MAENG, S. K.; NAM, S-N. (2011) Characterization tools for differentiating natural organic matter from effluent organic matter. *Treatise on Water Science* v.3, c. 3.15, p. 417-427.

SILVA, S.C. (2008). Heterogeneidade espacial e a qualidade das águas superficiais do reservatório Guarapiranga (São Paulo- SP- Brasil). Dissertação de mestrado. Pós graduação em Ciências. Instituto de biociências da Universidade de São Paulo. São Paulo-SP

SILVA, L.V.F. (2010). Qualidade e percepção ambiental: Estudo de caso da bacia hidrográfica do Rio Passaúna. Dissertação de mestrado. Programa de pós graduação em Engenharia de recursos hídricos e ambiental . UFPR. Curitiba

SMAHA, N; GOBBI, M.F. (2003) Implementação de Um modelo para simular a Eutrofização do reservatório do Passaúna – Curitiba – PR. Revista Brasileira de Recursos Hídricos. Vol.8. N.3. 59-69

SONG, H., ORR, O., HONG, Y., KARANFIL, T. (2009). Isolation and fractionation of natural organic matter: evaluation of reverse osmosis performance and impact of fractionation parameters. *Environ.monit.Assess*. v.153 p.307-321.

SOUZA, D.B. (2011). Avaliação da composição geoquímica da matéria orgânica de sedimentos lacustres. Dissertação de mestrado. Programa de pós-graduação em Engenharia de Recursos Hídricos e Ambiental. Universidade Federal do Paraná. Curitiba- PR.

SUN, Q.; JIANG, J.; ZHENG, Y.; WANG, F.; WU, C.; XIE, R. R. (2017). The contribution of component variation and phytoplankton growth to the distribution variation of chromophoric dissolved

organic matter content in a mid-latitude subtropical drinking water source reservoir for two different seasons. *Environmental Science and Pollution Research*, 24(21), 17805-17815.

THOMAS, O.; THERAULAZ, F. (2007) Agregate Organic Constituents. In: Thomas, O.; Burgess, C. (Editors) *UV-Visible Spectrophotometry of Water and Wastewater*. Techniques and Instrumentation in Analytical Chemistry, v 27. Elsevier, p. 89 -113.

THOMAS, R. MEYBECK, M. (1996). The use of particulate material. In CHAPMAN, D. (ed.). *Water quality Assessment- A guide to use of Biota, Sediment and Water in Environment Monitoring*. Second Edition. Cambridge. UNESCO/WHO/UNEP

THORNTON, J.; STEEL, A.; RAST, W (1996). Reservoirs. In: SPON, CHAPMAN, D., HALL. *Water quality assessment- A guide to use of Biota, Sediments, and water in environmental monitoring*. London: F & FN Spon, Chapter 8. p.371-411

THURMAN, E. M. (1985). *Organic Geochemistry of Natural Waters*. Springer, 497 p.

TIPPING, E. (1994) WHAM- A chemical equilibrium model and computer code for Waters, sediments, and soils incorporating a discrete site/electrostatic model of ion-binding by humic substances. *Comput. Geosci.* V.20 N.6, 973-1023.

TUNDISI, J. G.; MATSUMURA-TUNDISI, T.; ABE, D.S.; ROCHA, O. STARLING, F.L.R.M. (2002) Limnologia de águas interiores: impactos, conservação e recuperação de ecossistemas aquáticos. In: REBOUÇAS, A; BRAGA, B; TUNDISI, J.G. *Águas doces no Brasil: Capital ecológico, uso e conservação*. 2. ed. São Paulo: Academia Brasileira de Ciências, Instituto de Estudos Avançados, Universidade de São Paulo. p.187-230.

TUNDISI, J.G. (1988) Impactos ecológicos da construção de represas: aspectos específicos e problemas de manejo. In: *Limnologia e manejo de represas*. São Carlos. Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo/CRHEA/ACIESP. 506p.

TUNDISI, J.G. (1983). A review of basic ecological processes interacting with production and standing-stock of phytoplankton in lakes and reservoirs in Brazil. *Hydrobiologia*. V.100. p.223-243.

TUNDISI, José Galizia. (2006) Gerenciamento Integrado de Bacias e Hidrográficas e Reservatórios – Estudos de Caso e Perspectivas. In: NOGUEIRA, M. G.; HENRY, R.; JORCIN, A. et al. *Ecologia de reservatórios. Impactos potenciais, ações de manejo e sistemas em cascata*. 2ª Ed. São Carlos: Rima, 459p. cap 1, p. 1-21.

TUNDISI, J.G. TUNDISI, J.E.M. ABE, D.S. VANUCCI, D. DUCROT, R. (2005) Reservoirs: Functioning, Multiple Use and Management. NEGOWAT

VALLE JUNIOR, R.F., ABDALA, V.L., GUIDOLINI, J.F., SIQUEIRA, H.E., CANDIDO, H.G. (2013) Diagnóstico temporal e espacial da qualidade das águas superficiais do Rio Uberaba – MG. *Caminhos de Geografia*. V.14 n.45 p.01-11

VALENTE, J. P. S., PADILHA, P. M., SILVA, A. M. M. (1997) Oxigênio dissolvido (OD), demanda bioquímica de oxigênio (DBO) e demanda química de oxigênio (DQO) como parâmetros de poluição no ribeirão Lavapés/Botucatu - SP. *Eclét. Quím.*, São Paulo, v. 22, p. 49-66. Available from <[http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S0100-46701997000100005&lng=en&nrm=iso](http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-46701997000100005&lng=en&nrm=iso)>. Acessado 10 de Julho de 2017

VAN DER KOOIJ, D.; VISSER, A.; HIJNEN, W. A. M. (1982). Determining the concentration of easily assimilable organic carbon in drinking water. *Journal of American Water Works Association* (AWWA) 74(10), 540-545.

VAN DER KOOIJ, D. (1990) Assimilable organic carbon (AOC) in drinking water. In: Gordon A. McFeters ed. *Drinking Water Microbiology*, New York.

VEIGA, B. V. (2001). Modelagem Computacional do processo de eutrofização e aplicação de um modelo de balanço de nutrientes a reservatórios de região metropolitana de Curitiba. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Paraná.

VIANA, R.M. (2003). Grandes Barragens, impactos e reparações: Um estudo de caso sobre a barragem de Itá. Dissertação de mestrado. Mestrado em Planejamento Urbano e Regional. Instituto de Pesquisa e Planejamento Urbano e Regional. Rio de Janeiro-RJ

VINADÉ, M.E.C., VINADÉ, E.R.C. (2005). Métodos espectroscópicos de análise quantitativa. Ed. UFSM. Santa Maria-RS

VO-DINH, T. (1978) Multicomponent analysis of synchronous luminescence spectrometry. *AnalytChem* V.54 p.2018-2022

VOLLENWEINDER, R.A. 1987. Scientific concepts and methodologies pertinent to lake research and lake restoration. *Swiss. J. Hydrol.*, v.49, n.2; 129-147pp.

WACHHOLZ, F. (2011). Influência da bacia hidrográfica e características espaço-temporais de variáveis limnológicas sobre reservatórios no rio Jacuí-RS. Tese de doutorado. Programa de pós graduação em Geografia. Unesp. Rio Claro-SP.

WANG J.; LI, K.; ZHANG, H.; WANG, Q.; WANG, Y.; YANG, C.; GUO, Q.; JIA, J. (2012) Condition optimization of amperometric determination of chemical oxygen demand using boron-doped diamond sensor. *Res. Chem. Intermed.* V.38, p.2285–2294.

WANG, F., GAO, D., YUE, Q., LI, R., WANG, Q. (2016) Reduction of disinfection by-product precursors in reservoir water by coagulation and ultrafiltration. *Environ. Sci. Pollut Res.* V.23 p.22914-22923

WEISHAAR, J.L., AIKEN, G.R., BERGAMASCHI, B.A., FRAM, M.S., FUJII, R., MOOPER, K. (2003). Evaluation of Specific Ultraviolet Absorbance as an indicator of the chemical composition and reactivity of dissolved organic carbon. *Environmental Science & Technology.* V.37 (20)p.4702-4708.

WESTERHOFF, P., AIKEN, G., DEBROUX, J., AMY, G. (1999). Relationships between the structure of natural organic matter and its reactivity towards molecular ozone and hydroxyl radicals. *Water Research.* V.33 n. 10 p.2265-2276.

WESTERHOFF, P.; & ANNING, D. (2000). Concentrations and characteristics of organic carbon in surface water in Arizona: influence of urbanization. *Journal of Hydrology.* V. 236, p.202-222

WOSIACKI, L.. (2017). Mapping of suspended solid plume using Acoustic Doppler Current Profiler applied to a reservoir inflow . Dissertação de mestrado (qualificação). Programa de pós graduação em Engenharia de Recursos Hídricos e Ambiental. Universidade Federal do Paraná. Curitiba, PR.

WRIGHT, W.G., SIMON, W., BOVE, D.J., MAST, M.A., LEIB, K.J. (2007). Distribution of pH values and dissolved trace-metal concentrations in streams. In: Integrated investigations of environmental effects of Historical Mining in the Animas river watershed, San Juan County, Colorado. U.S. department of the interior. U.S. Geological Survey.

WU, F., MIDORIKAWA, T., TANOUE, E. (2001). Fluorescence properties of organic ligands for copper (II) in Lake Biwa and its rivers. *Geochemical Journal.* V.35 p.333-346.

XAVIER, C.F. (2005) Avaliação da influência do uso e ocupação do solo e de características geomorfológicas sobre a qualidade das águas de dois reservatórios da região metropolitana de Curitiba-Paraná. Dissertação de mestrado. Programa de pós- graduação em Ciências do Solo. Universidade Federal do Paraná. Curitiba-PR.

XIE, Z., GUAN, W. (2014). Research on Fluorescence spectroscopy characteristics of dissolved organic matter of landfill leachate in the rear part of three Gorges Reservoir. *Journal of Spectroscopy.*

XU, B.; HUANG, Q.; LI, J.; LI, P.; XIANG, Y.; TAKAHASHI, J. (2016). Effects of land use on the amount and composition of dissolved organic matter in a Chinese headwater stream watershed. *Polish Journal of Environmental Studies*, 25(1).

YAO, N., WANG, J., ZHOU, Y. (2014). Rapid determination of the Chemical Oxygen Demand of Water using a thermal biosensor. *Sensors.* V.14. p.9949-9960

YTOW, N., UTSUMI, M., SEKI, H. (1996). UV spectrometry for measuring particulate organic matter in natural water. *Aquatic Sciences*. V.58 n.2 p. 91-102

ZAREBSKA, Z. (2016). Small- scale sediment analysis in a Brazil reservoir. Dissertação de mestrado. Programa em Resources Engineering. Karlsruher Institut Fur Techonologie. Karlsruhe.

ZHAI, H., HE, X., ZHANG, Y., DU, T., ADELEYE, A.S., LI, Y. (2017). Disinfection byproduct formation in drinking water sources : A case study of Yuqiao reservoir. *Chemosphere*. V.181 p.224-231

ZUCCARI, M.L., GRANER, C.A.F., LEOPOLDO, P.R. (2005). Determinação da demanda química de oxigênio (DQO) em águas e efluentes por método colorimétrico alternativo. *Energ.Agric.* Vol.20, n.4, 2005, p.69-82. Botucatu-SP.

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

### ANEXO 1. Resultados índices de Fluorescência e de Absorbâncias no Ultravioleta-Visível

	SUVA 254 (L·mg <sup>-1</sup> ·m <sup>-1</sup> )			A285/COD (m·g/l) <sup>-1</sup>			E3/E4			E2/E3			FR			RPE			BIX			Freshness Index ( $\beta/\alpha$ )		
	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3
Rio Passaúna	2,41	4,24	2,31	17,25	24,46	16,14	4,53	3,61	5,06	4,39	4,45	4,99	1,52	1,53	1,53	52,21	36,23	0,63	0,63	0,68	0,61	0,61	0,61	0,64
Rio Cachoeira	2,35	3,27	-	17,1	24,24	-	4,4	3,43	-	4,26	3,62	-	1,46	-	-	46,59	-	0,65	-	-	0,63	-	-	-
Rio Ferraria	2,59	-	-	19,08	-	-	3,54	-	-	3,85	-	-	1,61	-	-	36,44	-	0,64	-	-	0,59	-	-	-
Buffer	2,6	2,61	2,27	18,42	18,2	15,51	4,67	4,16	4,44	4,71	4,33	4,67	1,42	1,6	1,6	14,17	19,34	0,65	0,7	0,61	0,68	0,7	0,61	0,68
Ponte Ferraria	2,11	3,11	2,03	14,32	22,45	13,23	4,64	3,96	3,61	5,44	4,48	4,17	1,53	1,43	1,43	42,30	10,86	0,6	0,73	0,61	0,53	0,61	0,61	0,53
Fundo	2,03	3,29	2,34	13,78	24,49	17,3	4,95	3,4	2,88	5,49	3,74	2,63	1,37	1,51	1,51	45,88	8,19	0,58	0,60	0,58	0,54	0,60	0,58	0,54
Parque	2,42	2,09	1,43	15,64	14,42	8,15	5,83	3,19	7,53	6,80	4,63	12,13	1,48	1,59	1,59	53,3	35,51	0,71	0,66	0,66	0,57	0,66	0,62	0,57
Fundo	1,96	2,6	1,75	13,39	17,71	11,03	5,24	2,57	7,52	5,56	3,62	6,39	1,65	1,61	1,61	48,17	13,93	0,61	0,58	0,60	0,57	0,61	0,60	0,57
Captação	1,54	1,46	1,53	9,61	9,84	9,21	7,91	3,48	10,43	9,16	5,65	6,75	1,28	1,47	1,47	60,14	27,83	0,73	0,66	0,66	0,61	0,66	0,72	0,61
Fundo	2,71	0,33	2,93	19,89	3,08	14,82	4,04	1,35	15,88	3,72	1,47	16,65	1,58	1,54	1,54	23,61	12,14	0,77	0,74	0,70	0,69	0,74	0,70	0,69
Barragem	1,41	1,6	1,78	8,8	9,99	10,62	6,21	4,53	5,13	7,88	6,29	9,15	1,4	1,58	1,58	85,6	14,19	0,8	0,7	0,71	0,69	0,7	0,71	0,69
Fundo	2,98	1,76	1,97	21,76	11,45	11,16	3,84	3,6	4,62	3,59	5,55	8,38	1,51	1,84	1,84	4,93	11,4	0,80,	0,62	0,73	0,5	0,80,	0,62	0,73

1-Fevereiro/2016; 2-Fevereiro/2017; 3- Maio/2017

## ANEXO 2. Resultados da série de Nitrogênio e da série de Fósforo

	Rio Passaúna		Rio Cachoeira		Rio Ferraria		Buffer		Parque		Captação		Barragem		Jusante Barragem		
	S	F	S	F	S	F	S	F	S	F	S	F	S	F	S	F	
NT (mg/L)	1,01	1,17	1,53	1,62	0,85	0,75	0,74	1,05	0,57	1,05	0,42	1,53	0,63				
<b>NH<sub>3</sub></b> (mg/L)	2,29	1,60	0,19	1,46	1,35	1,32	0,66	1,27	0,55	2,69	0,66	0,65					
	0,06	0,20	0,19	0,12	0,09	0,12	0,12	0,24	0,09	1,75	0,07	1,57	0,36				
	0,75	0,20	0,10	0,11	0,10	0,10	0,06	0,15	0,06	2,64	0,06	0,20					
<b>NO<sub>2</sub></b> (mg/L)	0,03	0,03	0,03	0,02	0,01	0,02	0,01	0,02	0,01	0	0,01	0	0,01				
	0,02	0,03	0,03	0,02	0,02	0,02	0,01	0,02	0,01	0	0,01	0,01	0,01				
<b>NO<sub>3</sub></b> (mg/L)	1,68	0,69	1	1,43	0,56	0,72	0,38	0,55	0,50	0,18	0,30	0,15	0,26				
	1,31	1,07	0,31	0,86	0,79	0,83	0,34	0,58	0,31	0,11	0,26	0,19					
N.Org (mg/L)	0,20	0,30	0,31	0,05	0,18	0,24	0,23	0,24	0,17	0,04	0,04	0,25	0,01				
	0,20	0,30	0,31	0,47	0,44	0,37	0,24	0,52	0,17	0,34	0,25						

	Rio Passaúna		Rio Cachoeira		Rio Ferraria		Buffer		Parque		Captação		Barragem		Jusante Barragem		
	S	F	S	F	S	F	S	F	S	F	S	F	S	F	S	F	
PT (mg/L)	0,071	0,157	0,101	0,11	0,033	0,037	0,023	0,063	0,03	0,029	0,018	0,062	0,035				
	0,29	0,19	0,19	0,17	0,2	0,18	0,03	0,44	0,03	0,08	0,02	0,02					
	0,078			0,071	0,045	0,050	0,03	0,057	0,019	0,0298	0,097	0,022					
PTD (mg/L)	0,036	0,075	0,081	0,041	0,019	0,03	0,017	0,019	0,033	0,032	0,074	0,057	0,033				
	0,06	0,07	0,07	0,04	0,04	0,07	0,02	0,05	0,03	0,02	0,01	0,02					
	0,023			0,013	0,024	0,012	0,004	0,1451	0,014	0,010	0,008	0,037					
Ortofosfato (mg/L)	0,016	0,041	0,035	0,046	0,002	0,021	0,012	0,017	0,004	0,054	0,01	0,013	0,044				
	0,023	0,008	0,008	0,009	0,01	0,009	0,005	0,005	0,007	0,002	0,004	0,002					
	0,0157			0,0043	0,0143	0,055	0,0122	0,0075	0,003	0,020	0,0029	0,082					

### ANEXO 3. Resultados do Perfil da Captação – Maio 2017

Profundidade (m)	SUVA 254 (L mg <sup>-1</sup> m <sup>-1</sup> )	A285/COD ( $\frac{m\ g}{l}$ ) <sup>-1</sup>	E3/E4	Pico A	Pico C	Pico B	Pico T1	Pico T2	Condutividade ( $\mu$ S/cm)	Temperatura (°C)	ORD (mV)	pH	OD (mg/L)
0	1,43	9,04	10,43	0,33	0,18	0,16	0,07	0,17	95	19,3	150	7,92	8,92
3	1,72	10,1	6,54	0,34	0,19	0,16	0,06	0,16	95	19,6	165	7,67	5,82
6	1,65	10,02	4,67	0,36	0,22	0,18	0,10	0,23	95	19,58	179	7,38	5,91
6	1,63	10	8,63	0,35	0,20	0,15	0,07	0,19	95	19,56	179	7,35	5,86
12	2,89	14,55	15,88	0,35	0,20	0,16	0,09	0,18	103	19,49	-22	7,22	3,43